

Detecção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono

Elizabete Maria Maximiano^a, Claudia Andrea Lima Cardoso^a, Gilberto José de Arruda^{b*}

^aPrograma de Pós-Graduação em Recursos Naturais, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, CEP: 79804-970, Dourados, MS, Brasil.

^bUniversidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rodovia Dourados Itahum Km 12, Caixa postal 351, CEP: 79804-970, Dourados, MS, Brasil.

Article history: Received: 30 September 2015; revised: 25 April 2016; accepted: 07 May 2016. Available online: 08 July 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i4.797>

Abstract: This paper describes a cheap and efficient simple electroanalytical method for determination of carbendazim in some citrus fruits juices: tangerine, lemon and orange. The electrode used was characterized electrochemically using cyclic voltammetry and square wave voltammetry, evaluating the response of the fungicide on the electrode surface. The electrochemical method for the determination of carbendazim was developed using the optimized conditions, obtaining a calibration curve in a linear range of 2.75 to 87.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ with a detection limit of 1,95 $\mu\text{g L}^{-1}$. After constructing the analytical curve it was applied the proposed methodology in fruits obtaining recovery values between 93.3% and 99.1%. The obtained results show that citrus fruits commercialized in the local market are free of carbendazim.

Keywords: pesticides; carbendazim; voltammetry; carbon paste electrode; citrus fruit juices

1. INTRODUÇÃO

A demanda crescente por alimentos tem motivado o uso de um grande número de substâncias capazes de eliminar ou prevenir formas de vida animal ou vegetal indesejáveis nas culturas agrícolas, constituindo atualmente a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, garantindo alimento em quantidade e qualidade para a população [1]. Pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. Eles são bioativos e capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos [2].

O methyl benzimidazol-2-yl carbamate (Carbendazim- MBC, Figura 1) pertence ao grupo dos compostos carbamatos benzimidazol. É um fungicida de amplo espectro de aplicação com atividade sistêmica e de eliminação rápida pelo metabolismo. É registrado no Brasil para as culturas de feijão, soja, trigo e citros. Este ultimo caso a aplicação do

pesticida é foliar, apresentando um limite máximo de resíduo (LMR) de 5,0 mg kg^{-1} e um intervalo de segurança de 7 dias [3]. A União Europeia estabeleceu o limite máximo de resíduo (LMRs) para carbendazim em citros de 100 ppb, e nos EUA seu uso não é aprovado [4].

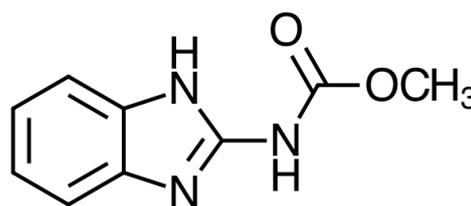


Figura 1. Fórmula estrutural do MBC [5]

A absorção de MBC pelas plantas ocorre através das raízes, sementes ou folhas, sendo posteriormente transferido para a planta inteira. Devido ao uso intenso, o MBC tornou-se um poluente muito persistente tanto no solo quanto na água, esgotos, culturas e alimentos [6]. Assim o desenvolvimento de técnicas analíticas para quantificar MBC em diferentes matrizes ambientais se faz necessário.

*Corresponding author. E-mail: arruda@uems.br

Vários métodos de análise são usados para a detecção do MBC, tais como cromatografia líquida de alto desempenho [7,8], espectroscopia de massas [9,10] entre outros. No entanto, estas técnicas requerem etapas separação e pré-tratamento, consumo elevado de reagentes e de tempo de análise [11].

O desenvolvimento de metodologias analíticas que proporcionam rapidez, sensibilidade e sendo desnecessários pré-tratamentos demorados da amostra em estudo, são fatores de mérito a serem avaliados em uma metodologia analítica [12]. Técnicas eletroanalíticas têm sido utilizadas como métodos de determinação de pesticidas em águas puras, naturais, solos, frutas, etc [13]. As técnicas eletroanalíticas relacionam medidas de propriedades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, em relação a concentração do analito [14]. Estas técnicas apresentam algumas vantagens frente às técnicas tradicionais, sendo que a principal delas é a possibilidade, na maioria das vezes, de análise direta da amostra, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento. A literatura apresenta vários estudos com diferentes tipos de eletrodos para quantificação eletroquímica de MBC em diferentes tipos de amostras.

Tendo em vista todos os fatores mencionados e buscando uma alternativa eficaz para a análise de pesticidas, foi desenvolvido um método eletroquímico simples, barato e sensível para determinação do fungicida MBC em cinco frutas cítricas, (laranja pêra, laranja lima, tangerina, limão taiti e limão cravo) comercializadas em Dourados-MS, Brasil. O método eletroquímico utilizado para caracterizar o processo redox que ocorre na superfície foi a voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ), foi utilizada para desenvolver a metodologia para avaliar a presença do MBC nas amostras de frutas cítricas. O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi utilizado como eletrodo de trabalho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

Como eletrólito de suporte foi utilizado o tampão BR (Britton-Robinson) na concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de pH variando de 4 a 8. A solução tampão foi preparada pela mistura de soluções de ácido acético (CH_3COOH), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4) com concentrações de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. O pH do tampão, foi ajustado, quando necessário com uma solução de

$\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico. A solução de estoque do carbendazim foi preparada a partir de um padrão analítico da Riedel de Haën com pureza de 99,1% em uma mistura acetonitrila: ácido sulfúrico ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 9:1 (v:v) obtendo-se uma solução na concentração de $1,01 \text{ g L}^{-1}$. A partir da solução de estoque, foram realizadas diluições no próprio eletrólito de suporte para obter as concentrações do pesticida utilizadas nesse estudo.

Preparação e contaminação das amostras de sucos de frutas cítricas

Amostras de frutas cítricas: laranja pera, laranja lima, tangerina, limão: taiti e cravo foram adquiridas no mercado local. Para extrair o suco das frutas cítricas, amostras foram trituradas e filtradas em algodão. Para avaliar a presença de MBC nas amostras, 1 mL de suco de cada uma das amostras foram avolumadas em tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,0. Quantidades de 42,4; 84,8 e $169,6 \mu\text{g L}^{-1}$ foram adicionadas a solução para obter a curva de adição padrão a amostra em cada um dos sucos de frutas. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Equipamentos

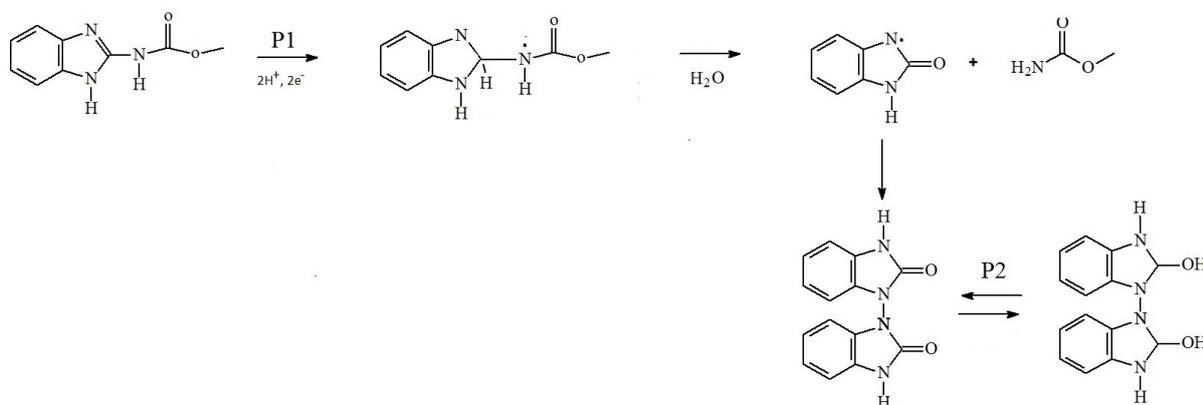
As medidas voltamétricas: voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ) foram realizadas em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-12 interfaciado a um computador e gerenciado pelo software NOVA 1.10 para a aquisição e tratamento de dados. Os ajustes de pH de todas as soluções utilizadas foram feitas utilizando um pHmetro HANNA Instruments HI 3221. O eletrodo de trabalho utilizado, foi o eletrodo de pasta de carbono (EPC), confeccionado fazendo-se a maceração do grafite (75%) e nujol (25%) durante 40 minutos em um cadinho de vidro com pistilo. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl e como eletrodo auxiliar foi utilizado o eletrodo de fio de platina. Para realização das medidas eletroquímicas, a superfície do eletrodo de trabalho era renovada antes de medida, utilizando-se uma folha de papel A4 e sendo posteriormente enxaguado com água destilada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento eletroquímico do MBC

A eletroatividade do MBC foi comprovada

utilizando VC (Figura 2). Voltamogramas obtidos utilizando o EPC como eletrodo de trabalho foram obtidos para o tampão BR 0,2 mol L⁻¹ (curva 1) onde observa-se a ausência de picos o que indica que nessa janela de potencial não há interferência do tampão podendo este ser utilizada no estudo do processo redox do MBC. Para uma solução de MBC 11 mg L⁻¹ (Curva 2) observa-se a presença de 2 picos P1 (Ip 2,04μA/Ep 0,88V) e P2 (Ip -0,82μA/Ep 0,84V). O pico de oxidação (P1) pode ser atribuído a oxidação da dupla ligação do carbamato, envolvendo dois prótons e dois elétrons, levando a formação de uma amida (metyl carbamate: NH₂COOCH₃) e do radical heterocíclico (3H,3H-[1,1]bibenzoidimidazole). O radical formado reage com outro radical semelhante, formando um dímero que posteriormente é reduzido (P2) ao álcool correspondente, assim como apresentado no Esquema 1 [15].



Esquema 1- Mecanismo do processo redox para o MBC [15].

Influência da velocidade de varredura

A influência da velocidade de varredura de potencial foi avaliada em um intervalo de 0,01 a 0,2 Vs⁻¹ utilizando VC. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3A (voltamogramas cíclicos), onde é possível observar aumento da corrente com o aumento de velocidade de varredura de potencial. A variação da corrente de pico (Ip) em relação a variação da velocidade de varredura (v) para o pico 1 é mostrada na Figura 3B, observa-se uma relação linear de acordo com a seguinte equação: Ip(μA)=0,37+16,56 (Vs⁻¹), r = 0,99, esse comportamento é característico de processos controlados por adsorção [16]. A Figura 3C apresenta a variação da função corrente Ip/v^{1/2} em relação a velocidade de varredura (v), observa-se um decréscimo até a velocidade de 0,060 V s⁻¹ e após um

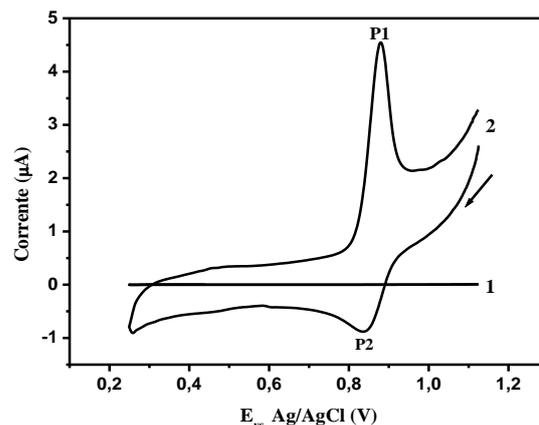


Figura 2. Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando EPC. Curva 1 tampão BR 0,2 mol L⁻¹ e curva 2 solução contendo 11 mg L⁻¹ de MBC. Parâmetros: pH = 5,0; v= 0,1 V s⁻¹.

aumento não linear da função corrente. Esse comportamento indica que na reação de oxidação do MBC provavelmente esteja envolvida uma reação química que segue o mecanismo eletroquímico-químico (EQ) segundo Hernandez *et al* [15].

Influência do pH

A influência do pH sobre o comportamento eletroquímico do MBC foi investigada utilizando VOQ e tampão BR 0,2 mol L⁻¹ na faixa de pH de 2 a 8 e concentração de MBC 0,265 mg L⁻¹ (Figura 4). Os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potencial de 0,4 a 1,2 V (Figura 4A). Observa-se que os valores de potencial de pico deslocavam linearmente para valores mais negativos, com o aumento de pH, de acordo com a equação Ep(V) =

1,141-0,060 ΔpH , $r = 0,999$, indicando a intervenção de prótons na oxidação do MBC (Figura 4B). A inclinação da variação do E_p vs. pH de 0,060 V/ ΔpH foi utilizado para estimar o número de prótons envolvidos na oxidação do MBC de acordo com a equação $\Delta E_p/\Delta\text{pH} = RTm/an$ [17] sendo de

aproximadamente 2. A Figura 4B ilustra a variação na corrente de pico com o pH , com o valor máximo a um pH de 5,0. Com base nestes resultados, o pH 5,0 foi selecionado para o desenvolvimento de metodologia analítica para determinar o MBC em amostras de sucos de frutas cítricas.

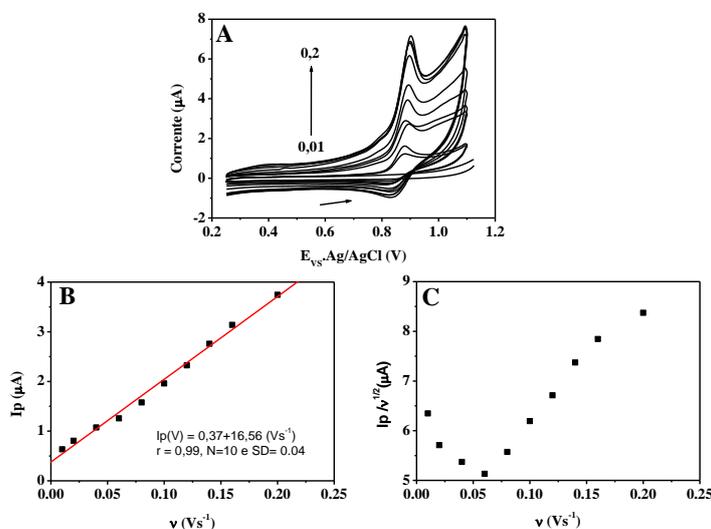


Figura 3. A) VCs: tampão e para uma solução 11 mg L⁻¹ de MBC em tampão BR 0,2 mol L⁻¹ e pH 5. v : 0,01 a 0,2 V s⁻¹. B) $I_p \times v$. C) $I_p/v^{1/2} \times v$.

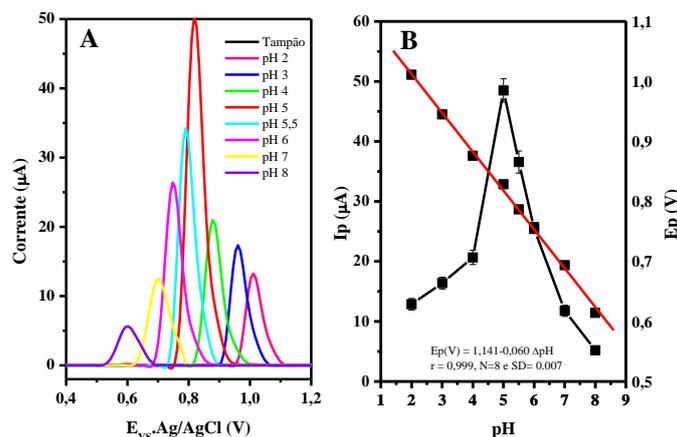


Figura 4. A) VOQs e B) $I_p \times \text{pH}$. Concentração de MBC 0,265 mg L⁻¹. Tampão BR 0,2 mol L⁻¹.

Otimização dos parâmetros VOQ

A voltametria de onda quadrada foi à técnica eletroquímica utilizada para determinação do MBC devido a sua elevada sensibilidade. Os parâmetros instrumentais avaliados foram; frequência, degrau de potencial e amplitude de aplicação de pulso.

Frequência de aplicação de pulsos

A frequência de aplicação de pulsos de potencial é um parâmetro de grande importante na VOQ, uma vez que é capaz de melhorar a sensibilidade, aumentando o valor de I_p da reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo

[18]. Observa-se que o aumentando da frequência entre 8 a 90 Hz, aumenta o I_p e desloca o E_p para valores mais positivos (Figura 5). Entretanto, para valores muito altos de frequência ocorre a perda de simetria do pico, ocasionando um aumento no valor de $W_{1/2}$ (potencial de meia onda) e consequentemente o pico fica mais largo resultando numa perda de resolução, seletividade e precisão na medida do valor do pico. Levando em consideração todos os parâmetros citados, o valor de frequência aplicação de pulsos de potencial otimizado foi de 60 Hz.

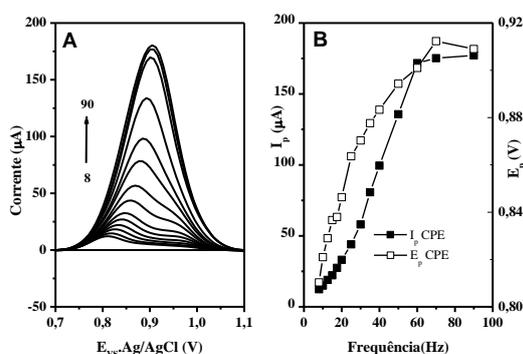


Figura 5. A) VOQs e B) I_p x f e E_p x f . Tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de 11 mg L^{-1} de MBC. Degrau de potencial $0,008 \text{ V}$ e amplitude $0,125 \text{ V}$.

Degrau de potencial

No caso do degraude de potencial, buscou-se um valor onde a corrente de pico fosse maior sem a perda de simetria. Este procedimento se torna necessário, uma vez que em picos com perda de simetria, mesmo apresentando valores de correntes mais elevados, ocorre um aumento no valor de $W_{1/2}$ (potencial de meia onda) o que aumenta a área do pico e consequentemente o pico fica mais largo resultando numa perda de resolução, seletividade e precisão na medida do valor do pico. Para isso foram realizadas varreduras em uma faixa de $0,00015$ a $0,02 \text{ V}$ (Figura 6), e o valor do degraude de potencial otimizado foi de $0,008 \text{ V}$.

Amplitude

Assim como no degraude de potencial a otimização da amplitude buscou um valor onde a corrente de pico apresentasse um maior valor de I_p sem a perda de resolução, seletividade e precisão na medida do valor do mesmo. Para isso foram realizadas varreduras em uma faixa de $0,005$ a $0,20 \text{ V}$ (Figura 7). O valor otimizado da amplitude de aplicação de pulso foi $0,125 \text{ V}$.

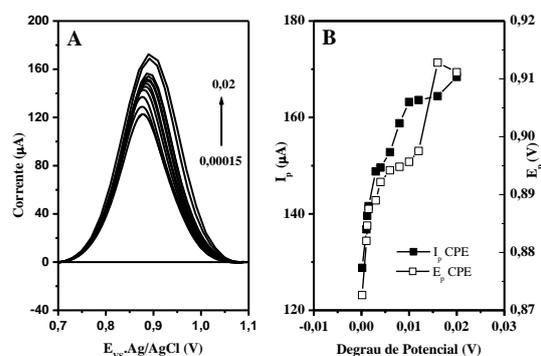


Figura 6- A) VOQs e B) I_p e E_p x degraude de potencial. Tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração 11 mg L^{-1} de MBC em pH 5,0. Amplitude de $0,125 \text{ V}$ e frequência de 60 Hz .

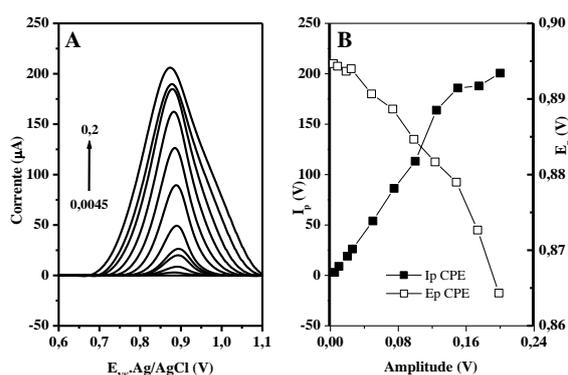


Figura 7- A) VOQs e B) I_p e E_p x amplitude. Tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de 11 mg L^{-1} de MBC. Degrau de potencial $0,008 \text{ V}$ e frequência de 60 Hz .

Curva Analítica

Utilizando os parâmetros e as condições de trabalho previamente otimizadas (Tabela 1), foram realizados estudos em diferentes concentrações de MBC, tendo como base o pico de oxidação (P1). Os VOQs (Figura 8A) e a curva da variação de I_p com a concentração (Figura 8B) foram obtidas em diferentes concentrações, na faixa $2,75$ a $87,30 \text{ µg L}^{-1}$.

Com o aumento na concentração do pesticida observa-se um aumento linear de I_p com a concentração. A equação que representa a curva analítica foi calculada empregando o método dos mínimos quadrados [19]. Para a determinação do Limite de Detecção (LD) foi utilizada a equação $LD = 3xSbs$ e para o Limite de Quantificação (LQ) a equação foi $LQ = 10xSbs$, onde, para ambas as equações, Sb é a estimativa do desvio padrão da resposta, do coeficiente linear da equação e s é a inclinação ("slope") ou coeficiente angular da curva

analítica [19]. Os valores obtidos para a curva analítica do MBC estão apresentados na Tabela 2. A Tabela 3 apresenta alguns estudos encontrados na literatura com o pesticida carbendazim, evidenciando

os dados sobre os eletrodos utilizados, amostras, faixas de linearidade e limites de detecção (LD) relatados em cada um desses estudos, assim como os dados obtidos no presente trabalho.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais obtidos para MBC.

Parâmetros	Faixa de valores	Valor otimizado
Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹	2 a 8	5
Amplitude de aplicação de pulso (V)	0,005 a 0,20	0,125
Degrau de potencial (V)	0,00015 a 0,02	0,008
Frequência (Hz)	8 a 90	60

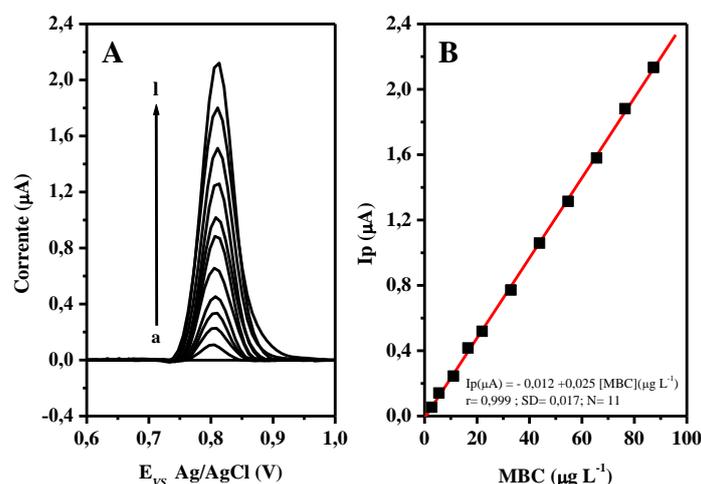


Figura 8. A) VOQs e B) $I_p \times [MBC]$. Tampão BR 0,2 mol L⁻¹. Amplitude de 0,125 V, degrau de potencial 0,008 V e frequência de 60 Hz. a) Tampão; b) 2,75; c) 5,50; d) 10,99; e) 16,47; f) 21,96; g) 32,92; h) 43,82; i) 54,73; j) 65,60; k) 76,46; l) 87,30 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir da curva analítica do MBC empregando VOQ.

Parâmetro	Valores encontrados
Intervalo de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,75 á 87,30
Equação da reta	$I_p (\mu\text{A}) = -0,012 + 0,025 [MBC]$
R	0,999
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,95
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,50

Determinação do MBC em amostras de suco de frutas cítricas

Foram realizados experimentos de adição e recuperação do MBC pela adição de uma quantidade conhecida ($42,40 \mu\text{L}^{-1}$) nas amostras de sucos de diferentes frutas cítricas nas condições otimizadas da VOQ e utilizando EPC como eletrodo de trabalho. Os resultados obtidos mostraram taxas de recuperação que variam de 93,26 a 99,16% demonstrando a viabilidade do método proposto. Os valores de contaminação e recuperação do MBC em cada uma das amostras são apresentados na Tabela 4. As análises foram realizadas contaminando-se uma

amostra das frutas com uma quantidade conhecida do MBC ($42,40$; $84,80$ e $169,59 \mu\text{L}^{-1}$) [20]. A Figura 9 apresenta os VOQs e as curvas de adição padrão amostra para cada um dos sucos de frutas estudados neste trabalho. É importante ressaltar que nas medidas a quantidade mínima de contaminação das frutas com o pesticida encontrava-se dentro do limite máximo de resíduo LMR, para frutas cítricas no Brasil que é de $5,0 \text{ mg/kg}$ [34]. Os resultados obtidos mostraram a ausência de MBC nas frutas analisadas, visto que em todas as análises não foi encontrado quantidades do pesticida dentro do intervalo de concentração avaliado neste trabalho.

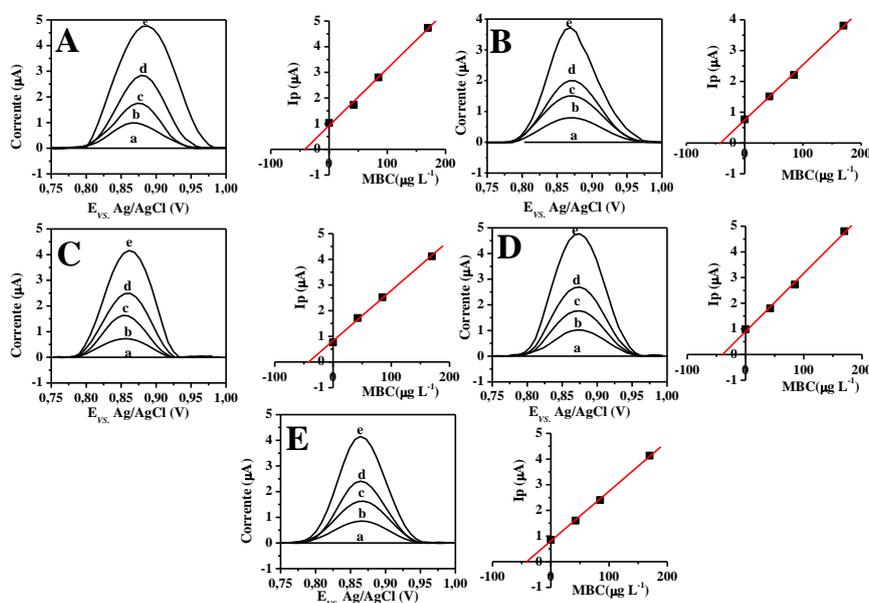
Tabela 3. Trabalhos eletroquímicos publicados para quantificação de MBC.

Eletrodo	Método	Faixa ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz	Ref.
CV	VOQ	38,2-574	27	Suco de laranja	[21]
CV	VPD	2,3-66,9	0,67	Água e suco comercial	[22]
CV	VPD	1,9-764,9	0,96	Solo e água da torneira	[23]
CV	VOQ	48,9-594,6	10,5	Água de rio	[24]
CV	VPD	0,01-5000	0,009	Solo e água	[25]
CV	VVL	38,2-1912	1,72	Água destilada	[26]
CV	VOQ	0,95-8604	0,38	Água	[27]
CV	VPD	0,01-0,50	52	Solo e água	[28]
CV	VPD	0,01-0,30	ND	Solo e água	[1]
DDB	VOQ	95,6-2868	22,90	Água: pura e natural	[29]
Impresso	VOQ	20-1000	109,94	Água, solo e vegetais	[30]
CVEPC	VPD	1,59-790	0,59	Solo, fruta, soro sanguíneo, urina e águas subterrâneas	[31]
EPC	VPD	95,6-1912	57,36	Água de rio	[32]
EPC	VPD	1,25-800	0,50	Cana-de-açúcar	[33]
EPC	DPV	10-50	9,10	Sucos: vinho, maçã e solo.	[15]
EPC	VOQ	2,75-87,30	1,95	Frutas cítricas	Neste estudo

* LD = limite de detecção. CV: eletrodo de carbono vítreo. DDB: eletrodo de diamante dopado com boro. Impresso: grafite+grafeno. EPC: eletrodo de pasta de carbono. CVEPC: eletrodo de pasta de carbono vítreo. VOQ: voltametria de onda quadrada. VPD: voltametria de pulso diferencial; VVL: voltametria de varredura linear.

Tabela 4 - Quantidades adicionadas, recuperadas, porcentagens de recuperação e quantidades de pesticidas encontradas (média de três replicas) em amostras de algumas frutas cítricas utilizando EPC. *Média de 3 varreduras; **RSD= Desvio padrão relativo (RSD= Desvio/média x100) [34].

Amostras	Contaminação		Recuperado		Recuperação
	(mg/Kg)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(mg/Kg)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)
Limão Taiti	0,0406	42,40	0,0397	41,48	97,84
Limão Cravo	0,0407	42,40	0,0399	41,57	98,04
Laranja Pêra	0,0412	42,40	0,0408	42,04	99,14
Laranja Lima	0,0411	42,40	0,0383	39,54	93,26
Tangerina	0,0404	42,40	0,0396	41,58	98,07

**Figura 9-** VOQs e curvas de adição padrão a amostra. Tampão BR 0,2 mol L⁻¹. Amplitude de 0,125 V, degrau de potencial 0,008 V e frequência de 60 Hz. A) Limão Thaiti; B) Limão Cravo; C) Laranja Pêra; D) Laranja Lima; E) Tangerina. a) Amostra sem MBC; b) Branco; c) 42,40; d) 42,40; 84,80; e) 169,59 μL^{-1} .

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho descreveu a aplicação de uma técnica eletroanalítica para detecção do fungicida MBC em amostras de suco de diferentes frutas cítricas. As melhores condições analíticas foram obtidas com eletrodo de pasta de carbono tampão BR 0,2 mol L⁻¹ e pH 5,0, com frequência da onda quadrada de 60 Hz, amplitude de 0,120 V, degrau de potencial de 0,008 V. O limite de detecção obtido com o eletrodo de pasta de carbono foi de 1,04 µg L⁻¹ comprovando que o método eletroanalítico proposto pode ser aplicado para determinar o MBC em diferentes matrizes com sensibilidade elevada. Os níveis de recuperação para as amostras do suco de diferentes frutas cítricas foram de 93,26 a 99,16%, mostrando que a metodologia desenvolvida pode ser utilizada na quantificação do fungicida MBC em diferentes matrizes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da UEMS, CNPq, CAPES e FINEP.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Manisankar, P.; Vedhi, C.; Selvanathan, G. *Applied clay science*. **2005**, *29*, 249. [CrossRef]
- [2] Holland, P. T. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *62*, 1167. [CrossRef]
- [3] Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/b17ca88047458b58951fd53fbc4c6735/c24.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em 03 set. 2015.
- [4] US EPA, O. OF P. P. Evaluating Safety of Orange Juice containing Fungicide Carbendazim | Pesticides | US EPA. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/carben-dazim-fs.htm>. Acesso em: 26 set. 2015.
- [5] Ilva, R.; Barros, K. A.; Pavão, A. C. *Química Nova* **2014**, *37*, 1329. [CrossRef]
- [6] Escalada, J. P.; Pajares, A.; Gianotti, J.; Massad W. A.; Bertolotti, S.; Amat-Guerri, F.; N.; García, A. N. *Chemosphere* **2006**, *65*, 237. [CrossRef]
- [7] Hatterjee, N. S.; Utture, S.; Banerjee, K.; Shabeer, T. P. A.; Kamble, N.; Mathew, S.; Kumar, A. A. *Food Chemistry* **2016**, *196*, 1. [CrossRef]
- [8] Wen, Y.; Li, J.; Yang, F.; Zhang, W.; Li, W.; Liao, C.; Chen, L. *Talanta* **2013**, *106*:119 [CrossRef]
- [9] Domínguez-álvarez, J.; Mateos-Vivas, M.; García-Gómez, D.; Carabias-Martínez, R. *J Chromatogr A* **2013**, *1278*, 166. [CrossRef]
- [10] Gilbert-López, B.; García-Reyes, J. F.; Molina-Díaz A. *Food Chem* **2012**, *135*, 780. [CrossRef]
- [11] Garcia, A. F.; Rollemberg M.C. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1592. [CrossRef]
- [12] Boone, C. V.; Trindade, M. A. G.; Carvalho, C. T.; Carvalho, A. E. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2014**, *6*, 161. [Link]
- [13] Cesarino, I.; Moraes, F. C.; Lanza, M. R. V.; Machado, S. A. S. *Food Chem* **2012**, *135*, 873. [CrossRef]
- [14] Wang, J.; Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons, 2006.
- [15] Hernandez, P.; Ballesteros, Y.; Galan, F.; Hernandez, L. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 941. [CrossRef]
- [16] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: Wiley, 1980.
- [17] Lawrence, N. S.; Beckett, E. L.; Davis, J.; Compton, R. G. *Anal. Biochem.* **2002**, *303*, 1. [CrossRef]
- [18] Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 81. [CrossRef]
- [19] Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 835. [CrossRef]
- [20] Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 8th ed. New York: Clancy Marshall, 2010. p. 719
- [21] Razzino, C. A.; Sgobbi, L. F.; Canevari, T. C.; Cancino, J.; Machado, S.A.S. *Food Chem.* **2015**, *170*, 360. [CrossRef]
- [22] Yao, Y.; Wen, Y.; Zhang, L.; Wang, Z.; Zhang, H.; Xu, J. *Anal Chim Acta* **2014**, *831*, 38. [CrossRef]
- [23] Luo, S.; Wu, Y.; Gou, H. *Ionics* **2013**, *19*:673. [CrossRef]
- [24] Ribeiro, W. F.; Selva, T. M. G.; Lopes, I. C.; Coelho, E. C. S.; Lemos, S. G.; Abreu, F. C.; Nascimento, V. B.; Araújo, M. C. U. *Anal Methods* **2011**, *3*, 1202. [CrossRef]
- [25] Sundari, P. A.; Palaniappan, S.; Manisankar, P. *Anal Lett* **2010**, *43*, 1457. [CrossRef]
- [26] Li, J.; Chi, Y. *Pestic Biochem. Physiol.* **2009**, *93*, 101. [CrossRef]
- [27] Guo, Y.; Guo, S.; Li, J.; Wang, E.; Dong, S. *Talanta* **2011**, *84*, 60. [CrossRef]
- [28] Manisankar, P.; Selvanathan, G.; Vedhi, C. *Talanta* **2006**, *68*, 686. [CrossRef]
- [29] França, R. F.; de Oliveira, H. P. M.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L. *Diam. Relat. Mater.* **2012**, *27-28*, 54. [CrossRef]
- [30] Noyrod, P.; Chailapakul, O.; Wonsawat, W.; Chuanuwatanakul, S. J. *Electroanal. Chem.* **2014**, *719*, 54. [CrossRef]
- [31] Khare, N.G., Dar, R.A., Srivastava, A.K. *Electroanalysis*. **2015**, *27*:1915 [CrossRef]
- [32] Ashrafi, A. M.; Đorđević, J.; Guzvány, V.; Švancara, I.; Trtić-Petrović, T.; Purenović, M.; Vytřas, K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 9717. [Link]
- [33] Ya, Y.; Wang, T.; Xie, L.; Zhu, J.; Tang, L.; Ning, D.; Yan, F. *Anal Methods* **2015**, *7*, 1493. [CrossRef]
- [34] Relatório do agrotóxico. Disponível em: http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/firm_dados_agr_otoxico.asp. Acesso em: 6 set. 2014.