

SENSORES ELETROQUÍMICOS NA DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vinícius Chaves Oliveira¹; Alexandre Azenha Alves de Rezende¹ & Luciana Karen Calábria^{1}*

RESUMO

OLIVEIRA, V. C.; REZENDE, A. A. A.; CALÁBRIA, L. K. Sensores eletroquímicos na detecção de pesticidas em amostras ambientais: uma revisão bibliográfica. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharia**, v.12, n. 35, p.12 -21, 2022.

Baseado no crescente aumento populacional, novas tecnologias para a manutenção da produção de alimentos são constantemente desenvolvidas. Algumas, como os pesticidas, incluindo o glifosato, podem ser prejudiciais à saúde se ingeridas. Técnicas padrão como GC-MS e HPLC são eficientes e confiáveis para a realização do controle de qualidade dos alimentos, mas demandam maior tempo para análise e geram grande quantidade de resíduos. Por outro lado, técnicas eletroanalíticas são mais baratas, de execução rápida e por sua possibilidade de miniaturização produzem uma pequena quantidade de resíduos sem perder as

características necessárias de uma análise confiável, além de permitirem análises em campo. Substâncias eletricamente inativas podem ser estudadas por estas técnicas tendo um biossensor como detector, de forma que o parâmetro a ser analisado é proveniente da interação entre ambos. Eletrodos impressos suprem as necessidades descritas devido ao baixo custo, facilidade de modificação e elevado desempenho analítico. Desta forma, a presente revisão literária expõe os diferentes eletrodos construídos e suas respectivas interações para a detecção do glifosato.

Palavras-Chave: Biossensor; Glifosato; *Screen-Printed*.

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal, Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, rua 20, número 1600, Bairro Tupã, Ituiutaba, Minas Gerais, Brasil, CEP 38304-402.

(*) e-mail: lkalabria@ufu.br

Data de recebimento: 21/01/2022. Aceito para publicação: 30/03/2022. Data de publicação: 08/04/2022.

ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS IN THE DETECTION OF PESTICIDES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW

Vinícius Chaves Oliveira¹; Alexandre Azenha Alves de Rezende¹ & Luciana Karen Calábria^{1}*

ABSTRACT

OLIVEIRA, V. C.; REZENDE, A. A. A.; CALÁBRIA, L. K. Electrochemical biosensors in the detection of pesticides in environmental samples: a bibliographic review. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharia**, v.12, n. 35, p.12 -21, 2022.

Based on the growing population, new technologies for the maintenance of food production are constantly developed. Some, such as pesticides, including glyphosate, can be harmful to health when consumed. Standard techniques such as GC-MS and HPLC are efficient and reliable for performing food quality control, but require high analysis time and generate large amounts of waste. On the other hand, electroanalytical techniques are cheap quick to perform and, due to their miniaturization possibility, they produce a small amount of waste without losing the

necessary characteristics of a reliable analysis, besides allowing analysis in the field. Electrically inactive substances can be studied by these techniques with a biosensor as a detector, so that the parameter to be analyzed comes from the interaction between both. Screen-Printed electrodes meet the described needs due to low cost, ease modification and high analytical performance. Thus, the present review exposes the different electrodes constructed and their respective interactions for the detection of glyphosate.

Keywords: Biosensor; Glyphosate; Screen-Printed.

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal, Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, rua 20, número 1600, Bairro Tupã, Ituiutaba, Minas Gerais, Brasil, CEP 38304-402.

(*) e-mail: lkcalabria@ufu.br

Received:: 21/01/2022. Accepted: 30/03/2022. Published online: 08/04/2022.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional demanda o desenvolvimento de novas tecnologias para que, de maneira proporcional, seja crescente a produção de alimentos (BRAYNER et al., 2011; HAO; WANG, 2016). Garantir a qualidade e a quantidade das colheitas é um grande desafio a ser enfrentado, podendo ser contornado de maneira eficiente com o uso de pesticidas (MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2020), preservando a sobrevivência das plantações (MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020). Estas substâncias não são inofensivas à saúde dos animais, podendo causar danos irreversíveis quando ingeridas (KUCHERENKO et al., 2019; ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021). Pesticidas organofosforados, como o caso do glifosato (N-(fosfonometil)glicina), podem agir no organismo humano como inibidores da enzima acetilcolinesterase (BUCUR et al., 2018), implicando em disfunções do sistema nervoso (REYNOSO et al., 2019), podendo ocasionar danos cerebrais e paralisia muscular (MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020), o que pode levar o indivíduo a óbito (ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021). Desta forma, técnicas de análise com alta sensibilidade são necessárias para o monitoramento de colheitas, solos e águas expostas aos pesticidas (NAMOUR et al., 2010; JÚNIOR, 2013; DOS SANTOS, 2017; GORADEL et al., 2018; REYNOSO et al., 2019; NOORI et al., 2020).

A forma padrão de detecção é baseada em técnicas cromatográficas como a cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas (LC-MS), a cromatografia líquida de alta performance acoplada à espectroscopia ultravioleta (HPLC-UV) e a cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) (HAO; WANG, 2016; REYNOSO et al., 2019; MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020; NOORI et al., 2020; RAHMAN et al., 2021; ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021), entre outras. Estas técnicas são bem estabelecidas e possuem elevada confiabilidade não apenas no meio acadêmico como também no industrial, sendo que suas vantagens são vistas principalmente em seus baixos limites de detecção (LOD), assim como na capacidade de separar os compostos presentes em uma matriz (BRAYNER et al., 2011; BUCUR et al., 2018). Entretanto, há algumas características que podem não ser tão atrativas, como o elevado tempo de análise, necessidade de analista treinado e familiarizado com os métodos de preparo de amostra para cada matriz, impossibilidade de ensaios em campo (MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020), uso de grandes quantidades de solventes gerando demasiados resíduos, além de possuir um custo elevado de instrumentação (NAMOUR et al., 2010; REYNOSO et al., 2019; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2020; RAHMAN et al., 2021).

Visando suprir as lacunas deixadas pelas técnicas convencionais, são utilizadas técnicas baseadas em estudos eletroanalíticos (NAMOUR et al., 2010; NOORI et al., 2020; ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021), pois possuem baixo custo de instrumentação, demandam pequena quantidade de reagentes minimizando a produção de resíduos, menor tempo de análise, portabilidade para estudos de campo e, ainda, não necessita de operador especializado (NAMOUR et al., 2010; BRAYNER et al., 2011; FRASCO et al., 2017; GORADEL et al., 2018; MARTÍNEZ; YAGÜE, 2020; MONTEIRO et al., 2020; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2020). Além das vantagens apresentadas, o detector é outro ponto importante a ser ressaltado, a possibilidade de confecção de diversos eletrodos dá à técnica um caráter único, possibilitando que para cada necessidade seja possível adaptar o sistema de detecção para buscar sempre a melhor resposta (BETTAZZI et al., 2018; SOK; FRAGOSO,

2019; ZHANG et al., 2020; BUTMEE et al., 2021; DING et al., 2021; KERGARAVAT et al., 2021).

Eletrodos impressos, mais conhecidos como “*screen-printed electrode*” (SPE), por seu baixo custo de produção, possibilidade de produção em larga escala e facilidade de modificação (KUCHERENKO et al., 2019) são amplamente utilizados em ambientes de pesquisa (NAMOUR et al., 2010; REYNOSO et al., 2019; MONTEIRO et al., 2020). Os eletrodos impressos, desde suas primeiras citações, vêm revolucionando o campo da tecnologia, principalmente pela possibilidade de portabilidade. Além disso, em detrimento da produção em massa, estes sensores podem ser utilizados como descartáveis, não sendo necessário o exaustivo trabalho de pré-tratamento para a reutilização de eletrodos convencionais. Os SPE gradativamente substituíram os eletrodos convencionais quando analisado o mercado de detectores de glicose, por exemplo. Atualmente são utilizados SPE tendo em vista que proporcionam análises menos invasivas e que podem ser realizadas no conforto da casa dos usuários (BANKS et al., 2016).

A técnica de “*screen-printing*” (SPE) consiste em uma deposição de camadas de tinta condutora sobre um substrato sólido, utilizando uma máscara para definir a geometria e a espessura dos eletrodos (Figura 1). Este sistema possui como principais vantagens a flexibilidade de *design*, possibilidade de automação do processo de produção e utilização de materiais alternativos, resultando em baixo custo final e que se adapta a situações diversas.

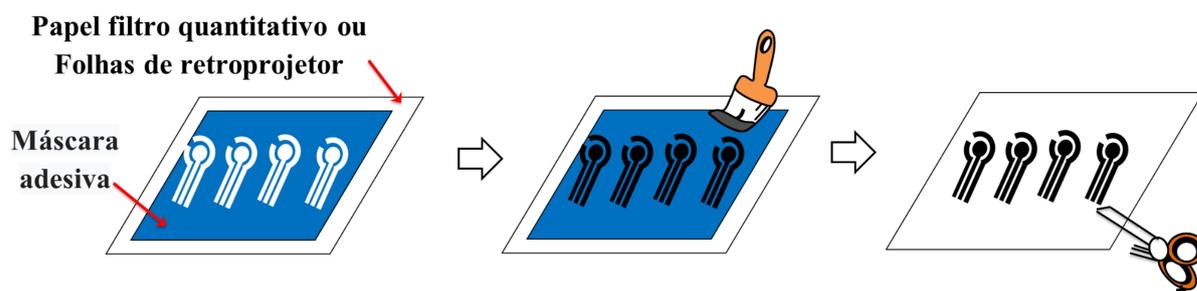


Figura 1: Técnica de impressão de eletrodos (*screen-printing*). (Fonte: Os autores).

Os SPE apresentam, geralmente, uma configuração de três eletrodos (Figura 2): eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de pseudo-referência, confeccionados com tintas condutoras comerciais ou “*self-mades*” e depositadas sobre substratos cerâmicos ou plásticos. O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo normalmente são feitos com tintas condutoras de carbono, pois, além de baixo custo, podem ser facilmente modificadas e, após a secagem, tornam-se quimicamente inertes, enquanto o eletrodo de referência pode ser produzido com tinta de prata ou pela deposição da tinta de prata sobre a tinta de carbono (SOK; FRAGOSO, 2019; MONTEIRO et al., 2020; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2020).

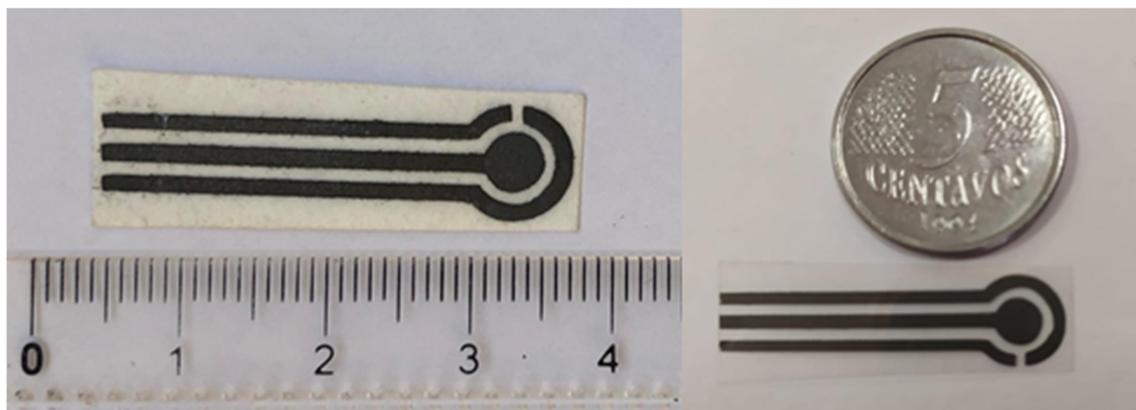


Figura 2: Sensor de três eletrodos impressos à base de tinta condutora de carbono. (Fonte: Os autores).

Os SPE podem também ser modificados (FRASCO et al., 2017; MONTEIRO et al., 2020; ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021; DING et al., 2021) com moléculas biológicas, tornando-se assim biossensores (GORADEL et al., 2018; KUCHERENKO et al., 2019; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2020), deixando mais efetivas as técnicas tendo em vista que alguns pesticidas não são eletricamente ativos, logo, a medida realizada é baseada na interação ou no produto gerado entre o analito e o modificante (BUCUR et al., 2018; KUCHERENKO et al., 2019; ZAMBRANO-INTRIAGO et al., 2021). Interações como a formação de complexos de cobre com o analito podem ser visualizadas pela técnica eletroquímica pela diminuição de corrente em detrimento de uma menor quantidade de material condutor (ZHANG et al., 2020), assim como a inibição de enzimas pelo analito, reduzindo a velocidade da reação catalisada e novamente impactando a corrente (GORADEL et al., 2018; REYNOSO et al., 2019; SOK; FRAGOSO, 2019; NOORI et al., 2020; RAHMAN et al., 2021; BUTMEE et al., 2021). Esses são exemplos de como é possível averiguar a presença da molécula alvo em uma amostra mesmo que não seja possível realizar medidas de forma direta.

Visto isso, realizou-se uma revisão de literatura elucidando os diferentes eletrodos impressos, tal como as modificações e interações analito/eletrodo, para a detecção e quantificação de glifosato em amostras ambientais.

2. METODOLOGIA

Estudo realizado de forma exploratória e descritiva, no período de set/2021 a out/2021, a partir de revisão bibliográfica sobre a utilização de sistemas de detecção com eletrodos “*screen-printed*” para detecção e quantificação de glifosato.

A revisão baseou-se nas plataformas de buscas Periódicos Capes, Scielo, PubMed e Google Scholar utilizando os termos de pesquisa e seus correspondentes em inglês para “Biossensor”, “Glifosato”, “Pesticida”, e “*Screen-printed*”, utilizando o operador booleano “AND” para compor a estratégia de busca.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no levantamento da literatura foram encontrados 580 (quinhentos e oitenta) documentos que continham os descritores alvo, sendo que 24 (vinte e quatro) deles foram utilizados para a coleta de dados por se tratarem da tecnologia de dispositivos *screen-printed* para a detecção e/ou quantificação de glifosato. Do total, 08 (oito) eram artigos, 13 (treze) revisões, 01 (uma) monografia e 02 (duas) dissertações.

Sok; Fragoso (2019) descreveram o desempenho eletroquímico de um SPE, mostrando que é possível utilizá-lo como detector, mas ao realizar a modificação da superfície há uma melhora no sinal obtido, de forma que a condição mais otimizada de seu estudo foi com um compósito de nanocébolos de carbono e tirosinase, utilizando uma matriz de quitosana. Além disso, a determinação de glifosato foi realizada baseando-se na sua inibição na presença de tirosinase. A curva de calibração na forma linear evidenciou o comportamento satisfatório do detector. Neste estudo, o limite de detecção (LOD) obtido foi de $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$, valor considerado satisfatório, visando que a concentração máxima permitida nos Estados Unidos para esta substância é de $700 \mu\text{g L}^{-1}$.

A confecção de nanotubos de polipirrol com sítios específicos para glifosato foi descrita por Ding et al. (2021) bem como a modificação de um SPE. Após a otimização, a detecção e quantificação de glifosato foi de $1,94 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando a faixa linear de $2,5\text{--}350 \mu\text{g L}^{-1}$. O possível efeito de interferentes na variação da corrente foi investigado, de forma que em uma solução contendo $350 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato e $3500 \mu\text{g L}^{-1}$ de interferentes não houve diferença significativa em relação aos padrões, revelando que os nanotubos apresentam alta seletividade para o analito em questão. Neste sentido, os autores concluíram que o preparo da amostra não é complexo, reduzindo assim o tempo de análise e podendo ser utilizado no estudo de alimentos e amostras de interesse ambiental.

Bettazzi et al. (2018) utilizou peroxidase de rábano na presença de H_2O_2 , para obter um produto eletricamente ativo, determinado por cronoamperometria. A corrente e a atividade enzimática se relacionaram de forma linear, fornecendo um LOD de $6,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$ em uma faixa de trabalho variando entre $9,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$ a $9,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$. Utilizou o ELISA para realizar medidas posteriores de calibração, revelando um LOD $1,18 \mu\text{g L}^{-1}$ e um limite de quantificação (LOQ) de $7,08 \mu\text{g L}^{-1}$. Partindo das otimizações, realizaram-se experimentos para a verificação da influência dos interferentes, havendo apenas 15% de interferência da matriz nos valores obtidos. Em comparação com o método ELISA, foram obtidas respostas próximas, evidenciando a eficiência e confiabilidade da técnica, além da redução dos reagentes e custos de análise.

Moléculas de glifosato são eletricamente inativas, de forma que, buscando uma alternativa para realizar estudos eletroquímicos com este analito Zhang et al. (2020) propõe o uso de “*layred double hydroxides*” (LDH) vinculado a um complexo metálico de cobre e alumínio (CuAl). O cobre apresenta um bom comportamento de oxirredução, sendo então obtidos sinais de corrente a partir de sua redução ou oxidação. Quando depositados sobre um eletrodo de grafeno, é possível realizar medidas de detecção de glifosato, mesmo em níveis traço, tendo em vista que a molécula alvo, por possuir grupamentos amina, carboxila e fosfatos, possui carga parcial negativa, que se atrai fortemente pela carga parcial positiva do cobre, formando um complexo de alta estabilidade. A complexação do cobre diminui a corrente de resposta, tendo em vista que no complexo não há a possibilidade de sua

oxirredução, desta forma, é afirmado pelos autores que é possível mensurar a quantidade de glifosato em solução baseado na redução de corrente observada, definido pela equação $\Delta I/I_0 = 86,64C_{\text{Gli}} / (C_{\text{Gli}} + 1,21)$, apresentando um $r^2 = 0,975$. A faixa linear de trabalho varia de 0,50 a 199,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ com LOD de 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores menores que o aceitável para glifosato presente em água potável, sendo 101,44 $\mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia e 69,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ na China.

Butmee et al. (2021) conduziu uma investigação para detecção de glifosato de maneira indireta, baseado na inibição da fosfatase ácida (ACP) em presença de glifosato em um substrato de fenil fosfato, o que implica em uma diminuição de corrente quando acompanhado todo o processo por cronoamperometria. Foram obtidas duas faixas lineares: de 0,05 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 0,5 a 22,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O LOD encontrado foi 0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LOQ foi 0,045 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações máximas permitidas pela Organização Mundial da Saúde para glifosato em água potável (0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) e solo (2 mg kg^{-1}), assim como em plantas (0,1 – 5,0 mg kg^{-1}) indicada pela FAO, são todas maiores que o LOD encontrado, mostrando que o dispositivo pode ser utilizado para o monitoramento dos níveis de glifosato. Os autores encerram afirmando que os resultados obtidos são similares, estatisticamente, aos obtidos através do teste T realizado para um UHPLC com 95% de confiança.

Mesmo o glifosato não apresentando resposta elétrica, ainda sim pode interagir com a superfície de determinados eletrodos, e a partir da interação, gerar um sinal observável. Este é o princípio no qual Noori et al. (2018) baseou seus estudos. Utilizando um eletrodo de ouro, mediu o potencial no qual as moléculas de glifosato interagem com o eletrodo, obtendo um valor de 0,78 V em voltametria cíclica com 50,72 $\mu\text{g L}^{-1}$ de analito. A diminuição da concentração desloca o potencial para menores valores. A partir da integração das curvas obtidas na cronoamperometria foi estabelecida uma relação linear entre a carga e a concentração de glifosato, tendo um LOD de 270,51 $\mu\text{g L}^{-1}$. Realizou-se estudos para verificar a ação de interferentes, foi utilizado AMPA, interferente que causa maiores erros em medidas devido a semelhança estrutural, verificando-se que ambos possuem diferentes respostas para o método descrito no estudo, implicando na possibilidade de detecção de ambos sem interferência de sinal. Por fim, é finalizado o trabalho com a afirmação de que tratamentos de amostra complexos, assim como modificações mirabolantes de eletrodos não são necessárias desde que se escolha um eletrodo com o material correto, tal qual a técnica analítica mais adequada para identificar glifosato em amostras de água potável de maneira rápida e simples.

Kergaravat et al. (2021) evidencia a comparação entre um eletrodo composto de grafite e epóxido e um SPE comercial. Ambos são comparados quanto a detecção de glifosato em amostras de água através da inibição do mecanismo enzimático ($2\text{OPD} + \text{H}_2\text{O}_2\text{HRP} \rightarrow \text{DAP}_{\text{ox}}$) decorrente da reação entre O-fenilenodiamina (OPD) e peróxido de hidrogênio, que na presença de peroxidase de rábano (HRP) produz 2,3-diamofenazina (DAP). O sinal elétrico obtido é consequência da oxirredução de DAP, mas em presença de glifosato a peroxidase se complexa com o inibidor, diminuindo a atividade enzimática, reduzindo a quantidade de produto formado, implicando na queda de corrente. A consideração final dos autores ressalta que ambos os métodos desenvolvidos são eficientes em detrimento dos sinais obtidos, mas indica que o SPE apresentou resultados melhores, de acordo com os parâmetros de comparação estipulados.

Os complicados métodos de modificação de eletrodos, assim como as reações de derivatização de glifosato motivaram Santos et al. (2020) a demonstrarem que é possível, de maneira rápida e barata, construir um detector de qualidade que se encaixa nos padrões

analíticos para detecção e quantificação deste pesticida. A partir da oxidação do grafite, foi sintetizado um compósito condutor, com boas respostas para técnicas eletroquímicas de transferência de elétrons. É descrito no trabalho que em pH 6,0 é possível verificar variação de corrente ao realizar varredura utilizando voltametria cíclica em detrimento da oxidação do glifosato. Com os sinais obtidos construiu-se uma curva de calibração, averiguando a relação linear entre a corrente e a concentração de glifosato na amostra, apresentando LOD $2,87 \mu\text{g L}^{-1}$, LOQ $9,47 \mu\text{g L}^{-1}$ e faixa linear de $3,04 \cdot 10^3$ a $2,03 \cdot 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$. O valor de LOD obtido se mostrou inferior aos máximos permitidos pela Health (280 $\mu\text{g L}^{-1}$), *American Environmental Protection Agency* (EPA) (700 $\mu\text{g L}^{-1}$) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (500 $\mu\text{g L}^{-1}$), de forma que os autores avaliam o método desenvolvido como eficiente para a detecção e quantificação de glifosato, além de possuir baixo custo de produção e análises rápidas.

O glifosato é passível de detecção utilizando a mesma técnica, porém associada a eletrodos de ouro. Este fato é relatado por Stutz et al. (2016) onde é realizado a modificação superficial de eletrodos de ouro com nanocristais de zinco dopados com prata. Em seus resultados verifica-se o comportamento das oxidações dos produtos destas interações, o que permitiu a detecção de glifosato em amostras ambientais na ausência de contaminantes.

Setznagl; Cesarino (2018) realizaram investigações acerca das interações entre eletrodos modificados com nanopartículas de cobre e o pesticida glifosato. Seus dados mostram que a modificação permite uma detecção do analito, devido a complexação entre cobre e glifosato, implicando em variação de corrente. Interferentes, como outros pesticidas organofosforados, também forneceram resposta positiva para o método empregado, mas com a utilização de calibração por adição de padrão, foi possível minimizar tais efeitos. Em suas considerações, foi ressaltado que o detector é promissor para análises em amostras aquosas, mas que mais estudos sobre o mecanismo de reação são necessários para melhor otimização do método.

4. CONCLUSÃO

Tendo em vista os níveis aceitáveis de glifosato em amostras ambientais, descritos pelos órgãos responsáveis, os métodos desenvolvidos são eficientes para detecção e quantificação da molécula-alvo. A utilização de técnicas eletroquímicas para análise e detecção de glifosato se mostra eficiente empregando eletrodos devidamente modificados e otimizados, assim como métodos de derivatização gerando produtos que possuem características eletroquimicamente ativas. Dentre os trabalhos citados é averiguado crescente interesse na redução na quantidade de etapas de produção dos dispositivos, bem como no tempo de análise, implicando em menor custo de produção e utilização. Além disso, a possibilidade de trabalho com dispositivos considerados miniaturizados gera menor quantidade de resíduos, indo ao encontro dos princípios da Química Verde.

5. REFERÊNCIAS

- BANKS, C.E. et al. **Screen-printing electrochemical architectures**. 1.ed. New York: Springer Nature, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-25193-6.
- BETTAZZI, F. et al. Glyphosate determination by coupling an immuno-magnetic assay with electrochemical sensors. **Sensors**, v.18, n.9, p.1-12, 2018. DOI: 10.3390/s18092965.
- BRAYNER, R. et al. Micro-algal biosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.401, n.2, p.581–597, 2011. DOI: 10.1007/s00216-011-5107-z.
- BUCUR, B. et al. Advances in enzyme-based biosensors for pesticide detection. **Biosensors**, v.8, n.2, p.1-28, 2018. DOI: 10.3390/bios8020027.
- BUTMEE, P. et al. Enzymatic electrochemical biosensor for glyphosate detection based on acid phosphatase inhibition. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.413, n.23, p.5859-5869, 2021. DOI: 10.1007/s00216-021-03567-2.
- DING, S. et al. Molecularly imprinted polypyrrole nanotubes based electrochemical sensor for glyphosate detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v.191, p.1-8, 2021. DOI: 10.1016/j.bios.2021.113434.
- DOS SANTOS, R.C. et al. Diagnóstico e análise da balneabilidade da área de proteção ambiental da Lagoa de Cima, localizada no município de Campos dos Goytacazes/RJ. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharias**, v.7, n.18, p. 41-51, 2017. DOI: 10.25242/885X71820171190.
- FRASCO, M.F. et al. Imprinting technology in electrochemical biomimetic sensors. **Sensors**, v.17, n.3, p.1-29, 2017. DOI: 10.3390/s17030523.
- GORADEL, N.H. et al. Biosensors for the detection of environmental and urban pollutions. **Journal of Cellular Biochemistry**, v.119, n.1, p.207-212, 2018. DOI: 10.1002/jcb.26030.
- HAO, N.; WANG, K. Recent development of electrochemiluminescence sensors for food analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.408, n.25, p.7035-7048, 2016. DOI: 10.1007/s00216-016-9548-2.
- JÚNIOR, G.C.S. et al. Diagnóstico hidroquímico das águas subterrâneas de Quissamã-RJ. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharias**, v.3, n.6, p. 25-41, 2013. DOI: 10.25242/885X30620137.
- KERGARAVAT, S.V. et al. Comparison of the performance analytical of two glyphosate electrochemical screening methods based on peroxidase enzyme inhibition. **Microchemical Journal**, v.160, p.1-12, 2021. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105654.
- KUCHERENKO, I.S. et al. Advances in nanomaterial application in enzyme-based electrochemical biosensors: a review. **Nanoscale Advances**, v.1, n.12, p.4560-4577, 2019. DOI: 10.1039/c9na00491b.
- MARTÍNEZ, S.R.; YAGÜE, J.C.B. **Biosensores electroquímicos para la determinación de pesticidas en aguas**. 2020. 55p. Dissertação (Mestrado em Química) - Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2020.

- MONTEIRO, M.D.S. et al. Electrochemistry: Modified electrodes and their potentialities. **Revista Virtual de Química**, v.12, n.5, p.1145-1160, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200092.
- NAMOUR, P. et al. Recent trends in monitoring of European water framework directive priority substances using micro-sensors: A 2007-2009 review. **Sensors**, v.10, n.9, p.7947-7978, 2010. DOI: 10.3390/s100907947.
- NOORI, J.S. et al. Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment. **Sensors**, v.18, n.9, p.1-9, 2018. DOI: 10.3390/s18092961.
- NOORI, J.S. et al. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review. **Sensors**, v.20, n.8, p.1-16, 2020. DOI: 10.3390/s20082221.
- PÉREZ-FERNÁNDEZ, B. et al. Electrochemical (bio)sensors for pesticides detection using screen-printed electrodes. **Biosensors**, v.10, n.4, p.1-26, 2020. DOI: 10.3390/bios10040032.
- RAHMAN, M.M. et al. Onsite/on-field analysis of pesticide and veterinary drug residues by a state-of-art technology: A review. **Journal of Separation Science**, v.44, n.11, p.2310-2327, 2021. DOI: 10.1002/jssc.202001105.
- REYNOSO, E.C. et al. Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids. **Biosensors**, v.9, n.1, p.1-20, 2019. DOI: 10.3390/bios9010020.
- SANTOS, J.S. et al. An efficient and simple method using a graphite oxide electrochemical sensor for the determination of glyphosate in environmental samples. **Science of the Total Environment**, v.749, p.1-9, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142385.
- SETZNAGL, S.; CESARINO, I. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivo eletroquímico baseado em nanopartículas de cobre suportadas sobre grafeno para detecção do herbicida glifosato**. 2018. 62p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.
- SOK, V.; FRAGOSO, A. Amperometric biosensor for glyphosate based on the inhibition of tyrosinase conjugated to carbon nano-onions in a chitosan matrix on a screen-printed electrode. **Microchimica Acta**, v.186, n.8, p.1-8, 2019. DOI: 10.1007/s00604-019-3672-6.
- STUTZ, J.L.C. et al. **Desenvolvimento de plataforma eletroquímica para análise diferencial de herbicidas comerciais a base de glifosato**. 2016. 15p. Monografia (Graduação em Ciências Agrárias) - Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- ZAMBRANO-INTRIAGO, L.A. Challenges in the design of electrochemical sensor for glyphosate-based on new materials and biological recognition. **Science of the Total Environment**, v.793, p.1-17, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148496.
- ZHANG, C. et al. Electrochemical sensor with regard to trace glyphosate detection in water. **Sensors**, v.20, n.15, p.1-15, 2020. DOI: 10.3390/s20154146.