

Deteção do fungicida Thiram por meio da ativação eletroquímica de eletrodos impressos de carbono

Neuryelen dos Santos Bandeira¹, Carolaine Dias Abreu¹, Raquel de Oliveira Silva², Valdir Souza Ferreira², Antonio Rogério Fiorucci¹

¹Centro de Estudos em Recursos Naturais, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rodovia Dourados – Itahum, Km 12 (Cidade Universitária), CEP 79.804-970 Dourados, MS, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Muller, 1555, CEP 79.074-460 Campo Grande, MS, Brasil

E-mail autor correspondente: santos.bandeira1999@gmail.com

Artigo enviado em 08/11/2019, aceito em 12/12/2019.

Resumo: O thiram (dissulfeto de tetrametilthiuram) é um fungicida que pertence ao grupo dos dimetilditiocarbamatos e fornece proteção durante a colheita, armazenamento e transporte de grãos. Sua determinação em amostras diversas pode ser realizada por várias técnicas analíticas, como cromatografia, espectrofotometria, voltametria, dentre outras. Na voltametria, vem se destacando o uso de eletrodos impressos (SPEs), principalmente, pelo fácil manuseio destes sensores, rapidez, robustez e reprodutibilidade nas análises; baixo custo e alta sensibilidade. No presente estudo, o efeito de vários parâmetros experimentais e instrumentais para a detecção voltamétrica de Thiram envolvendo seu processo de oxidação eletroquímica foi avaliado: como a modificação química e ativação eletroquímica de eletrodos impressos de carbono (SPEs), o pH do eletrólito de suporte e a frequência de aplicação do pulso em voltametria de onda quadrada. A ativação eletroquímica dos SPEs possibilitou melhores resultados para repetibilidade e estabilidade na detecção voltamétrica de Thiram. As melhores condições para a detecção do pico de oxidação do Thiram foram obtidas com voltametria de onda quadrada (VOQ) com frequência de pulso de 70 Hz em tampão Britton-Robinson (BR) de pH 8,00 usando eletrodo impresso de carbono modificado com nanotubos de parede múltipla (SPE-MWCNT) ativado eletroquimicamente. O método desenvolvido apresentou um limite de detecção (LOD) de $4,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, com um intervalo linear de reposta de $0,15 \times 10^{-6}$ a $10,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, utilizando a VOQ.

Palavras-chave: voltametria; ditiocarbamatos; nanotubos de carbono.

Thiram fungicide detection by electrochemical activation of carbon screen printed electrodes

Abstract: Thiram (tetramethylthiuram disulfide) is a fungicide belonging to the dimethylditiocarbamate group and provides protection during harvesting, storage and transport of grains. It's determination in different samples can be performed by various analytical techniques, such as chromatography, spectrophotometry, voltammetry, among others. In voltammetry, the use of screen-printed electrodes has been highlighting mainly, for the easy handling of these sensors, speed, robustness and reproducibility in the analyzes; low cost and high sensitivity. In the present study, the effect of experimental and instrumental parameters was evaluated for the Thiram voltammetric detection involving it's electrochemical oxidation process, such as

chemical modification and electrochemical activation of carbon screen printed electrodes (SPEs), the pH of supporting electrolyte and the pulse application frequency in square wave voltammetry. Electrochemical activation of SPEs provided better results for repeatability and stability in Thiram voltammetric detection. The best conditions for the detection of Thiram oxidation peak were obtained with a 70 Hz pulse frequency in square wave voltammetry (SWV), Britton-Robinson (BR) buffer pH 8.00 and using an electrochemically activated multi-walled carbon nanotubes modified screen printed electrode (SPE-MWCNT). The developed method presented a limit of detection (LOD) of 4.4×10^{-8} mol L⁻¹ with a linear range of response from 0.15×10^{-6} to 10.0×10^{-6} mol L⁻¹ using SWV.

Keywords: voltammetry; dithiocarbamates; carbon nanotubes.

Introdução

Os pesticidas, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são conhecidos como substâncias ou um grupo de substâncias bioativas (HOLLAND, 1996). Os pesticidas podem causar contaminações em águas por lixiviação e escoamento superficial, que ocasionam poluição de corpos hídricos que abastecem as cidades (CHAIM, 1995; PIMENTEL e LEVITAN, 1991).

O thiram (dissulfeto de tetrametiluram) é um fungicida que pertence ao grupo dos dimetilditiocarbamatos e que fornece proteção durante a colheita, armazenamento e transporte de grãos. O thiram (Figura 1) é classificado com nível de toxicidade II, sendo altamente tóxico e é usado na proteção de sementes de aveia, cevada, feijão, algodão, amendoim, ervilha, milho, soja, trigo, sorgo e em pastagens. Ele é encontrado em diversas formulações: pó, fluidos, misturas com outros fungicidas, suspensões e na forma granulada disperso em água (ANVISA, 2019; SHARMA, AULAKH, MALIK, 2003).

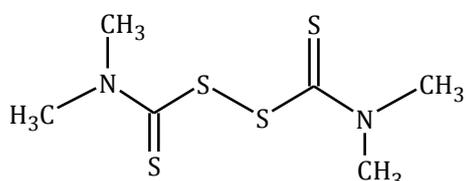


Figura 1. Estrutura química do thiram.

Os procedimentos eletroquímicos têm se mostrado muito úteis e versáteis em estudos para detecção e determinação de pesticidas em várias matrizes como o solo, água e produtos agrícolas (GALLI et al., 2006; GARBELINI, 2007; GARRIDO et al., 2004). As técnicas eletroquímicas têm ganhado muito destaque, já que são técnicas rápidas, de baixo custo, seletivas e ainda possuem a vantagem de permitir a análise de amostras turvas sem preparação prévia da amostra. Diversos estudos encontrados na literatura utilizam a voltametria para determinação do Thiram em diversas amostras (Tabela 1) usando variados tipos de eletrodo de trabalho.

Os eletrodos impressos têm sido utilizados como ferramenta para projetar sensores eletroquímicos versáteis e portáteis para monitoramento ambiental, como testes de qualidade de água, análises de compostos orgânicos incluindo pesticidas e vitaminas aquo-solúveis, detecção de metais pesados e poluentes gasosos (HAYAT e MARTY, 2014; HUGHES et al., 2016). Os eletrodos impressos modificados com nanotubos de carbono de parede múltipla (SPE-MWCNT), de acordo com alguns estudos

realizados e publicados na literatura, apresentaram melhor comportamento do que os eletrodos de carbono tradicionais, incluindo boa capacidade condutora e alta estabilidade química (ZHAO, GAN e ZHUANG, 2002).

Os eletrodos modificados com óxido de bismuto (III) por *drop casting* melhoram consideravelmente a resposta eletrocatalítica, aumentando assim as propriedades eletroquímicas do eletrodo (JAIN, DHANJAI e SHARMA, 2013).

No presente estudo, foram avaliados eletrodos impressos de carbono (SPEs) modificados quimicamente por diferentes modificadores e ativados eletroquimicamente para detecção voltamétrica de Thiram por seu processo de oxidação eletroquímica, além do estudo do efeito do pH do eletrólito de suporte e da frequência de aplicação de pulso na voltametria de onda quadrada (VOQ).

Tabela 1. Estudos voltamétricos com Thiram.

Autores	Técnica	Eletrodo	Faixa linear (μmolL^{-1})	Limite de detecção (LOD) (μmolL^{-1})	Matriz
MAXIMIANO et al. (2017)	VOQ	ZMCPE	0,360 a 0,490	0,007	Mel, suco de uva e formulação comercial
NOVÁKOVÁ et al. (2013)	DPV	m-CuSAE	0,017-0,100	0,016	Solução modelo
WONG et al. (2013)	VOQ	SPE-MWCNT	9,90-91,00	1,60	Solo
AMORELLO e ORECCHIO, (2013)	AdSV	EGPM	0,083-1,456	0,041	Formulação comercial
ZHAO et al. (2003)	VOQ	GCE	6,00-80,00	-	Amostra comercial e Plantas
HERNANDEZ-OLMOS et al. (2000)	VOQ	CFMEs	1,00-600,0	0,430	Amostra comercial, Antisséptico farmacêutico e uva
FERNÁNDEZ et al. (1995)	AdSV	Grafite-PTFE	0,20-10,00	0,054	Morango
SEVILLA et al. (1990)	AdSV	DOR	0,416-20,795	0,001	Água e formulação comercial
Este estudo	VOQ	SPE-MWCNT	0,150-10,00	0,044	-

Material e Métodos

Instrumentos e eletrodos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ \text{C}$), usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie, Holanda), acoplado a um computador com o software General Purpose Electrochemical System (GPES®) 4.9 para Windows (Eco Chemie). A célula eletroquímica foi adaptada aos eletrodos impressos usando um conector específico DropSens (ref. CAC) e foi colocada em uma gaiola de Faraday para minimizar o ruído de fundo.

Os eletrodos impressos de carbono (SPEs) comerciais: eletrodos impressos modificados com nanotubos de carbono de parede múltipla (SPE-MWCNT) e eletrodos impressos modificados com nanotubos de parede única (SPE-SWCNT) foram adquiridos da DropSens (Oviedo, Espanha), todos os eletrodos de trabalho possuem diâmetro de 4mm^2 . Os sensores (eletrodos impressos) possuem três eletrodos em um único dispositivo, que incluem um eletrodo impresso de trabalho, um contra-eletrodo de carbono e um eletrodo pseudo-referência de prata.

A modificação do eletrodo impresso de carbono com óxido de bismuto (III) (Vetec, 98%) (BOSPCE) foi realizada pelo método de *drop-casting*.

Com o auxílio do pHmetro Tec-03MP (Tecnal®), o pH das soluções tampão Britton-Robinson (BR) foi ajustado de 2,00 a 9,00.

Reagentes e soluções

O padrão de thiram foi adquirido da Sigma Aldrich, com pureza de 99,8%. O tampão Britton-Robinson (BR) 0,04

mol L^{-1} usado como eletrólito de suporte foi preparado pela mistura de soluções de ácido acético (Vetec), ácido ortofosfórico (Chemco) e ácido bórico (Vetec), todas a $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Volumes apropriados da solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec) foram utilizados para ajustar o pH dos tampões BR. Todo o processo foi realizado com agitação magnética. Todas soluções aquosas utilizadas foram preparadas em água destilada e deionizada.

Foi preparada uma solução estoque do fungicida thiram (Sigma Aldrich, 99,8%) na concentração de $10,4 \text{ mmol L}^{-1}$ em etanol (Dinâmica, 95%). A partir da solução estoque foram preparadas soluções de trabalho na concentração de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR de pH conhecido para análise voltamétrica.

Modificação da superfície do eletrodo de trabalho por drop-casting

A modificação do eletrodo impresso de carbono (SPEs) foi realizada utilizando uma suspensão de óxido de bismuto (III) 2mg mL^{-1} em água. Adicionou-se um volume de $25 \mu\text{L}$ adicionando em etapas de $5\mu\text{L}$ com uma micropipeta sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Após a volatilização do solvente, um filme de óxido de bismuto (III) se formou sobre a superfície do eletrodo de trabalho, seguindo procedimento adaptado descrito na literatura (JAIN e SHARMA, 2013).

Avaliação dos diferentes eletrodos impressos de carbono na determinação do thiram

A avaliação dos diferentes eletrodos impressos de carbono (SPEs) na detecção voltamétrica de Thiram em pH 8,00 foi realizada utilizando quatro tipos de eletrodos impressos de

carbono: sem modificação (SPCE) e modificados com óxido de bismuto (III) (BOSPCE), com nanotubos de carbono de parede única (SPE-SWCNT) e com nanotubos de carbono de parede múltipla (SPE-MWCNT).

Estudo do comportamento eletroquímico do thiram usando voltametria cíclica (VC)

Foi realizado o estudo da influência do pH no intervalo de 2,00 a 9,00 na determinação do thiram. A partir desse estudo foi possível selecionar o melhor pH da solução tampão (eletrólito de suporte) e ajustar o intervalo de potencial.

Deteção do thiram utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ)

A técnica de Voltametria de onda quadrada foi utilizada na avaliação dos eletrodos impressos, os quais passaram por uma ativação eletroquímica que consiste em realizar cinco varreduras sucessivas no eletrólito antes de analisar a solução de thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ para melhor repetibilidade e estabilidade (SILVA et al., 2019). As condições para realizar a VOQ foram: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00, frequência (f) = 70 Hz, altura de degrau (ΔE) = 5 mV, amplitude (a) = 20 mV e tempo de

equilíbrio (t_{eq}) = 5 s. Posteriormente, a frequência foi otimizada variando de 30 a 80Hz. A curva analítica foi obtida com a solução de padrão analítico com uma faixa de concentração padrão de thiram de 0,15 a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Resultados e discussão

Avaliação dos diferentes eletrodos impressos de carbono na deteção voltamétrica de thiram

A técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) foi utilizada na avaliação dos eletrodos impressos, os quais passaram por uma ativação eletroquímica que consiste em realizar cinco varreduras sucessivas no eletrólito de suporte antes de analisar a solução de thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, para melhor repetibilidade e estabilidade de resposta (SILVA et al., 2019).

O eletrodo impresso de carbono modificado com nanotubos de parede múltipla (SPE-MWCNT) apresentou a melhor resposta voltamétrica em relação aos outros eletrodos testados, apresentando maior corrente de pico e menor largura de meio pico (e conseqüente, melhor definição do pico de oxidação do thiram), como pode ser analisado na Tabela 2 e, visualizado na Figura 2.

Tabela 2. Média e desvio padrão ($n=5$) dos parâmetros analisados para cada SPEs com voltametria de onda quadrada.

SPEs	Ep (mV)	Ip (μA)	$W^{1/2}$(V)
SPCE	549 \pm 17,8	1,4340 \pm 0,040	0,0982 \pm 0,004
SPE-SWCNT	507 \pm 11,4	1,4542 \pm 0,060	0,0966 \pm 0,003
BOSPCE	566 \pm 11,8	3,6464 \pm 0,120	0,0966 \pm 0,003
SPE-MWCNT	590 \pm 10,4	4,0754 \pm 0,070	0,0822 \pm 0,004

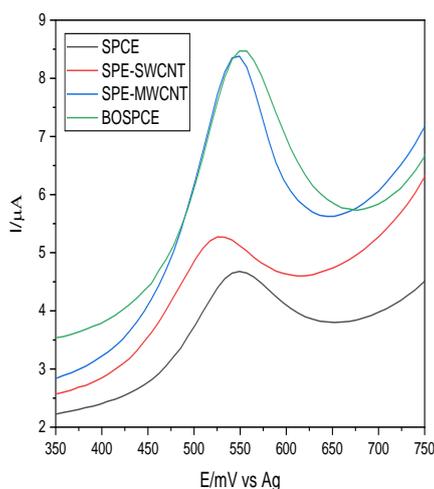


Figura 2. Voltamogramas obtidos com VOQ na avaliação dos SPEs ativados eletroquimicamente. Condições: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00.

Foi realizada ativação eletroquímica do eletrodo (SPE-MWCNT) antes das medidas do analito (Figura 3) dissolvido no eletrólito de suporte (tampão BR, pH 8,00). Esta ativação consiste em fazer cinco varreduras sucessivas no tampão antes de analisar a solução de Thiram. Varreduras sucessivas na solução de Thiram, sem ativação e limpeza dos eletrodos, exibem uma diminuição gradual do pico de oxidação (Figura 4); provavelmente causada pela adsorção de produtos e/ou reagentes na superfície do eletrodo (LOVRIC, KOMORSKY-LOVRIC e MURRAY, 1998; LAWRENCE et al., 2002), como observado na Figura 4 por meio dos voltamogramas. Os valores da corrente de pico (I_p) são maiores e o seu desvio padrão é menor no eletrodo ativado eletroquimicamente de acordo com os valores apresentados na Tabela 3.

Ativação Eletroquímica

Tabela 3. Média e desvio padrão ($n=5$) dos parâmetros de pico obtidos por voltametria de onda quadrada em SPE-MWCNT com e sem ativação eletroquímica.

SPE-MWCNT	E_p (mV)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (mV)
Sem ativação	563 ± 10	$3,2832 \pm 0,3884$	$90,2 \pm 5,0$
Com ativação	590 ± 10	$4,0754 \pm 0,0700$	$82,2 \pm 4,0$

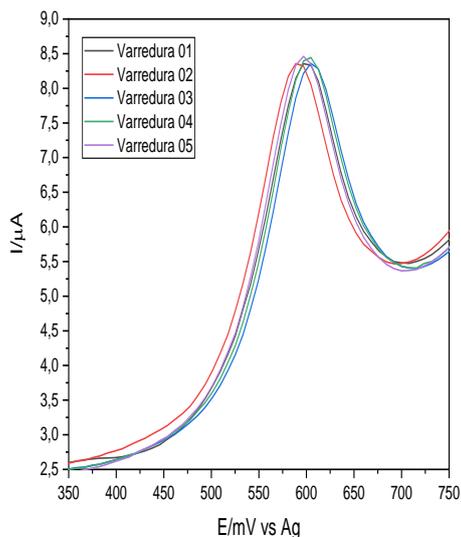


Figura 3. Voltamogramas obtidos por VOQ em SPE-MWCNT com ativação eletroquímica. Condições: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00.

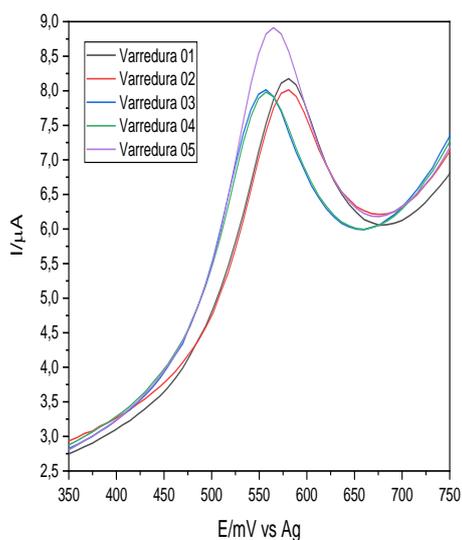


Figura 4. Voltamogramas obtidos por VOQ em SPE-MWCNT sem ativação eletroquímica. Condições: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00.

Estudo da influência do pH na detecção de thiram usando voltametria cíclica

O estudo foi realizado por voltametria cíclica (VC) com soluções de thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em meio do eletrólito

tampão BR com soluções de pH que variaram entre 2,00 e 9,00. Neste estudo, o pH que se mostrou mais adequado na detecção do pico de oxidação do Thiram foi o pH 8,00, pois de acordo com os dados apresentados na Figura 5, o eletrólito em pH 8,00 possibilitou a detecção do pico de oxidação irreversível do Thiram com uma maior corrente de pico.

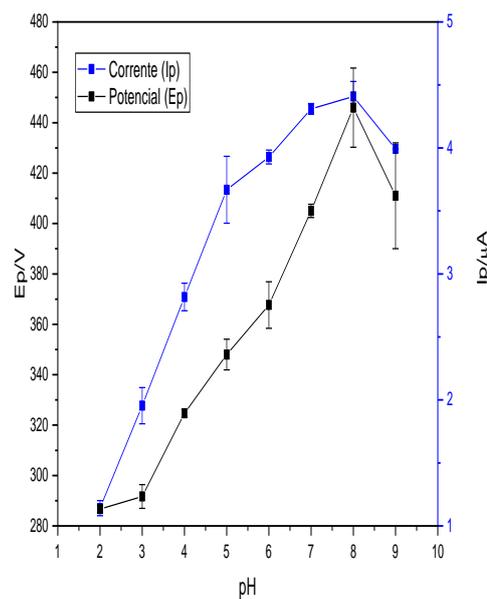


Figura 5. Influência do pH do eletrólito sobre a corrente e o potencial de pico em VC.

Estudo da influência da frequência (f) na determinação de thiram

Os voltamogramas obtidos em diferentes frequências de aplicação de pulso em VOQ são apresentados na Figura 6.

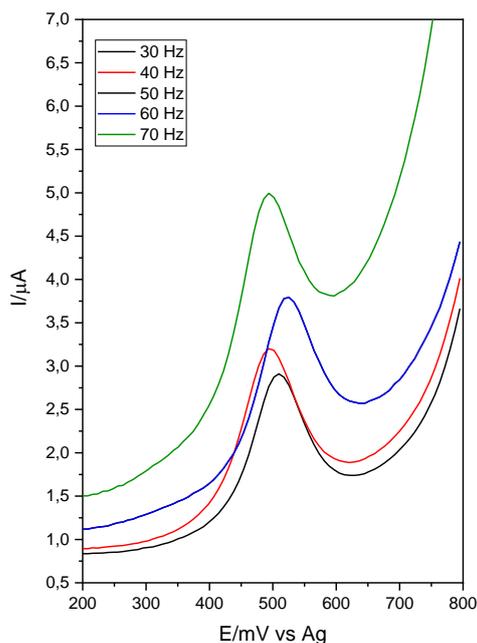


Figura 6. Voltamogramas de onda quadrada para Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR (pH 8,00) obtidos com diferentes frequências usando SPE-MWCNT ativado eletroquimicamente.

Na VOQ, a frequência é um dos parâmetros mais importantes que definem a sensibilidade do método. Para sistemas irreversíveis, a corrente de pico apresenta uma relação linear com a frequência de pulso (Figura 7) [LOVRIC, 1988]. A frequência escolhida para detecção do pico de oxidação do Thiram foi de 70 Hz, pois resultou em maior corrente de pico; acima de 70 Hz a corrente de pico diminui e a capacitiva aumenta.

Os critérios de diagnóstico da voltametria de onda quadrada para reações totalmente irreversíveis com a adsorção de produtos e/ou reagentes indicam que a dependência de potenciais de pico com o logaritmo da frequência é linear (LOVRIC, 1988).

O processo de oxidação eletroquímica do Thiram na superfície do SPE-MWCNT pode ser confirmado como irreversível, conforme critério diagnóstico descrito anteriormente

(Figura 8), devido à correlação linear de E_p versus $\log f$, com um coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,9995.

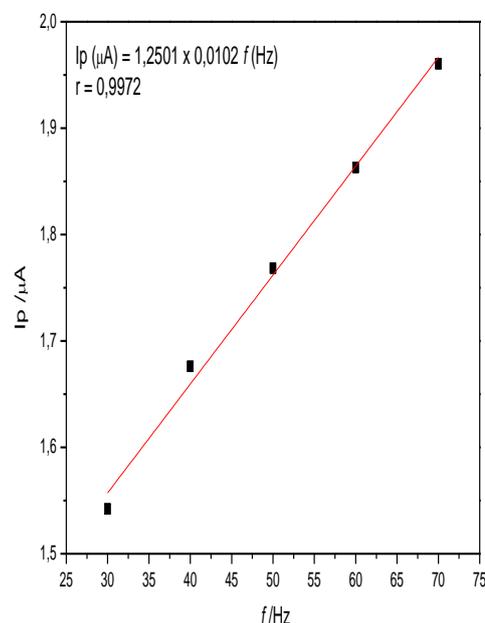


Figura 7. Dependência da corrente de pico com a frequência da onda quadrada. Condições: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00.

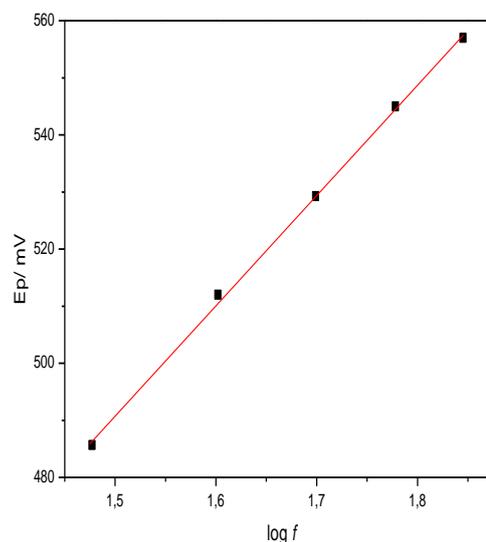


Figura 8. Dependência do potencial de pico com o logaritmo da frequência de aplicação da onda quadrada. Condições: Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 8,00.

O número de elétrons (n) transferidos durante o processo eletroquímico na oxidação do thiram foi estimado usando a seguinte equação que descreve os processos irreversíveis dos eletrodos:

$$W_{1/2} = (63,5 \pm 0,5) / \alpha n \quad (1)$$

Na qual α é o coeficiente de transferência eletrônica, n é o número de elétrons envolvidos no processo e $W_{1/2}$ é o valor da largura de meio pico. Assim, por meio da equação (1), foi possível determinar o valor de αn . O valor médio de αn estimado pela equação foi de 0,616. Considerando $\alpha = 0,5$, o valor de n estimado é 1,20 e, com isso, considera-se por aproximação que a oxidação do Thiram sobre o SPE-MWCNT é um processo irreversível, observado no voltamograma cíclico para Thiram na Figura 9, envolvendo um elétron, como pode ser.

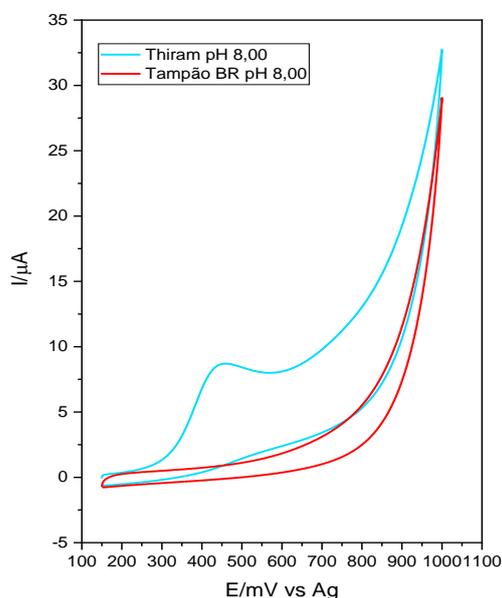


Figura 9. Voltamogramas de Thiram $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (em tampão BR pH 8,00) e do eletrólito de suporte, obtidos por VC usando SPE-MWCNT para confirmação da irreversibilidade da oxidação.

Curva analítica e métodos de quantificação

Após ter determinado as condições ideais para a detecção do pico de oxidação do thiram, a curva analítica (Figura 10) foi construída com uma faixa de concentração de $0,15$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de thiram usando soluções padrão de Thiram.

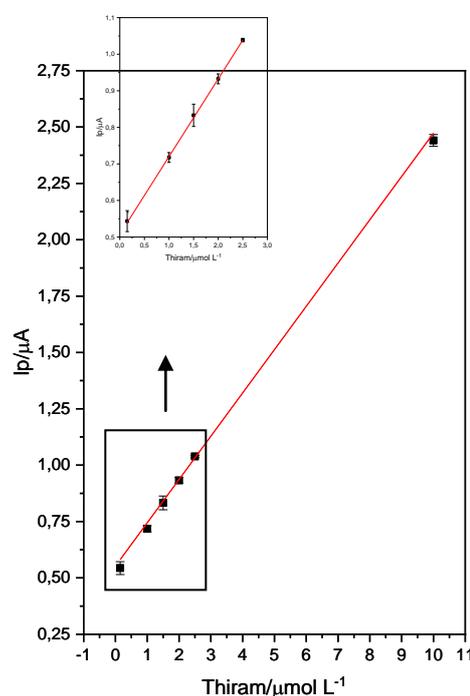


Figura 10. Curva analítica obtida em VOQ para Thiram na faixa de concentração de $0,15$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Parâmetros: $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $t_{\text{eq}} = 5 \text{ s}$, em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 8,00.

Para a determinação dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), foi utilizada uma metodologia na qual os parâmetros podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$\text{LOD} = 3 Sa / b \quad \text{equação (2)}$$

$$\text{LOQ} = 10 Sa / b \quad \text{equação (3)}$$

Em que S_a é o desvio padrão do coeficiente linear (intercepto) e b é o valor do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear para curva analítica (ALANKAR SHRIVASTAVA e GUPTA, 2011).

Para o LOD e LOQ foram obtidos os valores de $4,4 \times 10^{-8}$ e $1,4 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente, e coeficiente de correlação de $r = 0,9988$.

O LOD obtido pelo presente método voltamétrico proposto foi inferior ou comparável aos trabalhos descritos na literatura (Tabela 1), com exceção para o trabalho utilizando eletrodo de disco rotatório de ouro (SEVILLA, 1990), esse eletrodo não é convencionalmente usado em análises eletroanalíticas. O eletrodo impresso utilizado neste trabalho apresenta vantagens como fácil manuseio, alta estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade (SILVA et al., 2019).

A ativação do SPE-MWCNT adquirido comercialmente por procedimento simples e rápido, empregada no presente trabalho para a determinação de voltamétrica do Thiram, resultou em um LOD menor que o descrito por Wong *et al.* (2013) utilizando o eletrodo com mesma modificação química confeccionado em laboratório.

Conclusões

Conclui-se a partir dos estudos eletroquímicos que o processo de oxidação do Thiram é irreversível. Os melhores resultados para a detecção do pico de oxidação do thiram foram obtidos em tampão Britton-Robinson (BR) pH 8,00 com a frequência de pulso de 70 Hz. O eletrodo impresso de carbono modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (SPE-

MWCNT) e ativado eletroquimicamente apresentou LOD de $4,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ resultado bastante satisfatório comparado com os métodos descritos na literatura para determinação de Thiram.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, à UEMS pela disponibilidade do laboratório de Química Ambiental e à UFMS pelos eletrodos impressos.

Referências

AMORELLO, D.; ORECCHIO, S. Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 334–339, 2013.

ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA); Consulta Pública nº 695, de 23 de agosto de 2019. Brasília: **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/5612828/CONSULTA+P%25C%259ABLICA+N+695+GGTOX.pdf/ca70f6b9-7d35-46ec-a2a8-349e19dd6a6f>. Acesso em: 19 set. 2019

CHAIM, A. Impacto ambiental de agroquímicos e biopesticidas. **Revista Brasileira de Taxologia**. São Paulo, v. 8, n. 1, p. 9-10, 1995.

FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J.; PINGARRÓN, J. M. Development of graphitepoly(tetrafluoroethylene)composite electrodes Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram. **Analytica Chimica Acta**, Fifth European Conference on Electroanalysis, v. 305, p. 192–199, 1995.

- GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- GARBELLINI, G. S.; PEDROSA, V. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2025-2034, 2007.
- GARRIDO, E. M., DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C.; BRETT, A. M. O. Electrochemical Methods in Pesticides Control. **Analytical Letters**, v. 37, n. 9, p. 1755-1791, 2004.
- HAYAT, A.; MARTY, J. L. Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring. **Sensors**, v. 14, p. 10432-10453, 2014.
- HERNANDEZ-OLMOS, M. A.; AGÜÍ, L.; YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J. M. Analytical voltammetry in low-permittivity organic solvents using disk and cylindrical microelectrodes. Determination of thiram in ethyl acetate. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 289-296, 2000.
- HOLLAND, P. T. Glossary of terms relating to pesticides. **Pure and Applied Chemistry**, Inglaterra, v. 68, p. 1167-1193, 1996.
- HUGHES, G.; WESTMACOTT, K.; HONEYCHURCH, K. C.; CREW, A.; PEMBERTON, R. M., HART, J. P. Recent Advances in the Fabrication and Application of Screen-Printed Electrochemical (Bio)Sensors Based on Carbon Materials for Biomedical, Agri-Food and Environmental Analyses. **Biosensors**, v. 6, p. 50, 2016.
- JAIN, R., DHANJAI, SHARMA S., Bismuth (III) oxide/glassy carbon sensor for sensing of antidepressant drug escitalopram in micellar media, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 178-184, 2013.
- LAWRENCE, N. S.; BECKETT, E. L.; DAVIS J.; COMPTON, R. G. Advances in the voltammetric analysis of small biologically relevant compounds. **Analytical Biochemistry**, v. 303, p. 1-16, 2002.
- LOVRIC, M. KOMORSKY-LOVRIC, S. MURRAY, R.W. Adsorption effects in square-wave Voltammetry of totally irreversible redox Reactions. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 6, p.739-744, 1988.
- MAXIMIANO, E. M.; LIMA, F.; CARDOSO, C. A. L. ARRUDA, G. J. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and in agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66-76, 2018.
- NOVÁKOVÁ, K.; NAVRÁTIL, T.; DYTRTOVÁ, J. J.; CHÝLKOVÁ, J. The use of copper solid amalgam electrodes for determination of the pesticide thiram. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1517-1528, 2013.
- PIMENTEL, D.; LEVITAN, L. Pesticides: amount applied and amounts reaching pests. **CRC handbook of management in agriculture**. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, p. 741-750, 1991.
- RIMAN, D.; JIROVSKY, D.; HRBAC, J.; PRODROMINIS, M. Green and facile electrode modification by spark discharge: Bismuth oxide-screen printed electrodes for the screening of ultra-

trace Cd(II) and Pb(II).

Electrochemistry Communications, v. 50, p. 20–23, 2015.

SEVILLA, M. T; PROCOPIO, J. R.; PINILLA, J. M; HERNANDEZ, L. Voltammetric determination of thiram following adsorptive accumulation on a rotating gold disk electrode. **Electroanalysis**, v. 2, p. 475–479, 1990.

SHRIVASTAVA A., GUPTA V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chron. Jovem Sci**, v. 2, p. 21-25, 2011.

SILVA R. O., SILVA E. A., FIORUCCI A. R., FERREIRA V. S., Electrochemically activated multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrode for voltammetric determination of sulfentrazone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 835, p. 220-226, 2019.

WONG, A; DIAS, A.C. M. S; DUTRA, R.A.F; SOTOMAYOR, M.D.P.T. Development and application of a screen-printed electrode modified with MWCNT for the electrocatalytic detection of thiram. **Current Topics in Electrochemistry**, p. 87–94, 2013.

ZHAO, Q., GAN, Z. E ZHUANG, Q., Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, v. 14, p. 1609-1613, 2002.

ZHAO, Y.-G; ZHENG, X.W; HUANG, Z.Y; YANG, M.M. Voltammetric study on the complex of thiram–copper (II) and it's application. **Analytica Chimica Acta**, v. 482, n. 1, p. 29–36, 2003.