
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos



ELIS MARINA FONSECA ALMEIDA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE PESTICIDAS CARBAMATOS E
DITIOCARBAMATOS**

PATOS DE MINAS - MG

2021

ELIS MARINA FONSECA ALMEIDA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE PESTICIDAS CARBAMATOS E
DITIOCARBAMATOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Djenaine De Souza

PATOS DE MINAS - MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A447 2021	<p>Almeida, Elis Marina Fonseca, 1988- Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos [recurso eletrônico] / Elis Marina Fonseca Almeida. - 2021.</p> <p>Orientador: Djenaine De Souza. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.250 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Alimentos - Indústria. I. Souza, Djenaine De, 1973-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 664</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos -
 Patos de Minas

Av. Getúlio Vargas, 230 - Bairro Centro, Patos de Minas-MG, CEP 38700-103
 Telefone: (34) 3823-3714 - www.ppgea.feq.ufu.br - coordppgea@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia de Alimentos				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico n. 04/2021 - PPGEA				
Data:	Trinta e um de maio de dois mil e vinte e um	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:40
Matrícula do Discente:	41912EAL003				
Nome do Discente:	Elis Marina Fonseca Almeida				
Título do Trabalho:	Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos				
Área de concentração:	Engenharia de Alimentos				
Linha de pesquisa:	Desenvolvimento de Processos e Produtos				

Reúne-se por webconferência (RNP - MConf) a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, assim composta: Djenaine de Souza (Orientadora - UFU), Andressa Galli (UNICENTRO) e Sérgio Antônio Spínola Machado (USP).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Djenaine de Souza, apresentou a Comissão Examinadora e a discente, agradeceu a participação do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da mesma se deu em conformidade às normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a discente. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos legais, a Banca Examinadora, em sessão secreta, atribuiu o conceito final, considerando a discente:

Aprovada.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico integra os requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme será assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Antonio Spinola Machado, Usuário Externo**, em 31/05/2021, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Djenaine de Souza, Membro de Comissão**, em 31/05/2021, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andressa Galli, Usuário Externo**, em 31/05/2021, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2757320** e o código CRC **C48CE15C**.

DEDICATÓRIA

Uma dissertação de mestrado é uma longa caminhada, que inclui uma trajetória acadêmica permeada por inúmeros desafios instigantes, tristezas, choros, alegrias, sorrisos e muitos percalços pelo caminho. Especificamente neste caminho foram 28.560 quilômetros percorridos e uma inesperada pandemia para transformar todos os planos e reinventar um novo projeto. Apesar do processo solitário e muitas vezes cansativo, reuniu contribuições de várias pessoas, indispensáveis para encontrar o melhor percurso em cada momento da caminhada. Trilhar este caminho só foi possível com incentivo e força de várias pessoas, a quem dedico especialmente este projeto de vida.

Dedico esta dissertação ao meu pai Antonio (*in memoriam*), à minha mãe Geralda e ao meu esposo Marcus.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por toda proteção nos mais de 900 quilômetros semanais percorridos, por escutar minhas orações nos momentos difíceis e me fortalecer, graças ao Senhor eu fui resiliente e vitoriosa.

Agradeço à minha orientadora, professora doutora Djenaine De Souza, por toda inspiração, paciência, empenho, visão crítica, oportuna e exigente que foram essenciais para enriquecer este trabalho. Muito obrigada por ter me corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

Agradeço a todos os meus colegas do Laboratório de Eletroanalítica Aplicada a Biotecnologia e a Engenharia de Alimentos (LEABE) por todo auxílio e conhecimento compartilhado, especialmente à Isadora Almeida, pela companhia e apoio nesta caminhada rumo à conclusão do mestrado.

Quero agradecer à minha família, ao meu pai Antonio (*in memoriam*), que sempre me ensinou que buscar conhecimento é fundamental para o aprendizado, à minha mãe, Geralda, pelo apoio incondicional e orações, e ao meu irmão, Marcílio, por sempre me incentivar nas minhas escolhas.

Agradeço ao meu marido Marcus, pelo amor e companheirismo, pela compreensão e paciência nos momentos que tive que ficar ausente para me dedicar a este trabalho, seu incentivo foi essencial para a conclusão deste percurso.

Por fim, agradeço ao Instituto Federal do Norte de Minas Gerais – IFNMG *Campus Arinos* -MG por me permitir desenvolver este trabalho e ao Programa Institucional de Bolsas para Qualificação de Servidores - PBQS - IFNMG pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O emprego de pesticidas, compostos que combatem as pragas em práticas agrícolas, vem apresentando um crescimento considerável. Alguns pesticidas são compostos químicos tóxicos, o número de casos de contaminação de águas naturais, solos e alimentos por resíduos de pesticidas também aumentou significativamente. A classe dos carbamatos e a sub-classe dos ditiocarbamatos são empregadas como pesticidas, entretanto o uso indiscriminado e acima dos limites máximos permitidos podem causar toxicidade em seres humanos e animais. O presente trabalho teve como objetivos realizar um levantamento bibliográfico mostrando metodologias analíticas para a identificação e quantificação de pesticidas da classe carbamatos e da sub-classe ditiocarbamatos, identificar as principais técnicas eletroanalíticas, identificar diferentes tipos de materiais empregados na preparação de eletrodos de trabalho e discutir algumas aplicações específicas, considerando-se a identificação de carbamatos e ditiocarbamatos em águas naturais, solos, alimentos e bebidas. O estudo foi desenvolvido por meio de revisão bibliográfica a partir de uma busca sistemática no banco de dados científicos "Science Direct" on-line. A perspectiva para a determinação analítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos quando se trata de técnicas espectroscópicas é de pouca aplicabilidade devido à baixa seletividade da técnica. Referindo-se às técnicas cromatográficas, apresentaram boas perspectivas provavelmente em função do desenvolvimento das microcolunas, que permitiram o uso de técnicas cromatográficas modernas. O emprego de técnicas eletroanalíticas para a determinação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamato possuem perspectivas positivas e envolvem uma variedade de materiais de eletrodos de trabalho, os quais contribuem para o aumento da seletividade na determinação. Acrescenta-se a favorável aplicabilidade de uma associação de técnicas de separação e técnicas de detecção por meio de um detector eletroquímico para determinação de pesticidas em geral, associação na qual os eletrodos sólidos de amálgamas se mostram mais promissores.

Palavras-chave: Carbamatos. Ditiocarbamatos. Técnicas analíticas. Técnicas eletroanalíticas. Eletrodos.

ABSTRACT

The use of pesticides, compounds that fight pests in agricultural practices, has increased added growth. Some pesticides are toxic chemical compounds, the number of cases of contamination of natural waters, soils and food by pesticide residues has also increased. The class of carbamates and the subclass of dithiocarbamates are used as pesticides, however indiscriminate use and above maximum limits can cause toxicity in humans and animals. The present work aimed to carry out a bibliographical survey showing analytical methodologies for the identification and quantification of pesticides of the carbamates class and the dithiocarbamates subclass, to identify as main electroanalytical techniques, to identify different types of materials used in the preparation of working electrodes and to discuss some applications specific, considering the identification of carbamates and dithiocarbamates in natural waters, soils, food and beverages. The study was developed through a literature review based on a systematic search in the scientific database "Science Direct" online. The perspective for an analytical determination of carbamates and dithiocarbamates pesticides when it comes to spectroscopic techniques is of little applicability due to the low selectivity of the technique. Referring to chromatographic techniques, good advantages due to the development of microcolumns, which allowed the use of modern chromatographic techniques. The use of electroanalytical techniques for the determination of carbamates and dithiocarbamate pesticides has positive perspectives and involves a variety of working electrode materials, which contribute to increased selectivity in the determination. Added to this is the favorable applicability of an association of separation techniques and detection techniques through an electrochemical detector for the determination of pesticides in general, an association in which solid amalgam electrodes show more promise.

Keywords: Carbamates. Dithiocarbamates. Analytical techniques. Electroanalytical techniques. Electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figure 1: Quantidade total de pesticidas, componentes e afins registrados no Brasil.	2
Figure 2: Estruturas químicas das sub-classes dos carbamatos.....	6
Figure 3: Distribuição percentual dos 169 trabalhos publicados considerando-se o emprego de diferentes técnicas analíticas para a determinação de carbamatos e ditiocarbamatos, a partir de informações da base de dados Science Direct entre os anos de 2000 a 2020.....	23
Figure 4: Número de publicações na base de dados Science Direct entre os anos de 2000 a 2020 que relacionam o uso de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas para a determinação analítica de carbamatos e ditiocarbamatos. ...	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.....	9
Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.	47

LISTA DE SIGLAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
EC	European Community
EPA	Environmental Protection Agency
ETU	Etilenotiouréia
EU	Etilenouréia
EUA	Estados Unidos da América
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy
FAO	Food and Agriculture Organization
GF-ASS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
HMDE	Hanging Mercury Dropping Electrode
HPLC	High-performance Liquid Chromatography
LMRs	Limites Máximos de Resíduos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OMS	Organização Mundial de Saúde
SAE	Solid Amalgam Electrodes
UE	União Europeia
UHPLC	Ultra High-performance Liquid Chromatography
VC	Voltametria Cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
3	CARBAMATOS E DITIOCARMATOS	6
3.1	DEFINIÇÃO, ESTRUTURA QUÍMICA E USOS	6
3.2	TOXICIDADE.....	19
4	METODOLOGIA	22
5	ANÁLISE DE CARBAMATOS E DITIOCARBAMATOS	23
5.1	MÉTODOS DE ANÁLISE	23
5.1.1	Técnicas espectroscópicas.....	25
5.1.2	Técnicas cromatográficas.....	29
5.1.2.1	Cromatografia gasosa	29
5.1.2.2	Cromatografia líquida	32
5.1.3	Técnicas eletroanalíticas	36
6	TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS E DITIOCARBAMATOS	37
6.1	ELETRODOS DE TRABALHO.....	46
7	PERSPECTIVAS EM ELETROANÁLISE DE DITIOCARBAMATOS	61
8	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A população mundial está aumentando rapidamente e as previsões indicam que no ano de 2050 serão 10 bilhões de pessoas (FAO, 2017), tornando-se necessário o aumento da produção agrícola, permitindo-se alimentar uma população cada vez maior. Como consequência, a utilização de pesticidas nas práticas agrícolas apresentou intenso crescimento nas últimas décadas, pois estes compostos combatem as pragas em plantações aumentam a produtividade e promove melhoria na qualidade dos alimentos.

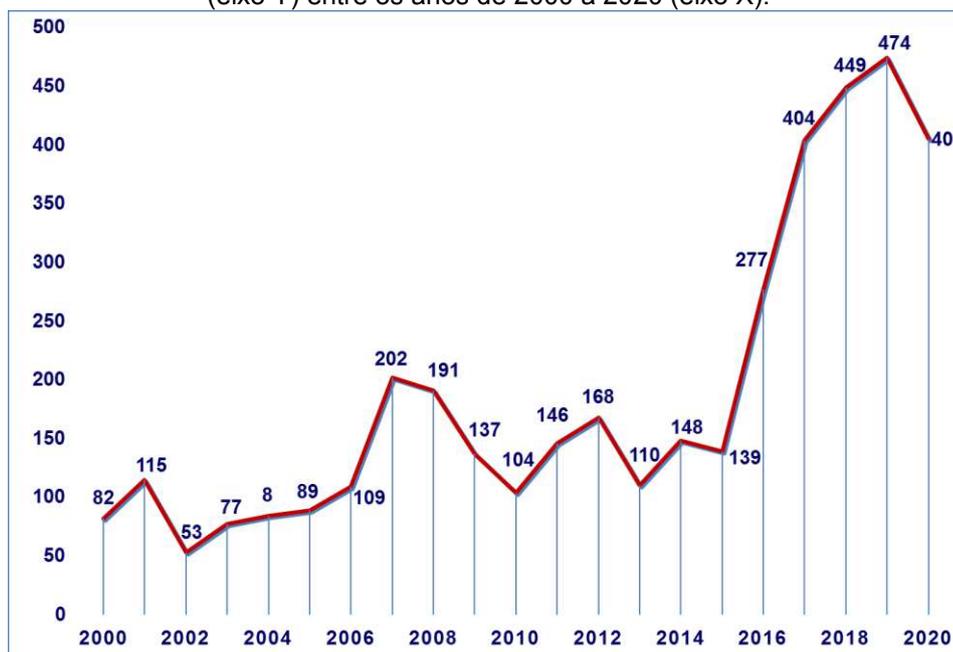
Dados estatísticos mostram que a produção e comercialização de pesticidas cresceu consideravelmente nas últimas décadas. A indústria de pesticidas químicos alcançou vendas mundiais de aproximadamente US\$ 61 bilhões em 2013, um aumento de 140% em relação ao ano 2000 (PELAEZ *et al.*, 2015). No Brasil a venda de pesticidas foi de 300.349,70 toneladas no ano de 2009 e 539.944,95 toneladas em 2017, um aumento considerável de 79,7% (BRASIL, 2019).

Considerando-se os ingredientes ativos usados nas formulações comerciais de pesticidas no Brasil, somente no ano de 2017, havia 517 compostos com uso autorizado no Brasil e 97 haviam sido banidos para emprego em quaisquer tipos de formulações (BRASIL, 2017). O registro total de pesticidas, componentes e afins no Brasil, variou de 104 no ano 2010, para 405 no ano de 2020, o que representa um crescimento de 389,4% na quantidade total de pesticidas, componentes e afins registrados na última década (BRASIL, 2020), como mostrado na Figura 1.

Os pesticidas podem ser classificados considerando-se a toxicidade, ou a presença de grupos funcionais específicos, ou o modo de ação, eliminação e biotransformação no ambiente e nos organismos (KIM, KABIR e JAHAN, 2017). Entretanto, existem atualmente três métodos amplamente empregados para a classificação de pesticidas (YADAV *et al.*, 2015), que consideram:

- (i) a estrutura química do pesticida;
- (ii) o modo de entrada;
- (iii) a ação do pesticida e dos organismos que matam.

Figure 1: Quantidade total de pesticidas, componentes e afins registrados no Brasil (eixo Y) entre os anos de 2000 a 2020 (eixo X).



Fonte: Adaptado pela autora a partir de (BRASIL,2020).

Conforme a origem, os pesticidas podem ser classificados como químicos (são os sintetizados pelo homem) e biopesticidas (naturalmente encontrados na natureza) (ABUBAKAR *et al.*, 2020). A classificação de pesticidas em função da estrutura química é mais utilizada por cientistas e analistas químicos, dividindo-os em quatro classes principais: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides (BUCHEL,1983). Além destes, existem outras classes químicas de pesticidas tais como triazinas, feniluréias, nitropesticidas, bipiridílios dentre outros (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

Os pesticidas organoclorados, também conhecidos como hidrocarbonetos clorados, possuem estruturas químicas bastante distintas, tendo como único ponto em comum a presença de cinco ou mais átomos de cloro (ABUBAKAR *et al.*, 2020). Eles representam uma das primeiras classes de pesticidas já sintetizados e são usados em práticas agrícolas e na saúde pública. A maioria deles é geralmente utilizada para o controle de uma ampla variedade de insetos (atividade inseticida), são altamente lipofílicos, resistentes à degradação microbiológica e tem, portanto um efeito residual de longo prazo no meio ambiente (HOFFMAN *et al.*, 2002; MARTYNIUK, MEHINTO e DENSLOW, 2020).

Os pesticidas organofosforados são ésteres derivados do ácido fosfórico, pertencentes a um grupo heterogêneo de produtos químicos que controlam uma grande variedade de pragas e ervas daninhas (herbicidas) (GÁMIZ-GRACIA *et al.*,

2005). Estes pesticidas apresentam baixa resistência a pragas, pois são biodegradáveis e causam poluição ambiental menor, quando comparados aos organoclorados (ABUBAKAR *et al.*, 2020).

Os pesticidas piretróides são compostos naturais isolados a partir das flores de crisântemo (*Chrysanthemum Coccineum* e *Chrysanthemum cinerariaefolium*), conhecidos como piretrina (ZACHARIA e TANO, 2011). As propriedades inseticidas destas flores são provenientes dos ácidos piretróicos, que são ésteres opticamente ativos derivados de (+) - ácido trans-crisantêmico e (+) - ácido trans-piretróico. Os piretróides são amplamente utilizados no controle de pragas agrícolas em todo o mundo devido à sua alta eficiência, ação rápida, aplicabilidade no manejo de pragas na agricultura e pecuária e intensa foto-estabilidade (HOU *et al.*, 2020).

Os pesticidas triazínicos, mais conhecidos como triazinas, têm sido amplamente empregados no controle de ervas daninhas em diferentes tipos de culturas (SUO *et al.*, 2019). Algumas triazinas podem ser aplicadas em setores não agrícolas, incluindo gramados, indústrias de petróleo e como conservante em estações de tratamento de águas residuárias (KUNENE e MAHLAMBI, 2020; QUINN *et al.*, 2011). O anel triazínico é análogo a um anel benzênico, onde três átomos de carbono são substituídos por átomos de nitrogênio e apresentam a fórmula molecular $C_3H_3N_3$ (SINGH *et al.*, 2020). Algumas triazinas possuem atividade mutagênica, cancerígena e desregulador do sistema endócrino (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2011).

Os pesticidas derivados de feniluréia são inibidores de fotossíntese, representados pelas uréias e tiouréias que compõem um grupo de pesticidas utilizados em práticas agrícolas e jardinagem para o controle geral de ervas daninhas (GUPTA, 2017). Os derivados de feniluréia ganharam atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido a elevada toxicidade e possível carcinogenicidade para humanos e animais, mesmo em baixas concentrações (BENITEZ *et al.*, 2009).

Os bipiridílios pertencem a uma classe química de compostos derivados de sais de piridina, dos quais incluem o paraquat e diquat. O paraquat também é conhecido como metil-viologen, é uma espécie de sal de amônio de piridina que possui elevada toxicidade em humanos (GEVAERD *et al.*, 2016). O paraquat é um pesticida de contato, não seletivo de ação rápida (GUPTA, 2017), enquanto o diquat é um pesticida de contato, de ação rápida e não seletivo empregado para o controle ervas

daninhas em diferentes culturas, (JIANG *et al.*, 2017). O diquat é considerado menos tóxico que o paraquat, entretanto sua exposição pode causar efeitos corrosivos aos tecidos e a ingestão de diquat gera toxicidade sistêmica, ou seja, afeta todo o organismo (FORTENBERRY *et al.*, 2016).

A classe dos pesticidas carbamatos compreende um amplo grupo de ésteres e tioésteres derivados do ácido carbâmico que apresentam propriedades inseticidas, fungicidas, nematicidas e herbicidas (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Alguns carbamatos exibem atividade anticolinesterásica, inibindo a ação da enzima acetilcolinesterase (AChE), resultando na acumulação do neurotransmissor acetilcolina (ACh) nas células nervosas (NANTIA *et al.*, 2016), e conseqüentemente, produzindo efeitos tóxicos ao organismo.

O uso intenso de pesticidas de diferentes classes químicas também é acompanhado pelo aumento no número de produtos registrados e comercializados para emprego com diferentes finalidades, incluindo diferentes tipos de culturas. Assim, o número de casos de contaminação de águas naturais, solos e alimentos por resíduos de pesticidas também aumentou significativamente nas últimas décadas. Desta maneira, o desenvolvimento de metodologias analíticas, para identificação e quantificação de pesticidas de várias classes químicas, tem despertado o interesse de cientistas em todo o mundo.

Nesse sentido, as técnicas eletroanalíticas podem ser uma alternativa, por serem técnicas mais simples, rápidas e com resultados sensíveis, necessitando o desenvolvimento de mais estudos para analisar a viabilidade de um dia se tornarem técnicas oficiais de determinação de pesticidas, incluindo carbamatos e ditiocarbamatos.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Realizar um levantamento bibliográfico mostrando os métodos cromatográficos, espectroscópicos e eletroanalíticos para a identificação e quantificação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos.

Objetivos Específicos:

- Identificar as principais técnicas eletroanalíticas empregadas na identificação e quantificação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos;
- Identificar diferentes tipos de materiais empregados na preparação de eletrodos de trabalho utilizados na determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos;
- Discutir algumas aplicações específicas, considerando-se a identificação de carbamatos e ditiocarbamatos em águas naturais, solos, alimentos e bebidas.

3 CARBAMATOS E DITIOCARMATOS

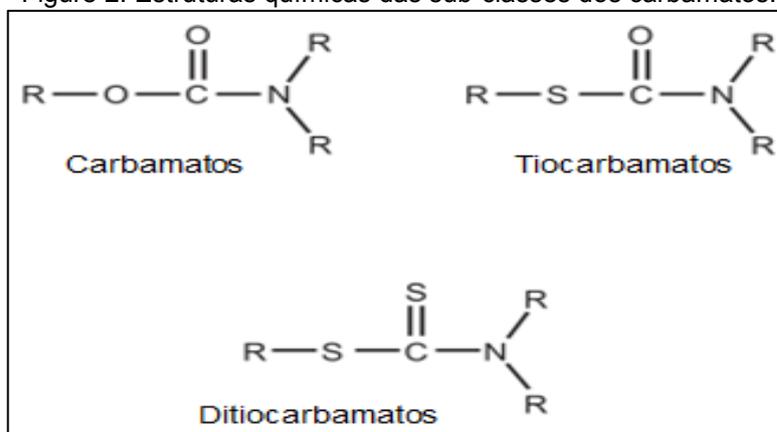
3.1 Definição, estrutura química e usos

Os carbamatos são uma classe de compostos químicos que apresentam ampla aplicação na indústria farmacêutica, de polímeros, naval e em atividades agrícolas. O marco inicial na síntese de pesticidas carbamatos ocorreu em 1956 (GUPTA, 2014), após a constatação da eficiência do carbaril, o primeiro carbamato utilizado, em diversos tipos de culturas agrícolas. Posteriormente, diversos carbamatos foram sintetizados em resposta a uma busca por pesticidas com atividade anticolinesterásica e com maior especificidade e menor toxicidade em mamíferos do que os pesticidas organofosforados (VALE e LOTTI, 2015).

Os compostos carbamatos também são empregados como inseticidas no controle de vetores de doenças como malária, Nilo Ocidental, doença de Lyme e outras. (GUPTA *et al.*, 2017). Além disso, alguns carbamatos podem ser utilizados no controle de pragas em imóveis, jardins e no envenenamento intencional de animais selvagens. Atualmente são extensamente empregados na agricultura, em função de sua eficiência no controle de insetos, fungos e ervas daninhas, resultando em aumento na produtividade das culturas.

A classe química dos pesticidas carbamatos subdivide-se em três sub-classes principais: carbamatos, tiocarbamatos e ditiocarbamatos (GUPTA, 2014), de acordo com as estruturas químicas, como apresentado na Figura 2 abaixo.

Figure 2: Estruturas químicas das sub-classes dos carbamatos.



Fonte: Modificado pela autora a partir do livro Encyclopedia of Toxicology, Volume 1 (Gupta, 2014).

A sub-classe dos ditiocarbamatos pode ser dividida em três grupos de acordo com a estrutura carbônica (LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2012):

- (i) dimetilditiocarbamatos (DMDCs), como ziram, tiram e ferbam;
- (ii) etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDCs), como mancozebe, maneb, zineb e metiram;
- (iii) propileno-bis-ditiocarbamatos (PBDCs), como propinebe.

Os ditiocarbamatos foram descobertos na década de 1930 e sua aplicação comercial como fungicida iniciou-se durante a Segunda Guerra Mundial (AMORELLO e ORECCHIO, 2013; SZOLAR, 2007). São uma classe de compostos organosulfurados, dos quais vinte e um compostos conhecidos são empregados como pesticidas (RUBINO, MREMA e COLOSIO, 2014). Os ditiocarbamatos são largamente utilizados para controlar aproximadamente 400 tipos de pragas em mais de 70 tipos de culturas, principalmente em culturas de frutas e vegetais, devido ao amplo espectro de atividade antifúngica, propriedade antibacteriana e antiviral comprovada (BALA, GUPTA e SHARMA, 2014).

Além da agricultura, os ditiocarbamatos também são utilizados como antimicrobianos (slimicidas) na fabricação de celulose e papel, preservativos de madeira, aceleradores de vulcanização na indústria de borracha (CRNOGORAC e SCHWACK, 2009), no tratamento de águas residuais e como anti-incrustantes em sistemas de refrigeração de água (AL-ALAM *et al.*, 2017). Os ditiocarbamatos são clinicamente empregados, em humanos e em animais, como agentes medicamentosos antitóxicos (CHEN *et al.*, 2006; CRNOGORAC e SCHWACK, 2009).

Os pesticidas ditiocarbamatos são análogos aos carbamatos, onde ambos os átomos de oxigênio são substituídos por átomos de enxofre, e são produzidos a partir da reação de aminas primárias e secundárias, com dissulfeto de carbono, sob condições alcalinas (ODULARU e AJIBADE, 2019; RUBINO, MREMA e COLOSIO, 2014). Os dois átomos de enxofre possuem capacidade de ligação específica à maioria dos metais pesados, que conseqüentemente, geram uma excelente capacidade de quelação de metais, formando complexos quelantes estáveis, particularmente com íons metálicos de transição, tais como ouro, paládio, prata,

cobre, dentre outros (FU e HUANG, 2018; LI *et al.*, 2020; MOTHESES *et al.*, 2015; SABAQIAN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Os grupos etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDCs) e propileno-bis-ditiocarbamatos (PBDCs) são praticamente insolúveis em água e solventes orgânicos, formando quelatos poliméricos, já dimetilditiocarbamatos (DMDCs) são ligeiramente solúveis em água e alguns solventes orgânicos polares (CRNOGORAC e SCHWACK, 2009).

Na Tabela 1 são apresentados os pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos mais utilizados nos dias atuais, juntamente com suas respectivas estruturas químicas, considerando-se os compostos com uso permitido no Brasil, Estados Unidos da América (EUA) e no bloco econômico da União Europeia (UE), juntamente com informações sobre solubilidade e constante de ionização (pK_a).

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continua)

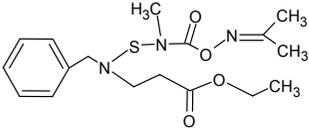
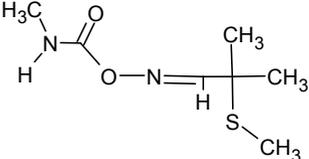
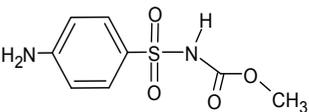
Pesticida (nome usual / nome IUPAC)	Estrutura Química	Solubilidade	pK _a	Usos no Brasil – (ANVISA)	Usos nos EUA – (Environmental Protection Agency-EPA)	Usos na Europa (European Community-EC)
Carbamatos						
Alanycarbe / ethyl 3-[benzyl-[methyl-[(Z)-1-methylsulfanylethylideneamino]oxy carbonylamino]sulfanylamino]propanoate		5,01x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	Não Reportado	Aplicação foliar na cultura de tomate.	Não Reportado	Não permitido
Aldicarbe / [(Z)- (2-methyl-2-methylsulfanylpropylidene)amino] N-methylcarbamate		4,930 mg.L ⁻¹ a 20 °C (em água)	1,63 e 14,33	Aplicação no solo em culturas de batata, café, cana-de-açúcar e citros	Uso em culturas agrícolas, incluindo citros, algodão, feijão, amendoim, noz-pecã, batata, sorgo, soja, beterraba sacarina, cana-de-açúcar, batata-doce e semente de alfafa.	Não permitido
Asulam / methyl N-(4-aminophenyl)sulfonylcarbamate		5,0x10 ⁺³ mg.L ⁻¹ a 22 °C (em água)	Não Reportado	Aplicação pós-emergente e como maturador em cultura de cana-de-açúcar	Cultura de cana-de-açúcar	Não permitido

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

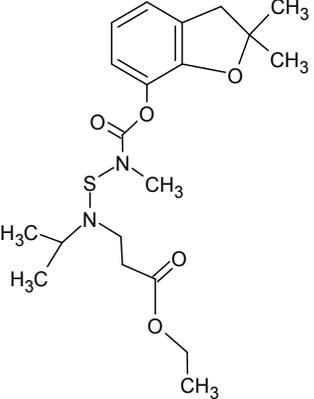
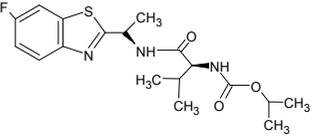
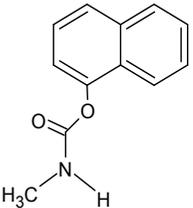
<p>Benfuracarbe / ethyl 3-[[[(2,2-dimethyl-3H-1-benzofuran-7-yl)oxycarbonyl-methylamino]sulfonyl-propan-2-ylamino]propanoate</p>		<p>$1,95 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar na cultura de algodão, em sementes de algodão e no solo na cultura da cana-de-açúcar</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não permitido</p>
<p>Bentiavalicarbe Isopropílico / propan-2-yl N-[(2S)-1-[(1R)-1-(6-fluoro-1,3-benzothiazol-2-yl)ethyl]amino]-3-methyl-1-oxobutan-2-yl]carbamate</p>		<p>10,96 mg.L⁻¹ a 25 °C em pH 5 (em água); 12,76 mg.L⁻¹ a 25 °C em pH 9 (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de alface, batata, cebola, melancia, rosa, tomate e uva</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>
<p>Carbaril / naphthalen-1-yl N-methylcarbamate</p>		<p>110 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate</p>	<p>Usado em culturas de milho, soja, algodão, frutas, nozes e hortaliças.</p>	<p>Não permitido</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

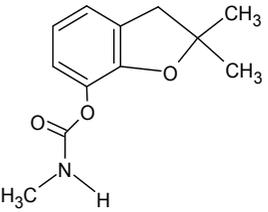
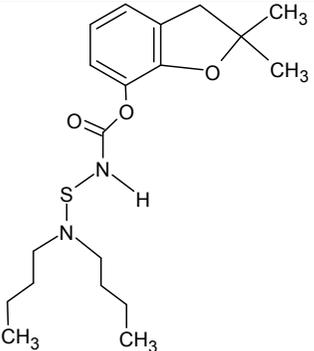
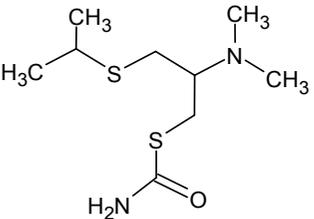
<p>Carbofurano / (2,2-dimethyl-3H-1-benzofuran-7-yl) N-methylcarbamate</p>		<p>351 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não permitido</p>	<p>Aplicação no solo nas culturas de banana, café e cana-de-açúcar</p>	<p>Uso em culturas de alfafa, alcachofra, banana, cevada, café, milho, algodão, cucurbitáceas (pepino, melão e abóbora), uvas, aveia, pimenta, banana, batata, sorgo, soja, beterraba sacarina, cana-de-açúcar, girassol e trigo</p>
<p>Carbossulfano / (2,2-dimethyl-3H-1-benzofuran-7-yl) N-(dibutylamino)sulfanyl-N-methylcarbamate</p>		<p>7,88x10⁻⁷ mol.L⁻¹</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de algodão, eucalipto, milho e soja. Aplicação em sementes de algodão, milho e soja. Aplicação no solo nas culturas de cana-de-açúcar e fumo</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não permitido</p>
<p>Cloridrato de cartape / S-[3-carbamoylsulfany l-2-(dimethylamino)propyl] carbamothioate;hydrochloride</p>		<p>Aproximadamente 200 g.L⁻¹ a 25°C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de algodão, batata, café, couve, crisântemo, feijão, girassol, maracujá, melancia, melão, pepino, tomate e trigo</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

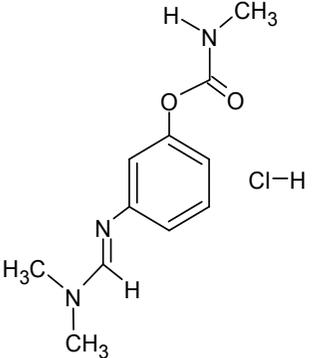
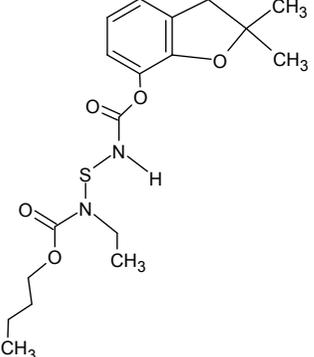
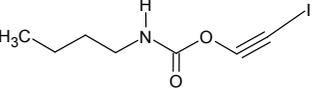
<p>Cloridrato de Formetanato / [3-(dimethylamino ethylideneamino) phenyl] N-methylcarbamate ;hydrochloride</p>		<p>500 mg.L⁻¹ (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de abacate, abóbora, abobrinha, alface, alho, batata, berinjela, cacau, cebola, citros, crisântemo, feijão, mamão, manga, maracujá, melancia, morango, pepino, pimentão e tomate</p>	<p>Utilizado em alfafa cultivada para sementes, maçãs, peras, nectarinas, pêssegos, toranja, limão, lima, laranja e tangerina</p>	<p>Uso em culturas de vegetais folhosos, frutas e feijão</p>
<p>Furatiocarbe / (2,2-dimethyl-3H-1-benzofuran-7-yl) N-[butoxycarbonyl(methyl)amino]sulfonyl-N-methylcarbamate</p>		<p>11 mg.L⁻¹ a 25 ° (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não permitido</p>
<p>IPBC / 3-iodoprop-2-ynyl N-butylcarbamate</p>		<p>156 mg.L⁻¹ a 20 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Uso como preservante de Madeira destinadas para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas</p>	<p>Utilizado na fabricação de tinta, fabricação de plásticos, fabricação de têxteis, fabricação de tinta, papel revestimento, fabricação de tela e fabricação de produtos de madeira fresada</p>	<p>Utilizado como conservante de madeiras</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

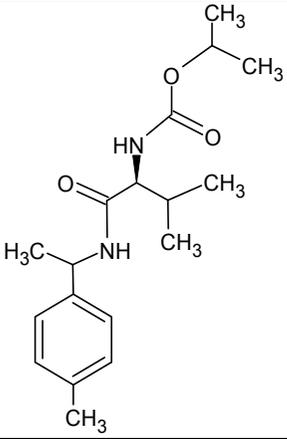
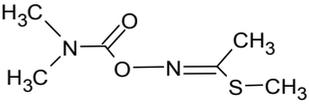
<p>Iprovalicarbe / propan-2-yl N- [(2S)-3-methyl-1- [1-(4- methylphenyl)eth ylamino]-1- oxobutan-2- yl]carbamate</p>		<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de batata, cebola, fumo, melão, pimentão, tomate e uva</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Não Reportado</p>
<p>Metomil / methyl N- (methylcarbamoy loxy)ethanimidot hioate</p>		<p>58 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>0,69 e 14</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de algodão, arroz, aveia, batata, brócolis, café, centeio, cevada, couve, dendê, feijão, milheto, milho, repolho, soja, sorgo, tomate, trigo e triticale. Aplicação pré-plantio nas culturas de milho e soja</p>	<p>Uso em culturas de vegetais com folhas, melão, abóbora, berinjela, beterraba, amendoim, morango tomate, pimenta, brócolis, repolho, couve-flor, aipo, abacate, romã, aspargos, cebolas, noz-pecã, pêra, beterraba, cenoura, alho, raiz-forse, rabanete, batata doce, mirtilo, morango, nectarina, pêsego, toranja, limão, laranja, tangerinas, hortelã, tomate, cevada, aveia, centeio, trigo, milho, algodão, amendoim, nabo, maçã, batata, cebola, feijão e lentilha</p>	<p>Não permitido</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

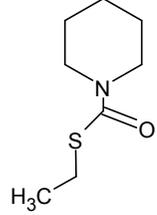
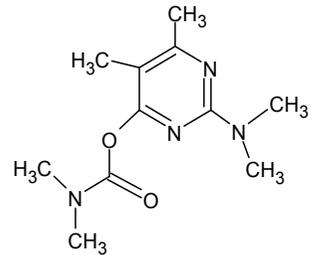
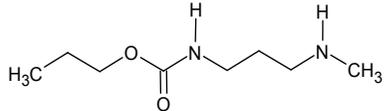
Molinato / S-ethyl azepane-1-carbothioate		970 mg.L ⁻¹ a 25 °C (em água)	Não Reportado	Aplicação foliar nas culturas de berinjela, crisântemo, pimentão e tomate. Aplicação no solo em cultura de fumo	Não tem uso em culturas alimentares. É usado para controlar lesmas, caracóis, ácaros e insetos em gramados, grama e ornamentais	Não permitido
Pirimicarbe / [2-(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl] N,N-dimethylcarbamate		2,7 mg.L ⁻¹ a 25 °C (em água)	Não Reportado	Aplicação foliar nas culturas de alface, batata, berinjela, couve, couve-flor, feijão, pepino, pimenta, repolho, rosa, tomate e trigo	Usado em cultura de cereais, beterraba, sacarina, batatas, frutas vegetais	Uso em culturas vegetais, frutas e nozes
Propamocarbe / propyl N-[3-(dimethylamino)propyl]carbamate		9,0x10 ⁺⁵ mg.L ⁻¹ a 20 °C (em água)	Não Reportado	Aplicação foliar nas culturas de abóbora, abobrinha, alface, almeirão, aspargo, batata, berinjela, brócolis, cebola, cerinha, chicória, chuchu, uva, couve, couve-chinesa, couve-flor, fumo, jiló, mamão, melancia, melão, pepino, pimenta, pimentão, tomate, quiabo, repolho.	Utilizado em culturas de goiaba, carambola e vegetais folhosos	Aplicações foliares em culturas de frutas, raízes e vegetais folhosos

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

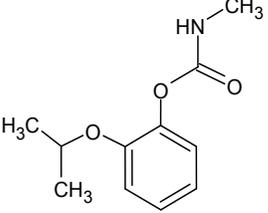
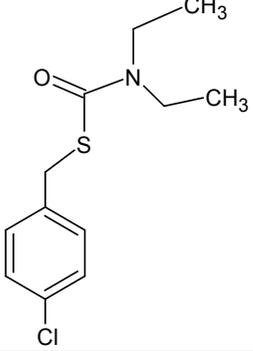
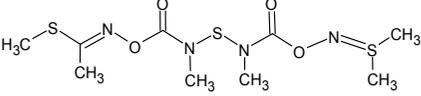
<p>Propoxur / (2-propan-2-yloxyphenyl) N-methylcarbamate</p>		<p>1860 mg.L⁻¹ a 30 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Emprego domissanitário</p>	<p>Utilizado como inseticida em áreas internas e externas de residências, indústrias e edifícios comerciais, com usos permitidos em estabelecimentos de manipulação de alimentos</p>	<p>Não permitido</p>
<p>Thiobencarb (Tiobencarbe) / S-4-chlorobenzyl diethyl(thiocarbamate)</p>		<p>28 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação em pré-emergência das plantas infestantes na cultura de arroz</p>	<p>Utilizado em culturas de arroz, alface, aipo e endívia</p>	<p>Não permitido</p>
<p>Thiodicarb (Tiodicarbe) / methyl (1E)-N-[methyl-[methyl-[(E)-1-methylsulfanylethylideneamino]oxycarbonylamino]sulfanylcarbamoil]oxyethanimidothioate</p>		<p>19,1 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>Não Reportado</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de algodão, milho e soja. Aplicação em sementes de algodão, amendoim, arroz, aveia, centeio, cevada, feijão, girassol, mamona, milho, soja, sorgo e trigo. Aplicação em pré-plantio na cultura da soja. Aplicação no solo na cultura do café</p>	<p>Usado em culturas de brócolis, repolho, couve-flor, milho, algodão, vegetais folhosos e soja</p>	<p>Não permitido</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

Ditiocarbamatos						
Ferbam / N,N-dimethylcarbamo dithioate;iron(3+)		130 mg.L ⁻¹ a 25 °C (em água)	Não Reportado	Não permitido	Utilizado em culturas de frutas cítricas, pomóideas de caroço, cawberries e tabaco	Não permitido
Mancozebe / zinc;manganese(2+);N-[2-(sulfidocarbothio ylamino)ethyl]car bamodithioate		6,2 mg.L ⁻¹ a 25 °C (em água)	10,3	Aplicação foliar nas culturas de abacate, abóbora, algodão, alface, alho, amendoim, arroz, banana, batata, brócolis, café, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, cevada, citros, couve, ervilha, eucalipto, feijão, feijão-vagem, figo, fumo, maçã, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, pepino, pêra, pêssego, pimentão, repolho, seringueira, soja, tomate, trigo e uva. Aplicação em pós-colheita (imersão de frutos) nas culturas de mamão, manga e melão	Utilizado em uma ampla variedade de culturas de alimentos / rações, incluindo árvores frutíferas, vegetais e cereais	Não permitido

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(continuação)

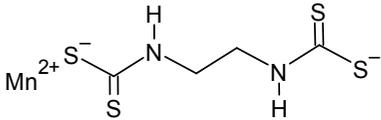
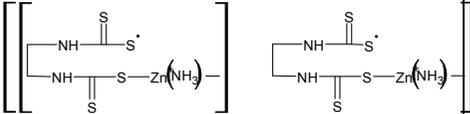
<p>Maneb / manganese(2+); N-[2- (sulfidocarbothio ylamino)ethyl]car bamodithioate</p>		<p>6,0 mg.L⁻¹ a 25 °C (em água)</p>	<p>1,74</p>	<p>Não permitido</p>	<p>Utilizado em aplicações foliares em culturas de alimentos / rações, incluindo amêndoa, maçã, banana, feijão, brócolis, repolho, couve-flor, milho, crawberry, pepino, berinjela, figo, alho, uva, couve, alface, mostarda, cebola, mamão, pimenta, batata, abóbora, abóbora, beterraba sacarina, tomate e nabo. Utilizado no tratamento de sementes de cevada, milho, algodão, linhaça, aveia, batata, arroz, centeio, sorgo e trigo</p>	<p>Não permitido</p>
<p>Metiram / zinc ammoniate ethylenebis(dithio carbamate) – poly[ethylenebis(thiuramdisulfide)]</p>		<p>Não Reportado</p>	<p>1,74</p>	<p>Aplicação foliar nas culturas de abacaxi, algodão, alface, alho, batata, beterraba, cebola, cenoura, crisântemo, eucalipto, feijão, maçã, maracujá, melancia, melão, pêssego, pepino, pimentão, rosa, soja, tomate e uva. Aplicação em sulco de plantio na cultura de batata.</p>	<p>Utilizado em aplicações foliares em maçãs e batatas</p>	<p>Não Reportado</p>

Tabela 1: Pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos com suas respectivas estruturas químicas, dados de solubilidade, constante de ionização e usos permitidos no Brasil, Estados Unidos da América e Comunidade Européia.

(conclusão)

Nabam / disodium;N-[2-(sulfidocarbothioylamino)ethyl]carbamidithioate		$2,0 \times 10^{+5}$ mg/L mg.L^{-1} a temperatura ambiente (em água)	1,74	Não permitido	Utilizado em sistemas de água para processamento de alimentos (cana e beterraba) e sistemas de água de processamento de usina de açúcar	Não permitido
Propinebe / 1-(dithiocarboxyamino)propan-2-ylcarbamidithioic acid		Não Reportado	0,07	Aplicação foliar nas culturas de batata, cebola, feijão, fumo, maçã, melão, pimentão, tomate e uva.	Não Reportado	Não permitido
Tiram / dimethylcarbamo thioylsulfanyl N,N - dimethylcarbamo dithioate		30 mg.L^{-1} a 25°C (em água)	Não Reportado	Aplicação em sementes de algodão, amendoim, arroz, aveia, cevada, ervilha, feijão, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo	Utilizado em culturas de maçãs, pêssegos e morangos. Utilizado como protetor de sementes de vegetais e grãos de cereais	Não permitido
Zineb / zinc;N-[2-(sulfidocarbothioylamino)ethyl]carbamidithioate		10 mg.L^{-1} a 25°C (em água)	1,74	Não permitido	Utilizado em culturas de goiaba	Não aprovado
Ziram / zinc;N,N-dimethylcarbamo dithioate		65 mg.L^{-1} a 25°C (em água)	10,3	Não permitido	Utilizado em culturas de maçã, damasco, amora, mirtilo, cereja, nectarina, pêssego, pêra, noz-pecã, pimenta, marmelo, framboesa, morango, uva e tomate	Não Reportado

3.2 Toxicidade

A classificação toxicológica de pesticidas foi proposta pela Organização Mundial de Saúde (OMS), entretanto não há uma legislação universal, visto que alguns países e blocos econômicos possuem sua própria legislação e seus respectivos programas de monitoramento de pesticidas. No Brasil, a fiscalização do cumprimento dos limites máximos de resíduos (LMRs) é realizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio de seus programas de monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos. Nos Estados Unidos da América (EUA), essa atribuição é da Agência Ambiental Americana do inglês *Environmental Protection Agency* (EPA), no bloco econômico da União Europeia (UE) esta função cabe ao órgão *European Community* (EC).

Os carbamatos podem ser absorvidos por inalação, contado com a pele ou pela ingestão de alimentos e/ou água contaminados. Estes compostos são tóxicos para a maioria dos animais, e o grau de toxicidade varia de acordo com a estrutura molecular, mas em geral seus efeitos tóxicos têm duração mais curta que a dos pesticidas organofosforados e organoclorados (HOFFMAN *et al.*, 2002). Dentre os carbamatos, o carbofurano apresenta ampla disponibilidade e extrema toxicidade, e por isto é o pesticida carbamato mais frequentemente associado a envenenamento acidental em animais domésticos (GUPTA, 2014).

A toxicidade aguda dérmica dos carbamatos é geralmente baixa ou moderada, com exceção do pesticida aldicarbe (DIDGIKAR e JOSHI, 2016). Alguns pesticidas carbamatos são suspeitos de serem carcinogênicos e mutagênicos, podendo induzir a efeitos toxicológicos sérios em seres humanos (SARAJI e ESTEKI, 2008) como insuficiência respiratória e tremores.

Como alguns carbamatos têm similaridade estrutural com o neurotransmissor acetilcolina (ACh) eles podem causar estimulação direta dos receptores acetilcolina (ACh), além da inativação da enzima acetilcolinesterase (AChE) (GUPTA *et al.*, 2017). Os compostos carbamatos são inibidores colinesterases reversíveis e, portanto, são considerados relativamente menos tóxicos que os compostos organofosforados (GUPTA *et al.*, 2017).

Estudos em modelos *in vivo* e *in vitro* demonstraram que a presença de pesticidas carbamatos promovem a ativação descontrolada de receptores colinérgicos no sistema nervoso central levando a efeitos tóxicos neste sistema, e também nos sistemas nervoso periférico, músculo-esquelético, cardiovascular, ocular, imunológico, reprodutivo, além disso, produz estresse oxidativo, apoptose, desregulação endócrina e carcinogênese (FATUNSIN *et al.*, 2020; GUPTA, 2014). O fígado é o órgão responsável pela hidrólise dos pesticidas carbamatos e os metabólitos gerados são excretados pelos rins e pelo fígado (ROBERTS e REIGART, 2013).

Os efeitos tóxicos dos pesticidas ditiocarbamatos também podem ocorrer a partir de sua absorção por meio do contato com a pele, ingestão e inalação, e em sistemas biológicos, formando tiouréias, como etilenotiouréia (ETU), etilenouréia (EU) e propilenotiouréia como metabólitos. Estes compostos são facilmente degradados no meio ambiente, em presença de umidade ou oxigênio. A ETU é um metabólito polar e solúvel em água que resulta em grande preocupação devido à sua comprovada carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade e propriedades antitireoidianas (BONNECHÈRE, HANOT e LOCO, 2011; KUMAR, HEBERER e STAN, 1997).

Ditiocarbamatos têm ampla aplicabilidade, mas apresentam baixa especificidade biocida promovendo toxicidade para fungos, bactérias, plantas e insetos, bem como indesejável toxicidade em mamíferos. O mecanismo da atividade pesticida dos ditiocarbamatos baseia-se na inibição dos grupos tiol catalíticos e reguladores dos constituintes do citoplasma por eletrófilos orgânicos (isocianatos, dissulfeto de carbonila e isotiocianatos) que é gerado pelo metabolismo das moléculas originais ou pelos íons metálicos coordenados (Zn (II) e Mn (II)), que ocorre em pH próximo ao neutro (RUBINO, MREMA E COLOSIO, 2014).

Pesticidas ditiocarbamatos como mancozeb, maneb e metiram produzem efeitos tóxicos na glândula tireoide, pois inibem a síntese dos hormônios tireoidianos, tiroxina (T4) e tri-iodotironina (T3), causando níveis elevados de hormônio estimulador da tireóide (TSH) por meio da estimulação do hipotálamo e da hipófise. A elevação contínua e prolongada dos níveis de TSH resulta em hipertrofia e hiperplasia das células foliculares da tireóide, resultando no

desenvolvimento de hiperplasia nodular folicular, adenoma e/ou carcinoma (GUPTA, 2014).

Considerando-se todos os dados toxicológicos, observa-se grande importância no desenvolvimento de métodos analíticos altamente sensíveis, seletivos e confiáveis para monitorar baixas concentrações de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos em alimentos e águas naturais.

4 METODOLOGIA

As informações obtidas nesta revisão bibliográfica foram obtidas a partir de uma busca sistemática no banco de dados científicos on-line do site “Science Direct”, uma plataforma de publicações de pesquisas acadêmicas confiáveis, conhecida mundialmente. As buscas foram refinadas considerando-se o intervalo de tempo entre os anos 2000 até 2020, selecionando-se artigos de revisão, artigos de pesquisa, capítulos de livros, mini revisões e comunicações curtas.

A seguinte estratégia de pesquisa por palavras-chaves foi aplicada para pesquisar tópicos em todo o banco de dados do site:

- analytical determination of pesticide carbamates + cyclic voltammetry, or differential pulse voltammetry, or square wave voltammetry, or liquid chromatography, or gas chromatography, or spectroscopy;
- analytical determination of pesticide dithiocarbamates + cyclic voltammetry, or differential pulse voltammetry, or square wave voltammetry, or liquid chromatography, or gas chromatography, or spectroscopy;
- analytical determination + pesticide name (carbamates and dithiocarbamates) + cyclic voltammetry, or differential pulse voltammetry, or square wave voltammetry, or liquid chromatography, or gas chromatography, or spectroscopy.

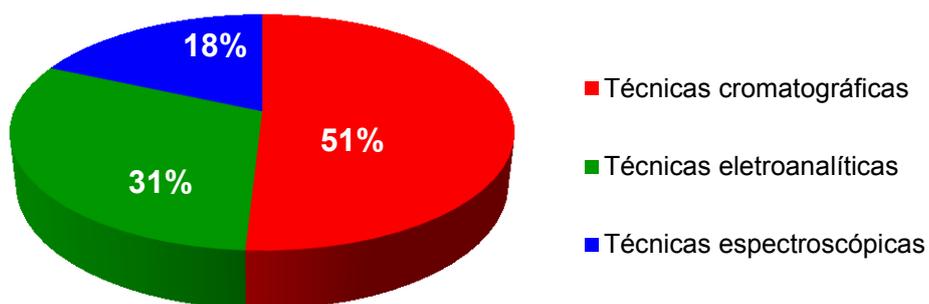
Na estratégia de busca bibliográfica foram empregadas como palavras-chave os nomes das três classes de técnicas analíticas: as espectroscópicas, as cromatográficas e as eletroanalíticas. Foram empregados também, vinte e nove nomes usuais de pesticidas da classe carbamatos e da sub-classe ditiocarbamatos apresentados na Tabela 1. Todas as palavras utilizadas na revisão bibliográfica foram empregadas com grafia em língua inglesa.

5 ANÁLISE DE CARBAMATOS E DITIOCARBAMATOS

5.1 Métodos de análise

As informações obtidas, considerando-se a estratégia de busca apresentada na metodologia, considerou o emprego das técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas para a identificação e quantificação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos, todos publicados entre os anos 2000 a 2020. A partir destas informações observou-se o número total de 169 artigos publicados, distribuídos como apresentado na Figura 3.

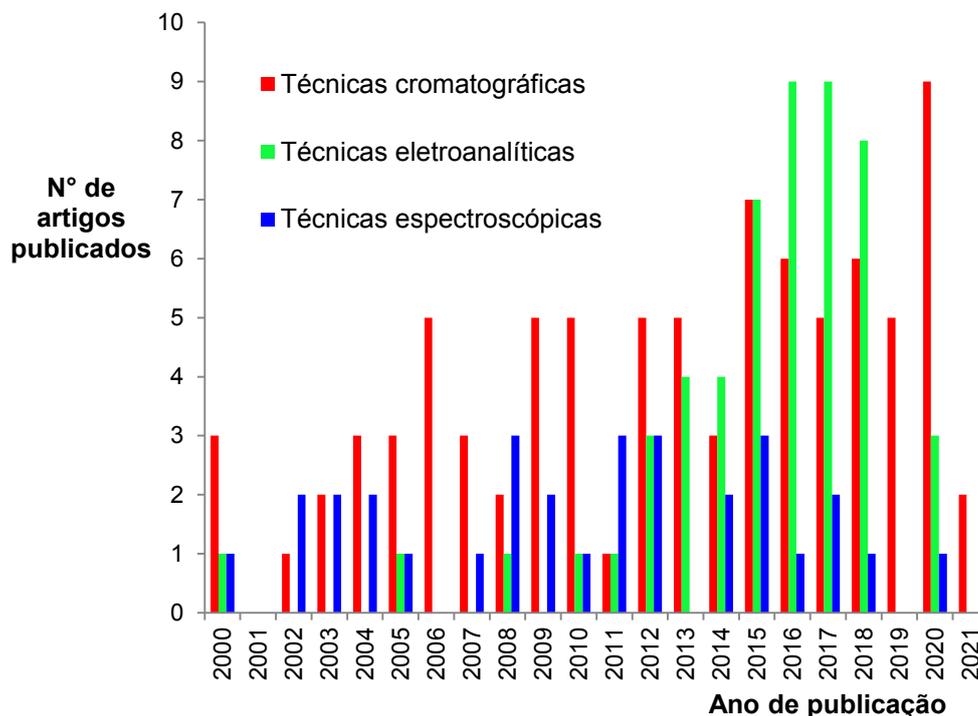
Figure 3: Distribuição percentual dos 169 trabalhos publicados considerando-se o emprego de diferentes técnicas analíticas para a determinação de carbamatos e ditiocarbamatos, a partir de informações da base de dados Science Direct entre os anos de 2000 a 2020.



Fonte: A autora (2020).

As informações do ano de publicação e o número de artigos publicados relacionados às três técnicas analíticas empregadas na determinação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos, podem ser observadas no gráfico apresentado na Figura 4. Assim, o percentual apresentado na Figura 3 e os dados apresentados na Figura 4, indicaram a publicação de 31 artigos relacionados ao emprego de técnicas espectroscópicas, que correspondem a 18% do total de artigos publicados; 86 artigos relacionados ao emprego de técnicas cromatográficas, que correspondem a 51% do total de artigos publicados e 52 artigos relacionados ao emprego de técnicas eletroanalíticas, que correspondem a 31% do total de artigos publicados, considerando-se apenas artigos científicos relacionados à determinação analítica destes pesticidas.

Figure 4: Número de publicações na base de dados Science Direct entre os anos de 2000 a 2020 que relacionam o uso de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas para a determinação analítica de carbamatos e ditiocarbamatos.



Fonte: A autora (2020).

Observa-se na Figura 4 que entre os anos 2000 a 2013 havia a predominância no uso das técnicas cromatográficas para a determinação analítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos. Entretanto, a partir do ano de 2013 pode-se observar um crescimento expressivo no uso de técnicas eletroanalíticas para a determinação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos, e esse crescimento ocorreu até o ano 2018.

Entre os anos 2019 a 2021 observa-se que as técnicas cromatográficas voltaram a predominar como ferramenta principal para a determinação analítica destes pesticidas, que pode estar relacionado às várias vantagens do uso do método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), dentre elas a alta seletividade e alta sensibilidade (LOGUE *et al.*, 2017; NOVÁKOVÁ, SVOBODA e PAVLÍK, 2017; YASHIN e YASHIN, 2012), e também ao desenvolvimento de diversas técnicas de extração para a preparação das amostras e análise por HPLC.

Observa-se que as técnicas espectroscópicas de absorção molecular, absorção atômica e emissão atômica são menos empregadas na determinação analítica carbamatos e ditiocarbamatos, provavelmente em função da baixa

seletividade e baixa sensibilidade destas técnicas para a determinação de moléculas orgânicas (CHRISTIAN, DASPUGTA E SCHUG, 2014; SKOOG *et al.*, 2014).

5.1.1 Técnicas espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas são relacionadas a medidas da quantidade de radiação emitida ou absorvida por espécies moleculares ou atômicas quando estas são submetidas a uma fonte externa de energia, que pode ser luz, calor, descarga elétrica ou uma reação química (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

As medidas espectroscópicas que envolvem a absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético, cuja região de comprimento de onda analiticamente útil é de 190 a 800nm, são baseadas nas interações da radiação eletromagnética com a matéria que podem resultar em transições eletrônicas, rotacionais e vibracionais, produzindo um espectro de banda empregado para quantificar espécies orgânicas e inorgânicas. Transições eletrônicas ocorrem devido à absorção de radiação por tipos de ligações específicas e grupos funcionais dentro da molécula, chamados de cromóforos, permitindo-se a identificação das espécies químicas (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

A absorção da radiação ultravioleta e visível pelas moléculas causa a transição de elétrons do estado fundamental para estados de energia vibracional e rotacional associados a cada estado de energia eletrônica excitado (SKOOG *et al.*, 2014). O comprimento de onda de absorção é uma medida da energia necessária para a transição eletrônica e pode ser utilizado para identificação, enquanto a intensidade de luz absorvida é empregada na quantificação das espécies químicas de interesse (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

O instrumento utilizado para medidas espectroscópicas de absorção, denominado espectrômetro ou espectrofotômetro ultravioleta visível, é composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um monocromador que isola o comprimento de onda onde ocorre o máximo de absorção de luz, um suporte para a inserção da amostra e um detector que converte a luz em sinal elétrico (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). A fonte de luz mais

comum que emite radiação eletromagnética na região do ultravioleta é a lâmpada de deutério, enquanto a lâmpada de tungstênio é usada para emissão de luz na região visível do espectro. Normalmente o monocromador empregado é uma rede de difração e sua função é isolar o feixe de luz nos comprimentos de onda onde as espécies absorventes apresentam maior intensidade de absorção. O sistema também é composto por várias fendas de entrada e saída para focalizar o feixe de luz para o suporte de amostra ou para o detector. O feixe de luz que atravessa a célula contendo a amostra chega ao detector, que mede a transmitância. A absorbância e a concentração das espécies adsorventes relacionam-se com a transmitância pela Lei de Lambert-Beer (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

Algumas vantagens de emprego das técnicas espectroscópicas englobam ampla aplicabilidade, boa precisão, facilidade e comodidade nas análises pois as medições são realizadas de forma fácil e rápida com instrumentos simples, de baixo custo e modernos. Como desvantagens destacam-se a baixa seletividade e baixa sensibilidade (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014; SKOOG *et al.*, 2014) em comparação com outras técnicas de análise como, por exemplo, as técnicas cromatográficas. Um fato indesejável que pode ocorrer durante a análise por absorção molecular ultravioleta e visível é a composição da amostra ter outros grupos cromóforos que absorvem no mesmo comprimento de onda da espécie de interesse. Neste caso, para aumentar a seletividade da análise é preciso tratar a amostra inicialmente removendo-se espécies interferentes (SKOOG *et al.*, 2014).

A espectroscopia molecular na faixa de absorção molecular ultravioleta e visível pode ser empregada para detecção de carbamatos e ditiocarbamatos, pois ambas as classes apresentam em suas estruturas química grupos cromóforos, os quais permitem sua identificação e quantificação.

A espectroscopia de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*) é utilizada para quantificar átomos gasosos no estado fundamental, provenientes da atomização de amostras que contenham metais (GARCÍA e BÁEZ, 2012). Ela é uma técnica analítica sensível empregada há algumas décadas em análise de metais presentes em uma variedade de amostras. De forma genérica o emprego da AAS resulta em boa sensibilidade e precisão (SOARES *et al.*, 2016), baixo custo e relativa simplicidade, contudo se

limita à análise de poucos elementos metálicos por análise (FAIRULNIZAL *et al.*, 2019). Assim como na maioria dos métodos analíticos, a determinação de metais em amostras de alimentos, águas naturais, solos e fluídos biológicos por AAS requer a decomposição da amostra para conversão completa dos íons metálicos em átomos gasosos no estado fundamental (SARACOGLU *et al.*, 2007). Podem ser empregados a espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*) e a espectrometria de absorção atômica de forno de grafite (GF-AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*) que utilizam uma chama constituída com a mistura de combustível e comburente e um forno de grafite, respectivamente, como atomizadores das amostras (AKINYELE e SHOKUNBI, 2015).

A instrumentação básica da FAAS é composta basicamente por um nebulizador, um queimador, uma lâmpada de cátodo oco e um detector de luz. A amostra é introduzida na chama na forma de aerossol, onde os íons são reduzidos a átomos e vaporizados, os quais absorvem luz em comprimentos de onda específicos na faixa do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético. A chama geralmente é alimentada por combinações oxidante-combustível que dependendo da composição podem alcançar temperaturas de 2100 a 3400 °C (FAIRULNIZAL *et al.*, 2019). Um feixe de luz com um único comprimento de onda específico para o elemento que está sendo medido é direcionado através da chama para ser detectado por um dispositivo. A luz absorvida pela chama contendo o extrato é comparada com a absorção de padrões conhecidos para quantificar as concentrações dos átomos presentes (GARCÍA e BÁEZ, 2012).

A FAAS é comumente empregada quando a concentração de analito é alta (partes por milhão (ppm)) (BAKER e MILLER-IHLI, 2006; HILL e FISHER, 2017) sendo considerado um método analítico rápido e preciso. De acordo com Beaty e Kerber (BEATY e KERBER, 1993), os limites de detecção para a maioria dos metais analisados por esse método são expressos nas unidades de miligrama por litro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ou ppm.

A técnica de GF-AAS não contém o componente nebulizador (BAKER e MILLER-IHLI, 2006), que simplifica o processo com a introdução direta da amostra no tubo de grafite. Posteriormente o tubo de grafite é aquecido em uma série programada de temperatura, que elimina o solvente e os principais

componentes da matriz e resulta na atomização da amostra (FAIRULNIZAL *et al.*, 2019). A espécie de interesse é totalmente atomizada, permitindo tempos de residência mais longos dos átomos no atomizador (GARCÍA e BÁEZ, 2012).

Uma vantagem da GF-AAS é análise direta de amostras sólidas (FAIRULNIZAL *et al.*, 2019) que exclui a necessidade de preparação extensiva de amostras e possibilita menores riscos de contaminações (WELZ *et al.*, 2003). O método GF-AAS exige um tamanho de amostra pequeno (μL) (BEATY e KERBER, 1993) e é frequentemente utilizado quando a concentração do analito é baixa (partes por intervalo de bilhões (ppb)) (BAKER e MILLER-IHLI, 2006). Segundo Fairulnizal *et al.* (FAIRULNIZAL *et al.*, 2019) para essa técnica os limites de detecção (LOD) dos analitos são expressos nas unidades de micrograma por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ou ppb.

O emprego de técnicas de espectroscopia atômica é adequado para a detecção de pesticidas da sub-classe ditiocarbamatos, pois muitos destes compostos apresentam em sua estrutura química um íon metálico, tais como ziram e zineb que possuem zinco (Zn^{2+}), manconzebe e maneb que possuem manganês (Mn^{2+}) e ferbam que possui ferro (Fe^{3+}), e podem ser avaliados e relacionados a concentração dos ditiocarbamatos presente na amostra de interesse. Entretanto podem ocorrer medições superestimadas no emprego desta técnica para determinação de ditiocarbamatos, visto que elas analisam e quantificam a parte metálica destes pesticidas, sendo incapazes de diferenciar os metais provenientes do próprio pesticida daqueles metais provenientes apenas da composição química da amostra.

Os avanços científicos possibilitaram o desenvolvimento de outro método espectroscópico: espectrometria de emissão atômica. Neste método usa-se exclusivamente o plasma acoplado por indução ou plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *Inductively Coupled Plasma*) como fonte de atomização e excitação eletrônica e um detector de luz como método de detecção (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

O uso do ICP possibilita analisar uma ampla variedade de amostra, permite determinar todos os elementos da tabela periódica, com exceção de H, C, N, O, F e os gases nobres, em apenas alguns minutos de análise (RETTBERG, 2016). O método de ICP possui alta sensibilidade, capacidade precisa de

determinar isótopos e simplicidade nas medições de multielementos (SCHÖNBÄCHLER, 2016).

As vantagens deste método em relação aos métodos de AAS são a análise simultânea de multielementos e as análises de elementos em concentrações tão baixas quanto uma parte por trilhão (ppt) ou ainda menor dependendo do tipo de instrumento e da complexidade da amostra (SCHÖNBÄCHLER, 2016).

5.1.2 Técnicas cromatográficas

As técnicas cromatográficas referem-se às técnicas de separação de componentes em uma amostra por distribuição dos componentes entre duas fases, uma que é estacionária e outra que se move através de uma coluna (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). Na coluna, que contém uma superfície fixa ou camada, geralmente encontra-se a "fase estacionária", que é mantida em um suporte sólido e que pode interagir com os vários componentes da amostra. A "fase móvel" é utilizada para arrastar ou eluir os componentes das amostras através da coluna e separar seus componentes que percorrem a coluna em diferentes velocidades e assim chegam a outra extremidade, onde um detector responde ao fluxo de fase móvel contendo as espécies de interesse (HAGE, 2019).

As técnicas cromatográficas podem ser classificadas de acordo com a fase móvel empregada, onde o uso de um gás determina a cromatografia gasosa e o emprego de um líquido, que pode ser um solvente ou mistura de solventes com solução aquosa, determina o emprego da cromatografia líquida (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

Além disto, as técnicas cromatográficas podem ser também classificadas com base nos mecanismos de separação, os quais pode ser adsorção, partição, troca iônica, exclusão de tamanho e afinidade (LENEHAN, 2013). A cromatografia líquida geralmente emprega separações baseadas no mecanismo de adsorção, em contrapartida, a maioria das separações por cromatografia gasosa são baseadas no mecanismo de partição.

5.1.2.1 Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa (CG), empregada para analisar compostos químicos voláteis e termicamente estáveis até temperaturas de 350 °C, a

amostra é inicialmente vaporizada no injetor e seus componentes são separados na coluna cromatográfica por serem distribuídos entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária que pode se apresentar na forma líquida (mecanismo de partição) ou sólida (mecanismo de adsorção), mantida em uma coluna. Ao ser vaporizada a amostra é arrastada através da coluna pelo fluxo de uma fase móvel gasosa inerte que não interage com as moléculas do analito. Assim, a única função da fase móvel é transportar o analito através da coluna, onde ao final encontra-se um detector, um dispositivo que converte o fluxo da fase móvel em um sinal elétrico, em um tempo específico, denominado tempo de retenção (SKOOG *et al.*, 2014). O tempo de retenção e a intensidade dos sinais medidos são usados para identificar e quantificar os compostos de interesse, respectivamente (MARTINS, SENTANIN e SOUZA, 2021; SKOOG *et al.*, 2014).

A escolha da fase móvel ou gás de arraste empregado na CG depende do tipo de detector a ser usado. Os gases mais empregados são nitrogênio, hélio e hidrogênio, os quais precisam apresentar alta pureza, pois traços de impurezas como oxigênio ou água, podem interagir com os solutos e danificar a fase estacionária ou alterar a resposta do detector (RUIZ-MATUTE *et al.*, 2018).

Dois tipos de colunas são empregados na cromatografia gasosa, empacotadas e capilares, sendo estas o tipo mais comumente utilizado atualmente. As colunas devem ser escolhidas de forma a atingir uma boa resolução (separação entre os diferentes componentes) no menor tempo possível. O comprimento, diâmetro interno e tamanho de partícula do suporte sólido que atua como fase estacionária são determinantes na eficiência da separação (RUIZ-MATUTE *et al.*, 2018).

Quando o fluxo de gás inerte contendo as espécies de interesse chegam ao final da coluna, um detector converte este fluxo em um sinal elétrico, assim os detectores em cromatografia gasosa são desenvolvidos especificamente para responderem a um fluxo de gás, por isto devem ser compatíveis com o gás de arraste. Desta maneira, uma variedade de detectores pode ser empregada, incluindo detectores universais que podem detectar uma ampla variedade de analitos, e dispositivos mais seletivos que podem detectar apenas grupos específicos de analitos.

Considerando-se a detecção de carbamatos e ditiocarbamatos os detectores comumente empregados são condutividade térmica (TCD) e espectrometria de massa (MS). Este tem sido amplamente utilizado por possibilitar resultados altamente sensíveis e seletivos para a identificação de multianalitos, inclusive diferentes tipos de carbamatos e ditiocarbamatos voláteis e termicamente estáveis. No trabalho desenvolvido por Chullasat *et al.* (CHULLASAT *et al.* 2020) foi empregada a técnica cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa para determinação de pesticidas carbamatos em amostras de águas naturais. Os limites de detecção e de quantificação calculados foram de 0,02 a 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 0,05 a 0,13 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, com valores de recuperações satisfatórias de 81,7% a 99,0% em águas naturais e precisão intra-dia e inter-dia <7% e <8%, respectivamente.

Mujawar *et al.* (MUJAWAR *et al.* 2014) desenvolveram e validaram acordo com as diretrizes da DG-SANCO (SANCO / 12495/2011) da União Européia, um método sensível e robusto, com a utilização de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa para determinação e quantificação de pesticidas carbamatos em uma variedade de amostras de frutas e vegetais. O método proposto envolveu a preparação da amostra, na qual os ditiocarbamatos reagiram com cloreto de estanho (II) em meio de ácido clorídrico aquoso. O dissulfeto de carbono gerado foi quantificado e relacionado com a concentração dos ditiocarbamatos. O limite de quantificação de $\leq 40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para uva, pimenta verde, tomate, batata, berinjela, abacaxi e chuchu e as recuperações ficaram dentro da faixa satisfatória de 75 a 104%.

Já Bodur *et al.* (BODUR *et al.* 2020) desenvolveram um método, com a utilização de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, para quantificação de propinebe. Para isto, foi inicialmente realizada uma reação de derivatização para conversão do propinebe em um composto volátil e termicamente estável, seguida por uma etapa de micro-extração líquido-líquido dispersiva para isolar e pré-concentrar o analito derivatizado em uma fase orgânica. Sob as condições experimentais ideais, o limite de detecção e o limite de quantificação calculados foram 0,15 mg.kg e 0,52 mg.kg, respectivamente. A metodologia proposta foi aplicada em amostras de chá preto com percentual de recuperação na faixa de 99 a 102%.

Conforme apresentado no trabalho discutido acima (BODUR *et al.*, 2020), a determinação de pesticidas ditiocarbamatos por CG requer etapas de derivatização, nas quais os resíduos de ditiocarbamatos, ETU e PTU, passam por digestão ácida e são decompostos em dissulfeto de carbono, para posterior quantificação por CG (APREAY *et al.*, 1997; LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014; GARCINUÑO, FERNÁNDEZ-HERNANDO e CÁMARA, 2004; LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014).

Desta maneira, a CG para determinação de ditiocarbamatos é um método demorado, não seletivo e pouco sensível para distinguir entre resíduos de vários tipos de ditiocarbamatos (AL-ALAM *ET AL.*, 2017; BLASCO, FONT e PICÓ, 2004; GARCINUÑO, FERNÁNDEZ-HERNANDO e CÁMARA, 2004). Durante a derivatização, pode ainda ocorrer erro nas recuperações e o método pode não distinguir o sinal de dissulfeto de carbono de quaisquer sinais interferentes originados da matriz e, portanto, pode levar a resultados ambíguos ou superestimados (LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014).

Ademais, os métodos de CG necessitam de laboratórios sofisticados para realização das análises, do emprego de etapas de preparação de amostras e derivatização que envolvem longos períodos, exigem pessoal técnico altamente qualificado e, por isso, são geralmente associados a custos elevados e longos tempos para a realização das análises.

5.1.2.2 Cromatografia líquida

A cromatografia líquida (CL) emprega solventes orgânicos e/ou um solução aquosa, tais como solução tampão, sais e surfactantes como fase móvel, os quais são bombeados através da coluna empregando-se pressões controladas de 5.000 a 6.000 psi, e é chamada de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High-performance Liquid Chromatography*) (YASHIN e YASHIN, 2012). Recentemente foram desenvolvidos sistemas especializados que podem operar em pressões ainda mais altas, método conhecido como cromatografia líquida de ultra-alta performance (UHPLC, do inglês *Ultra High-performance Liquid Chromatography*) (ERIM, 2013; HAGE, 2018; MOTILVA, SERRA e MACIÀ, 2013).

Técnicas de HPLC podem ser classificadas de acordo com mecanismo químicos ou físicos de separação, resultando em vantagens e limitações da

técnica. HPLC com mecanismos de partição é mais amplamente utilizado, onde a fase estacionária é um segundo líquido que é imiscível com a fase móvel líquida. Segundo Skoog *et al.* (SKOOG *et al.*, 2014) dois tipos de cromatografia de partição são distinguíveis com base na polaridades das fases móvel e estacionária:

(i) cromatografia de fase normal, na qual as fases estacionárias são altamente polares, como trietilenoglicol ou água e a fase móvel é um solvente relativamente não polar, como hexano ou éter iso-propílico. O componente menos polar é eluído primeiro e o aumento na polaridade da fase móvel diminui o tempo de eluição;

(ii) cromatografia de fase reversa, na qual a fase estacionária é apolar, muitas vezes um hidrocarboneto, e a fase móvel é um solvente relativamente polar (como água, metanol, acetonitrila ou tetra-hidrofurano). O componente mais polar elui primeiro, e o aumento da polaridade da fase móvel aumenta o tempo de eluição.

Na análise por HPLC, após as etapas de preparação e pré-tratamento da amostra, as amostras são dissolvidas em um solvente adequado que segue para uma bomba que faz o sistema de distribuição ao resto do sistema cromatográfico. Posteriormente segue para uma válvula de injeção ou sistema de injeção, que permite que as amostras sejam colocadas no fluxo de fase móvel. Em seguida, a fase móvel e a amostra se misturam e atravessam a coluna, que contém um suporte sólido, a fase estacionária (LOZANO-SÁNCHEZ *et al.*, 2018). Um sistema de controle de temperatura não é essencial, todavia pode estar presente para manter uma temperatura constante ou bem definida dentro da coluna para melhorar a reprodutibilidade e aumentar a viscosidade da mistura reduzindo os tempos de retenção (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). A coluna é seguida por um detector para monitorar os componentes da amostra enquanto eles eluem do sistema. Os sistemas contêm também um software que controla o sistema para operar o cromatógrafo líquido e coletar dados do detector (LOZANO-SÁNCHEZ *et al.*, 2018; MCMASTER, 2007; POOLE e POOLE, 1991).

Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectrometria de Massa (MS), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) são sistemas de detecções acoplados ao HPLC para analisar misturas complexas de compostos por meio de separação, identificação e quantificação dos componentes químicos (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014; LOZANO-SÁNCHEZ *et al.*, 2018).

Os detectores mais usados para CL são baseados em absorção de radiação ultravioleta ou visível. Os fotômetros costumam fazer uso de fontes de deutério, fontes de filamento de tungstênio com filtros de interferência e fonte de mercúrio de 254-280 nm, pois muitos grupos funcionais orgânicos absorvem radiação nesta região do espectro eletromagnético. Os detectores espectrofotométricos são consideravelmente mais versáteis que os fotômetros e também são amplamente usados em instrumentos de alto desempenho (SKOOG *et al.*, 2014).

O uso de detector MS permite a identificação de pesticidas em alimentos em níveis de concentração muito baixos (BAJKACZ e KYCIA-SŁOCKA, 2020). O detector MS separa e detecta íons que eluem da coluna, é considerado como o detector mais sensível e seletivo, permitindo a detecção simultânea de vários pesticidas em alimentos (LOGUE *et al.*, 2017; NOVÁKOVÁ, SVOBODA e PAVLÍK, 2017). O trabalho desenvolvido pelos autores Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2021), resultou em um método rápido, de baixo custo e seletivo que empregou cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa para a determinação simultânea e direta de resíduos dos pesticidas maneb (contendo etilenobis e propilenobis ditiocarbamatos). O método desenvolvido foi aplicado para analisar amostras de frutas, resultando em limite de quantificação e limite de detecção de 0,03 mg.kg e 0,01 mg.kg respectivamente, recuperação estável (82,1% –91,0%) e desvio padrão relativo (2,7% –4,3%). O método analítico desenvolvido foi considerado robusto para a determinação do maneb em frutas, podendo ser adaptado para detectar outros compostos que contenham o grupo sulfidríla.

Schmidt *et al.* (SCHMIDT *et al.*, 2013) desenvolveram e validaram de acordo com "Validação de métodos e procedimentos de controle de qualidade para análise de resíduos de pesticidas em alimentos para consumo humano e animal" da Comissão Europeia 2011, um método analítico utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa sequencial (LC-

MS/MS), para separação e determinação quantitativa dos ditiocarbamatos ziram, ferbam, tiram, maneb, zineb, nabam, metiram, mancozebe e propinebe em amostras de frutas e vegetais. A análise indicou a presença de ditiocarbamatos em maçãs, peras, ameixas, uvas de mesa, mamão e brócolis, em concentrações que variaram de 0,03 mg.kg a 2,69 mg.kg expresso como a quantidade equivalente de dissulfeto de carbono. Nenhum dos valores excedeu o limite máximo de resíduos (LMR) estabelecido pela União Europeia, e, além disso, não foi possível afirmar se houve utilização ilegal ou não, porque faltava uma diferenciação clara entre os vários ditiocarbamatos. Os resultados foram empregados para análise acerca da exposição de risco, os quais indicaram que apenas para maneb, no caso de maçãs e suco de maçã, a dose aguda de referência, considerando-se os LMR definidos, foi excedida para bebês no Reino Unido e para crianças na Alemanha, respectivamente.

O trabalho citado anteriormente, desenvolvido por (SCHMIDT *et al.*, 2013) gerou bons resultados que permitiram a validação do método para determinação de pesticidas ditiocarbamatos, contudo é possível inferir que a determinação de resíduos de pesticidas ditiocarbamatos por HPLC não é capaz de distinguir os resíduos de uma mesma sub-classe individual.

Devido à instabilidade térmica da maioria dos pesticidas carbamatos, o uso de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é preferível à cromatografia gasosa (CHEN *et al.*, 2009), pois essa técnica é aplicável a substâncias não voláteis (incluindo íons inorgânicos), ocorre sob condições mais brandas de temperaturas, portanto, o método pode ser usado para a análise de compostos instáveis termicamente (SKOOG *et al.*, 2014; YASHIN e YASHIN, 2012). Por essas razões, os métodos baseados em HPLC são comumente utilizados na análise simultânea de resíduos de pesticidas carbamatos, especialmente em amostras de águas naturais (SANTALAD *et al.*, 2010).

O emprego de HPLC apresenta como vantagens a elevada eficiência, a alta seletividade, possui uma grande diversidade de fases estacionárias, e diferentemente da CG, possibilita a realização de análises de compostos não voláteis e termicamente instáveis (SKOOG *et al.*, 2014). HPLC, assim como a CG, envolvem altos custos com a aquisição do equipamento, sua manutenção e a exigência de mão de obra extremamente qualificada para a realização das análises.

5.1.3 Técnicas eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas podem ser definidas como uma classe de técnicas que detectam um analito, com base na medição de propriedades elétricas tais como potencial, corrente ou resistência elétrica, em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar (AHMADI *et al.*, 2021; JALALVAND, GOICOECHEA e RUTLEDGE, 2016). São técnicas de detecção rápida, simples, precisas e econômicas, e em alguns casos, elas permitem medições na presença de compostos interferentes, o que não é possível com o emprego de outras técnicas analíticas (HOYOS-ARBELÁEZ, VÁZQUEZ e CONTRERAS-CALDERÓN, 2017).

Um grande número de parâmetros experimentais que auxiliam na quantificação de espécies químicas podem ser obtidos por meio de técnicas eletroanalíticas (AHMADI *et al.*, 2021; HOYOS-ARBELÁEZ, VÁZQUEZ e CONTRERAS-CALDERÓN, 2017), que permitem a simulação de mecanismos de reações de redução e/ou oxidação semelhantes às que ocorrem em solos e águas naturais, uma relevante vantagem que não se obtém com técnicas espectroscópicas e cromatográficas. Os resultados obtidos por meio das técnicas eletroanalíticas, aliados à modelagem matemática e considerando os diferentes tipos de reações químicas, permitem realizar em células eletroanalíticas as reações redox, as quais podem ser similares àquelas apresentadas no meio ambiente. Dessa maneira, é possível prever a formação de estruturas químicas e a formação de metabólitos e espécies intermediárias tóxicas oriundas das reações de pesticidas que são empregados no cultivo de alimentos em todo o mundo.

6 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS E DITIOCARBAMATOS

As técnicas eletroanalíticas incluem algumas das mais precisas, bem como as mais sensíveis técnicas instrumentais (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). Elas são excelentes alternativas para determinação de espécies químicas por sua simplicidade, baixo custo, e por requerer tempos de análise relativamente curtos, sem a necessidade de derivatizações ou etapas de extração demoradas (GALLI *et al.*, 2006). Estas vantagens, quando comparadas às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, somadas à baixa sensibilidade que as técnicas eletroanalíticas apresentam em relação à presença de interferentes, tornaram as técnicas eletroanalíticas cada vez mais conhecidas e empregadas (SOUZA *et al.*, 2003).

As técnicas eletroanalíticas são baseadas em medidas de alguma propriedade elétrica (corrente, potencial, carga, resistência, condutividade, dentre outras) que são relacionadas com a identidade e quantidade de espécies químicas de interesse (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). Dentre estas técnicas, destacam-se a voltametria, amperometria, potenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Nas técnicas voltamétricas são avaliadas as reações de oxidação e/ou redução de uma espécie de interesse na interface de um eletrodo apropriado inserido em uma célula eletroquímica. Aplica-se uma diferença de potencial elétrico que tem energia suficiente para promover uma reação de transferência de elétrons e a quantidade de corrente elétrica envolvida é relacionada com a quantidade da espécie de interesse ou analito (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014). O potencial aplicado é dependente do tempo (HARVEY, 2000), e a maneira como este potencial é variado é o que caracteriza uma das técnicas voltamétricas.

A voltametria é uma técnica eletroanalítica sensível, bastante empregada na detecção *in situ* de íons de metais pesados e compostos orgânicos, permitindo-se avaliar a termodinâmica e a cinética de transferência de carga e a química acoplada a reações ou fenômenos de adsorção (ZOSKI, 2007). Seu objetivo frequentemente é a caracterização de espécies redox e a

determinação analítica de espécies químicas por meio da análise dos dados voltamétricos. As técnicas voltamétricas podem ser utilizadas em análises de traços no nível de ppb ou menor, e responder de forma diferente para diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento em uma mistura (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014).

O voltamograma é um gráfico produzido a partir da corrente que circula entre os eletrodos de trabalho e auxiliar em função do potencial aplicado. O voltamograma fornece informações quantitativas e qualitativas sobre as espécies envolvidas na reação de oxidação ou redução que ocorre na célula eletroquímica (HARVEY, 2000), permitindo assim identificar, e principalmente, quantificar as espécies químicas analisadas.

Alguns pesticidas como carbamatos e ditiocarbamatos podem ser determinados por voltametria, pois suas moléculas podem transferir elétrons (receber e/ou perder elétrons) ou interagir com outros componentes do meio quando uma diferença de potencial é aplicada, produzindo um sinal elétrico com intensidade diretamente proporcional à concentração do pesticida. A identificação dos pesticidas pode ser realizada por meio do uso dos valores de potenciais nos quais ocorre a transferência de elétrons (GONÇALVES-FILHO, SILVA e SOUZA, 2020; SCHOLZ, 2010; WANG, 2006).

Historicamente a técnica de polarografia desenvolvida por Jaroslav Heyrovsky (1890–1967), na Tchecoslováquia, em 1922, teve um enorme impacto no desenvolvimento das técnicas voltamétricas e o premiou com Nobel de Química em 1959 (HARVEY, 2000; WANG, 2006). Desde então, muitas décadas se passaram e outras técnicas voltamétricas foram desenvolvidas e aprimoradas, sendo as mais empregadas: a voltametria cíclica (VC), a voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ). Segundo o autor Scholz (2010) as técnicas voltamétricas empregam um potenciostato, uma célula química composta de três eletrodos descritos a seguir:

- ✓ eletrodo de referência, os comumente utilizados são eletrodo de prata cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{aq}}$) ou eletrodo de calomelano saturado (ECS), que podem ser obtidos comercialmente ou facilmente preparados em laboratório;

- ✓ contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, constituído por um metal inerte com alta área superficial, geralmente emprega-se um fio de platina;
- ✓ eletrodo de trabalho, comumente são utilizados eletrodos de área bem definida preparados a partir de materiais como platina, ouro, grafite, carbono vítreo, dentre outros.

O potenciostato aplica uma diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, mudando seu valor em relação ao potencial fixo do eletrodo de referência (CHRISTIAN, DASPUGTA e SCHUG, 2014; HARVEY, 2000). Esta diferença de potencial promove o surgimento de uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Durante as análises voltamétricas os três eletrodos ficam imersos em uma solução chamada eletrólito de suporte que contém o analito, esta solução pode auxiliar no ajuste da força iônica e no controle de pH do meio (SKOOG *et al.*, 2014).

Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica (VC) é frequentemente empregada pois oferece uma riqueza de informações experimentais e percepções sobre os detalhes cinéticos e termodinâmicos de muitos sistemas químicos, por meio de analitos depositados nas superfícies de eletrodos ou espécies no seio da solução (SCHOLZ, 2010). Entre os principais usos da VC estão estudos de mecanismos de reação, estudos de processos de adsorção, aplicações quantitativos, estabilidade de produtos de reação, determinação da presença de intermediários em reações redox, cinética de reação, a presença de reações acopladas e processos de adsorção, reversibilidade de uma reação e cinética de transferência de elétrons (ÁLVAREZ E ABEDUL, 2020; HOYOS-ARBELÁEZ, VÁZQUEZ e CONTRERAS-CALDERÓN, 2017; WANG *et al.*, 2007).

Na VC o potencial é varrido de um potencial inicial a uma velocidade de varredura específica até um potencial reverso, em que o potencial é invertido, ou seja o potencial é varrido na direção oposta, retornando ao potencial inicial na mesma velocidade de varredura (AHMADI *et al.*, 2021; ÁLVAREZ E ABEDUL, 2020). Vários ciclos podem ser executados.

A sensibilidade da técnica VC é considerada baixa para quantificar as espécies químicas em experimentos eletroanalíticos pois é uma técnica que não minimiza as correntes capacitivas. No entanto, apesar dessa

desvantagem, a técnica é empregada em diversos estudos com o objetivo de determinar o comportamento redox das espécies químicas. Por isso, os primeiros experimentos realizados em trabalhos que empregam voltametria normalmente são realizados por VC, com a finalidade de compreender o mecanismo de reação envolvido, e posteriormente empregam-se outras técnicas eletroanalíticas para se alcançar maior sensibilidade.

Desta maneira Amatatongchai, Thimoonnee e Jarujamrus (AMATATONGCHAI, THIMOONNEE e JARUJAMRUS, 2020) aplicaram a técnica de VC aliada ao uso de um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com revestimento de nanopartículas de magnetita e ouro para avaliar o comportamento eletroquímico do pesticida carbofurano e sua quantificação em amostras de vegetais e frutas. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados empregando-se solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ em pH 7,0 no qual a oxidação do carbofurano é um processo eletronicamente quase-reversível com a presença de picos de oxidação bem definidos.

Gabriel, Marques e Souza (GABRIEL, MARQUES e SOUZA, 2017) empregaram VC, utilizando um eletrodo sólido de amálgama de prata, para a investigação do comportamento eletroquímico do pesticida tiodicarbe, e sua determinação em amostras de leite de soja. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 0,02 mol.L⁻¹, pH 6,0. Os estudos indicaram que o processo eletroquímico do pesticida tiodicarbe apresentou reação de redução irreversível envolvendo a transferência de 4 elétrons.

Salih *et al.* (SALIH *et al.*, 2017) empregaram VC para caracterizar um eletrodo de pasta de carbono modificada com zeólita e com baixo teor de sílica, para determinação de pesticida carbaril. Eles realizaram testes com diferentes tipos de eletrólitos suportes (solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, cloreto de potássio, tampão acetato e tampão fosfato), empregando-se o eletrodo de pasta de carbono liso sem modificação e o eletrodo modificado com zeólita. O melhor resultado analítico, considerando-se a resposta de corrente e perfil do pico voltamétrico para a reação do pesticida, foi observado em solução tampão de acetato 0,1 mol.L⁻¹. Em ambos os eletrodos houve a presença de picos

voltamétricos relacionados a uma reação redox irreversível para a oxidação do pesticida.

O comportamento eletroquímico do pesticida maneb foi avaliado por Stankovic (STANKOVIC, 2017) empregando VC, em três eletrodos diferentes: carbono vítreo, carbono vítreo modificado com grafeno e diamante dopado com boro. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson, pH 5,0, condições nas quais foi possível observar uma melhor resposta eletroquímica sobre o eletrodo diamante dopado com boro com a presença de um pico de oxidação bem definido e um pico de redução correspondente. No entanto, nos outros eletrodos empregados não foi observada a presença dos picos de redução e oxidação. Assim, após a análise do mecanismo da reação por VC, o eletrodo diamante dopado com boro foi escolhido para o desenvolvimento de uma metodologia analítica para quantificação de maneb.

López-Fernández *et al.* (LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015) empregaram a técnica VC em eletrodo de carbono vítreo para caracterizar o comportamento eletroquímico do pesticida mancozebe e do seu metabólito etilenotiouréia em amostras de formulações comerciais deste pesticida. Os voltamogramas cíclicos obtidos em soluções salina tamponada com fosfato pH 7,0 mostraram a presença de um único processo de redução irreversível para ambos os compostos, os quais apresentaram reações governados pela difusão do pesticida do seio da solução até a superfície do eletrodo de trabalho.

Para fins analíticos a VC se apresenta inadequada em função da baixa sensibilidade, por isto as técnicas voltamétricas de pulso foram introduzidas, desenvolvendo-se assim a voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), que envolvem a aplicação de pulsos de potencial de igual amplitude e o registro da corrente ao final de cada pulso de potencial aplicado (AHMADI *et al.*, 2021). Conseqüentemente, uma maior sensibilidade foi alcançada, pois ocorre a subtração da componente de corrente capacitiva, resultando apenas em medidas de corrente faradaica, relacionadas apenas às transferências de carga (BARD e FAULKNER, 2001; HOYOS-ARBELÁEZ, VÁZQUEZ e CONTRERAS-CALDERÓN, 2017).

Na VPD pulsos de amplitude fixa são sobrepostos em uma rampa linear de potencial (BARD e FAULKNER, 2001; WANG, 2006). A corrente é medida duas

vezes, logo antes da aplicação do pulso e novamente no final do pulso. A primeira corrente, que é a contribuição da corrente capacitiva, é subtraída instrumentalmente da segunda corrente, que é contribuição da corrente faradaica (SOUZA *et al.*, 2003). O voltamograma de pulso diferencial possui a forma de uma curva gaussiana (WANG, 2006) e consiste em picos de corrente, cuja altura é diretamente proporcional à concentração da espécie de interesse (ARELLANO *et al.*, 2020).

A alta sensibilidade e seletividade da VPD permite quantificar os compostos eletroativos presentes no meio (ARELLANO *et al.*, 2020). Ela é útil para medir traços de espécies orgânicas e inorgânicas, possibilitando medições em concentrações tão baixas quanto 10^{-8} mol.L⁻¹ (cerca de 1µg.L⁻¹) dependendo do meio (WANG, 2006). Desta maneira, Miyazaki *et al.* (MIYAZAKI *et al.*, 2020) desenvolveram uma metodologia empregando VPD e eletrodo de carbono modificado com óxido de grafeno e filme de nanopartículas de magnetita, para a detecção rápida e de baixo custo do pesticida carbofurano. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão acetato em pH 4,0. Os resultados obtidos indicaram uma sensibilidade de 0,254 (µA.cm⁻²) (µmol.L⁻¹), limite de detecção de 0,407 µmol.L⁻¹, e recuperações de 101 e 97% em amostras de água de torneira e solo, respectivamente.

Pelle *et al.* (PELLE *et al.*, 2018) desenvolveram um método eletroanalítico empregando VC e VPD aliado a um sensor de nano carbono para a detecção de pesticidas carbamatos de fenil (carbaril, carbofurano, isoprocarbe e fenobucarbe) em amostras de grãos de trigo e milho. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em tampão fosfato 0,01 mol.L⁻¹ e pH 4,0 e os resultados analíticos foram comparados com um procedimento empregando-se cromatografia líquida de ultra-alta eficiência e detecção por espectroscopia de massa, demonstrando excelentes recuperações na faixa de 78 – 102% e precisão da metodologia eletroanalítica desenvolvida (erro relativo versus cromatografia líquida de ultra-alta eficiência entre 9,0 e -7,8%).

Selva *et al.* (SELVA *et al.*, 2017) propuseram uma metodologia analítica empregando VPD e eletrodo de diamante dopado com boro para a quantificação de pesticida pirimicarbe em amostras de águas naturais. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em tampão fosfato,

pH 7,0. A precisão do método proposto foi avaliada pelo método de adição e recuperação, com recuperações variando de 88,6 a 96,3% em amostras de água da torneira. O método proposto demonstra simplicidade, confiabilidade e portabilidade. Além disso, mostrou uma melhor seletividade quando comparado à análise de outros carbamatos, o que torna a metodologia confiável para análises de rotina e em campo.

Selva e Paixão (SELVA E PAIXÃO, 2016) desenvolveram uma metodologia eletroanalítica empregando VPD em eletrodo de diamante dopado com boro, para a quantificação do pesticida propoxur em amostras de águas. O tampão fosfato foi utilizado como eletrólito suporte em pH 5,0 sendo obtida uma curva analítica na faixa de concentração de 1,66 a 155 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e limite de detecção de 0,50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A precisão do método foi testada empregando-se várias amostras de águas naturais e um produto comercial contendo propoxur, obtendo-se valores de recuperações que variaram de 86,7 a 103%. O método apresentou baixo custo, devido à simplicidade do sensor, reprodutibilidade adequada e confiabilidade, que são apropriados para análises de rotina em laboratório e em campo.

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma técnica voltamétrica de grande amplitude em que uma forma de onda composta por uma onda quadrada ou pulsos de igual amplitude é sobreposta em uma escada de potencial (OSTERYOUNG E OSTERYOUNG, 1985). Dois pulsos de potenciais de mesma amplitude e de direção oposta são impostos sobre cada degrau da escada de potenciais (MIRCESKI *et al.*, 2013). Um único ciclo de potencial em VOQ completa-se com os dois pulsos de potencial. O ciclo de potencial em VOQ é repetido em cada etapa da escada no curso do experimento voltamétrico (MIRCESKI *et al.*, 2013). No voltamograma de VOQ a forma de pico é simétrica em relação ao potencial de meia onda, e a corrente de pico é proporcional à concentração da espécie redox de interesse (WANG, 2006). O voltamograma completo VOQ pode ser registrado rapidamente, em alguns segundos (SKOOG *et al.*, 2014), em comparação com cerca de 2–3 minutos do voltamograma de VPD (WANG, 2006).

A VOQ é um tipo de voltametria de pulso que oferece a vantagem de grande velocidade e alta sensibilidade (CHRISTIAN, DASPUGTA E SCHUG, 2014), tornando-se uma excelente escolha para quantificação de classes

importantes de compostos, como proteínas, e vitaminas (MIRCESKI *et al.*, 2013), pesticidas (GALEANO-DÍAZ *et al.*, 2008; MOHD YAZID *et al.*, 2014), metais pesados (MHAMMEDI, EL, BAKASSE e CHTAINIA, 2007; WANG *et al.*, 2012) etc. Os limites de detecção obtidos com a VOQ podem ser comparados aos limites de detecção obtidos com o emprego das técnicas cromatográficas modernas (SOUZA *et al.*, 2003), podendo apresentar a valores próximos ou abaixo de 1×10^{-8} mol.L⁻¹ (WANG, 2006).

Etapas de pré-concentração podem ser utilizadas para melhorar a sensibilidade analítica da VOQ, onde uma etapa de acumulação inicial permite pré-concentrar o analito de interesse sobre a superfície do eletrodo de trabalho, que é então oxidado ou reduzido eletroquimicamente na etapa chamada de redissolução, gerando uma elevada intensidade de corrente (WANG, 2006). Além disso, as etapas de pré-concentração podem ser aplicáveis na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos de diferentes classes químicas (RIBEIRO *et al.*, 2008; WANG, 2006).

A VOQ tem se mostrado bastante útil na identificação de mecanismos de reação redox de compostos orgânicos empregando-se diferentes tipos de eletrodos de trabalho (JR, MANN e BOTTOMLEY, 2016). Na atualidade a VOQ é considerada uma das técnicas voltamétricas mais avançadas, que unifica as vantagens das técnicas de pulso (sensibilidade aumentada), voltametria cíclica (análise do mecanismo da reação redox) e técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (informação cinética de processos eletródicos) (MIRCESKI *et al.*, 2013).

Assim, um método eletroanalítico foi desenvolvido por Maximiano *et al.* (MAXIMIANO *et al.*, 2018) empregando VC e VOQ e eletrodo de carbono modificado com pasta de zeólita recristalizada, para a quantificação simultânea dos pesticidas carbendazim e tiram, em amostras de mel, de uva fresca e formulações comerciais de pesticida. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 0,2 mol.L⁻¹, pH 5,0, onde se calculou para o tiram um limite de detecção de $6,74 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ e limite de quantificação de $20,17 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹; para o carbendazim, limite de detecção e limite de quantificação de $3,51 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ e $11,71 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹, respectivamente. Nas formulações comerciais de pesticida as concentrações avaliadas com o método proposto ficaram próximas das

especificadas no rótulo, com desvios abaixo de 1,1%. Nenhum tiram ou carbendazim foi encontrado em amostras de suco de uva e mel. O método proposto foi considerado seletivo e sensível, e os resultados demonstraram a viabilidade da metodologia na quantificação simultânea dos dois compostos nessas amostras.

Ribeiro *et al.* (RIBEIRO *et al.*, 2018) desenvolveram uma metodologia simples e precisa, empregando VOQ em eletrodo de diamante dopado com boro para determinação e quantificação do pesticida formetanato em frutas. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 0,04 mol.L⁻¹ em pH 7,0. O limite de detecção de 3,7x10⁻⁷ mol.L⁻¹ e recuperações que variaram de 95,2 a 104,0 % para amostras de manga e de 96,5 a 105,2% para amostras de uva, indicando a aplicabilidade da metodologia desenvolvida para quantificação de formetanato em frutas.

Razzino *et al.* (RAZZINO *et al.*, 2015) desenvolveram um método empregando VOQ em eletrodo de carbono vítreo modificado com um fino filme de nanotubos de sílica para determinação do pesticida carbendazim em amostras de suco de laranja. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 8,0. O método mostrou seletividade para o carbendazim comparando-se com os sinais obtidos para ácido ascórbico e ácido cítrico, que são os principais compostos presentes em suco de laranja. A sensibilidade e seletividade da metodologia proposta permitiram uma aplicação viável para detecção de carbendazim em amostra de suco de laranja com limite de detecção de 0,056 µmol.L⁻¹.

Fernandes *et al.* (FERNANDES *et al.*, 2011) desenvolveram uma metodologia empregando VOQ e eletrodo de carbono cerâmico, para a determinação de pesticida metomil em amostras de extrato vegetal. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 4,0. A curva analítica obtida apresentou linearidade no intervalo de concentração de metomil de 0,5 a 12,2 µmol.L⁻¹, com um limite de detecção de 0,2 µmol.L⁻¹. A recuperação de amostras de extratos vegetais variou de 98,0 a 104,2%. Os resultados do método proposto estavam de acordo com aqueles obtidos usando HPLC, considerando-se o nível de confiança de 95%. A metodologia eletroanalítica apresentou vantagens em relação aos métodos

tradicionais, incluindo faixa linear, estabilidade, baixo custo, boa repetibilidade e reprodutibilidade.

6.1 Eletrodos de trabalho

Em experimentos voltamétricos, um eletrodo de trabalho é um condutor elétrico imerso em um condutor iônico, geralmente uma solução de eletrólito de suporte. Na interface eletrodo/solução as espécies eletroativas dissolvidas mudam suas cargas trocando um ou mais elétrons após a aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Assim, tanto as espécies reduzidas quanto as espécies oxidadas permanecem em solução, enquanto o eletrodo é quimicamente inerte e serve apenas como um condutor de elétrons (SCHOLZ, 2010).

Vários materiais têm sido usados na preparação de eletrodos de trabalho. A Tabela 2, apresenta diferentes eletrodos de trabalho empregados em estudos para identificação e quantificação de carbamatos e ditiocarbamatos, além disso, apresenta também a técnica empregada, o eletrólito de suporte, o limite de detecção obtido e as amostras empregadas em cada um dos estudos apresentados.

A escolha deste material do eletrodo de trabalho é de grande importância para o sucesso da determinação analítica, em função disso, as vantagens e as desvantagens dos materiais selecionados devem ser criteriosamente avaliadas. O material escolhido para a preparação do eletrodo de trabalho não deve reagir com o solvente e nem com o eletrólito de suporte. Ele deve possuir diversas características favoráveis para obter resultados satisfatórios na determinação analítica (ZOSKI, 2007), tais como: condutividade elétrica; estabilidade química e eletroquímica, rápida transferência de elétrons para uma ampla variedade de sistemas redox, e propriedades elétricas, microestruturais e químicas reprodutíveis.

Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.

(continua)

Analito	Eletrodo de trabalho	Técnicas	Eletrólito de suporte	Limite de detecção	Amostras	Referências
Carbofurano	Eletrodo modificado com núcleos de nanopartículas de magnetita-ouro com polímero amino.	AIF	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0	1,70x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Alface, couve chinesa, vegetais cantoneses e uva	(Amatatongchai <i>et al.</i> , 2020)
Carbofurano	Eletrodos de óxido de índio e estanho modificados com óxido de grafeno reduzido e filmes de nanopartículas de magnetita	VPD	Tampão acetato pH 4,0	4,07x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Água de torneira e solo	(Miyazaki <i>et al.</i> , 2020)
Carbaril, carbofurano, fenobucarbe e isoprocarbe	Eletrodo de nano carbono negro	VPD	Tampão fosfato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 4,5	4,80x10 ⁻⁸ a 8,00x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Grãos de trigo	(Pelle <i>et al.</i> , 2018)
Cloridrato de formetanato	Eletrodo de diamante dopado com boro	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 7,0	3,70x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Manga e uva	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2018)
Carbofurano	Eletrodo de pasta de nanotubo de carbono modificado com magnetita revestida com ouro	AIF	Tampão fosfato 0,1 mol/L pH 8,0	3,80x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Aipo, cebola, hortelã-pimenta, pimenta e repolho	Amatatongchai <i>et al.</i> , 2018)
Tiram e carbendazim	Eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,2 mol.L ⁻¹ pH 5,0	5,69x10 ⁻⁹ e 9,90x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹ respectivamente	Formulação comercial de pesticida	(Maximiano <i>et al.</i> , 2018)
Carbaril	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e enzima acetilcolinesterase	VPD	Tampão fosfato 0,2 mol.L ⁻¹ pH 7,0	7,90x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹	Tomate	(Silva, Da <i>et al.</i> , 2018)
Metomil	Eletrodo de diamante dopado com boro	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,1 mol.L ⁻¹ pH 2,0	1,90x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	Água	(Costa <i>et al.</i> , 2017)
Ziram	Eletrodo sólido de amálgama de prata	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 7,0	2,40x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Água	(Silva e Souza, 2017)

Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.

(continuação)

Tiodicarbe	Eletrodo sólido de amálgama com nanopartículas de prata	VOQ- ADSV	Tampão Britton–Robinson 0,02 mol.L ⁻¹ pH 6,0	2,03x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Leite de soja	(Lucca, Petroni e Ferreira, 2017)
Carbofurano	Eletrodo de carbono modificado com nanopartículas de ouro e óxido de grafeno	VPD	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 7,4	2,20x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Arroz e pepino	(Jirasirichote <i>et al.</i> , 2017)
Pirimicarbe	Eletrodo de diamante dopado com boro	VOQ	Tampão acetato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 5,0	1,24x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	Água de açude e água de torneira	(Selva <i>et al.</i> , 2017)
Carbaril	Eletrodo de óxido de grafeno modificado com imobilização de acetilcolinesterase	Amperometria	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 7,4	7,50x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹	Espinafre e repolho	(Li <i>et al.</i> , 2017)
Propoxur	Eletrodo de diamante dopado com boro	VPD	Tampão acetato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 5,0	5,00x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Água e produto comercial contendo o pesticida	(Selva e Paixão, 2016)
Manebe	Eletrodo de diamante dopado com boro	VPD	Tampão Britton–Robinson pH 5,0	2,40x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Água de rio	(Stanković, 2016)
Cloridrato de formetanato	Eletrodo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas com ftalocianina de cobalto	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 5,0	9,70x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Manga e uva	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2016)
Carbofurano	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de Pd-Ir suportado por nanotubo de carbono de múltiplas paredes com amplificação de sinal de azul de metileno	VPD	Tampão fosfato 0,05 mol.L ⁻¹ pH 7,8	1,70x10 ⁻¹² mol.L ⁻¹	Feijão-caupi, maçã, repolho e tomate	(Li <i>et al.</i> , 2016)
Ziram	Eletrodo de diamante dopado com boro	VPD	Tampão Britton–Robinson pH 4,0	2,70x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Água de rio	(Stanković e Kalcher, 2016)
Mancozebe e etilenotiouréia	Eletrodo de carbono vítreo	VOQ- ADSV	Tampão fosfato pH 7,0	7,00x10 ⁻⁶ e 7,80x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ respectivamente	Água	(López-Fernández <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.

(continuação)

Carbendazim	Eletrodo de carbono vítreo modificado com uma película fina de sílica mesoporosa /nanotubos de carbono de paredes múltiplas	VOQ	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 8,0	5,60x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Suco de laranja	(Razzino <i>et al.</i> , 2015)
Carbofurano	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro	VPD	Solução 5,0 × 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆] e 0,1 mol.L ⁻¹ KCl pH 7,0	2,00x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Pepino e repolho	(Tan <i>et al.</i> , 2015)
Carbofurano	Biossensor baseado em esterases do fungo endófito <i>Eupenicillium shearii</i> FREI-39	VOQ	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 7,0	7,60x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Água de rio	(Grawe <i>et al.</i> , 2015)
Carbaril	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno - líquido iônico (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [Bmim] PF6)	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,02 mol.L ⁻¹ pH 5,0	2,00x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Tomate e uva	(Liu, Xiao e Cui, 2015)
Carbofurano	Eletrodo de ouro com imobilização da enzima L-cisteína	EIE	Tampão fosfato pH 7,0	4,50x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Água, alface, repolho, solo e tomate	(Liu <i>et al.</i> , 2015)
Cloridrato de formetanato	Eletrodo de ouro modificado com nanopartículas de ouro e lacase	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 5,0	9,50x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Manga e uva	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2014)
Carbaril, cloridrato de formetanato, propoxur e ziram	Eletrodo de pasta de carbono dopado com grafeno com eletrodeposição de um filme composto de lacase, tirosinase e nanopartículas de ouro aprisionados em uma matriz polimérica de quitosana	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 5,5	2,15x10 ⁻⁷ a 18x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹ respectivamente	Frutas cítricas	(Oliveira <i>et al.</i> , 2014)
Mancozebe	Eletrodo de diamante dopado com boro	VOQ	Tampão fosfato 1 mmol.L ⁻¹ pH 9,0	5,14x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Pesticidas	(Silva <i>et al.</i> , 2014)
Propinebe	Eletrodo de pasta de carbono modificado com montmorilonita dopada com cobre	VOQ	Solução cloreto de sódio NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ pH 7,0	1,00x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	Água do mar	(Abbaci, Azzouz e Bouznit, 2014)

Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.

(continuação)

Molinato	Eletrodo de carbono vítreo	VPD	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 7,0	3,50x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Água de rio	(Oliveira, T. I. S. <i>et al.</i> , 2013)
Ferbam, dietilditiocarbamat o de sódio, mancozebe, manebe, nabam, propinebe, tiram, zineb e ziram	Eletrodo de mercúrio de gota suspensa	VPD	Tampão acetato 0,05 mol.L ⁻¹ pH 5,0	2,68x10 ⁻⁸ a 7,54x10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹ respectivamente	Formulação comercial do pesticida	(Amorello e Orecchio, 2013)
Carbofurano, carbaril, formetanato, pirimicarbe e ziram	Eletrodo de pasta de carbono dopado com grafeno modificado com lacase-filme azul da Prússia	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 5,0	2,94x10 ⁻⁵ a 6,54x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ respectivamente	Batata e tomate	(Oliveira, T. M. B. F., Barroso, Moraes, S., <i>et al.</i> , 2013)
Pirimicarbe	Eletrodo de pasta de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) modificado pela dispersão de lacase (3%, p / p) dentro da matriz composta ideal (60: 40%, p / p, MWCNTs e aglutinante de parafina)	VOQ	Tampão Britton–Robinson 0,04 mol.L ⁻¹ pH 5,0	1,8x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹	Alface e tomate	(Oliveira, T. M. B. F., Barroso, Moraes, F., <i>et al.</i> , 2013)
Nabam	Eletrodo de cobre	AIF	Tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 5,75	6,30x10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	Água	(Chen <i>et al.</i> , 2012)
Carbaril e metomil	Eletrodo de nanotubos de polianilina-carbono com imobilização de acetilcolinesterase	VOQ	Tampão fosfato 0,2 mol.L ⁻¹ pH 7,0	1,40x10 ⁻⁶ e 9,50x10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ respectivamente	Brócolis, maçã e repolho	(Cesarino <i>et al.</i> , 2012)
Carbofurano	Eletrodo com nanocristais de ouro depositados (DpAu) / 4,4'-tiobisbenzenotiol (DMDPSE) em membranas de multicamadas.	VPD	Tampão fosfato 0,01 mol.L ⁻¹ pH 7,4	2,71x10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹	Alfaces, cebolinhas chinesas, morangos, pimentões verdes, repolhos e tomates	(Sun, Zhu e Wang, 2012)

Tabela 2: Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos empregando-se diferentes eletrodos de trabalho, indicando-se a técnica eletroanalítica empregada, o eletrólito de suporte, o valor de limite de detecção e as amostras em que a metodologia foi empregada.

(conclusão)

Metomil	Eletrodo com Laccase imobilizada em matrix de montmorilonita	VOQ	Tampão acetato 0,1 mol.L ⁻¹ pH 5,5	$2,35 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	Cenoura e tomate	(Zapp <i>et al.</i> , 2011)
Tiodicarbe	Eletrodo de ouro modificado com uma monocamada de broto de alfafa e peroxidase imobilizada	VOQ	Tampão fosfato pH 7,0	$5,75 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	Batata, maçã e morango	(Moccelini <i>et al.</i> , 2010)
Ziram	Eletrodo de mercúrio de gota suspensa	VOQ	Tampão Britton–Robinson pH 2,78	$2,35 \times 10^{-8}$ mol.L ⁻¹	Batata, repolho e tomate	(Qiu e Ni, 2008)
Carbaril, carbofurano, isoprocarbe e propoxur	Eletrodo de carbono vítreo	VPD	Tampão Britton–Robinson 0,2 mol.L ⁻¹ pH 2,8	$2,00 \times 10^{-6}$ a $3,78 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ respectivamente	Água de lago, água de lagoa e água de torneira	(Ni, Qiu e Kokot, 2005)
Tiram	Microeletrodos de fibra de carbono cilíndricos	VOQ	Tampão Britton–Robinson pH 2,0 pH 5,0 pH 9,0	$4,30 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	Fungicidas comerciais, preparações farmacêuticas e uvas	(Hernández-Olmos <i>et al.</i> , 2000)

VC: voltametria cíclica; VPD: voltametria de pulso diferencial; VOQ: voltametria de onda quadrada; VOQ- ADSV: voltametria de onda quadrada com redissolução adsorptiva; AIF: análise por injeção em fluxo; EIE: espectroscopia de impedância eletroquímica.

O carbono é o material mais comumente usado na preparação de eletrodos de trabalho em determinações eletroanalíticas (KINOSHITA, 1988) e apresenta-se em uma variedade de microestruturas: grafite, carbono vítreo, fibra de carbono, nanotubos, pós amorfos e diamante dopado com boro (ZOSKI, 2007). No entanto, a sua fabricação é difícil em virtude de sua dureza e fragilidade, o que limita o seu uso essencialmente às dimensões e formas que podem ser adquiridas comercialmente (BRETT e BRETT, 1996).

Costa *et al.* (COSTA *et al.*, 2017) desenvolveram um método empregando-se eletrodo de diamante dopado com boro aliado às técnicas de VOQ e VPD para a determinação analítica do pesticida metomil. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol.L⁻¹ em pH 2,0. O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água de rios, torneiras e em formulações comerciais do pesticida. Os resultados demonstraram boa sensibilidade, e a técnica VDP se mostrou mais sensível, e também com boa rapidez, com instrumentação simples e de custo baixo.

Rao *et al.* (RAO *et al.*, 2002) empregaram VC e eletrodo de diamante dopado com boro para a detecção eletroquímica dos pesticidas carbaril, carbofurano, metil 2-benzimidazolecarbamato e bendiocarbe após a separação por cromatografia líquida. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados com emprego de solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ pH 7,2. Dois tipos de métodos de detecção foram empregados, um realizando-se a detecção direta dos pesticidas não derivatizados e o outro submetendo-se as amostras de pesticidas à hidrólise alcalina com uma prévia separação cromatográfica, de maneira a promover melhoria nos valores de limites de detecção. Assim, a metodologia com derivatização forneceu limites de detecção de 0,6-1 ng.mL⁻¹, que estão bem abaixo dos níveis máximos de resíduos permitidos por órgão governamentais para carbaril, carbofurano e bendiocarbe. A reativação da superfície do eletrodo de diamante dopado com boro mostrou-se possível por meio de um tratamento anódico do eletrodo aplicando-se +3 V por 30 minutos no caso de passivação do eletrodo, o que pode ocorrer após um uso prolongado em solução contendo os pesticidas avaliados. Tal tratamento danifica o carbono vítreo (GC) e outros eletrodos metálicos, enquanto o eletrodo de diamante permanece com estrutura estável. Esses resultados sugerem que o eletrodo de diamante é mais resistente a tratamentos eletroquímicos que o eletrodo

de carbono vítreo, permitindo-se a detecção altamente sensível e estável de pesticidas carbamatos.

Stanković e Kalcher (STANKOVIĆ e KALCHER, 2016) empregaram VC e eletrodo de diamante dopado com boro para avaliação e quantificação de ziram. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados empregando-se solução tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 4,0, obtendo-se faixa linear de 10 a 1000 nmol.L^{-1} e limite de detecção de $2,7 \text{ nmol.L}^{-1}$. O método proposto mostrou boa sensibilidade e seletividade para quantificação de pesticida ziram em amostras de águas de rio.

Devido às limitações do uso de carbono na preparação de eletrodos, como a elevada dureza e a fragilidade do material, os eletrodos de trabalho preparados com metais nobres, tais como ouro, prata e platina têm sido empregados em determinações analíticas de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos (SCHOLZ, 2010). Eletrodos metálicos também podem ser preparados utilizando outros metais, como bismuto, níquel, irídio, ródio, paládio, ferro e tungstênio e mercúrio (WANG, 2006; ZOSKI, 2007).

Os eletrodos metálicos sólidos propiciam varreduras em intervalos positivos e negativos de potenciais, possibilitando a determinação de compostos que oxidam e reduzem. Porém, a superfície heterogênea do eletrodo pode dificultar a repetibilidade das análises voltamétricas prejudicando a precisão devido à passivação da superfície em função da adsorção de reagentes e/ou produtos, os quais podem reduzir ou aumentar o sinal analítico (SOUZA *et al.*, 2011).

Nishiyama *et al.* (NISHIYAMA *et al.*, 2018) empregaram eletrodos de cristal único de ouro por dessorção redutiva de Au (111) e Au (100) para detecção eletroquímica de mancozebe. O método proposto mostrou-se simples e sensível com um limite de detecção tão baixo quanto 500 nmol.L^{-1} com o uso do eletrodo Au (111), após imersão por 30 minutos em solução contendo 1 mmol.L^{-1} de hidróxido de potássio e o pesticida. O uso do eletrodo Au (100) melhorou ainda mais a sensibilidade, com limite de detecção de 100 nmol.L^{-1} .

Quanto aos eletrodos metálicos líquidos, o de mercúrio é muito empregado em voltametria, ele possui inúmeras vantagens, tais como superfícies altamente reprodutíveis e lisas, alto potencial para a redução de oxigênio permitindo a aplicação em intervalos de potenciais muito negativos, favorece a formação de amálgamas devido a grande capacidade de metais para se dissolverem no mercúrio,

e a capacidade de renovar facilmente a superfície eletródica (HARVEY, 2000; WANG, 2006).

Assim, Qiu e Ni (QIU e NI, 2008) empregaram VOQ e eletrodo de gota de mercúrio suspensa (do inglês, *Hanging Mercury Dropping Electrode - HMDE*) para investigação do comportamento eletroquímico e do mecanismo de reação do pesticida ziram. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados empregando-se solução tampão Britton-Robinson pH 2,78. Os resultados obtidos em amostras de tomates, batatas e repolhos foram satisfatórios, com limite de detecção na faixa de 7,2 ppm e recuperações na faixa de 93-98% para o pesticida.

Por outro lado, existem algumas limitações quanto ao uso do mercúrio como eletrodos de trabalho. Ele é um metal líquido facilmente oxidável (SCHOLZ, 2010), e conseqüentemente, os eletrodos de mercúrio não podem ser usados em potenciais muito positivos (HARVEY, 2000). Uma das maiores limitações do uso de mercúrio como eletrodos de trabalho é que ele promove a geração de resíduos tóxicos (SILVA E SOUZA, 2017).

Bons trabalhos de eletroanalítica ainda são desenvolvidos empregando-se eletrodos de mercúrio, entretanto, sua alta toxicidade restringe sua aplicabilidade em determinações analíticas, e também, é crescente o incentivo a pesquisas para explorar materiais alternativos menos poluentes. Estas pesquisas visam contornar as limitações do uso mercúrio líquido, somadas a facilidade de produção, e principalmente alta sensibilidade com relação aos analitos de interesse. A tecnologia de ponta aliada à sofisticação são comumente empregadas para produzir eletrodos de trabalho fáceis de usar, compactos, de baixo custo e não tóxicos, tais como vários tipos de eletrodos a base de carbono (WANG, 2006).

Nas últimas décadas é notável o aumento no uso de eletrodos quimicamente modificados (EQM). Estes apresentam suas superfícies modificadas de maneira a obter uma aplicação eletroquímica não possível ou difícil de alcançar usando eletrodos convencionais. Além disto, eles representam uma boa alternativa à substituição de eletrodos de mercúrio e de metais nobres (SOUZA *et al.*, 2011), minimizando a poluição ambiental e reduzindo os custos da análise química. Essas modificações incluem melhorias direcionadas a um alto grau de seletividade, sensibilidade, estabilidade química e eletroquímica, baixo custo, detecções rápidas, bem como uma maior faixa de potencial utilizável (HARVEY, 2000).

As modificações nas superfícies dos EQM promovem o aperfeiçoamento dos estudos dos processos interfaciais e a necessidade de melhor desempenho do eletrodo e interfaces projetadas estão sendo ampliadas em muitas áreas da ciência (HARVEY, 2000). Todavia, tais modificações em EQM podem promover algumas desvantagens, como problemas de estabilidade e reprodutibilidade nas respostas voltamétricas, principalmente em meios não aquosos ou em valores de potenciais próximos às reações de eletrólise da água (SOUZA *et al.*, 2011).

Sant *et al.* (SANT *et al.*, 2020) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado de nanocompósito à base de biochar e óxido de grafeno reduzido (rGO) e empregaram VPD para a determinação de pesticida carbendazim. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão acetato pH 4,0. O limite de detecção de 2,3 nmol.L⁻¹ e limite de quantificação de 7,7 nmol.L⁻¹. O eletrodo modificado apresentou resposta analítica mais adequada em comparação com o eletrodo não modificado, mostrando-se sensível e seletivo para determinação de carbendazim em amostras de suco de laranja integral enriquecido, folhas de alface, água potável e águas residuais.

Li *et al.* (LI *et al.*, 2017) desenvolveram EQM por meio da imobilização da enzima acetilcolinesterase em uma rede de óxido de grafeno poroso no qual empregaram a técnica VPD para a detecção de carbaril. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ pH 7,4. Os resultados da metodologia aplicada em amostras vegetais de repolho e espinafre, onde a inibição da enzima foi proporcional à concentração do carbaril numa faixa de concentração de 0,3 a 6,1 ng.mL⁻¹, apresentaram limite de detecção de 0,15 ng.mL⁻¹. O EQM desenvolvido apresentou bom desempenho, sensibilidade com reprodutibilidade e estabilidade, proporcionando assim uma ferramenta promissora para a análise de pesticidas inibidores de enzima acetilcolinesterase.

Liu, Xiao e Cui (LIU, XIAO e CUI, 2015) realizaram um estudo empregando-se eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de óxido de grafeno-iônico, e as técnicas de VC e VOQ para análise da oxidação eletroquímica e a determinação analítica do pesticida carbaril. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 0,02 mol.L⁻¹ pH 5,0. Foi observada uma faixa linear de 0,10-12,0 µmol.L⁻¹ com um limite de detecção de 0,02 µmol.L⁻¹ e recuperações do pesticida na faixa de 90,0-96,7%. Foi encontrado 0,56 mg.kg⁻¹ de

carbaril no repolho, o que estava em boa concordância com $0,58 \text{ mg.kg}^{-1}$ detectado pelo método padrão nacional (Padrão Nacional da República Popular da China). Eles concluíram que os resultados foram satisfatórios e que o método eletroanalítico desenvolvido é sensível para a determinação de carbaril em amostras de frutas.

Abbaci, Azzouz e Bouznit (ABBACI, AZZOUZ e BOUZNIT, 2014) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificada de montmorillonita natural dopado com cobre, empregando VC e VOQ para determinação do pesticida propinebe. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução de cloreto de sódio $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7,0. Os resultados obtidos com o eletrodo desenvolvido apresentaram uma ampla faixa linear de concentração de 5 a $30 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ e um limite de detecção inferior a $1 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ em amostras de água de rio e mar, sem qualquer etapa de pré-tratamento. Além disso, a metodologia mostrou-se simples, rápida, barata, altamente sensível e seletiva para a análise do propinebe em sistemas ambientais, particularmente, em ecossistemas aquáticos. Em comparação com os métodos clássicos e complicados, como os cromatográficos, este método apresentou vantagens importantes como alta sensibilidade e boa seletividade, e um processo de fabricação muito simples e rápido do eletrodo de pasta de carbono modificada de montmorillonita natural, dopado com cobre modificado.

Cesarino *et al.* (CESARINO *et al.*, 2012) desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado de polianilina e nanotubos de carbono de paredes múltiplas e acetilcolinesterase. Eles avaliaram a aplicabilidade do eletrodo desenvolvido por meio das técnicas de VC, VOQ e cronoamperometria para quantificar pesticidas carbaril e metomil em frutas e vegetais (maçã, brócolis e repolho). O eletrodo desenvolvido exibiu uma boa sensibilidade com limites de detecção de 1,4 e $0,95 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente, para carbaril e metomil. O valor médio detectado de carbaril nas amostras de maçã com o uso do eletrodo desenvolvido foi de $1,68 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, valor menor que o nível máximo de resíduos de carbaril permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária em amostras de maçã. O eletrodo desenvolvido também foi aplicado usando a mesma metodologia usada para determinação de metomil em amostras de brócolis e repolho. Recuperações entre 94,6% e 101,9% foram calculadas para o pesticida metomil em amostras de repolho e brócolis, respectivamente. Os resultados obtidos com o eletrodo desenvolvido mostraram-se totalmente de acordo com os resultados obtidos com o emprego de procedimento similar obtido por HPLC.

Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2016) desenvolveram um eletrodo de grafite pirolítico modificado com enzimas uretanase e glutamato desidrogenase em solução gel de quitosana/gelatina/g-glicidoxi propiltrimetoxisilano e imobilizada na superfície, para quantificar carbamato de etila em amostras de vinhos de arroz chinês. O eletrodo modificado foi caracterizado por VC e espectroscopia de impedância eletroquímica. O eletrodo modificado exibiu uma boa sensibilidade com faixa de detecção linear de 0,5 a 40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com um limite de detecção abaixo de 5,30 nmol.L^{-1} . As recuperações foram na faixa 100,19 a 103,79% indicando que o eletrodo proposto possui alta precisão.

Mashumi *et al.* (MASHUMI *et al.*, 2010) desenvolveram um eletrodo modificado com enzima acetilcolinesterase co-imobilizada com colina oxidase em uma superfície de platina usando uma solução de 5%, 10%, 15% de acetato de celulose e 25% de glutaraldeído. Este eletrodo foi empregado para análise de pesticidas carbamatos, onde os resultados obtidos indicaram limite de detecção de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, considerando-se os eletrodos preparados com 5%, 10% e 15% de acetato de celulose respectivamente, o que significa que este eletrodo modificado foi sensível para determinar resíduos de pesticidas carbamatos. Estes limites de detecção foram comparáveis aqueles obtidos com o emprego de técnicas convencionais, tais como cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta pressão, exibindo alta sensibilidade, precisão desejável, baixo custo e procedimento simplificado.

Ribeiro *et al.* (RIBEIRO *et al.*, 2011) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes aliado à VOQ para identificação e quantificação do pesticida carbendazim. O método proposto foi considerado altamente sensível e confiável com uma faixa de trabalho experimental de $0,25 \times 10^{-6}$ a $3,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e com um limite de detecção de $1,05 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$. A precisão do método proposto foi eficiente com recuperação aparente de 93 e 86 % para $4,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ na análise de amostra de água de rio fortificada pela adição do carbendazim.

Oliveira *et al.* (OLIVEIRA *et al.*, 2014) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono dopado com grafeno modificado com nanopartículas de ouro e as enzimas lacase e tirosinase aprisionadas em uma matriz polimérica de quitosana. O eletrodo desenvolvido foi empregado na quantificação de carbamatos utilizando-se as técnicas de VC, VOQ e espectroscopia de impedância eletroquímica. O dispositivo

apresentou amplas faixas lineares, baixa limites de detecção (de $1,68 \times 10^{-9}$ a $2,15 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹), precisão, sensibilidade (de $1,13 \times 10^6$ a $2,19 \times 10^8$ % de inibição por mol.L⁻¹), repetibilidade (de 1,2 a 5,8%), precisão intermediária (de 3,2 a 6,5%) na determinação de carbamatos, em frutas cítricas com base na capacidade inibitória da atividade das polifenoloxidasas. Recuperações em dois níveis de fortificação variaram de 93,8% (limão) a 97,8% (laranja).

Nos últimos tempos as características como longa durabilidade, a simples regeneração eletroquímica e a possibilidade de um rápido pré-tratamento da superfície do eletrodo contribuíram para um crescente interesse na construção de eletrodos sólidos de amálgamas metálicas (SOUZA, MASCARO e FATIBELLO-FILHO, 2011; SOUZA *et al.*, 2007) do inglês, *Solid Amalgam Electrodes - SAE*, são preparados pela mistura de pó de metais (Ag, Cu, Au, Bi, Sn ou Zn) com mercúrio líquido (MELO *et al.*, 2009; YOSYPCHUK e NOVOTNÝ, 2002).

Os eletrodos SAEs são praticamente atóxicos, de fácil preparação, são mecanicamente estáveis e apresentam alta reprodutibilidade em respostas voltamétricas (SOUZA *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2011). Estes eletrodos aliam as propriedades do mercúrio líquido com algumas propriedades do metal, com destaque para a prata (MELO *et al.*, 2009; YOSYPCHUK e NOVOTNÝ, 2002). Na preparação dos eletrodos sólidos de amalgama de prata (AgSAE), que tem sido amplamente utilizado em medições voltamétricas, incluindo análise de pesticidas. O AgSAE tem se mostrado extremamente sensível para a detecção de compostos orgânicos e inorgânicos (MIRCESKI *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2004), pois proporcionam a aplicabilidade necessária para detecção de vários pesticidas em amostras de água, solos, alimentos e etc.

O AgSAE não forma compostos intermediários com outros metais presentes no meio de análise (YOSYPCHUK e BAREK, 2009) e permite uma fácil renovação por polimento mecânico (SOUZA *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2007) em função da presença de uma superfície sólida, homogênea, quimicamente estável nas soluções comumente empregadas como eletrólito de suporte. Informações relevantes sobre as características dos processos de transferência de carga envolvidos, em uma dada reação, podem ser obtidas pelo uso de AgSAE (SILVA E SOUZA, 2017).

O aplicação de técnicas voltamétricas usando AgSAE é relatada para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos de interesse ambiental, como águas e solos, biológico, como alimentos, e tecnológico (FADRNÁ

et al., 2005; FISCHER, DEJMKOVA e BAREK, 2011; GONÇALVES-FILHO, SILVA e SOUZA, 2020; ŠELEŠOVSKÁ-FADRŇÁ, NAVRÁTIL e VLČEK, 2007).

Silva e Souza (SILVA e SOUZA, 2017) empregaram um AgSAE e a VOQ na determinação eletroanalítica do pesticida ziram em amostras de água natural. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,0, onde também foi utilizado o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio na mesma proporção molar do pesticida, proporcionando melhor reprodutibilidade para a análise do mecanismo de reação do pesticida. O procedimento voltamétrico usando um AgSAE mostrou-se adequado para determinar ziram, minimizando a geração de resíduos tóxicos devido ao uso de mercúrio. Foram obtidos valores de 1,97% e 6,60% para repetibilidade e precisão intermediária, respectivamente, que indicaram uma boa precisão da metodologia proposta. O limite de detecção e limite de quantificação obtidos foram de $73,41 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $244,70 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente, que indicaram a sensibilidade da metodologia proposta.

Silva e Souza (SILVA e SOUZA, 2018) empregaram um eletrodo sólido de amálgama de prata polida (p-AgSAE) para o desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de pesticida metomil em amostras de água natural empregando-se a técnica VOQ. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0. O emprego do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio promoveu uma mudança considerável na cinética e no mecanismo da reação redox do pesticida. O limite de detecção e o limite de quantificação obtidos foram de $3,09 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,03 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente, que indicaram uma boa sensibilidade do método proposto. A concentração média recuperada foi $3,01 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e a porcentagem de recuperação calculada foi 100,2%. O método proposto mostrou-se adequado para análise em amostras de água natural apenas com filtração simples, demonstrando alta robustez sem etapas de preconcentração, boa estabilidade e sensibilidade adequada para determinação do pesticida metomil.

Os autores Lucca, Petroni e Ferreira (LUCCA, PETRONI e FERREIRA, 2018) realizaram estudo voltamétrico e o desenvolveram um método eletroanalítico para a determinação do dietilditiocarbamato de sódio (Na-DDC) usando eletrodo AgSAE preparado com nanopartículas de prata. Os estudos analíticos empregaram a técnica de VOQ aliada a etapas de preconcentração e sinais catódicos resultantes

da reação redox do Na-DDC. Foi obtido limite de detecção foi $7,26 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. A metodologia eletroanalítica proposta foi empregada com sucesso para a determinação de Na-DDC na água do rio em níveis de concentração de $1,46 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹ a $1,46 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹. De acordo os resultados apresentados, o AgSAE preparado com nanopartículas de prata é uma ferramenta eficaz e atóxica para a análise eletroquímica de Na-DDC e também outros compostos redutíveis que geralmente requerem superfícies à base de mercúrio.

Nováková *et al.* (NOVÁKOVÁ *et al.*, 2012) estudaram o comportamento voltamétrico de um eletrodo sólido de amálgama de cobre modificado com mercúrio para determinação do pesticida tiram. A metodologia proposta utilizou a técnica de VPD e aplicação em amostras de águas de rio. Os parâmetros experimentais e voltamétricos foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson, pH 5,0. O limite de detecção obtido foi de 3×10^{-9} mol.L⁻¹, o método proposto mostrou-se confiável e simples para determinação de tiram em várias matrizes ambientais.

De acordo com os dados discutidos nesta revisão, o sucesso no emprego das técnicas voltamétricas para a análise de pesticidas em amostras de águas, alimentos dentre outras amostras envolve diversos fatores, como por exemplo, a forma de aplicação dos pulsos de potenciais, os valores dos parâmetros empregados, e não menos importante, a escolha adequada do material do eletrodo de trabalho. Deve-se escolher criteriosamente um material adequado para preparação do eletrodo de trabalho, pois esta escolha irá impactar nos resultados obtidos, principalmente com relação à seletividade analítica. Isso ocorre, porque as respostas de correntes obtidas sempre se relacionam com reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho ou na interface eletrodo-solução (SOUZA *et al.*, 2011). Por essa razão, o mecanismo de reação deve ser considerado na escolha do material do eletrodo de trabalho, assim como a condução de elétrons no material do eletrodo, a geometria e tamanho do eletrodo, as condições hidrodinâmicas sob as quais os eletrodos vão operar e as modificações químicas das superfícies ativas dos eletrodos (SCHOLZ, 2010).

7 PERSPECTIVAS EM ELETROANÁLISE DE DITIOCARBAMATOS

A perspectiva para a determinação analítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos quando se trata de espectroscopia molecular é de pouca aplicabilidade devido à baixa seletividade da técnica. Considerando os pesticidas da classe carbamatos, não há nenhuma estratégia que possa ser implementada para melhorar a seletividade da técnica de espectroscopia molecular visto que, se utilizarmos um solvente que não absorva radiação eletromagnética ele inviabilizará a solubilidade da amostra, ou se vaporizarmos a amostra para que as moléculas percam a interação entre elas e não se desenvolvam os estágios vibracionais e rotacionais, também será inviável, pois nem todos os pesticidas desta classe podem ser vaporizados.

Quanto às perspectivas das técnicas espectroscópicas AAS para determinação de pesticidas, também são de pouca aplicabilidade em se tratando de classe carbamatos, pois elas só se aplicam a poucos pesticidas, apenas aos da sub-classe ditiocarbamatos, que contém metal em sua estrutura química. Soma-se a isso, a necessidade de realizar a digestão da amostra, que torna a técnica trabalhosa e demorada. Outro fator relevante que contribui para pouca aplicabilidade das técnicas GF-AAS e ICP para determinação de carbamatos e ditiocarbamatos são as amostras contaminadas, pois não é possível distinguir se o metal quantificado na amostra é proveniente do pesticida ou da própria matriz contaminada.

A aplicabilidade das técnicas cromatográficas para determinação de carbamatos e ditiocarbamatos apresentaram boas perspectivas até o ano de 2020, provavelmente em função do desenvolvimento das microcolunas que permitiram o uso da técnica moderna UHPLC. Contudo as técnicas cromatográficas utilizadas na análise de pesticidas em geral, são técnicas envolvem custos elevados e mão de obra altamente qualificada.

Uma perspectiva interessante que vem se expandindo é o uso de técnicas eletroanalíticas para a determinação de pesticidas, que envolvem o uso de eletrodos de uma variedade de materiais. As perspectivas das técnicas eletroanalíticas para determinação de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos foram positivas entre os

2000 e 2018 provavelmente em virtude do desenvolvimento de eletrodos de carbono, nanotubos, grafeno, carbon black, nanopartículas e etc. que contribuíram para o aumento da seletividade na determinação de carbamatos e ditiocarbamatos. Entretanto, há a problemática das técnicas eletroanalíticas não serem validadas como técnicas oficiais de determinação e quantificação de pesticidas.

Outra perspectiva positiva que vem se tornando cada vez mais aplicável é a associação de técnicas de separação e técnicas de detecção por meio de um detector eletroquímico para determinação de pesticidas em geral. Isso favorece a determinação do pesticida, somando as vantagens de ambas as técnicas, aliando, por exemplo, as vantagens das técnicas cromatográficas com as vantagens do detector eletroquímico. Nessa perspectiva os eletrodos sólidos de amálgamas são mais promissores, pois suas superfícies são regeneráveis, o que tornaria a análise mais rápida e prática, não sendo necessário desmontar o sistema cromatográfico para realizar outra análise.

8 REFERÊNCIAS

- ABBACI, A.; AZZOUZ, N.; BOUZNIT, Y. A new copper doped montmorillonite modified carbon paste electrode for propineb detection. **Applied Clay Science**, v. 90, p. 130–134, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.036>
- ABUBAKAR, Y. *et al.* Pesticides, History, and Classification. **Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control**, p. 29–42, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>
- AHMADI, M. *et al.* Application of magnetic nanomaterials in electroanalytical methods: A review. **Talanta**, v. 225, n. 121973, p. 1–29, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121974>
- AKINYELE, I. O.; SHOKUNBI, O. S. Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples. **Food Chemistry**, v. 173, p. 682–684, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.097>
- AL-ALAM, J. *et al.* Analysis of Dithiocarbamate Fungicides in Vegetable Matrices Using HPLC-UV Followed by Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Chromatographic Science**, v. 55, n. 4, p. 429–435, 2017. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw198>
- ÁLVAREZ, N. DE LOS S.; ABEDUL, M. T. F. Determination of ascorbic acid in dietary supplements by cyclic voltammetry. *In: Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*. [s.l: s.n.]. p. 13–23.
- AMATATONGCHAI, M. *et al.* Selective amperometric flow-injection analysis of carbofuran using a molecularly-imprinted polymer and gold-coated-magnetite modified carbon. **Talanta**, v. 179, n. November 2017, p. 700–709, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.064>
- AMATATONGCHAI, M.; THIMOONNEE, S.; JARUJAMRUS, P. Novel amino-containing molecularly-imprinted polymer coating on magnetite-gold core for sensitive and selective carbofuran detection in food. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 1–9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105298>
- AMORELLO, D.; ORECCHIO, S. Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 334–339, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.05.002>
- APREAAY, C. *et al.* Urinary excretion of ethylenethiourea in five volunteers on a controlled diet (multicentric study)'. **The Science of the Total Environment** 203, v. 203, p. 167–179, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00145-9)
- ARELLANO, M. *et al.* Differential pulse voltammetry as a powerful tool to monitor the electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 1–11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136740>

BAJKACZ, S.; KYCIA-SŁOCKA, E. Liquid chromatography in food analysis. *In: Chemical Analysis of Food*. Gliwice, Poland: [s.n.]. p. 391–455.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00008-5>

BAKER, S. A.; MILLER-IHLI, N. J. Atomic Spectroscopy in Food Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 1–24, 2006.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1003>

BALA, V.; GUPTA, G.; SHARMA, V. L. Chemical and Medicinal Versatility of Dithiocarbamates : An Overview. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry* , v. 14, p. 1021–1032, 2014. <https://doi.org/10.2174/1389557514666141106130146>

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts , Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2. ed. U.S.A: Norwalk CT, 1993.

BENITEZ, F. J. *et al.* Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 267–276, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.033>

BODUR, S. *et al.* A new derivatization method for the determination of propineb in black tea and infant formula samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, v. 213, n. February, p. 1–5, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120846>

BONNECHÈRE, A.; HANOT, V.; LOCO, J. V. A rapid and environmental friendly determination of the dithiocarbamate metabolites ethylenethiourea and propylenethiourea in fruit and vegetables by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 4627–4631, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.083>

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil**, 2019. Disponível em: <<https://bit.ly/2WD8grj>>. Acesso em: 22/11/2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)**, 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes>>. Acesso em: 20/08/2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Registros concedidos - 2005 - 2020**, 2020. Disponível em : <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>>. Acesso em: 22/11/2020.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica princípios, métodos, e**

aplicações. Livraria Almedina- Coimbra, 1996.

BUHEL, K.H., **Chemistry of Pesticides.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.

CAMINO-SÁNCHEZ, F. J. *et al.* Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction. **Chemosphere**, v. 84, n. 7, p. 869–881, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.019>

CESARINO, I. *et al.* Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline – carbon nanotubes. **Food Chemistry**, v. 135, p. 873–879, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.147>

CHEN, C. H. *et al.* New strategy for amperometric determination of nabam pesticide by using potential assisted surface oxide regeneration method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 173, p. 197–202, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.074>

CHEN, D. *et al.* Disulfiram, a Clinically Used Anti-Alcoholism Drug and Copper-Binding Agent, Induces Apoptotic Cell Death in Breast Cancer Cultures and Xenografts via Inhibition of the Proteasome Activity. **American Association for Cancer**, v. 66, n. 21, p. 10426–10433, 2006. <https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-06-2126>

CHEN, H. *et al.* Simultaneous analysis of carbamate and organophosphorus pesticides in water by single-drop microextraction coupled with GC-MS. **Chromatographia**, v. 70, n. 1–2, p. 165–172, 2009. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1154-4>

CHEN, Y. *et al.* Stabilization of maneb group by ethylenediamine and direct-determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 345, n. 128774, p. 1–8, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128774>

CHRISTIAN, G. D.; DASPUJTA, P. K.; SCHUG, K. A. **Analytical chemistry.** 7. ed. Texas: John Wiley & Sons, 2014.

CHULLASAT, K. *et al.* Bubble-in-drop microextraction of carbamate pesticides followed by gas chromatography-mass spectrometric analysis. **Microchemical Journal**, v. 155, n. October 2019, p. 1–8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104666>

COSTA, D. J. E. *et al.* Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 100–107, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.02.036>

CRNOGORAC, G.; SCHWACK, W. Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 40–50, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.008>

- DIDGIKAR, M. R.; JOSHI, S. S. Alkoxy carbonylation for Fine Chemicals: Carbamates. *In: Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. 1. ed. 693–719, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00015-X>
- ERIM, F. B. Recent analytical approaches to the analysis of biogenic amines in food samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 52, p. 239–247, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.05.018>
- FADRNÁ, R. *et al.* Use of polished and mercury film-modified silver solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of DNA. *Electroanalysis*, v. 17, n. 5–6, p. 452–459, 2005. <https://doi.org/10.1002/elan.200403181>
- FAIRULNIZAL, M. N. M. *et al.* Atomic absorption spectroscopy for food quality evaluation. *In: Evaluation Technologies for Food Quality*. p. 145–173, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814217-2.00009-3>
- FAO. The future of food and agriculture: trends and challenges. *The future of food and agriculture: trends and challenges*, v. 4, n. 4, p. 1951–1960, 2017.
- FATUNSIN, O. T. *et al.* Dietary risk assessment of organophosphate and carbamate pesticide residues in commonly eaten food crops. *Scientific African*, v. 8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00442>
- FERNANDES, S. C. *et al.* Methomyl detection by inhibition of laccase using a carbon ceramic biosensor. *Electroanalysis*, v. 23, n. 7, p. 1623–1630, 2011. <https://doi.org/10.1002/elan.201100044>
- FISCHER, J.; DEJMKOVA, H.; BAREK, J. Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications. *Current Organic Chemistry*, v. 15, n. 17, p. 2923–2935, 2011. <https://doi.org/10.2174/138527211798357146>
- FORTENBERRY, G. Z. *et al.* Magnitude and characteristics of acute paraquat- and diquat-related illnesses in the US: 1998-2013. *Environmental Research*, v. 146, p. 191–199, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.01.003>
- FU, W.; HUANG, Z. Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration. *Chemosphere*, v. 209, p. 449–456, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.087>
- GABRIEL, B.; MARQUES, J.; SOUZA, V. Voltammetric determination of insecticide thiodicarb through its electrochemical reduction using novel solid amalgam electrode fabricated with silver nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 246, p. 748–756, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.056>
- GALEANO-DÍAZ, T. *et al.* Adsorptive stripping square wave voltammetry (Ad-SSWV) accomplished with second-order multivariate calibration. Determination of fenitrothion and its metabolites in river water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 618, n. 2, p. 131–139, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.04.058>
- GALLI, A. *et al.* Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas

em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105–112, 2006.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100020>

GÁMIZ-GRACIA, L. *et al.* Analysis of pesticides by chemiluminescence detection in the liquid phase. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 11, p. 927–942, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.05.009>

GARCÍA, R.; BÁEZ, A. P. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *In*: FARRUKH, D. M. A.; ISBN (Eds.). . **Atomic Absorption Spectrometry**. Mexico City: Intech, p. 258, 2012.

<https://doi.org/10.5772/25925>

GARCINUÑO, R. M.; FERNÁNDEZ-HERNANDO, P.; CÁMARA, C. Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1043, p. 225–229, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.05.059>

GEVAERD, A. *et al.* Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 123–129, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.020>

GONÇALVES-FILHO, D.; SILVA, C. C. G.; SOUZA, D. DE. Pesticides determination in foods and natural waters using solid amalgam-based electrodes: Challenges and trends. **Talanta**, v. 212, n. August 2019, p. 120756, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120756>

GONZÁLVEZ, A. *et al.* Determination at low ppm levels of dithiocarbamate residues in foodstuff by vapour phase-liquid phase microextraction-infrared spectroscopy.

Analytica Chimica Acta, v. 688, n. 2, p. 191–196, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.037>

GRAWE, G. F. *et al.* Electrochemical biosensor for carbofuran pesticide based on esterases from *Eupenicillium shearii* FREI-39 endophytic fungus. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 407–413, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.069>

GUPTA, P. K. Herbicides and fungicides. *In*: **Reproductive and Developmental Toxicology**. 2. ed. p. 657–679, 2017.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00037-8>

GUPTA, R. C. Carbamate Pesticides. **Elsevier**, v. 1, p. 410–412, 2014.

GUPTA, R. C. *et al.* Organophosphates and carbamates. *In*: **Reproductive and Developmental Toxicology**. 2. ed. p. 609–631, 2017.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00035-4>

HAGE, D. S. Chromatography. *In*: **Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry**. Elsevier, 3. ed. p. 1–32, 2018.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816063-3.00001-3>

HAGE, D. S. Chromatography and electrophoresis. *In*: **Contemporary Practice in Clinical Chemistry**. p. 135–157, 2019.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815499-1.00008-9>

HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry**. USA: McGraw-Hill Higher Education, 2000.

HERNÁNDEZ-OLMOS, M. A. et al. Analytical voltammetry in low-permittivity organic solvents using disk and cylindrical microelectrodes. Determination of thiram in ethyl acetate. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2–3, p. 289–296, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00584-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00584-3)

HILL, S. J.; FISHER, A. S. Atomic absorption, methods and instrumentation. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, v. Third Edit, 3. ed. p. 37–43, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6>

HOFFMAN, D. J. et al. **Handbook of ecotoxicology**. 2. ed. USA: Lewis Publishers, 2002.

HOU, Y. et al. Synthesis of sheet-like polypyrrole nanowires for the microextraction of trace residues of pyrethroid pesticides in human plasma and molecular dynamics-aided study of adsorption mechanism. **Journal of Chromatography A**, v. 1632, p. 461609, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461609>

HOYOS-ARBELÁEZ, J.; VÁZQUEZ, M.; CONTRERAS-CALDERÓN, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1371–1381, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.017>

JALALVAND, A. R.; GOICOECHEA, H. C.; RUTLEDGE, D. N. Applications and challenges of multi-way calibration in electrochemical analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, p. 1–46, 2016.

JIANG, C. et al. Application of thermoresponsive hydrogel/gold nanorods composites in the detection of diquat. **Talanta**, v. 174, n. February, p. 192–197, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.010>

JIRASIRICHOTE, A. et al. Voltammetric detection of carbofuran determination using screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles and graphene oxide. **Talanta**, v. 175, n. April, p. 331–337, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.050>

JR, J. C. H.; MANN, M. A.; BOTTOMLEY, L. A. Diagnostic Criteria for the Characterization of Electrode Reactions with Chemically Coupled Reactions Preceding the Electron Transfer by Cyclic Square Wave Voltammetry. **Chemphyschem**, v. 17, p. 1–12, 2016. <https://doi.org/10.1002/cphc.201501030>

KEPPEL, G. E. Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. **Journal of the Association of Official Analytical Chemistry**, 52, 162–167, 1969. <https://doi.org/10.1093/jaoac/52.1.162>

KEPPEL, G. E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. **Journal of the Association of Official Analytical Chemistry**, 54, 528–532, 1971. <https://doi.org/10.1093/jaoac/54.3.528>

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 525–535, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>

KINOSHITA, K. **Carbon, Electrochemical and Physical Properties**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

KUMAR, J.; HEBERER, T.; STAN, H. Determination of ethylenethiourea in food commodities by a two- step derivatization method and gas chromatography with electron- capture and nitrogen-phosphorus detection. **Journal of Chromatography A**, v. 765, p. 31–38, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)01008-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)01008-4)

KUNENE, P. N.; MAHLAMBI, P. N. Optimization and application of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction followed by solid phase extraction for the determination of triazine pesticides in soil and sediment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103665, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103665>

LENEHAN, C. E. Chromatography : Basic Principles. **Encyclopedia of Forensic Sciences**, Second Edition, p. 573–578, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00244-0>

LI, S. et al. Supramolecular imprinted sensor for carbofuran detection based on a functionalized multiwalled carbon nanotube-supported Pd-Ir composite and methylene blue as catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 294–300, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.010>

LI, B. *et al.* Removal of aqueous-phase lead ions by dithiocarbamate-modified hydrochar. **Science of the Total Environment**, v. 714, p. 136897, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136897>

LI, Y. *et al.* Electrochemical biosensing of carbaryl based on acetylcholinesterase immobilized onto electrochemically inducing porous graphene oxide network. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 945–953, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.152>

LIU, B.; XIAO, B.; CUI, L. Electrochemical analysis of carbaryl in fruit samples on graphene oxide-ionic liquid composite modified electrode. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p. 14–18, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.12.010>

LIU, L. et al. Construction of an impedimetric immunosensor for label-free detecting carbofuran residual in agricultural and environmental samples. **Food Control**, v. 53, p. 72–80, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.01.009>

LOGUE, C. *et al.* Application of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry to Determine Urinary Concentrations of Five Commonly Used Low-Calorie Sweeteners: A Novel Biomarker Approach for Assessing Recent Intakes? **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 22, p. 4516–4525, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00404>

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, O. *et al.* Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 134, n. 1, p. 366–374, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.178>

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, O. *et al.* Combined determination and confirmation of ethylenethiourea and propylenethiourea residues in fruits at low levels of detection. **Food Chemistry journal**, v. 145, p. 1002–1010, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.023>

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, O. *et al.* Voltammetric analysis of mancozeb and its degradation product ethylenethiourea. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 758, p. 54–58, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.030>

LOZANO-SÁNCHEZ, J. *et al.* Chromatographic Technique : High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). *In: Modern Techniques for Food Authentication*. p. 459–526, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814264-6.00013-X>

LUCCA, B. G.; PETRONI, J. M.; FERREIRA, V. S. Voltammetric determination of insecticide thiodicarb through its electrochemical reduction using novel solid amalgam electrode fabricated with silver nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 748–756, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.056>

LUCCA, B. G.; PETRONI, J. M.; FERREIRA, V. S. Electrochemical study and voltammetric determination of sodium diethyldithiocarbamate using silver nanoparticles solid amalgam electrode. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 98, n. 9, p. 859–873, 2018. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1510918>

MARTINS, F. C. O. L.; SENTANIN, M. A.; SOUZA, D. DE. Categories of food additives and analytical techniques for their determination. *In: Innovative Food Analysis*. p. 123–156. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819493-5.00006-6>

MARTYNIUK, C. J.; MEHINTO, A. C.; DENSLOW, N. D. Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 507, n. September 2019, p. 110764, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mce.2020.110764>

MASHUMI *et al.* Determination of carbamate pesticides using a biosensor based on enzyme acetylcholinesterase and cholin oxidase on platinum electrode. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 290–294, 2010.

MAXIMIANO, E. M. *et al.* Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66–76, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.162>

MCMMASTER, M. C. **HPLC A Practical User's Guide**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. <https://doi.org/10.1002/0470079096>

MELO, L. C. *et al.* A simple and sensitive detection of diquat herbicide using a dental

amalgam electrode. A comparison using the chromatographic technique. **Talanta**, v. 79, n. 5, p. 1216–1222, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.024>

MHAMMEDI, M. A. EL; BAKASSE, M.; CHTAINIA, A. Square-wave voltammetric determination of paraquat at carbon paste electrode modified with hydroxyapatite. **Electroanalysis**, v. 19, n. 16, p. 1727–1733, 2007. <https://doi.org/10.1002/elan.200703927>

MIRCESKI, V. *et al.* Square-Wave Voltammetry : A Review on the Recent Progress. **Electroanalysis**, n. 11, p. 2411–2422, 2013. <https://doi.org/10.1002/elan.201300369>

MIYAZAKI, C. M. *et al.* Combining electrochemically reduced graphene oxide and Layer-by-Layer films of magnetite nanoparticles for carbofuran detection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104294, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104294>

MOCCELINI, S. K. *et al.* Determination of thiodicarb using a biosensor based on alfalfa sprout peroxidase immobilized in self-assembled monolayers. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 164–170, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.015>

MOHD YAZID, S. N. A. *et al.* A Review of Glucose Biosensors Based on Graphene/Metal Oxide Nanomaterials. **Analytical Letters**, v. 47, n. 11, p. 1821–1834, 2014. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.888731>

MOTILVA, M.; SERRA, A.; MACIÀ, A. Analysis of food polyphenols by ultra high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry : An overview. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 66–82, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.012>

MUJAWAR, S. *et al.* Validation of a GC-MS method for the estimation of dithiocarbamate fungicide residues and safety evaluation of mancozeb in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 150, p. 175–181, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.148>

NANTIA, E. A. *et al.* QuEChERS-Based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.038>

NI, Y.; QIU, P.; KOKOT, S. Simultaneous voltammetric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1–2, p. 321–330, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.080>

NISHIYAMA, K. *et al.* Electrochemical Detection of Manzeb Using Reductive Desorption from Au(111) and Au(100). **Electrochemistry**, n. 111, p. 345–348, 2018. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00038>

NOVÁKOVÁ, K. *et al.* Determination of dithiocarbamate fungicide using copper solid amalgam electrode. **Bio-Chemical and Environmental Sciences**. v. 2, p. 43–46, 2012.

NOVÁKOVÁ, L.; SVOBODA, P.; PAVLÍK, J. Ultra-high performance liquid

chromatography. *In: Liquid Chromatography*. Elsevier. p. 719–769, 2017.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805393-5.00029-4>

ODULARU, A. T.; AJIBADE, P. A. Dithiocarbamates: Challenges, control, and approaches to excellent yield, characterization, and their biological applications. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2019, p. 1–15, 2019.
<https://doi.org/10.1155/2019/8260496>

OLIVEIRA, T. I. S. et al. Molinate quantification in environmental water by a glutathione-S- transferase based biosensor. **Talanta**, v. 106, p. 249–254, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.074>

OLIVEIRA, T. M. B. F.; BARROSO, M. F.; MORAIS, S.; et al. Laccase-Prussian blue film-graphene doped carbon paste modified electrode for carbamate pesticides quantification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 47, p. 292–299, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.03.026>

OLIVEIRA, T. M. B. F.; BARROSO, M. F.; MORAIS, F.; et al. Biosensor based on multi-walled carbon nanotubes paste electrode modified with laccase for pirimicarb pesticide quantification. **Talanta**, v. 106, p. 137–143, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.017>

OLIVEIRA, T. M. B. F. *et al.* Sensitive bi-enzymatic biosensor based on polyphenoloxidases-gold nanoparticles-chitosan hybrid film-graphene doped carbon paste electrode for carbamates detection. **Bioelectrochemistry**, v. 98, p. 20–29, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.02.003>

OLIVEIRA, T. M. B. F. *et al.* Current overview and perspectives on carbon-based (bio) sensors for carbamate pesticides electroanalysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 124, p. 115779, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115779>

OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101–110, 1985. <https://doi.org/10.1021/ac00279a004>

PELAEZ, V.; FUCK, M.P. Custos de produção de commodities nos EUA. **Revista de Política Agrícola**, v. 23, n.3, p. 65-80, 2014.

PELLE, F. D. *et al.* Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocarb, carbaryl and fenobucarb detection: application to grain samples. **Talanta**, v. 186, p. 389–396, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.082>

POOLE, C. F.; POOLE, S. K. **Chromatography today**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1991.

QIU, P.; NI, Y. N. Determination of ziram in vegetable samples by square wave voltammetry. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 11, p. 1337–1340, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2008.07.013>

QUINN, L. P. *et al.* Pesticide Use in South Africa: One of the Largest Importers of Pesticides in Africa. **Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management**, 2011. <https://doi.org/10.5772/16995>

RAO, T. N. *et al.* Electrochemical detection of carbamate pesticides at conductive diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1578–1583, 2002. <https://doi.org/10.1021/ac010935d>

RAZZINO, C. A. *et al.* Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.085>

RETTBERG, T. The Development of Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). **The Encyclopedia of Mass Spectrometry**, p. 87–91, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043848-1.00197-8>

RIBEIRO, F. W. P. *et al.* Electroanalytical Determination of Promethazine Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations on Highly Boron-Doped Diamond Electrodes Using Square-Wave Adsorptive Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 18, n. 1, p. 2031–2039, 2008. <https://doi.org/10.1002/elan.200804286>

RIBEIRO, F. W. P. *et al.* Sensing of formetanate pesticide in fruits with a boron-doped diamond electrode. **Microchemical Journal**, v. 142, p. 24–29, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.06.012>

RIBEIRO, W. F. *et al.* Analytical Methods Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, v. 3, p. 1202–1206, 2011.

ROBERTS, J. R.; REIGART, J. R. **Recognition and management of pesticide poisonings**. 6. ed. Environmental Protection Agency (EPA), 2013.

RUBINO, F.; MREMA, E.; COLOSIO, C. Pesticide residues - dithiocarbamates. **Encyclopedia of Food Safety**. v. 3, p. 5–10, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378612-8.00240-7>

RUIZ-MATUTE, A. I. *et al.* Chromatographic Technique: Gas Chromatography (GC). *In: Modern Techniques for Food Authentication*. p. 415–458, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814264-6.00012-8>

SABAQIAN, S. *et al.* Silver(I) dithiocarbamate on modified magnetic cellulose: Synthesis, density functional theory study and application. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, n. December 2017, p. 221–230, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.045>

SALIH, F. E. *et al.* Electrochemical sensor based on low silica X zeolite modified carbon paste for carbaryl determination Application of modified electrode by zeolite to detection of carbaryl. **Journal of Advanced Research**, v. 8, p. 669–676, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.08.002>

SANT, V. S. *et al.* Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 1–8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121334>

SANTALAD, A. *et al.* Micellar electrokinetic chromatography with amperometric detection and off-line solid-phase extraction for analysis of carbamate insecticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 32, p. 5288–5297, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.024>

SARACOGLU, S. *et al.* Determination of trace element contents of baby foods from Turkey. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 280–285, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.11.022>

SARAJI, M.; ESTEKI, N. Analysis of carbamate pesticides in water samples using single-drop microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. **Anal Bioanal Chem.** p. 1091–1100, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2087-8>

SCHMIDT, B. *et al.* Method validation and analysis of nine dithiocarbamates in fruits and vegetables by LC-MS/MS. **Food Additives and Contaminants - Part A**, v. 30, n. 7, p. 1287–1298, 2013. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.801083>

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods - Guide to Experiments and Applications**. 2. ed. New York: Springer, 2010.

SCHÖNBÄCHLER, M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). **Encyclopedia of Geochemistry**, v. 2, p. 1–6, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_111-1

ŠELEŠOVSKÁ-FADRŇÁ, R.; NAVRÁTIL, T.; VLČEK, M. Liquid-mercury free solid silver amalgam electrode - Tool for electroanalysis of organic compounds. **Chem. Anal. (Warsaw)**, v. 52, n. 6, p. 911–929, 2007.

SELVA, T. M. G. *et al.* Study of Electrochemical Oxidation and Quantification of the Pesticide Pirimicarb Using a Boron-Doped Diamond Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 588–596, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.051>

SELVA, T. M. G.; PAIXÃO, T. R. L. C. Electrochemical quantification of propoxur using a boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 66, p. 113–118, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.027>

SILVA, C. C. G.; SOUZA, D. DE. Polished silver solid amalgam electrode and cationic surfactant as tool in electroanalytical determination of methomyl pesticide. **Talanta**, v. 189, p. 389–396, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.029>

SILVA, L. M.; SOUZA, D. DE. Ziram herbicide determination using a polished silver solid amalgam electrode. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 541–550, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.133>

SINGH, D. *et al.* Triazines as a potential class of corrosion inhibitors : Present scenario , challenges and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, p. 114747, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114747>

SILVA, R. A. G. *et al.* Fast and direct determination of mancozeb through batch injection analysis with amperometric detection on boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 733, p. 85–90, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.025>

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. USA: Cengage Learning, 2014.

SOARES, B. M. *et al.* Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 160, p. 454–460, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.040>

SOUZA, D. D. *et al.* Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 487–496, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300022>

SOUZA, D. DE *et al.* Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

SOUZA, D. DE *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790–797, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500019>

SOUZA, D. DE *et al.* Determination of triazine herbicides: Development of an electroanalytical method utilizing a solid amalgam electrode that minimizes toxic waste residues, and a comparative study between voltammetric and chromatographic techniques. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 6, p. 2245–2253, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1043-8>

SOUZA, D. DE; MASCARO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. The effect of composition of solid silver amalgam electrodes on their electrochemical response. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 9, p. 2023–2029, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1225-3>

STANKOVIC, D. M. Electroanalytical Approach for Quantification of Pesticide Maneb. **Electroanalysis**, v. 29, p. 352–357, 2017. <https://doi.org/10.1002/elan.201600268>

STANKOVIĆ, D. M.; KALCHER, K. Amperometric quantification of the pesticide ziram at boron doped diamond electrodes using flow injection analysis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 233, p. 144–147, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.069>

SUN, X.; ZHU, Y.; WANG, X. Amperometric immunosensor based on deposited gold nanocrystals/4,4'-thiobisbenzenethiol for determination of carbofuran. **Food Control**, v. 28, n. 1, p. 184–191, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.04.027>

SUO, F. *et al.* Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918–925, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.158>

SZOLAR, O. H. J. Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 191–200, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.022>

TAN, X. et al. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 220, p. 216–221, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.048>

VALE, A.; LOTTI, M. Organophosphorus and carbamate insecticide poisoning. *In: Handbook of Clinical Neurology*. 3. ed. Birmingham: v. 131, p. 149–168, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62627-1.00010-X>

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Third ed. New Jersey (USA): John Wiley & Sons, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471790303>

WANG, J. et al. Detection of flavonoids and assay for their antioxidant activity based on enlargement of gold nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 5–6, p. 1199–1205, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1295-y>

WANG, J. et al. Simultaneous Detection of Copper, Lead and Zinc on Tin Film/Gold Nanoparticles/Gold Microelectrode by Square Wave Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 24, n. 8, p. 1783–1790, 2012. <https://doi.org/10.1002/elan.201200131>

WANG, Q. et al. Polyethyleneimine and carbon disulfide co-modified alkaline lignin for removal of Pb²⁺ ions from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. November 2018, p. 265–274, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.130>

WELZ, B. et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect?. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 265–274, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200007>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009**. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2010.

YADAV, I. C. et al. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 123–137, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.041>

YASHIN, Y. I.; YASHIN, A. Y. Liquid Chromatography. **Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications**, n. iii, p. 285–310, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384862-8.00010-8>

YOSYPCHUK, B.; BAREK, J. Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 189–203, 2009. <https://doi.org/10.1080/10408340903011838>

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, LADISLAV. Electrodes of nontoxic solid amalgams for electrochemical measurements. **Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p. 1733–1738, 2002. <https://doi.org/10.1002/elan.200290018>

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Cathodic stripping voltammetry of cysteine using silver and copper solid amalgam electrodes. **Talanta**, v. 56, n. 5, p. 971–976, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00657-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00657-9)

ZACHARIA; TANO, J. Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides. **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis**, v. 1873, p. 1–18, 2011. <https://doi.org/10.5772/17513>

ZAPP, E. et al. Biomonitoring of methomyl pesticide by laccase inhibition on sensor containing platinum nanoparticles in ionic liquid phase supported in montmorillonite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 155, n. 1, p. 331–339, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.015>

ZHANG, Z. *et al.* High-sensitive Electrochemical Determination of Ethyl Carbamate Using Urethanase and Glutamate Dehydrogenase Modified Electrode. **Electroanalysis**, v. 28, p. 1–9, 2016.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. 1. ed. New Mexico, USA: Elsevier B.V., 2007.