

Determinação de Contaminantes Emergentes em Amostras de Água no Brasil por Técnicas Voltamétricas: Revisão da Literatura

Determination of Emerging Contaminants in Water Samples in Brazil by Voltammetric Techniques: A Literature Review

Franklin W. M. das Chagas,^a Maria B. P. Mangas,^a Jonatas G. da Silva^{b,*}

^aUniversidade Católica de Brasília, QS 07 Lote 01 EPCT, Águas Claras, CEP 71966-700, Taguatinga-DF, Brasil.

^bUniversidade Federal do Oeste da Bahia, Núcleo de Estudos em Eletroanalítica do Oeste da Bahia (NEEOB), Campus Reitor Edgard Santos, Rua da Prainha 1326, Morada Nobre, CEP 47810-047, Barreiras-BA, Brasil.

E-mail: gomes.jonatas@gmail.com

Recebido em: 28 de Novembro de 2021

Aceito em: 1 de Junho de 2022

Publicado online: 14 de Julho de 2022

The presence of emerging contaminants (ECs) in aquatic matrices is of great concern due to the environmental impacts they can cause and their harmful effects which although unknown, they can pose risks to human health and organisms from different ecosystems. The use of analytical techniques is essential in the study of these contaminants as they make it possible to identify, characterize, determine, and obtain important data for the monitoring of these compounds. Voltammetric techniques are alternative analytical tools that have the advantages of low cost, high sensitivity, good selectivity, short analysis time, among others. The present work brings a bibliographic review on the research that addressed the determination of emerging contaminants in water samples from different Brazilian matrices (surface, underground, residual, and supply water) by voltammetric techniques between the years 2000 and 2020. From the analysis of the articles, an assessment was made of the viability of the different voltammetric techniques for determining ECs in water samples, to assist in the monitoring of these compounds in the environment and by the information obtained, to promote the adoption of control measures of contamination and the inclusion of these contaminants in environmental legislation.

Keywords: Emerging contaminants; water samples; voltammetric techniques; environment; literature review.

1. Introdução

Nos últimos anos, diversos estudos em matrizes ambientais têm revelado a presença de novas classes de contaminantes potencialmente tóxicos, porém com efeitos ainda desconhecidos. Essas espécies químicas são denominadas contaminantes emergentes (CEs) e podem alcançar os diferentes nichos ambientais tanto por meio da atividade humana quanto pela ocorrência natural,¹ o que tem representado uma preocupação de nível global, uma vez que os CEs são detectados em praticamente todos os países do mundo, independentemente de seu status econômico, devido à falta de dados toxicológicos e aos impactos que podem causar no ambiente e na saúde humana.²

Constantemente, novas classes de CEs vêm sendo definidas em virtude do contínuo avanço tecnológico, do desenvolvimento de produtos que fazem parte do cotidiano da vida atual humana (produtos de higiene pessoal, medicamentos, produtos de limpeza, entre outros) e da aplicação dessas espécies químicas na indústria (aditivos industriais, solventes, conservantes, entre outros). Essas ações intensificam ainda mais a liberação dessas espécies químicas no ambiente, principalmente em matrizes aquáticas.³

Pesquisas envolvendo o estudo da qualidade da água, normalmente, abordam a determinação de contaminantes mais convencionais como metais tóxicos (cádmio, chumbo, mercúrio etc.), produtos derivados do petróleo (hidrocarbonetos aromáticos, óleos combustíveis, gasolina etc.), contaminantes microbiológicos (bactérias, protozoários, fungos etc.), entre outros.⁴ No entanto, com o aumento da presença de CEs no ambiente intensifica-se a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação dessas espécies químicas com o objetivo de viabilizar o monitoramento de CEs em matrizes aquáticas.⁵

Grande parte dos trabalhos realizados com o objetivo de determinar os CEs em amostras de água utiliza técnicas analíticas como cromatografia, espectrometria, eletroforese, além de outras, as quais apresentam vantagens como alta sensibilidade e seletividade.³ No entanto, essas técnicas exigem um longo tempo de análise, não são de fácil acesso e necessita de mão de obra especializada além do seu alto custo instrumental e de insumos. Portanto, é importante

o desenvolvimento de técnicas analíticas alternativas que permitam a realização de análises em menor tempo, com o uso de equipamentos de baixo custo e que apresentem resultados satisfatórios quanto à seletividade e sensibilidade, visando a análise *in situ*.⁶

As técnicas voltamétricas possuem baixo custo instrumental e de análise, baixa produção de resíduos, portabilidade e aplicabilidade bastante significativa na determinação de CEs em diferentes matrizes ambientais.⁷ A possibilidade de aplicação de diferentes eletrodos de trabalho e variadas técnicas permite uma maior especificidade na detecção de espécies eletroquimicamente ativas, apresentando baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), demonstrando a potencialidade do uso dessas técnicas analíticas na determinação de CEs.⁸ Nesse contexto, o artigo teve como objetivo fazer um levantamento bibliográfico sobre o uso de técnicas voltamétricas na determinação de CEs em amostras de águas naturais, superficiais e residuais no Brasil. Além disso, uma breve revisão sobre as principais fontes de CEs foi realizada, os seus efeitos para a saúde humana e para o ambiente, bem como as perspectivas regulatórias da presença destas espécies em matrizes aquáticas brasileiras.

2. Contaminantes Emergentes

Grande parte das publicações sobre o tema utiliza o termo “poluentes” em vez de “contaminantes”, indistintamente, para se referir às espécies químicas em questão. No entanto, não há um consenso sobre qual dos dois termos deve ser utilizado. Manahan⁹ (2016, p. 16) apresenta as seguintes definições para ambos os termos, como forma de distingui-los:

Uma definição razoável diz que um *poluente* é uma substância presente em concentrações maiores que a natural, resultado da atividade humana que tem um efeito final nocivo no ambiente ou em algo de valor nele. Os *contaminantes*, que não são classificados como poluentes a menos que tenham algum efeito prejudicial, causam desvios na composição normal de um ambiente (grifo do autor).

Com base na distinção apresentada, foi feita a opção pelo uso do termo “contaminante” nesse trabalho, com o propósito de evidenciar a falta de dados sobre os efeitos nocivos que essas espécies químicas podem causar ao ambiente e ao ser humano. A atribuição do termo “emergente” refere-se à preocupação que a presença dessas espécies químicas no ambiente provoca e os riscos que elas podem gerar no ambiente e na saúde humana somada com a escassez de estudos sobre seus efeitos tóxicos.¹⁰

Os contaminantes mais convencionais, que se diferem dos CEs por serem estudados a mais tempo, são regulamentados por órgãos ambientais e de vigilância sanitária, que são

responsáveis pelo seu monitoramento, permitindo a sua inserção em legislações de controle ambiental.¹¹ Os CEs não estão incluídos nessas legislações, o que exige uma intensificação na realização de pesquisas voltadas para essas espécies químicas, com o objetivo de incluí-las em regulamentações de controle ambiental, dependendo dos resultados dos estudos sobre seus efeitos toxicológicos no ambiente e na saúde humana.¹² Os CEs se distribuem em várias classes como fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, aditivos industriais e alimentares, retardantes de chama, entre outros.¹³

3. Principais Fontes de CEs e Vias Percorridas no Ambiente

A ocorrência de diversos tipos de contaminantes em diferentes matrizes aquáticas (águas naturais, superficiais e residuais) tem causado preocupação devido aos impactos ambientais que eles podem ocasionar. Essa ocorrência se dá comumente em função do lançamento de efluentes, tanto urbanos quanto industriais, sem tratamento adequado, diretamente nessas matrizes aquáticas.¹⁴ As fontes de CEs são praticamente as mesmas dos contaminantes convencionais, podendo ser classificadas em pontuais (cuja origem é facilmente identificada como águas residuais, de atividades industriais e mineração, por exemplo) e não pontuais (as quais não possuem pontos de lançamento bem especificados como águas pluviais e de atividades agrícolas),² conforme demonstrado na Figura 1. No entanto, a principal fonte de entrada de CEs no ambiente é por meio das estações de tratamento de águas residuais, ocorrendo normalmente em locais onde o tratamento não é feito da maneira apropriada e a remoção de resíduos é ineficaz, contribuindo para o lançamento de contaminantes em corpos hídricos.¹²

A Figura 2 ilustra algumas vias percorridas pelos CEs no ambiente, a partir das fontes mais comuns até alguns dos principais destinos (águas superficiais e subterrâneas).

Diante dessa realidade, diversos estudos visaram caracterizar as diferentes classes de CEs, suas principais fontes, vias percorridas no ambiente, destino e efeitos toxicológicos.¹¹ Essas pesquisas auxiliam na solução de problemas associados a falta de dados sobre as características físico-químicas dos CEs, a da ausência de conhecimento sobre os riscos que os CEs podem ocasionar para o ambiente e para a saúde humana à curto e longo prazo, inexistência de um limite da concentração dessas espécies químicas em diferentes matrizes, além de outros fatores que impedem um gerenciamento apropriado dessas espécies.²

4. Técnicas Analíticas Aplicadas na Determinação de CEs

Recentemente, diferentes técnicas analíticas vêm sendo utilizadas para a detecção e quantificação de CEs em

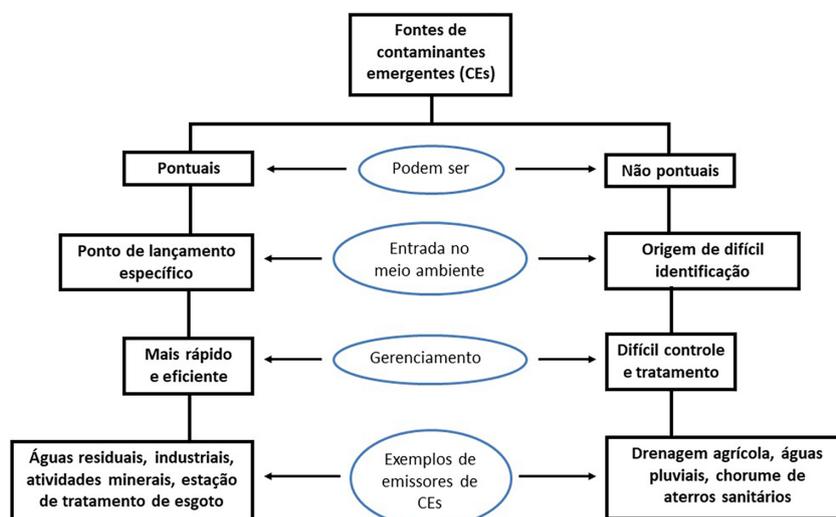


Figura 1. Classificação das fontes de CEs

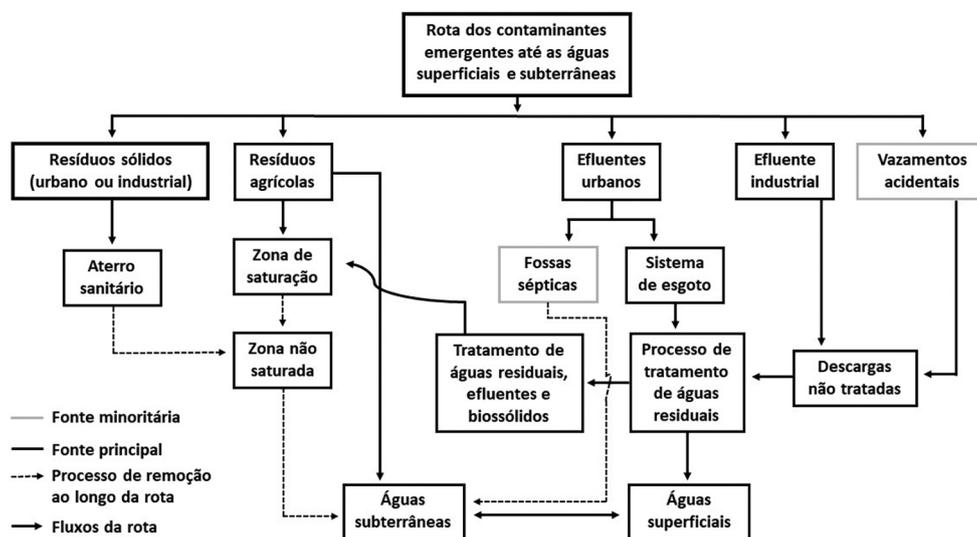


Figura 2. Vias percorridas pelos CEs até as águas subterrâneas e superficiais

amostras de água. A Tabela 1 apresenta uma síntese dos valores de limites de detecção (LD) para espécies químicas pertencentes a diferentes classes de CEs (fármacos,¹⁵⁻¹⁶ pesticidas,¹⁷⁻¹⁸ interferentes endócrinos,^{17,19} produtos de cuidado pessoal²⁰⁻²¹ e drogas ilícitas²²⁻²³), obtidos por meio do uso de diferentes técnicas analíticas mais sofisticadas em amostras de água residual e superficial.

Algumas das principais técnicas de determinação e quantificação de CEs baseiam-se na Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial (GC-MS/MS, sigla do inglês *Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry*) e na cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS, sigla do inglês *Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry*), cuja aplicação tem permitido a aquisição de resultados satisfatórios na determinação de CEs presentes em amostras de águas devido à sua alta sensibilidade, especificidade e seletividade, sendo consolidadas as ferramentas analíticas mais apropriadas para a detecção de

concentrações traço (abaixo de $\mu\text{g L}^{-1}$) de diversos analitos em amostras de água.³ Conforme mostrado na Tabela 1, nas determinações de CEs em amostras de água por meio do uso de LC-MS/MS foram alcançados baixos limites de detecção. Magi e colaboradores¹⁵ determinaram cafeína em amostras coletadas em uma estação de tratamento de água (ETA) utilizando LC-MS/MS, alcançando um limite de detecção de $0,07 \text{ ng L}^{-1}$. Empregando a mesma técnica associada à preparação da amostra por meio da extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), Sodré e colaboradores,²³ quantificaram cocaína (além de alguns de seus metabólitos como a benzoilecgonina) a partir de amostras coletadas em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) de Brasília (Distrito Federal), atingindo um limite de detecção de $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, sigla do inglês *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) foi utilizada na quantificação do triclosan em esgoto não tratado, por meio da qual foi obtido um limite de detecção de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$.²¹

Tabela 1. Limites de detecção (LD) para contaminantes de diferentes classes em água residual, superficial e subterrânea e as técnicas analíticas utilizadas nas determinações

Contaminantes Emergentes	Técnica Analítica	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática
FÁRMACOS			
Cafeína ¹⁵	LS-MS/MS	$7,0 \times 10^{-5}$	Água residual
Diclofenaco ¹⁶	CE-C ⁴ D	$3,9 \times 10^2$	Água superficial
PESTICIDAS			
2,4-diclorofenol ¹⁷	SPME-HPLC/UV	$1,0 \times 10^{-4}$	Água residual
Clorpirifós ¹⁸	SPME-GC-FID	$4,0 \times 10^2$	Água superficial
INTERFERENTES ENDÓCRINOS			
17 α -etinilestradiol ¹⁹	HPLC-UV	$2,4 \times 10^{-4}$	Água superficial
Bisfenol A ¹⁷	SPME-HPLC/UV	$8,0 \times 10^{-5}$	Água residual
PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL			
Ftalato de dietila ²⁰	TRFIA	$5,9 \times 10^{-3}$	Água residual
Triclosan ²¹	GC/MS	$1,0 \times 10^{-2}$	Água residual
DROGAS ILÍCITAS			
Anfetamina ²²	LS-MS/MS	$2,2 \times 10^{-2}$	Água residual
Cocaína ²³	SPE-LC-MS/MS	$4,6 \times 10^{-1}$	Água residual

LC-MS/MS = Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial CE-C⁴D = Eletroforese capilar com condução condutométrica sem contato. SPME-HPLC/UV = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta e micro extração em fase sólida. SPME-GC-FID = Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama e micro extração em fase sólida. HPLC/UV = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta. TRFIA = Fluoroimunoensaio resolvido no tempo. GC-MS = Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. SPE-LC-MS/MS = Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial com extração em fase sólida.

Análises baseadas em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, sigla do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) também apresentaram excelentes resultados na determinação de CEs em águas superficiais e residuais. Li e colaboradores¹⁷ aplicaram a técnica associada à microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*) para a determinação de 2,4-diclorofenol e bisfenol A em amostras de água residual de uma indústria química, obtendo limites de detecção de 0,10 e 0,24 ng L^{-1} , respectivamente, comprovando a aplicabilidade das técnicas cromatográficas.

Outras técnicas analíticas também têm sido empregadas como Eletroforese Capilar, que foi aplicada por Le e colaboradores¹⁶ na determinação de diclofenaco ($\text{LD} = 390 \mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais (rios e lagos) apresentando, no entanto, limites de detecção mais altos do que os observados por meio do uso de técnicas cromatográficas. A técnica de fluoroimunoensaio foi utilizada na determinação de ftalato de dietila em amostras de água de uma ETE, alcançando um limite de detecção de 5,9 ng L^{-1} , mostrando que análises baseadas em imunoenaios têm alta sensibilidade e seletividade.²⁰

Técnicas como eletroforese capilar, imunoenaios e ensaios microbiológicos, entre outras, são bastante úteis para análises mais específicas, todavia, apresentam algumas limitações que impedem seu uso como técnicas prioritárias para a determinação de CEs. Por exemplo, a

eletroforese capilar é considerada menos sensível que as técnicas cromatográficas, imunoenaios dependem bastante do anticorpo que é utilizado na análise, além de seu uso limitado para a determinação simultânea de diferentes analitos, enquanto ensaios microbiológicos dependem muito da natureza da amostra.⁴ As técnicas de análise mais modernas, apesar de suas vantagens, consistem em técnicas de alto custo instrumental e operacional, justificando a necessidade de desenvolvimento de técnicas alternativas com menor custo, de execução mais simples, rápidas e que mantenham uma alta sensibilidade e seletividade.⁶

Diante desse cenário, as técnicas eletroanalíticas surgem como alternativa na análise de CEs,⁸ apresentando algumas vantagens nas análises de CEs a instrumentação simples, podendo ser portátil e de baixo custo. Muitos métodos de análise baseados em técnicas eletroanalíticas têm apresentado resultados promissores por meio de sua aplicação em estudos específicos.²⁴ Além de demonstrarem grande utilidade na determinação de diversas espécies químicas, essas técnicas são capazes de fornecer informações importantes sobre a cinética e os mecanismos de transferência de cargas envolvidas nas reações eletroquímicas que ocorrem durante a execução da análise.²⁵ No geral, essas técnicas são usadas para medir grandezas elétricas como corrente, potencial e sua relação com os parâmetros químicos.⁷

5. Voltametria

Uma das técnicas eletroanalíticas mais comuns é a voltametria, que consiste em uma técnica que permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre um determinado analito, por meio da medida da intensidade da corrente elétrica gerada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar durante a aplicação de uma diferença de potencial, em forma de varredura, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.²⁶ Durante as medidas ocorre o registro simultâneo do potencial e da corrente resultante, gerando uma curva corrente *vs.* potencial que é chamada de voltamograma.²⁷ A Figura 3 ilustra o sistema utilizado para as medições voltamétricas, o qual baseia-se em uma célula eletroquímica constituída comumente por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar) imersos em uma solução de eletrólito de suporte, onde o analito normalmente está dissolvido.²⁸

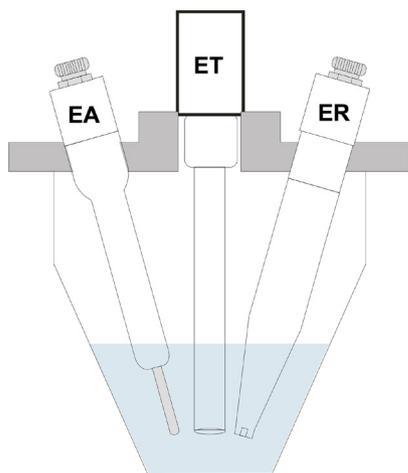


Figura 3. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizada em análises voltamétricas. EA: Eletrodo auxiliar; ET: Eletrodo de trabalho; ER: Eletrodo de referência

6. Revisão da Literatura

A obtenção dos dados para a elaboração dessa revisão da literatura foi realizada por meio de busca eletrônica em algumas bases de dados como *Science Direct*, *Scopus*, *SpringerLink*, *PubMed Central* e *SciELO*. Com o propósito de especificar o tipo de metodologia utilizada na quantificação dos CEs, foram estabelecidos alguns critérios de escolha como a opção pela seleção de produções que abordassem a aplicação de voltametria na determinação de espécies químicas que pertencessem à alguma das classes de CEs reconhecidas até o momento, todas com base em artigos de pesquisa. Houve preferência também por pesquisas realizadas a partir de amostras de água independente da fonte da amostra (água residual, subterrânea, superficial ou de abastecimento). Como a problemática desse trabalho é global, no entanto, tratou-se a nível nacional. A seleção dos

artigos foi feita com base somente de trabalhos realizados a partir de amostras de água coletadas em matrizes aquáticas brasileiras, com o objetivo de traçar um panorama da aplicação da voltametria na quantificação de CEs em diferentes regiões do Brasil, além de analisar a maneira como os problemas ambientais que o país enfrenta reflete nos dados obtidos.

Os artigos selecionados para a aquisição dos dados da revisão compreendem o período de 2000 a 2020. Os descritores de assunto utilizados foram: “*emerging contaminants*” (ou “*emerging pollutants*”); “*voltammetric determination*”; “*contaminants quantification*”; “*water samples*” e “*Brazil*”, o que permitiu a seleção de artigos que correspondessem aos critérios estabelecidos, possibilitando a obtenção de informações mais inerentes ao tema.

A maioria dos artigos escolhidos foi publicado em periódicos de língua inglesa, embora tenham sido aproveitadas algumas publicações em língua portuguesa e espanhola. Entre as referências encontradas, foram excluídas as que não atendiam a alguns parâmetros como: pesquisa realizada a partir de amostras obtidas em matrizes aquáticas, abordagem de caráter quantitativo, análise baseada em técnicas voltamétricas e analito caracterizado como contaminante emergente.

A partir das publicações selecionadas, algumas informações importantes, além dos dados quantitativos das análises voltamétricas, foram destacadas e apresentadas nas Tabelas 2 a 6. Essas informações são referentes às principais fontes de CEs descritas por diferentes autores, bem como as principais vias percorridas por essas espécies químicas até os principais destinos que são representados pelas águas subterrâneas e superficiais. Com base nessas informações foi possível estabelecer uma relação entre as fontes de CEs e os receptores (seres humanos, animais aquáticos, microrganismos, o próprio ambiente destino etc.), facilitando na interpretação de como os efeitos nocivos dessas espécies químicas ocorrem.

Nas Tabelas de 2 a 6 são apresentados os limites de detecção e quantificação alcançados a partir da aplicação de técnicas voltamétricas e com a contribuição do uso de eletrodos de trabalho quimicamente modificados, os quais podem ser considerados satisfatórios em comparação com os valores apresentados na Tabela 1.

A CV, foi aplicada em todos os trabalhos para a aquisição de dados eletroquímicos dos compostos e eletrodos de trabalho empregados nas análises. Apesar de não apresentar sensibilidade para níveis de concentração traço, a CV é capaz de fornecer informações qualitativas importantes sobre a termodinâmica dos processos de oxidação/redução de compostos eletroquimicamente ativos, cinética de reações envolvendo transferência de elétrons e sistemas reacionais associados à processos de adsorção, sendo de grande utilidade para estudo de sistemas desconhecidos.²⁷ A CV foi empregada na determinação do bisfenol A,²² alcançando um limite de 175,77 $\mu\text{g L}^{-1}$. Normalmente, a CV é o primeiro experimento executado em um estudo eletroquímico de um

composto, material biológico ou superfície de um eletrodo, para o estudo das propriedades eletroquímicas do sistema.²⁹

As técnicas voltamétricas de pulso têm como vantagens sensibilidade maior que outras técnicas voltamétricas,

com limites de detecção mais baixos, na ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹, o que ocorre em função da redução da contribuição da corrente capacitiva nas medidas de corrente.²⁷ A DPV tem grande utilidade na determinação

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para fármacos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações

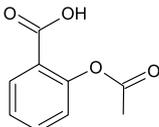
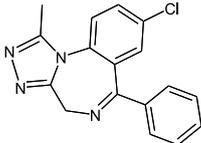
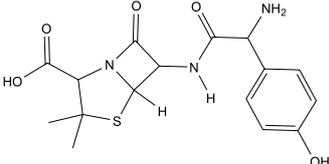
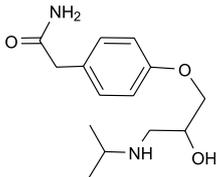
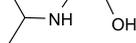
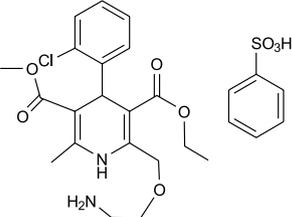
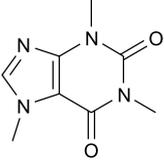
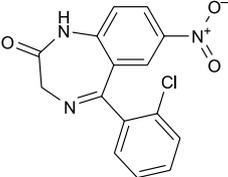
Estrutura Química Fármaco	Técnica Voltamétrica Eletrodo de Trabalho	LD/LQ (µg L ⁻¹) Faixa Linear (µg L ⁻¹)	Matriz Aquática Local
 Ácido Acetilsalicílico ³¹⁻³²	SWV APT-BDDE	14,05 (LD) 713,35 - 7700,98	Água de abastecimento Londrina - PR ³¹
 Alprazolam ³³	DPAdCSV HMDE	0,10 (LD); 0,40 (LQ) 5,00 - 20,00	Água superficial e residual Guarapuava - PR
 Amoxicilina ³⁴⁻³⁵	SWV rGO-Nafion/GCE	131,54 (LD) 657,72 - 1973,16	Água superficial Guarapuava - PR ³⁴
 Atenolol ³⁶	SWAdV CB-DHP/GCE	43,80 (LD) 731,00 - 6870,00	Água de abastecimento e superficial São Carlos - SP ³⁵
 Atenolol ³⁶	SWV APT-BDDE	15,98 (LD) 2929,74 - 24236,94	Água de abastecimento Londrina - PR
 Benzilato de Anlodipino ³⁶	SWV APT-BDDE	170,12 (LD) 510,35 - 17578,86	Água de abastecimento Londrina - PR
 Cafeína ³⁷	SWV PdNPs/GPE	757,34 (LD) 4854,75 - 36896,10	Água superficial Rio Tietê, São Paulo - SP
 Clonazepam ³⁸	DPAdCSV HDME	0,19 (LD); 0,65 (LQ) 0,65 - 15,09	Água superficial Guarapuava - PR

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para fármacos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

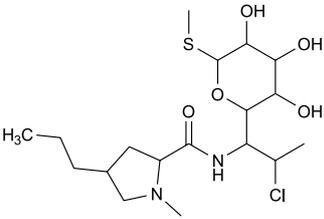
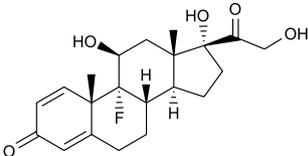
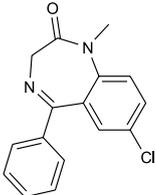
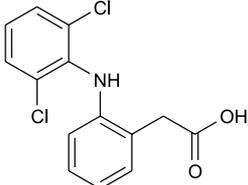
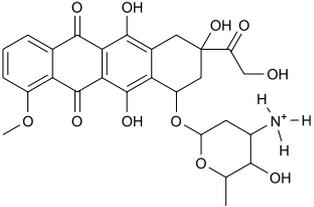
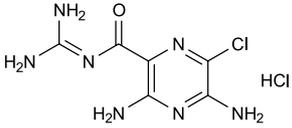
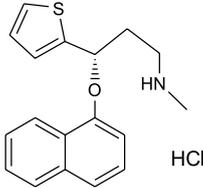
Estrutura Química Fármaco	Técnica Voltamétrica Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática Local
 <p>Clindamicina³⁹</p>	SWV AuNPs-GO-CTS- ECH/GCE	123,00 (LD); 404,00 (LQ) 404,00 – 59500,00	Água superficial Araraquara e São Carlos - SP
 <p>Dexametasona⁴⁰⁻⁴¹</p>	SPE-SWV HMDE	12,60 (LD) 83,60 – 5180,00	Água residual Estação de tratamento de esgoto de Tabapuá e Conjunto José Walter - CE
 <p>Diazepam³⁸</p>	DPAAdCSV HDME	0,08 (LD); 0,27 (LQ) 0,27 – 20,10	Água superficial Guarapuava - PR
 <p>Diclofenaco⁴⁰</p>	SPE-SWV HMDE	29,30 (LD) 9,68 – 30,50	Água residual Estação de tratamento de esgoto de Tabapuá e Conjunto José Walter - CE
 <p>Doxorrubicina⁴²</p>	SWV CuNPs-CB-Nafion/GCE	13,04 (LD) 244,58 – 2771,95	Água superficial São Carlos - SP
 <p>Hidrocloroto de amilorida³⁶</p>	SWV APT-BDDE	23,95 (LD) 2314,98 – 33261,25	Água de abastecimento Londrina - PR
 <p>Hidrocloroto de duloxetina⁴³</p>	DPV CPT-BDDE	1,96 (LD) 10,02 – 100,16	Água de abastecimento e superficial Londrina - PR

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para fármacos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

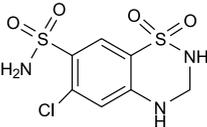
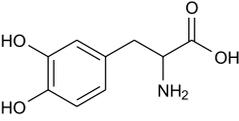
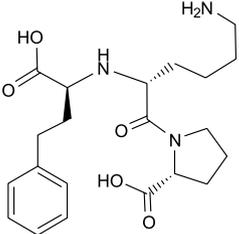
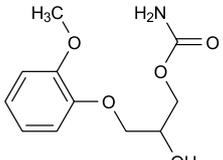
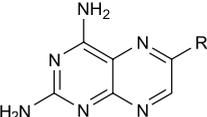
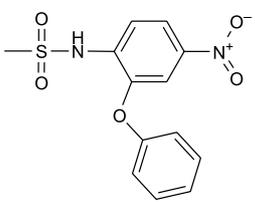
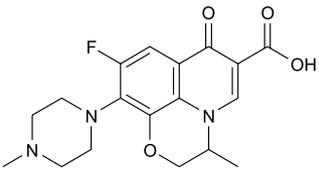
Estrutura Química Fármaco	Técnica Voltamétrica Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática Local
 Hydrochlorothiazida ^{36, 44}	SWV APT-BDDE	23,82 (LD) 8634,17–77409,80	Água de abastecimento Londrina – PR ³⁶
	DPV CPE	232,23 (LD); 771,15 (LQ) 592,50 – 21079,99	Água de abastecimento Londrina – PR ⁴⁴
 Levodopa ⁴⁵	SWV CD-GrO/CPE	12,82 (LD) 197,17 – 3943,40	Água superficial São Carlos e Araraquara - SP
 Levofloxacin ⁴⁶	SWV AgNPs-CB-PEDOT:PSS/ GCE	6,50 (LD) 242,12–4336,44	Água superficial Rio Gregório, São Carlos - SP
 Lisinopril ⁴⁴	DPV CPE	689,33 (LD); 2299,13 (LQ) 4042,73 – 179226,58	Água de abastecimento Londrina - PR
 Metocarbamol ^{47, 45}	SWV CD-GrOPUE	18,57 (LD) 149,57 – 1761,05	Água superficial Araraquara e São Carlos – SP ⁴⁷
	SWV CD-GrO/CPE	93,01 (LD) 241,24 – 12062,00	Água superficial Rio Monjolinho e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara – SP ⁴⁵
 Metotrexato ⁴²	SWV CuNPs-CB-Nafion/GCE	43,17 (LD) 999,79- 11361,25	Água superficial São Carlos – SP
 Nimesulida ^{47, 35, 48-49}	SWV CD-GrOPUE	18,69 (LD) 139,68 - 1644,62	Água superficial Araraquara e São Carlos/SP ⁴⁷
	SWAdV CB-DHP/GCE	4,93 (LD) 925,00 – 1540,00	Água superficial e de abastecimento - São Carlos/SP ³⁵
	DPAdCSV HDME	0,15 (LD); 0,50 (LQ) 101,70– 385,00	Água superficial Guarapuava – PR ⁴⁸
	SWV rGOPEDOT:PSS/GCE	0,74 (LD) 24,66 – 585,79	Água superficial Rio Gregório e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara - SP ⁴⁹
 Ofloxacin ⁴⁵	SWV CD-GrO/CPE	32,16 (LD) 361,37 – 7227,40	Água superficial Rio Monjolinho e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara - SP

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para fármacos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

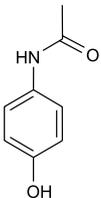
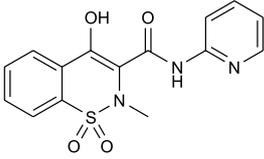
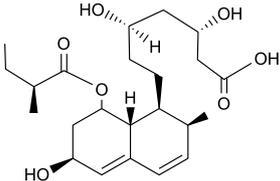
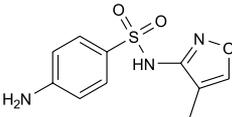
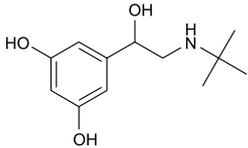
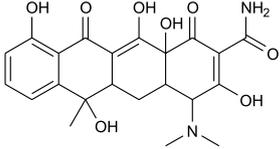
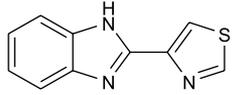
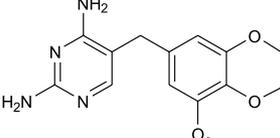
Estrutura Química Fármaco	Técnica Voltamétrica Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática Local
 Paracetamol ^{50-52, 46}	SWV BDDE	6,25 (LD); 20,80 (LQ) 250,00 – 1510,00	Água superficial Rio Juquiá – PR ⁵⁰
	DPV SPCE	27,96 (LD) 75,57 – 1511,50	Água de abastecimento São Carlos – SP ⁵¹
	DPA _{Ad} V CPE-MWCNT	43,83 (LD) 2267,25– 27207,00	Água superficial e de abastecimento Londrina – PR ⁵²
 Piroxicam ^{45, 53, 49}	SWV CD-GrO/CPE	34,79 (LD) 331,35–4970,25	Água superficial Rio Monjolinho e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara – SP ⁴⁵
	SWV APT-BDDE	53,00 (LD) 166,00 – 3640,00	Água de abastecimento Londrina – PR ⁵³
	SWV rGOPEDOT:PSS/GCE	35,15 (LD) 288,27–8615,10	Água superficial Rio Gregório e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara/SP ⁴⁹
 Pravastatina ³¹	SWV APT-BDDE	84,9 (LD) 458,49–6962,29	Água de abastecimento Londrina - PR
 Sulfametoxazol ⁵⁴	DPV parafina/ MWCNT-SbNPs	6,10 (LD) 25,33 – 177,29	Água superficial São Carlos - SP
 Terbutalina ⁴⁷	SWV CD-GrOPUE	123,90 (LD) 563,22 – 6758,70	Água superficial Araraquara e São Carlos - SP
 Tetraciclina ⁵⁵	DPA _{Ad} SV CPE (GO/MWCNT- COOH)	159,99 (LD) 8888,80 – 137776,40	Água superficial Araraquara - SP
 Tiabendazol ⁵⁶	SWV BDDE	26,16 (LD) 100,22–2254,00	Água residual e de abastecimento Acarape do Meio e Pacajus -CE
 Trimetoprim ^{57,54}	SWA _{Ad} SV CuPh/PC/GCE	147,19 (LD) 116,13 – 319,35	Água superficial São Carlos- SP ⁵⁷
	DPV parafina/ MWCNT-SbNPs	9,00 (LD) 29,05	Água superficial São Carlos – SP ⁵⁴

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para fármacos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

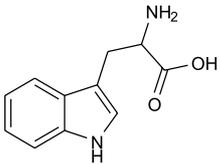
Estrutura Química Fármaco	Técnica Voltamétrica Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática Local
 Triptofano ³⁷	SWV PdNPs/GPE	40,84 (LD) 245,05 – 2450,52	Água superficial Rio Tietê, São Paulo - SP

Tabela 3. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para pesticidas em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações

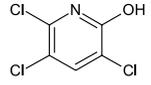
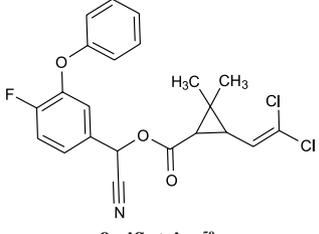
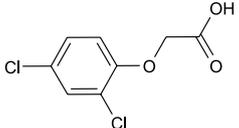
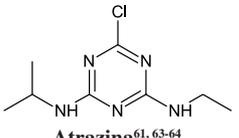
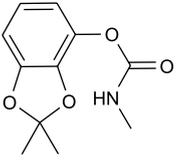
Estrutura Química Pesticida	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 3,5,6-tricloro-2-piridinol ⁵⁸	SWV FeTPP/Cl/CPE	2800,00 (LD); 9300,00 (LQ) 8730,00 – 49600,00	Água superficial Rio Tietê, Araraquara - SP
 β-ciflutrina ⁵⁹	SWAdCSV HMDE	8,10 (LD); 27,00 (LQ) 1302,90–4343,00	Água superficial Rio Batalha, Bauru - SP
 Ácido 2,4-dicloro Fenoxiacético ⁶⁰	SPE-DPV BDDE	26,5 (LD) 221,00–1990,00	Água superficial e subterrânea Tarumã e Assis - SP
 Ametrina ⁶¹⁻⁶²	SWV CuSAE	3,78 (LD); 12,57 (LQ) 161,40– 2511,99	Água superficial e residual Rio Mogi-Guaçu, Pirassununga-SP ⁶¹
	SWV HMDE	1000,00 (LD) 22,73 –2727,96	Água superficial São Paulo – SP ⁶²
 Atrazina ^{61, 63-64}	SWV CuSAE	3,06 (LD); 10,20 (LQ) 153,13–2383,26	Água superficial e residual Rio Mogi-Guaçu, Pirassununga - SP ⁶¹
	SI-SWV HMDE	4,53 (LD); 15,09 (LQ) 25,02 –500,38	Água superficial Mogi das Cruzes – SP ⁶³
	SWV HMDE	2,00 (LD) 10,00– 250,00	Água superficial São Paulo – SP ⁶⁴
 Bendiocarb ⁶⁵	SWV Chit-Fe ₃ O ₄ /GCE	466,05 (LD); 1555,91 (LQ) 1109,45 – 6719,22	Água superficial Barragem do Acarape do Meio e de Gavião, Redenção - CE

Tabela 3. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para pesticidas em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

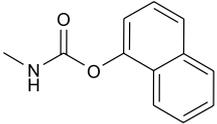
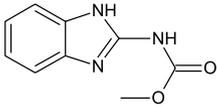
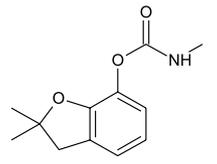
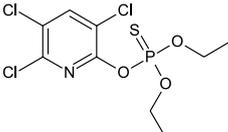
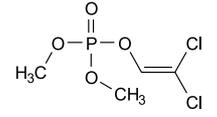
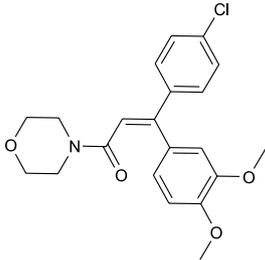
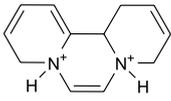
Estrutura Química Pesticida	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Carbaril ⁶⁶	SWV BDDE	8,20 (LD) 503,05 – 6036,60	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos - SP
 Carbendazim ^{67, 37, 68-69}	DPV CPE-rGO-B	439,73 (LD) 5,73 –152,95	Água residual e de abastecimento São Cristóvão – SE ⁶⁷
	SWV PdNPs/GPE	3,44 (LD) 38,24 – 305,90	Água superficial Rio Tietê, São Paulo – SP ³⁷
	SWAdV HZnL/AuNPs-L	3,13 (LD); 9,50 (LQ) 10,00 – 100,00	Água superficial Rio São Lourenço, Campo Verde/MT ⁶⁸
 Carbofurano ⁷⁰⁻⁷¹	DPV ITO/(PDDA/ERGO)5/ (MNP/PSS)5	90,50 (LD) 183,64–2522,36	Água de abastecimento Sorocaba – SP ⁷⁰
	SWV BS-ES/FREL-39/Hal/ GP-MWCNT	1,69 (LD); 5,13 (LQ) 5,00– 100,00	Água superficial Rio Cuiabazinho, Nobres - MT ⁷¹
 Clorpirifós ⁷²	SWAdSV HMDE	0,31 (LD); 0,95 (LQ) 50,10– 999,00	Água superficial Limoeiro do Norte e Sobral - CE
 Diclorvós ⁷³⁻⁷⁴	MSWV Au-ME	7,8 (LD); 26,00 (LQ) 552,45 –1215,39	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos – SP ⁷³
	SWV HMDE	6,62 (LD) 44,20 – 309,37	Água superficial São Carlos – SP ⁷⁴
 Dimetomorfe ⁷⁵	SWV CFM	151,26 (LD); 504,22 (LQ) 1221,76 – 55851,84	Água residual e de abastecimento Canindé, Redenção e Pacatuba - CE
 Diquat ⁷⁶⁻⁷⁸	SWV ND-MS/GCE	37,84 (LD) 172,02 – 15826,30	Água superficial e de abastecimento São Carlos – SP ⁷⁶
	MSWV Au-ME	3,00 (LD); 8,80 (LQ) 26,46 –719,06	Água superficial Rio Mogi-Guaçu, São Carlos – SP ⁷⁷
	SWV BiFE	30,60 (LD) 65,40– 3200,00	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos – SP ⁷⁸

Tabela 3. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para pesticidas em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

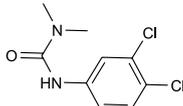
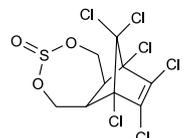
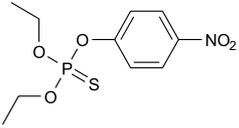
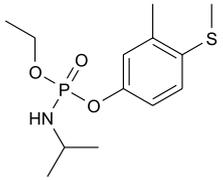
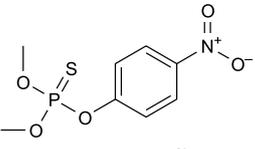
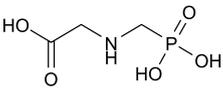
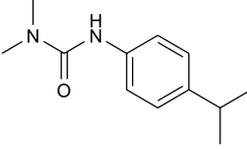
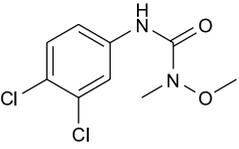
Estrutura Química Pesticida	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Diuron ^{79, 60, 80}	DPAdSV PtNPs/CS/GCE	20,00 (LD) 40,00 – 1000,00	Água superficial Porto Alegre – RS ⁷⁹
	SPE-DPV BDDE	81,60 (LD) 233,00– 2010,00	Água superficial e subterrânea Tarumã e Assis – SP ⁶⁰
	SWV MWCNT-COOH MIP/ CPE	2,10 (LD) 12,12 – 291,37	Água superficial Araraquara – SP ⁸⁰
 Endosulfano ⁸¹	SWV HMDE	120,80 (LD); 406,12 (LQ) 62,67–6389,11	Água superficial Pacajus - CE
 Etil paration ⁸²	SWAdSV AgNP-GCE	11,60 (LD) 11,60– 2330,00	Água superficial e de abastecimento Florianópolis - SC
 Fenamifós ⁶⁹	SWV BDDE	30,00 (LD); 91,00 (LQ) 151,68 – 4550,40	Água superficial Rio Vale do Paraíba, São Paulo - SP
 Fenitrotiona ⁸³	DPAdCSV SWCNH-ZE/GCE	3,33 (LD) 274,00– 3330,00	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos - SP
 Glifosato ⁸⁴⁻⁸⁶	SWV CuNPs-rGO/GCE	32,10 (LD) 16,90– 186,00	Água de abastecimento Botucatu – SP ⁸⁴
	SWV GrO-PE	2,87 (LD) 3042,90–202860,00	Água subterrânea Dourados - MS ⁸⁵
	SWV HMDE	22,04 (LD); 73,46 (LQ) 66,44–595,06	Água superficial Riacho de Santa Clara, Candói – PR ⁸⁶
 Isoproturona ⁷⁹	DPAdSV PtNPs/CS/GCE	7,00 (LD) 40,00 – 1000,00	Água superficial Porto Alegre - RS
 Linuron ⁸⁷⁻⁸⁸	DPV CPT-BDDE	44,84 (LD) 151,94 – 6476,34	Água superficial São Carlos - SP ⁸⁷
	SWV CPE	23,00 (LD) 25,75–309,02	Água de abastecimento Campo Grande - MS ⁸⁸

Tabela 3. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para pesticidas em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

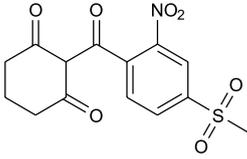
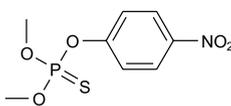
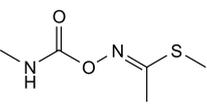
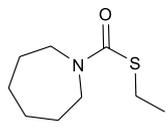
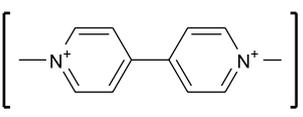
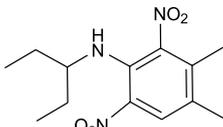
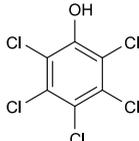
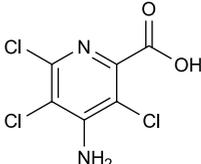
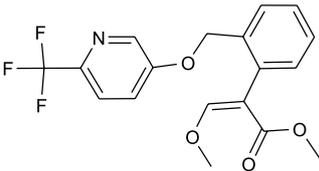
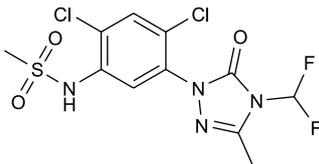
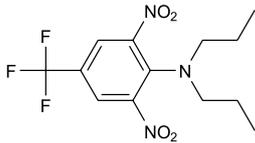
Estrutura Química Pesticida	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Mesotriona ⁸⁹	SWV CB/GCE	8,82 (LD) 13,57 - 2443,10	Água superficial e de abastecimento São Carlos - SP
 Metil paration ⁹⁰⁻⁹²	DPA _{AdSV} CPME-AB	10,26 (LD) 26,32 - 18424,00	Água de abastecimento Curitiba - PR ⁹⁰
	SWV Gr-BPPG	873,90 (LD) 23012,70 - 76699,29	Água de abastecimento Viçosa - MG ⁹¹
	SI-SWAdCSV SMDE	2,00 (LD); 7,00 (LQ) 10 - 500	Água superficial e de abastecimento Reservatório de Guarapiranga e Rio Atibaia, Americana e São Paulo/SP ⁹²
 Metomil ⁹³⁻⁹⁴	SWV p-AgSAE	5,01 (LD); 16,7 (LQ) 16,22 - 162,20	Água superficial e residual Patos de Minas - MG ⁹³
	DPV BDDE	194,64 (LD) 811,00 - 66502,00	Água superficial e de abastecimento João Pessoa - PB ⁹⁴
 Molinato ⁹⁵	SWV p-AgSAE	2,34 (LD); 7,81 (LQ) 9,36 - 243,49	(Água superficial) Rio Dourados, Fátima do Sul - MS
 Paraquat ^{96, 78, 97-103}	SWV ALG-GA-CB/GCE	60,00 (LD); 190,00 (LQ) 200,00 - 400,00	Água superficial e de abastecimento Pelotas - RS ⁹⁶
	SWV BiFE	1,89 (LD) 30,10 - 1080,00	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos - SP ⁷⁸
	SWAdSV SbBCPE	23,91 (LD) 180,01 - 12343,68	Água de abastecimento Curitiba - PR ⁹⁷
	SWV MWCNTs DHP/CGE	2,57 (LD) 12,86 - 385,74	Água superficial São Carlos - SP ⁹⁸
	SWV BiFE	23,91 (LD) 169,72 - 12343,68	Água superficial São Carlos - SP ⁹⁹
	SWV HMDE	2,00 (LD); 7,00 (LQ) 10,00 - 250,00	Água superficial e de abastecimento São Paulo - SP ¹⁰⁰
	SWV OPG/CoPc	26,53 (LD); 88,23 (LQ) 128,58 - 7483,36	Água superficial e residual São Luís - MA ¹⁰¹
	MSWV Au-ME	0,04 (LD); 0,146 (LQ) 128,58 - 2674,46	Água superficial Rio Moji-Guaçu, São Paulo - SP ¹⁰²
	SWV Au-ME	4,51 (LD); 15,05 (LQ) 257,16 - 42688,56	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos - SP ¹⁰³

Tabela 3. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para pesticidas em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

Estrutura Química Pesticida	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Pendimetalina ^{82, 104-105}	SWAdSV AgNP-GCE	10,10 (LD) 19,70– 563,00	Água superficial e de abastecimento Florianópolis – SC ⁸²
	SWCV BiFE	10,41 (LD) 84,39 – 281,31	Água superficial e de abastecimento Florianópolis- SC ¹⁰⁴
	SWV HMDE	4,88 (LD); 18,05 (LQ) 140,65 – 1265,89	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos – SP ¹⁰⁵
 Pentachlorofenol ¹⁰⁶	SWV BDDE	5,50 (LD) 266,33 – 15979,80	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos - SP
 Picloram ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹	SWV BDDE	94,17 (LD) 1617,78 - 16177,80	Água superficial Rio Guamá e Rio Cuiarana, Belém, Capitão Poço e Salinópolis – PA ¹⁰⁷
	SWV HMDE	36,00 (LD); 120,00 (LQ) 100,00 – 2500,00	Água superficial e residual São Paulo – SP ¹⁰⁸
	SWV HMDE	14,00 (LD) 3,86 –50,51	Água subterrânea, superficial e residual; São Carlos – SP ¹⁰⁹
 Picoxistrobina ¹¹⁰	DPAdSV Bi-GCE	8,40 (LD); 11,30 (LQ) 11,30–6979,08	Água superficial Rio de Janeiro - RJ
 Sulfentrazona ¹¹¹	SWV SPE-MWCNT	1040,00 (LD) 387,00– 3870,00	Água subterrânea Campo Grande - MS
 Trifluralina ¹¹²	SWAdV GCE	10,10 (LD) 161,00– 10800,00	Água de abastecimento Dourados - MS

de compostos dos mais diversos tipos. Os sinais fornecidos por meio do uso dessa técnica são formados por uma série de pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente que são aplicados ao eletrodo de trabalho, resultando em um voltamograma constituído por correntes de pico de forma gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito.²⁶ Ela foi utilizada em trinta dos cento e vinte e oito trabalhos analisados em que os limites de detecção variaram entre

0,14 e 2299,13 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os compostos analisados.

Conforme mostrado na Figura 4, a SWV foi a técnica voltamétrica aplicada na maior parte dos trabalhos analisados (em sessenta e cinco do total de cento e vinte e oito), com limites de detecção entre 0,56 e 2800 $\mu\text{g L}^{-1}$. A SWV é uma técnica de pulso de alta amplitude com sinal composto por ondas quadradas simétricas sobrepostas a uma rampa de potencial em forma de escadas e fornece correntes de pico maiores que algumas outras técnicas.¹⁵⁸ As maiores vantagens

Tabela 4. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para interferentes endócrinos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações

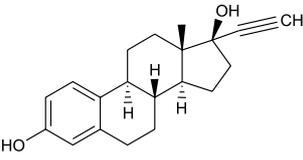
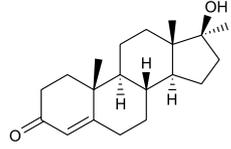
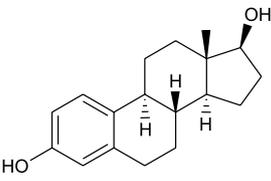
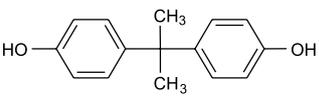
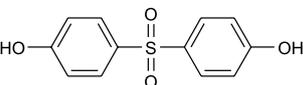
Estrutura Química Interferentes Endócrinos	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 <p>17α-etinilestradiol¹¹³⁻¹¹⁴</p>	SWV (mag@MIP)-GQDs-FG-NF/SPE	0,77 (LD) 2,96 – 741,02	Água superficial Rio Gregório e Rio Chibarro, São Carlos e Araraquara/SP ¹¹³
	SWAdV BDDE	71,10 (LD); 293,00 (LQ) 234,00 – 1540,00	Água superficial Diadema - SP ¹¹⁴
 <p>17α-metilTestosterona¹¹⁵</p>	SPE-SWV HMDE	3,08 (LD); 32,60 (LQ) 3,02 – 69,90	Água superficial Guarapuava - Paraná
 <p>17β-estradiol^{116-117, 51, 118}</p>	DPV CuPc-P6LC-Nafion/SPE _F	1,36 (LD) 21,80 – 1990,00	Água superficial São Carlos e Araraquara – SP ¹¹⁶
	SWV MIP-mag/GEC	2,72 (LD) 136,19 – 204292,50	Água superficial Araraquara – SP ¹¹⁷
	DPV SPCE	100,78 (LD) 136,19 – 2723,80	Água de abastecimento São Carlos - SP ⁵¹
	DPV GCE/RGO/CuThP	1,40 (LD) 27,24 – 272,40	Água superficial São Carlos – SP ¹¹⁸
	DPV AgNP-GPUE	54,80 (LD) 571,00 -3420,00	Água superficial e de abastecimento São Carlos – SP ¹¹⁹
	SWV BDDE	29,68 (LD) 100,44 – 50221,60	Água residual, de abastecimento e superficial São Carlos – SP ¹²⁰
	DPV ITO/(PDAC/IONRGO)	3,42 (LD) 24,54 -167,09	Água superficial e de abastecimento Lago Paranoá, Brasília – DF ¹²¹
	CV Nafion/Tyr/Au/SPCE	175,77 (LD) 114,14 – 11414,00	Água de abastecimento Porto Alegre - RS ¹²²
 <p>Bisfenol A¹¹⁹⁻¹²⁸</p>	DPV SPE-rGO-CNPs	0,23 (LD) 1,71–59,35	Água de abastecimento São Paulo – SP ¹²³
	SWV B100CPE	4,82 (LD); 16,07 (LQ) 155,23 – 3424,20	Água de abastecimento Dourados - MS ¹²⁴
	SWV AgNP-MWCNT/GCE	547,27 (LD) 1141,40 – 34698,56	Água de abastecimento São Carlos – SP ¹²⁵
	DPV GCE/ SiO ₂ /GO/AgNP	10,32 (LD) 22,83–593,53	Água de abastecimento São Paulo – SP ¹²⁶
	DPV CPT-BDDE	47,94 (LD); 160,00 (LQ) 100,44 – 1187,06	Água superficial e de abastecimento São Carlos – SP ¹²⁷
	SWV S PCE	11,64 (LD) 228,28–2282,80	Água superficial e residual Araraquara – SP ¹²⁸
 <p>Bisfenol S¹²⁰</p>	SWV BDDE	60,00 (LD) 200,00 - 80000,00	Água superficial, de abastecimento, e subterrânea São Carlos - SP

Tabela 4. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para interferentes endócrinos em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

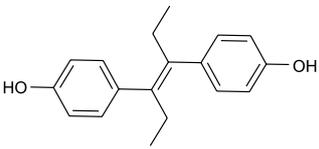
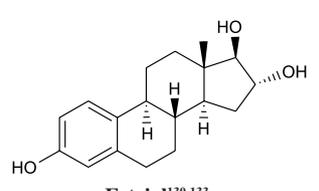
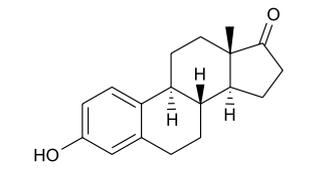
Estrutura Química Interferentes Endócrinos	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Diethylbestrol ¹²⁹	SWV CoPc-fMWCNTs/ AuNPTs/GCE	50,98 (LD) 187,85 – 1518,92	Água superficial e de abastecimento Barragem Santo Anastácio, Fortaleza - CE
 Estriol ¹³⁰⁻¹³³	DPV GCE/rGO/AgNPs	6,05 (LD) 28,84 – 865,14	Água de abastecimento Botucatu – SP ¹³⁰
	LSV RGO-GNPs-PS/GCE	183,43 (LD) 432,58 – 6344,58	Água superficial e de abastecimento São Carlos – SP ¹³¹
	DPV CNB-AgNP/GCE	46,10 (LD); 144,00 (LQ) 57,70 – 865,00	Água superficial São Carlos – SP ¹³²
	DPV GCE/rGO/SbNPs	0,14 (LD) 57,67 – 403,73	Água superficial São Carlos – SP ¹³³
 Estrona ¹³⁴	DPA _{AdSV} CPE/rGO/MIP	6,87 (LD) 40,70– 3820,00	Água superficial Rio das Mortes, São João del-Rei/MG

Tabela 5. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para aditivos industriais em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações

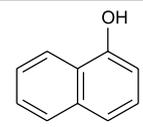
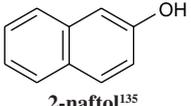
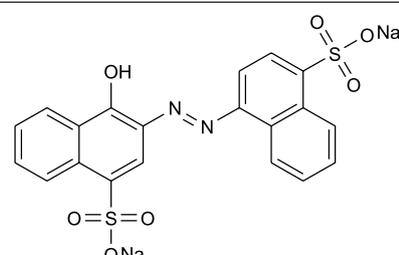
Estrutura Química Aditivos Industriais	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 1-naftol ¹³⁵	DPV CPT-BDDE	7,21 (LD) 28,83 – 555,05	Água superficial São Carlos - SP
 2-naftol ¹³⁵	DPV CPT-BDDE	14,42 (LD) 28,83 – 555,05	Água superficial São Carlos - SP
 4-clorofenol ¹³⁶⁻¹³⁷	DPV ZnO-CTS-LAC/CPE	90,00 (LD) 127,00– 6430,00	Água residual Campinas - SP
	SWV BDDE	21,50 (LD) 5425,29 –139110,00	Água subterrânea, superficial e residual São Carlos - SP
 Carmoisina ¹³⁸	DPV CPT-BDDE	1,50 (LD) 5,02 – 39,69	Água superficial Lago Igapó, Londrina - PR

Tabela 5. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para aditivos industriais em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

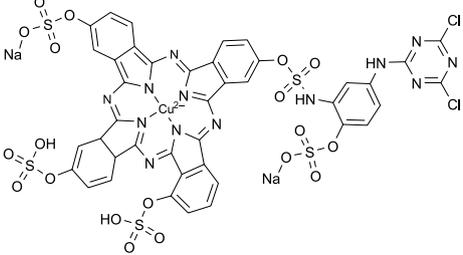
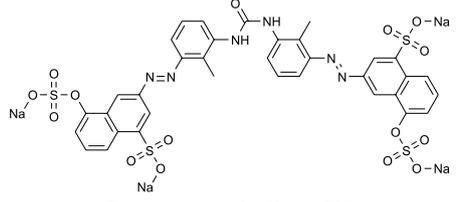
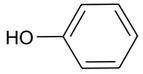
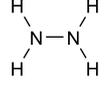
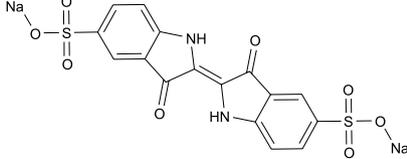
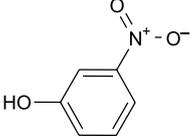
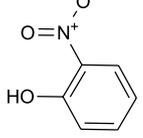
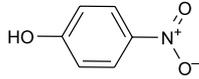
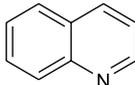
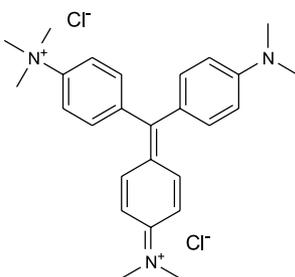
Estrutura Química Aditivos Industriais	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 <p>Corante reativo azul turquesa¹³⁹</p>	CSV HMDE	10,75 (LD) 64,45 – 1289,00	Água residual e de abastecimento Araraquara - SP
 <p>Corante amarelo direto 50³⁷</p>	SWV PdNPs/GPE	199,57 (LD) 4390,55 – 439,05	Água superficial Rio Tietê, São Paulo - SP
 <p>Fenol^{140, 125}</p>	SWV GCE/NpAu/MWCNT/ FtCo/Tir _(glu 2%)	453,00 (LD); 468,00(LQ) 668,00– 2170,00	Água residual CE ¹⁴⁰
	SWV AgNP-MWCNT/GCE	282,33 (LD) 225,86 – 14304,72	Água de abastecimento São Carlos – SP ¹²⁵
 <p>Hidrazina¹⁴¹</p>	DPV PAG/GCE	38,46 (LD) 1282,00 – 32050,00	Água residual Araraquara - SP
 <p>Índigo-carmim¹⁴²</p>	SWAdV BDDE	27,00 (LD) 233,00 – 39200,00	Água superficial e de abastecimento Aracaju - SE
 <p>m-nitrofenol¹⁴³</p>	DPV GCE/(Fe ₃ O ₄ -Pt)NPs	6,30 (LD) 13,91 – 208,66	Água superficial Florianópolis - SC
 <p>o-nitrofenol^{144, 143}</p>	DPV GCE	159,00 (LD) 417,00 – 8350,00	Água superficial Lago Igapó, Londrina – PR ¹⁴⁴
	DPV GCE/(Fe ₃ O ₄ -Pt)NPs	4,69 (LD) 13,91 – 208,66	Água superficial Florianópolis - SC ¹⁴³
 <p>p-fenilenodiamina¹⁴⁵</p>	LSV MWNTs-CHT/GCE	790,00 (LD) 550,00 – 21200,00	Água de abastecimento Araraquara - SP

Tabela 5. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para aditivos industriais em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações (cont.)

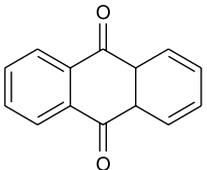
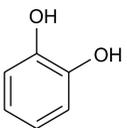
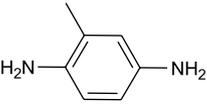
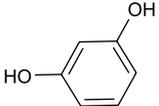
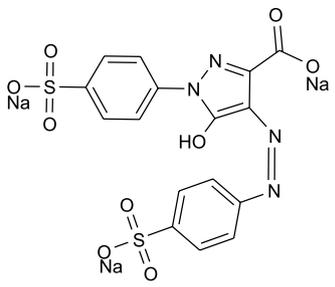
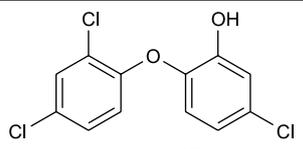
Estrutura Química Aditivos Industriais	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 p-nitrofenol ^{144, 143, 146-150}	DPV GCE	82,10 (LD) 278,00– 8350,00	Água superficial Lago Igapó, Londrina – PR ¹⁴⁴
	DPV GCE/(Fe ₃ O ₄ -Pt)NPs	6,70 (LD) 13,91 – 208,66	Água superficial Florianópolis - SC ¹⁴³
	DPA _d V CPE-MWCNT	44,51 (LD) 2782,20 – 33386,40	Água superficial e de abastecimento Londrina – PR ¹⁴⁶
	SWV AgSAE	7,22 (LD); 24,66 (LQ) 76,65 – 676,07	Água superficial Córrego de Santa Maria do Viterbo, Monjolinho e do Gregório, São Carlos – SP ¹⁴⁷
	SWV HMDE	1,70 (LD); 5,70 (LQ) 695,55–5564,4	Água superficial Rio Monjolinho, São Carlos – SP ¹⁴⁸
	DPV LiTCNE/PLL-GCE	1,04 (LD) 3,75 – 3227,35	Água superficial Campinas – SP ¹⁴⁹
	SWV BDDE	2,80 (LD) 417,33 – 6955,50	Água de abastecimento São Carlos – SP ¹⁵⁰
 Piridina ¹⁵¹	DPV MCPE/AC	15,82 (LD); 55,37 (LQ) 71,19–7910,00	Água residual São Gonçalo do Pará - MG
 Quinolina ¹⁵¹	SWV MCPE/AC	25,83 (LD); 90,41 (LQ) 116,24 –12916,00	Água residual São Gonçalo do Pará-MG
 Verde de metila ¹⁵²	SWAdSAV MIP-mag/CPE	4,58 (LD) 45,39 – 825,25	Água superficial e residual Araraquara - SP

dessa técnica são a rapidez e a alta sensibilidade, resultando em um tempo de análise consideravelmente menor, podendo fornecer um voltamograma completo em poucos segundos, tornando-a preferível em análises voltamétricas.²⁹

Por meio do uso de processos de preparo de amostra, como a SPE, associadas às técnicas de DPV e SWV, foi observada uma melhora razoável nos resultados em comparação com as análises realizadas sem o tratamento prévio das amostras. O SPE consiste em uma técnica de preparo de amostra em que é feita a transferência do analito das amostras em meio aquoso para solventes orgânicos com o uso de fases extratoras (sorventes), permitindo a detectabilidade de espécies químicas de interesse presentes em baixas concentrações em uma amostra.¹⁵⁹

O uso das técnicas de DPV e SWV combinadas com etapas de adsorção, pode promover um aumento significativo da sensibilidade analítica. Esta etapa baseia-se na pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho por adsorção, podendo ocorrer de maneira espontânea (ligações covalentes, troca iônica, ligações eletrostáticas etc.) ou com o uso de eletrodo quimicamente modificado.¹⁶⁰ Esta técnica pode ser aplicada em um número ilimitado de espécies químicas eletroativas e com superfícies ativas, que permitam a sua adsorção na superfície dos eletrodos de trabalho, podendo alcançar limites de detecção na ordem de 10^{-11} a 10^{-12} mol L⁻¹.¹⁵⁸ A voltametria adsortiva de pulso diferencial (DPA_dV, sigla do inglês *Differential Pulse Adsorptive Voltammetry*) foi

Tabela 6. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e faixa linear para produtos de higiene pessoal em diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas voltamétricas com os respectivos eletrodos de trabalho utilizados nas determinações

Estrutura Química Produtos de Higiene Pessoal	Técnica Voltamétrica e Eletrodo de Trabalho	LD/LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz Aquática e Local
 Antraquinona ¹⁵³	SWV GCE-MWCNT	0,56 (LD) 20,10–1460,00	Água residual e de abastecimento Araraquara - SP
 Catecol ^{125, 154, 146, 155}	SWV AgNP-MWCNT/GCE	22,02 (LD) 2202,00–28626,00	Água de abastecimento São Carlos – SP ¹²⁵
	DPV CP-Jen100	770,77 (LD) 1101,10–34134,10	Água residual Jaraguá – GO ¹⁵⁴
	DPA _{AdV} CPE-MWCNT	54,00 (LD) 1100,00–13200,00	Água superficial e de abastecimento Londrina – PR ¹⁴⁶
 Hidroquinona ^{51, 125, 146}	DPV MIP/GCE	61,44 (LD); 203,70 (LQ) 203,70–110110,00	Água residual e superficial Campinas – SP ¹⁵⁵
	DPV SPCE	40,74 (LD) 55,05–1101,00	Água de abastecimento São Carlos – SP ⁵¹
	SWV AgNP-MWCNT/GCE	17,62 (LD) 275,25 – 28626,00	Água de abastecimento São Carlos – SP ¹²⁵
 p-toluenodiamina ¹⁵⁶	DPA _{AdV} CPE-MWCNT	7,71 (LD) 550,00– 6061,00	Água superficial e de abastecimento Londrina – PR ¹⁴⁶
	LSV Nanodisco de ouro	40 (LD); 100 (LQ) 100 – 1000	Água de abastecimento São José do Rio Preto - SP
 Resorcinol ¹⁴⁵	LSV MWNTs-CHT/GCE	580,00 (LD) 550,00 – 21200,00	Água de abastecimento Araraquara - SP
 Tartrazina ⁴⁰	SPE-SWV HMDE	5,29 (LD) 5,66 – 36,40	Água residual Estação de tratamento de esgoto de Tabapuá e Conjunto José Walter - CE
 Triclosan ¹⁵⁷	DPA _{AdV} ITO/(Au-PIL)	28,30 (LD) 2890,00 – 17400,00	Água superficial Lago Paranoá, Brasília - DF

aplicada na determinação da hidroquinona,¹⁴⁶ conforme mostrado na Tabela 6 com um limite de detecção de 7,71 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a voltametria adsorptiva de onda quadrada (SWAdV,

sigla do inglês *Square Wave Adsorptive Voltammetry*) foi utilizada na determinação da dexametasona,⁴¹ de acordo com o mostrado na Tabela 2 com limite de detecção de

1,00 µg L⁻¹, resultados que representam a eficiência do uso de técnicas adsorptivas.

A aplicação de voltametrias de redissolução também tem se tornado bastante difundido recentemente devido à sua capacidade de análise de quantidades muito pequenas de analitos, apresentando resultados bastante precisos e confiáveis.¹⁶⁰ Nas técnicas de redissolução (em inglês, *stripping*) ocorre uma reação eletroquímica entre o analito e o material do eletrodo de trabalho antes do início da varredura e da aquisição do sinal analítico, possibilitando a pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho, geralmente por eletrorredução.²⁶ A espécie química é redissolvida com a varredura de potencial no sentido catódico ou anódico no corpo da solução na medida em que o potencial se torna mais positivo ou negativo.¹⁶⁷ Como resultado obtêm-se um aumento na magnitude da corrente medida e, conseqüentemente, diminuição dos limites de detecção, na ordem de 10⁻⁹ mol L⁻¹.²⁶ A voltametria de redissolução adsorptiva de pulso diferencial (DPAdSV, sigla do inglês *Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry*) foi aplicada na determinação da estrona,¹³⁴ conforme mostrado na Tabela 4, na qual foi obtido um limite de detecção de 6,78 µg L⁻¹ e a voltametria de redissolução adsorptiva de onda quadrada (SWAdV, sigla do inglês *Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry*) foi utilizada na determinação do pesticida clorpirifós,⁷² conforme mostrado na Tabela 3, alcançando um limite de detecção de 0,31 µg L⁻¹, comprovando a potencialidade das técnicas de redissolução.

As técnicas de redissolução subdividem-se em dois tipos, anódica e catódica. Na voltametria de redissolução anódica, o eletrodo de trabalho se comporta como o catodo durante a etapa de deposição e como o anodo na etapa de redissolução, sendo considerado um dos métodos analíticos mais sensíveis para a determinação de íons metálicos.¹⁶³ Na voltametria de redissolução catódica o eletrodo de trabalho funciona como o anodo durante a deposição e como catodo durante a redissolução, sendo bastante aplicável na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos.¹⁶⁴ Nunes e colaboradores³¹ utilizaram a voltametria de redissolução

catódica adsorptiva de pulso diferencial (DPAdCSV, sigla do inglês *Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*) para a determinação de alprazolam em amostras de água superficial (água de nascente, riacho, lago e rio), conforme o mostrado na Tabela 2, alcançando o limite de detecção de 0,1 µg L⁻¹, evidenciando a alta sensibilidade dessa técnica.

Os trabalhos relatados nas publicações selecionadas foram realizados em amostras de matrizes aquáticas de quatorze dos vinte e seis estados brasileiros e no Distrito Federal, distribuídas pelas diferentes regiões do país. Do total de cento e vinte e oito trabalhos, onze são da região centro-oeste (seis do Mato Grosso do Sul, dois do Mato Grosso, dois do Distrito Federal e um do Goiás), treze da região nordeste (nove do Ceará, dois de Sergipe, um do Maranhão e um da Paraíba), vinte e quatro da região sul (dezoito do Paraná, três de Santa Catarina e três do Rio Grande do Sul), setenta e nove da região sudeste (setenta e quatro de São Paulo, quatro de Minas Gerais e um do Rio de Janeiro) e somente um da região norte, no estado do Pará. Observa-se que o maior número de pesquisas focadas em matrizes da região sudeste está precisamente relacionado com a maior destinação de verbas para pesquisas concentradas nessa região, além dos aspectos geográficos da região como alta densidade populacional, urbanização, elevado índice de consumo e a maior concentração de atividade industrial do país, proporcionando um dos cenários mais propensos a enfrentar os efeitos da ação humana, entre elas a produção e eliminação de uma quantidade maior de contaminantes no ambiente.

A Figura 4 mostra o número de publicações por classes de cada CE em amostras coletadas nas diferentes matrizes aquáticas abordadas nos artigos selecionados.

Entre as pesquisas realizadas nas matrizes da região centro-oeste, a maior parte delas abordou sobre a determinação de pesticidas,^{68,111-112} o que coincide com a intensa atividade agropecuária na região, principalmente no estado do Mato Grosso, onde o uso de agrotóxicos em produções agrícolas ocorrem de maneira descontrolada, assim como em outros estados brasileiros que desempenham

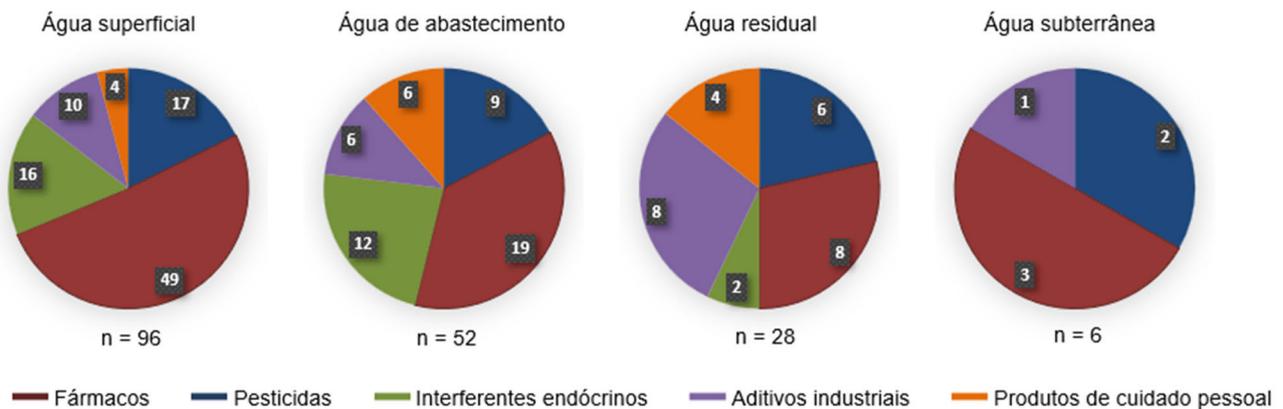


Figura 4. Distribuição dos CEs por classes em cada matriz aquática, em que “n” representa número de publicações encontradas nas bases de dados dentro dos critérios estabelecidos

atividade semelhante, revelando problemas relacionados à má gestão no controle da liberação e consumo de agrotóxicos por parte das autoridades competentes e à preservação ambiental diante do lançamento de uma vasta quantidade de pesticidas no ambiente.¹⁶⁵ O Brasil é considerado um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo, registrando no ano de 2019 a aprovação recorde de quatrocentos e setenta e quatro novos agrotóxicos, maior número registrado desde o início da divulgação dos dados pelo Ministério da Agricultura, no ano de 2005.¹⁶⁶ Esse fato gera preocupação quanto ao aumento do número de pesticidas em matrizes ambientais, pois, embora os efeitos nocivos causados por esses contaminantes em um curto prazo sejam desconhecidos, os efeitos crônicos da contaminação como interferência nos processos biológicos (diminuição da capacidade reprodutiva em algumas espécies de animais, vegetais e outros organismos, por exemplo), têm maior probabilidade de ocorrer em um longo prazo.¹⁶⁷

Outra classe que tem tido bastante destaque nas pesquisas feitas em amostras de água é a dos fármacos, que tem se consolidado como um dos grupos de contaminantes mais estudados no mundo inteiro. No Brasil, problemas como a venda de diversos tipos de medicamentos sem prescrição médica e descarte inadequado desses produtos, intensifica a entrada de fármacos no ambiente, principalmente em corpos hídricos, por meio do descarte de medicamentos direto na rede de esgoto. Conforme mostrado na Figura 9, a classe dos fármacos foi a mais pesquisada entre as que foram relatadas nas publicações consideradas nessa revisão.

A classe dos interferentes endócrinos é constituída por representantes de outras classes como hormônios, fármacos, pesticidas, compostos perfluorados entre outros, que têm como característica a capacidade de causar alterações nas funções regulares do sistema endócrino, ocasionando efeitos indesejados a um organismo e/ou aos seus descendentes. A presença desses contaminantes em águas superficiais, pode representar um risco direto aos organismos que vivem em biotas aquáticas. Volkova e colaboradores¹⁶⁸ investigaram os efeitos da exposição do peixe-zebra (*Danio rerio*) ao 17α -etinilestradiol e observaram a redução da capacidade de fertilização dessa espécie. Schneider, Oehlmann e Oetken avaliaram o efeito do estradiol em crustáceos da espécie *Gammarus pulex* e constataram um aumento anormal de órgãos desses organismos.¹⁶⁹

Os aditivos industriais são detectados com maior frequência em amostras de água residual, principalmente de efluentes industriais, embora possam estar presentes em outros tipos de corpos hídricos. Os produtos de cuidado pessoal têm características parecidas com as dos aditivos industriais, uma vez que muitos dessas espécies químicas são aplicadas na fabricação de produtos industrializados como cosméticos, protetores solares, cremes, loções, entre outros. O maior problema relacionado à liberação desses contaminantes no ambiente é a ausência de uma quantidade máxima permitida, inviabilizando o controle de suas concentrações no ambiente aquático.¹ Grande

parte dos compostos pertencentes a essas classes tem como propriedade a alta lipossolubilidade o que confere a essas espécies um elevado grau de bioacumulação.¹⁷⁰ Mesmo com o uso das melhores técnicas de tratamento de águas residuais, esses contaminante dificilmente são removidos totalmente, o que contribui com a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por meio do lançamento do efluente tratado nessas matrizes.²

Um dos pontos mais preocupantes em relação aos CEs é a falta de regulamentação quanto aos valores de limite de concentração máxima para esses compostos no ambiente, pois trata-se de uma problemática que tem sido investigada apenas nos anos mais recentes. Para que um contaminante seja contemplado por uma determinada regulamentação é necessário que seja feito uma série de estudos sobre a sua (eco)toxicidade, suas principais fontes e destinos no ambiente, além de avaliação de risco à saúde humana e aos diferentes compartimentos ambientais.² No Brasil, as principais legislações direcionadas ao estabelecimento dos padrões de qualidade de água para consumo humano em termos de presença de espécies químicas são a Portaria do Ministério da Saúde (MS) 2914/2011 e as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 e 396/2008, que discorrem sobre a qualidade das águas potável, superficial e subterrânea, respectivamente.¹

Apesar da existência de milhares de contaminantes que podem ser considerados de preocupação emergente, a Portaria do MS 2914/201 e as Resoluções CONAMA 357/2005 e 396/2008 contemplam menos de noventa espécies químicas no total, dentre as quais menos de 30% delas correspondem a pesticidas.¹⁷¹⁻¹⁷³ Em razão da escassez de dados referentes aos limites de concentração máxima obtidas a partir de estudos que retratem a realidade brasileira diante desse problema, grande parte dos valores máximos permitidos (VMPs) de vários grupos de contaminantes constantes nas legislações brasileiras são baseadas em regulações internacionais.

Alguns países têm desenvolvido diversas pesquisas visando a adoção de valores confiáveis de limites de concentração máxima para um grande número de contaminantes de interesse ambiental, de modo a assegurar sua gestão e monitoramento adequado. A Lei Canadense de Proteção Ambiental (CEPA, sigla do inglês *Canadian Environmental Protection Act*) é uma importante legislação instituída em 1999 no Canadá, a qual tem como objetivos a prevenção da poluição ambiental, a proteção dos diferentes ecossistemas, a manutenção da saúde humana, além de garantir um desenvolvimento sustentável. A CEPA apresenta uma lista bastante ampla de contaminantes (compostos químicos, microrganismos, resíduos, entre outros), propondo o uso de metodologias mais eficientes para a sua remoção máxima e evitar a sua liberação no ambiente em qualquer quantidade mensurável.¹⁷⁴

A Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (em inglês *Directive 2008/105/EC of The European Parliament and of The Council*) estabelece

normas de qualidade ambiental no que diz respeito às águas superficiais e residuais, indicado os critérios a serem adotados para categorizar determinadas espécies químicas como prioritárias quanto ao seu monitoramento em corpos hídricos. O mesmo documento também apresenta uma lista com dezenas de compostos químicos a serem rigorosamente analisados para que sua nocividade seja avaliada conforme os critérios de inclusão na lista de contaminantes prioritários.¹⁷⁵

A Organização Mundial da Saúde (OMS) por meio do documento Diretrizes de Qualidade de Água Potável (GDWQ, sigla do inglês *Guidelines for Drinking Water Quality*) classificou os diferentes tipos de contaminantes responsáveis por ameaçar a qualidade da água a partir de parâmetros que descrevem a natureza de cada um deles como: inorgânicos, orgânicos, microbiológicos, radiológicos, estéticos ou a partir de suas propriedades organolépticas.¹⁷⁶ Além disso, no ano de 2019 a OMS apresentou algumas metas de prevenção a emergências de saúde, entre as quais foi proposto o uso mais controlado do uso de medicamentos antimicrobianos, como forma de evitar a resistência de microrganismos patológicos por meio do uso imoderado desses medicamentos por pessoas e em animais, ocasionando na perda de sua eficácia ao longo do tempo e incapacitando o tratamento e prevenção de infecções.¹⁷⁷

Diante da insuficiência de dados concretos na legislação brasileira sobre os critérios de qualidade das matrizes aquáticas, considerando a incidência de CEs com base na realidade sanitária do país, torna-se urgente a necessidade de investimento em políticas mais rígidas de gerenciamento, tecnologias de tratamento de água e esgotos mais eficazes e ferramentas de análise para auxiliar no monitoramento dos CEs. O papel das técnicas analíticas no estudo dos CEs é fundamental, pois a partir da sua aplicação é possível identificar, avaliar os efeitos, caracterizar os riscos e quantificar precisamente esses contaminantes no ambiente, permitindo a elaboração de estratégias que auxiliam na solução de muitos problemas ambientais.¹⁷⁸ Os resultados apresentados pelo uso de técnicas voltamétricas nas pesquisas que foram analisadas demonstram a eficácia dessa ferramenta analítica como uma alternativa de baixo custo, alta sensibilidade e seletividade e curto tempo de análise na determinação de CEs em amostras de água.

7. Considerações Finais

A contaminação de corpos hídricos por meio de contaminantes emergentes (CEs) representa um problema ambiental que afeta o mundo inteiro e tende a permanecer como um dos desafios a serem enfrentados pela sociedade contemporânea, uma vez que o consumo de produtos que fazem parte do estilo de vida atual das pessoas vem crescendo a cada ano, junto com descarte inapropriado de muitos desses produtos no ambiente.

A falta de regulamentação dos CEs, principalmente nas legislações brasileiras, agrava ainda mais o problema, dado que muitas regiões do Brasil sofrem com a ineficiência ou ausência de sistemas de saneamento básico. Além disso, o uso descontrolado de agrotóxicos nas atividades agropecuárias brasileiras contribui bastante para a entrada de pesticidas em matrizes ambientais, chamando atenção para a necessidade de uma melhor integração entre as comunidades política e científica para que haja uma fiscalização mais rigorosa e moderação no uso desses produtos.

Investimentos em pesquisas e no desenvolvimento de ferramentas analíticas mais sensíveis tornam-se cada vez mais necessários, pois muitos CEs ainda são desconhecidos ou estão presentes no ambiente em concentrações abaixo de ng L^{-1} . Os resultados obtidos por meio dessas pesquisas permitem a realização de avaliações de risco e, posteriormente a definição de um limite de concentração máxima desses contaminantes em ambientes aquáticos.

As técnicas voltamétricas, apesar de serem vistas como técnicas de complexidade elevada, aplicabilidade limitada e apresentarem limites de detecção um pouco maiores que técnicas mais sofisticadas como as cromatográficas (principalmente a LC-MS/MS), possuem uma série de vantagens como menor tempo de análise, possibilidade de determinação simultânea e precisa de vários analitos, maior especificidade (devido aos processos de oxirredução dos analitos que ocorrem em um potencial aplicado específico), permite a análise *in situ*, desenvolvimento de sensores eletroquímicos para serem aplicados em análises específicas e alcançarem limites de detecção mais baixos, entre outras.

Os resultados apresentados nessa revisão da literatura para a determinação de CEs em amostras de água evidenciaram a potencialidade do uso de técnicas voltamétricas em análises de água, comprovando a utilidade desses recursos analíticos como ferramentas que podem ser aplicadas visando solucionar o problema da dificuldade de monitoramento de muitos CEs existentes em diversos ambientes aquáticos, gerando dados de monitoramento ambiental no contexto nacional.

Informações Suplementares

As reações de oxi-redução do contaminantes emergentes e um glossário estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.sbq.org.br/>.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Católica de Brasília (UCB) e a Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB) e o apoio da CAPES (Código de Financiamento 001- Portal Periódicos).

Referências Bibliográficas

- Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D.; Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova* **2017**, *40*, 1094. [[Crossref](#)]
- Naidu, R.; Espana, V. A. A.; Liu, Y.; Jit, J.; Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere* **2016**, *154*, 350. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Rasheed, T.; Bilal, M.; Nabeel, F.; Adeel, M.; Iqbal, H. M. N.; Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International* **2019**, *122*, 52. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R.; Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *323*, 361. [[Crossref](#)]
- Taheran, M.; Naghdi, M.; Brar, S. K.; Verma, M.; Surampalli, R. Y.; Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **2018**, *10*, 122. [[Crossref](#)]
- Ghadimi, H.; Tehrani, R. M.; Basirun, W. J.; Ab Aziz, N. J.; Mohamed, N.; Ab Ghani, S.; Electrochemical determination of aspirin and caffeine at MWCNTs-poly-4-vinylpyridine composite modified electrode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *65*, 101. [[Crossref](#)]
- Scholz, F.; Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* **2015**, *1*, 1. [[Crossref](#)]
- Karuppiah, C.; Cheemalapati, S.; Chen, S. M.; Palanisamy S.; Carboxyl-functionalized graphene oxide-modified electrode for the electrochemical determination of nonsteroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Ionics* **2015**, *21*, 231. [[Crossref](#)]
- Manahan, S. E.; *Química Ambiental*, Bookman Editora: Porto Alegre, 2016.
- Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R.; A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment* **2016**, *572*, 138. [[Crossref](#)]
- Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V. K.; Tushara Chaminda, G. G.; An, A. K.; Kumar, M.; Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* **2018**, *6*, 169. [[Crossref](#)]
- Sorensen, J. P. R.; Lapworth, D. J.; Nkhuwa, D. C. W.; Stuart, M. E.; Goody, D. C.; Bell, R. A.; Chirwa, M.; Kabika, J.; Liemisa, M.; Chibesa, M.; Pedley, S.; Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research* **2015**, *72*, 51. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Birch, G. F.; Drage, D. S.; Thompson, K.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F.; Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin* **2015**, *97*, 56. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Wilkinson, J.; Hooda, P. S.; Barker, J.; Barton, S.; Swinden, J.; Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution* **2017**, *231*, 954. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Magi, E.; Di Carro, M.; Mirasole, C.; Benedetti, B.; Combining passive sampling and tandem mass spectrometry for the determination of pharmaceuticals and other emerging pollutants in drinking water. *Microchemical Journal* **2018**, *136*, 56. [[Crossref](#)]
- Le, M. D.; Duong, H. A.; Nguyen, M. H.; Sáiz, J.; Pham, H. V.; Mai, T. D.; Screening determination of pharmaceutical pollutants in different water matrices using dual-channel capillary electrophoresis coupled with contactless conductivity detection. *Talanta* **2016**, *160*, 512. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Li, F.; Cai, C.; Cheng, J.; Zhou, H.; Ding, K.; Zhang, L.; Extraction of endocrine disrupting phenols with iron-feric oxide core-shell nanowires on graphene oxide nanosheets, followed by their determination by HPLC. *Microchimica Acta* **2015**, *182*, 2503. [[Crossref](#)]
- Silva, V. P. A.; Paz, M. S. O.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Strategy for Correction of Matrix Effect on the Determination of Pesticides in Water Bodies Using SPME-GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 108. [[Crossref](#)]
- Naing, N. N.; Li, S. F. Y.; Lee, H. K.; Evaluation of graphene-based sorbent in the determination of polar environmental contaminants in water by micro-solid phase extraction-high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1427*, 29. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Zhu, F.; Mao, C.; Du, D.; Time-resolved immunoassay based on magnetic particles for the detection of diethyl phthalate in environmental water samples. *Science of the Total Environment* **2017**, *601–602*, 723. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Tohidi, F.; Cai, Z.; GC/MS analysis of triclosan and its degradation by-products in wastewater and sludge samples from different treatments. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 11387. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Evans, S. E.; Davies, P.; Lubben, A.; Kasprzyk-Hordern, B.; Determination of chiral pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and sludge using microwave assisted extraction, solid-phase extraction and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *882*, 112. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Sodré, F. F.; Souza, G. B.; Feitosa, R. S.; Pereira, C. E. B.; Maldaner, A. O.; Illicit Drugs, Metabolites and Adulterants in Wastewater: Monitoring Community Drug Abuse in the Brazilian Federal District during the 2014 Soccer World Cup. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 214. [[Crossref](#)]
- Chitravathi, S.; Munichandraiah, N.; Voltammetric determination of paracetamol, tramadol and caffeine using poly(Nile blue) modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *764*, 93. [[Crossref](#)]
- Molaakbari, E.; Mostafavi, A.; Beitollahi, H.; Simultaneous electrochemical determination of dopamine, melatonin, methionine and caffeine. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2015**, *208*, 195. [[Crossref](#)]

26. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; De Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q.; Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Químicas* **2013**, *5*, 516. [[Crossref](#)]
27. Silva, J. G.; Desenvolvimento e validação de métodos voltamétricos de análise para a determinação de metabólitos secundários em amostras de soja. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2012.
28. Daniel, S. M.; Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas. Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora, 2013.
29. Gupta, V. K.; Jain, R.; Radhapyari, K.; Jadon, N.; Agarwal, S.; Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals-A review. *Analytical Biochemistry* **2011**, *408*, 179. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
30. Karadurmus, L.; Kir, D.; Kurbanoglu, S.; Ozkan, S. A.; Electrochemical analysis of antipsychotics. *Current Pharmaceutical Analysis* **2019**, *15*, 413. [[Crossref](#)]
31. Coldibeli, B.; Campos, N. S. M.; Salamanca-Neto, C. A. R.; Scremin, J.; Mattos, G. J.; Marchefave, G. G.; Sartori, E. R.; Feasibility of the use of boron-doped diamond electrode coupled to electroanalytical techniques for the individual determination of pravastatin and its association with acetylsalicylic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *862*, 113987. [[Crossref](#)]
32. Prado, T. M.; Cincotto, F. H.; Machado, S. A. S.; Spectroelectrochemical study of acetylsalicylic acid in neutral medium and its quantification in clinical and environmental samples. *Electrochimica Acta* **2017**, *233*, 105. [[Crossref](#)]
33. Nunes, C. N.; Pauluk, L. E.; Dos Anjos, V. E.; Lopes, M. C.; Quináia, S. P.; New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, *407*, 6171. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
34. Valenga, M. G. P.; Felsner, M. L.; de Matos, C. F.; de Castro, E. G.; Galli, A.; Development and validation of voltammetric method for determination of amoxicillin in river water. *Analytica Chimica Acta* **2020**, *1138*, 79. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
35. Deroco, P. B.; Rocha-Filho, R. C.; Fatibello-Filho, O.; A new and simple method for the simultaneous determination of amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor. *Talanta* **2018**, *179*, 115. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
36. Moraes, J. T.; Salamanca-Neto, C. A. R.; Švorc, E.; Sartori, E. R.; Advanced sensing performance towards simultaneous determination of quaternary mixture of antihypertensives using boron-doped diamond electrode. *Microchemical Journal* **2017**, *134*, 173. [[Crossref](#)]
37. Wong, A.; Santos, A. M.; da Fonseca Alves, R.; Vicentini, F. C.; Fatibello-Filho, O.; Sotomayor, M. D. P. T.; Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. *Talanta* **2021**, *222*, 121539. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
38. Nunes, C. N.; Anjos, V. E.; Quináia, S. P.; Determination of Diazepam and Clonazepam in Natural Water - A Voltammetric Study. *Electroanalysis* **2018**, *30*, 109. [[Crossref](#)]
39. Wong, A.; Razzino, C. A.; Silva, T. A.; Fatibello-Filho, O.; Square-wave voltammetric determination of clindamycin using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and gold nanoparticles within a crosslinked chitosan film. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2016**, *231*, 183. [[Crossref](#)]
40. Oliveira, T. M. B. F.; Pessoa, G. de P.; dos Santos, A. B.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Simultaneous electrochemical sensing of emerging organic contaminants in full-scale sewage treatment plants. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *267*, 347. [[Crossref](#)]
41. Oliveira, T. M. B. F.; Ribeiro, F. W. P.; Do Nascimento, J. M.; Soares, J. E. S.; Freire, V. N.; Becker, H.; De Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Direct electrochemical analysis of dexamethasone endocrine disruptor in raw natural waters. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 110. [[Crossref](#)]
42. Materon, E. M.; Wong, A.; Fatibello-Filho, O.; Faria, R. C.; Development of a simple electrochemical sensor for the simultaneous detection of anticancer drugs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *827*, 64. [[Crossref](#)]
43. Manrique, G. R. P.; Salamanca-Neto, C. A. R.; Moraes, J. T.; Sartori, E. R.; Fast surface water quality analysis based on an ultra-sensitive determination of the antidepressant drug duloxetine hydrochloride on a diamond electrode by voltammetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2020**, *1*. [[Crossref](#)]
44. Valezi, C. F.; Eisele, A. P. P.; Sartori, E. R.; Versatility of a carbon paste electrode coupled to differential pulse voltammetry for determination of lisinopril with its associations (hydrochlorothiazide and amlodipine). *Analytical Methods* **2017**, *9*, 4599. [[Crossref](#)]
45. Santos, A. M.; Wong, A.; Vicentini, F. C.; Fatibello-Filho, O.; Simultaneous voltammetric sensing of levodopa, piroxicam, ofloxacin and methocarbamol using a carbon paste electrode modified with graphite oxide and β -cyclodextrin. *Microchimica Acta* **2019**, *186*, 174. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
46. Wong, A.; Santos, A. M.; Fatibello-Filho, O.; Simultaneous determination of paracetamol and levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with carbon black, silver nanoparticles and PEDOT:PSS film. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2018**, *255*, 2264. [[Crossref](#)]
47. Wong, A.; Santos, A. M.; Baccarin, M.; Cavalheiro, É. T. G.; Fatibello-Filho, O.; Simultaneous determination of environmental contaminants using a graphite oxide - Polyurethane composite electrode modified with cyclodextrin. *Materials Science and Engineering C* **2019**, *99*, 1415. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
48. Miranda, L.; Pereira, V. C.; Machado, C. S.; Torres, Y. R.; dos Anjos, V. E.; Quináia, S. P.; Direct Determination of Nimesulide in Natural Waters and Wastewater by Cathodic Stripping Voltammetry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2017**, *73*, 631. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
49. Wong, A.; Santos, A. M.; Fatibello-Filho, O.; Determination of piroxicam and nimesulide using an electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and PEDOT:PSS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *799*, 547. [[Crossref](#)]
50. Almeida, S. V.; Gouveia, M. E. M. B.; Leite, L. F.; Santos, K. M. M. G.; Felsner, M. L.; Galli, A.; Validação Intralaboratorial da

- Determinação Voltamétrica do Paracetamol em Águas Naturais. *Revista Virtual Química* **2019**, *11*, 326. [Crossref]
51. Raymundo-Pereira, P. A.; Gomes, N. O.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; Simultaneous, ultrasensitive detection of hydroquinone, paracetamol and estradiol for quality control of tap water with a simple electrochemical method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *848*, 113319. [Crossref]
 52. Gorla, F. A.; Duarte, E. H.; Sartori, E. R.; Tarley, C. R. T.; Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 65. [Crossref]
 53. Rosseto, H. A. P.; Matos, R.; Medeiros, R. A.; Sensitive voltammetric method for piroxicam determination in pharmaceutical, urine and tap water samples using an anodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry* **2018**, *5*, 40. [Crossref]
 54. Cesarino, I.; Cesarino, V.; Lanza, M. R. V.; Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles in a paraffin composite electrode: Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, *188*, 1293. [Crossref]
 55. Wong, A.; Scontri, M.; Materon, E. M.; Lanza, M. R. V.; Sotomayor, M. D. P. T.; Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *757*, 250. [Crossref]
 56. Ribeiro, F. W. P.; de Oliveira, R. C.; de Oliveira, A. G.; Nascimento, R. F.; Becker, H.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Electrochemical sensing of thiabendazole in complex samples using boron-doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *866*, 114179. [Crossref]
 57. Guaraldo, T. T.; Goulart, L. A.; Moraes, F. C.; Lanza, M. R. V.; Carbon black nanospheres modified with Cu (II)-phthalocyanine for electrochemical determination of Trimethoprim antibiotic. *Applied Surface Science* **2019**, *470*, 555. [Crossref]
 58. Santos, A. L.; Batista, E. A.; Gonçalves, L. M.; Sotomayor, M. del P. T.; Modified carbon paste electrode for the electrochemical sensing of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2017**, *97*, 159. [Crossref]
 59. Silva, C. C. G.; Silva, L. M.; Silva, B. C.; Garrido, S. S.; Boldrin, M. V.; De Souza, D.; Cathodic stripping voltammetric determination of β -cyfluthrin, a pyrethroid insecticide, using polished silver solid amalgam electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2020**, *24*, 1819. [Crossref]
 60. Duarte, E. H.; Casarin, J.; Sartori, E. R.; Tarley, C. R. T.; Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2018**, *255*, 166. [Crossref]
 61. De Souza, D.; De Toledo, R. A.; Galli, A.; Salazar-Banda, G. R.; Silva, M. R. C.; Garbellini, G. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; 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* **2007**, *387*, 2245. [Crossref]
 62. Cabral, M. F.; Souza, D.; Alves, C. R.; Machado, S. A. S.; Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. *Eclética Química* **2003**, *28*, 41. [Crossref]
 63. Dos Santos, L. B. O.; Silva, M. S. P.; Masini, J. C.; Developing a sequential injection-square wave voltammetry (SI-SWV) method for determination of atrazine using a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *528*, 21. [Crossref]
 64. Dos Santos, L. B. O.; Abate, G.; Masini, J. C.; Determination of atrazine using square wave voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE). *Talanta* **2004**, *62*, 667. [Crossref]
 65. De Oliveira, R. C.; Sousa, C. P.; Freire, T. M.; Freire, R. M.; Denardin, J. C.; Fechine, P. B. A.; Becker, H.; Morais, S.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Chitosan-magnetite nanocomposite as a sensing platform to bendiocarb determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2018**, *410*, 7229. [Crossref] [PubMed]
 66. Codognoto, L.; Tanimoto, S. T.; Pedrosa, V. A.; Suffredini, H. B.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; Electroanalytical determination of carbaryl in natural waters on boron doped diamond electrode. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 253. [Crossref]
 67. Sant'Anna, M. V. S.; Carvalho, S. W. M. M.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Santos, E.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M.; Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. *Talanta* **2020**, *220*, 1. [Crossref] [PubMed]
 68. Barboza, A. M.; Silva, A. B.; Silva, E. M.; Souza, W. P.; Soares, M. A.; Vasconcelos, L. G.; Terezo, A. J.; Castilho, M.; A biosensor based on microbial lipase immobilized on lamellar zinc hydroxide-decorated gold nanoparticles for carbendazim determination. *Analytical Methods* **2019**, *11*, 5388. [Crossref]
 69. França, R. F.; De Oliveira, H. P. M.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode. *Diamond and Related Materials* **2012**, *27–28*, 54. [Crossref]
 70. Miyazaki, C. M.; Adriano, A. M.; Rubira, R. J. G.; Constantino, C. J. L.; Ferreira, M.; Combining electrochemically reduced graphene oxide and Layer-by-Layer films of magnetite nanoparticles for carbofuran detection. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104294. [Crossref]
 71. Grawe, G. F.; de Oliveira, T. R.; Narciso, E. A.; Moccelini, S. K.; Terezo, A. J.; Soares, M. A.; Castilho, M.; Electrochemical biosensor for carbofuran pesticide based on esterases from *Eupenicillium shearii* FREI-39 endophytic fungus. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *63*, 407. [Crossref] [PubMed]
 72. Melo, L. C.; Julião, M. S. S.; Milhome, M. A. L.; do Nascimento, R. F.; De Souza, D.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry Determination of Chlorpyrifos in Irrigation Agricultural Water. *Journal of Analytical Chemistry* **2018**, *73*, 695. [Crossref]

73. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Electroanalytical method for determination of the pesticide dichlorvos using gold-disk microelectrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *382*, 1720. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
74. Oliveira, R. T. S.; Machado, S. A. S.; Quantificação do pesticida diclorvos por voltametria de onda quadrada em águas puras e naturais. *Química Nova* **2004**, *27*, 911. [[Crossref](#)]
75. Oliveira, T. M. B. F.; Becker, H.; Longhinotti, E.; De Souza, D.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. *Microchemical Journal* **2013**, *109*, 84. [[Crossref](#)]
76. Zambianco, N. A.; Silva, T. A.; Zanin, H.; Fatibello-Filho, O.; Janegitz, B. C.; Novel electrochemical sensor based on nanodiamonds and manioc starch for detection of diquat in environmental samples. *Diamond and Related Materials* **2019**, *98*, 107512. [[Crossref](#)]
77. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Use of Multiple Square Wave Voltammetry for the Detection of Diquat Herbicide in Environmental Water, Foods and River Sediments. *Journal of Analytical Chemistry* **2018**, *73*, 593. [[Crossref](#)]
78. De Figueiredo-Filho, L. C. S.; Baccarin, M.; Janegitz, B. C.; Fatibello-Filho, O.; A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2017**, *240*, 749. [[Crossref](#)]
79. Morawski, F. de M.; Winiarski, J. P.; de Campos, C. E. M.; Parize, A. L.; Jost, C. L.; Sensitive simultaneous voltammetric determination of the herbicides diuron and isoproturon at a platinum/chitosan bio-based sensing platform. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2020**, *206*, 111181. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
80. Wong, A.; Foguel, M. V.; Khan, S.; Oliveira, F. M. De; Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T.; Development of an electrochemical sensor modified with mwcnt-cooh and mip for detection of diuron. *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 122. [[Crossref](#)]
81. Ribeiro, F. W. P.; Oliveira, T. M. B. F.; da Silva, F. L. F.; Mendonça, G. L. F.; Homem-de-Mello, P.; Becker, H.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Freire, V. N.; Sensitive voltammetric responses and mechanistic insights into the determination of residue levels of endosulfan in fresh foodstuffs and raw natural waters. *Microchemical Journal* **2013**, *110*, 40. [[Crossref](#)]
82. De Lima, C. A.; Santana, E. R.; Piovesan, J. V.; Spinelli, A. Silver nanoparticle-modified electrode for the determination of nitro compound-containing pesticides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2016**, *408*, 2595. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
83. Itkes, M. P. M.; de Oliveira, G. G.; Silva, T. A.; Fatibello-Filho, O.; Janegitz, B. C.; Voltammetric sensing of fenitrothion in natural water and orange juice samples using a single-walled carbon nanohorns and zein modified sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *840*, 21. [[Crossref](#)]
84. Setznagl, S.; Cesarino, I.; Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2020**, *102*, 293. [[Crossref](#)]
85. Santos, J. S.; Pontes, M. S.; Santiago, E. F.; Fiorucci, A. R.; Arruda, G. J.; An efficient and simple method using a graphite oxide electrochemical sensor for the determination of glyphosate in environmental samples. *Science of the Total Environment* **2020**, *749*, 142385. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
86. Dos Santos, S. C.; Galli, A.; Felsner, M. L.; Justi, K. C.; Development of an electroanalytical methodology for determination of pesticide glyphosate in environmental samples. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 866. [[Crossref](#)]
87. Figueiredo-Filho, L. C. S.; Sartori, E. R.; Fatibello-Filho, O.; Electroanalytical determination of the linuron herbicide using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode: Comparison with a boron-doped diamond electrode modified with platinum nanoparticles. *Analytical Methods* **2015**, *7*, 643. [[Crossref](#)]
88. De Lima, F.; Gozzi, F.; Fiorucci, A. R.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J.; Ferreira, V. S.; Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. *Talanta* **2011**, *83*, 1763. [[Crossref](#)]
89. Deroco, P. B.; Lourencao, B. C.; Fatibello-Filho, O.; The use of modified electrode with carbon black as sensor to the electrochemical studies and voltammetric determination of pesticide mesotrione. *Microchemical Journal* **2017**, *133*, 188. [[Crossref](#)]
90. De Oliveira, P. R.; Kalinke, C.; Gogola, J. L.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F.; The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *799*, 602. [[Crossref](#)]
91. Okumura, L. L.; Saczk, A. A.; De Oliveira, M. F.; Fulgêncio, A. C. C.; Torrezani, L.; Gomes, P. E. N.; Peixoto, R. M.; Electrochemical feasibility study of methyl parathion determination on graphite-modified basal plane pyrolytic graphite electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 652. [[Crossref](#)]
92. Dos Santos, L. B. O.; Masini, J. C.; Square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis. Potentialities and limitations exemplified by the determination of methyl parathion in water samples. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *606*, 209. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
93. Silva, C. C. G.; De Souza, D.; Polished silver solid amalgam electrode and cationic surfactant as tool in electroanalytical determination of methomyl pesticide. *Talanta* **2018**, *189*, 389. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
94. Costa, D. J. E.; Santos, J. C. S.; Sanches-Brandão, F. A. C.; Ribeiro, W. F.; Salazar-Banda, G. R.; Araujo, M. C. U.; Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *789*, 100. [[Crossref](#)]
95. De Jesus, V. O.; Barbosa, A. M. J.; Petroni, J. M.; Lucca, B. G.; Ferreira, V. S.; Voltammetric determination of herbicide molinate in river water and rice samples using solid silver amalgam electrode fabricated with nanoparticles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2017**, *97*, 468. [[Crossref](#)]
96. Pacheco, M. R.; Barbosa, S. C.; Quadrado, R. F. N.; Fajardo, A. R.; Dias, D.; Glassy carbon electrode modified with carbon black

- and cross-linked alginate film: a new voltammetric electrode for paraquat determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2019**, *411*, 3269. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
97. Gevaerd, A.; De Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H.; Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. *Materials Science and Engineering C* **2016**, *62*, 123. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 98. Garcia, L. L. C.; Figueiredo-Filho, L. C. S.; Oliveira, G. G.; Fatibello-Filho, O.; Banks, C. E.; Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, *181*, 306. [[Crossref](#)]
 99. De Figueiredo-Filho, L. C. S.; dos Santos, V. B.; Janegitz, B. C.; Guerreiro, T. B.; Fatibello-Filho, O.; Faria, R. C.; Marcolino-Junior, L. H.; Differential pulse voltammetric determination of paraquat using a bismuth-film electrode. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1260. [[Crossref](#)]
 100. Dos Santos, L. B. O.; Infante, C. M. C.; Masini, J. C.; Development of a sequential injection-square wave voltammetry method for determination of paraquat in water samples employing the hanging mercury drop electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *396*, 1897. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 101. Lopes, I. C.; De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Tanaka, A. A.; Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388*, 1907. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 102. Souza, D. De; Machado, S. A. S.; Pires, R. C.; Multiple square wave voltammetry for analytical determination of paraquat in natural water, food, and beverages using microelectrodes. *Talanta* **2006**, *69*, 1200. [[Crossref](#)]
 103. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *546*, 85. [[Crossref](#)]
 104. Gerent, G. G.; Gonçalves, C. Q.; Da Silva, P. S.; Spinelli, A.; In situ bismuth-film electrode for square-wave cathodic voltammetric detection of pendimethalin at nanomolar level. *Electrochimica Acta* **2015**, *168*, 379. [[Crossref](#)]
 105. Galli, A.; De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Pendimethalin determination in natural water, baby food and river sediment samples using electroanalytical methods. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 135. [[Crossref](#)]
 106. Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 1670. [[Crossref](#)]
 107. Da Silva, J. I. L.; Dos Santos, V. B.; Neves, C. A.; de Souza, J. P. I.; An ecologically correct electroanalytical method to determine the herbicide Picloram in Amazon waters using a miniaturized boron-doped diamond electrode and a 3D compact electrochemical cell. *Chemical Papers* **2020**, *75*, 1055. [[Crossref](#)]
 108. Dos Santos, L. B. O.; Masini, J. C.; Determination of picloram in natural waters employing sequential injection square wave voltammetry using the hanging mercury drop electrode. *Talanta* **2007**, *72*, 1023. [[Crossref](#)]
 109. Massaroppi, M. R. C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; Electroanalytical determination of the herbicide picloram in natural waters by square wave voltammetry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 113. [[Crossref](#)]
 110. Dornellas, R. M.; Franchini, R. A. A.; Aucelio, R. Q.; Determination of the fungicide picoxystrobin using anodic stripping voltammetry on a metal film modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* **2013**, *97*, 202. [[Crossref](#)]
 111. Silva, R. de O.; da Silva, É. A.; Fiorucci, A. R.; Ferreira, V. S.; Electrochemically activated multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrode for voltammetric determination of sulfentrazone. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *835*, 220. [[Crossref](#)]
 112. Ferro, É. C.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J.; Voltammetric detection of trifluralin in tap water, fruit juice, and vegetable extracts in the presence of surfactants. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **2017**, *52*, 762. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 113. Santos, A. M.; Wong, A.; Prado, T. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Sotomayor, M. D. P. T.; Moraes, F. C.; Voltammetric determination of ethinylestradiol using screen-printed electrode modified with functionalized graphene, graphene quantum dots and magnetic nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers. *Talanta* **2021**, *224*, 121804. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 114. Perez, C.; Simões, F. R.; Codognoto, L.; Voltammetric determination of 17 α -ethinylestradiol hormone in supply dam using BDD electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20*, 2471. [[Crossref](#)]
 115. Miranda, L.; Felsner, M. L.; Torres, Y. R.; Hoss, I.; Galli, A.; Quináia, S. P.; Validação intralaboratorial da determinação de metiltestosterona em águas naturais por voltametria usando eletrodo de gota pendente de mercúrio. *Química Nova* **2015**, *38*, 419. [[Crossref](#)]
 116. Wong, A.; Santos, A. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Sotomayor, M. D. P. T.; Voltammetric determination of 17 β -estradiol in different matrices using a screen-printed sensor modified with CuPc, Printex 6L carbon and Nafion film. *Microchemical Journal* **2019**, *147*, 365. [[Crossref](#)]
 117. Bergamin, B.; Pupin, R. R.; Wong, A.; Sotomayor, M. D. P. T.; A new electrochemical platform based on a polyurethane composite electrode modified with magnetic nanoparticles coated with molecularly imprinted polymer for the determination of estradiol valerate in different matrices. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*, 2344. [[Crossref](#)]
 118. Moraes, F. C.; Rossi, B.; Donatoni, M. C.; de Oliveira, K. T.; Pereira, E. C.; Sensitive determination of 17 β -estradiol in river water using a graphene based electrochemical sensor. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *881*, 37. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 119. Baccarin, M.; Ciciliati, M. A.; Oliveira, O. N.; Cavalheiro, E. T. G.; Raymundo-Pereira, P. A.; Pen sensor made with silver nanoparticles decorating graphite-polyurethane electrodes to detect bisphenol-A in tap and river water samples. *Materials Science and Engineering C* **2020**, *114*, 110989. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]

120. Freitas, J. M.; Wachter, N.; Rocha-Filho, R. C.; Determination of bisphenol S, simultaneously to bisphenol A in different water matrices or solely in electrolyzed solutions, using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta* **2020**, *217*, 121041. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
121. Gross, M. A.; Moreira, S. G. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Sodr , F. F.; Paterno, L. G.; Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of bisphenol-A in lake water and thermal paper samples. *Science of the Total Environment* **2021**, *763*, 142985. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
122. Inroga, F. A. D.; Rocha, M. O.; Lavayen, V.; Arguello, J.; Development of a tyrosinase-based biosensor for bisphenol A detection using gold leaf-like microstructures. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2019**, *23*, 1659. [[Crossref](#)]
123. Canevari, T. C.; Rossi, M. V.; Alexiou, A. D. P.; Development of an electrochemical sensor of endocrine disruptor bisphenol A by reduced graphene oxide for incorporation of spherical carbon nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *832*, 24. [[Crossref](#)]
124. Alves, T. S.; Santos, J. S.; Fiorucci, A. R.; Arruda, G. J.; A new simple electrochemical method for the determination of Bisphenol A using bentonite as modifier. *Materials Science and Engineering C* **2019**, *105*, 110048. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
125. Goulart, L. A.; Gonçalves, R.; Correa, A. A.; Pereira, E.; Mascaro, L. H.; Synergic effect of silver nanoparticles and carbon nanotubes on the simultaneous voltammetric determination of hydroquinone, catechol, bisphenol A and phenol. *Microchimica Acta* **2018**, *185*, 19. [[Crossref](#)]
126. Campos, A. M.; Raymundo-Pereira, P. A.; Cincotto, F. H.; Canevari, T. C.; Machado, S. A. S.; Sensitive determination of the endocrine disruptor bisphenol A at ultrathin film based on nanostructured hybrid material SiO₂/GO/AgNP. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20*, 2503. [[Crossref](#)]
127. Pereira, G. F.; Andrade, L. S.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R.; Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 3. [[Crossref](#)]
128. Brugnera, M. F.; Trindade, M. A. G.; Zandoni, M. V. B.; Detection of bisphenol a on a screen-printed carbon electrode in CTAB micellar medium. *Analytical Letters* **2010**, *43*, 2823. [[Crossref](#)]
129. Arago, J. S.; Ribeiro, F. W. P.; Portela, R. R.; Santos, V. N.; Sousa, C. P.; Becker, H.; Correia, A. N.; de Lima-Neto, P.; Electrochemical determination diethylstilbestrol by a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine film electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2017**, *239*, 933. [[Crossref](#)]
130. Donini, C. A.; da Silva, M. K. L.; Simoes, R. P.; Cesarino, I.; Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estriol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *809*, 67. [[Crossref](#)]
131. Jodar, L. V.; Santos, F. A.; Zucolotto, V.; Janegitz, B. C.; Electrochemical sensor for estriol hormone detection in biological and environmental samples. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, *22*, 1431. [[Crossref](#)]
132. Raymundo-Pereira, P. A.; Campos, A. M.; Vicentini, F. C.; Janegitz, B. C.; Mendonça, C. D.; Furini, L. N.; Boas, N. V.; Calegario, M. L.; Constantino, C. J. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; Sensitive detection of estriol hormone in creek water using a sensor platform based on carbon black and silver nanoparticles. *Talanta* **2017**, *174*, 652. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
133. Cesarino, I.; Cincotto, F. H.; Machado, S. A. S.; A synergistic combination of reduced graphene oxide and antimony nanoparticles for estriol hormone detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2015**, *210*, 453. [[Crossref](#)]
134. Braga, G. B.; Oliveira, A. E. F.; Pereira, A. C.; Total Determination of Estrogenic Phenolic Compounds in River Water Using a Sensor Based on Reduced Graphene Oxide and Molecularly Imprinted Polymer. *Electroanalysis* **2018**, *30*, 2176. [[Crossref](#)]
135. Brocenschi, R. F.; Silva, T. A.; Lourenco, B. C.; Fatibello-Filho, O.; Rocha-Filho, R. C.; Use of a boron-doped diamond electrode to assess the electrochemical response of the naphthol isomers and to attain their truly simultaneous electroanalytical determination. *Electrochimica Acta* **2017**, *243*, 374. [[Crossref](#)]
136. Mendes, R. K.; Arruda, B. S.; De Souza, E. F.; Nogueira, A. B.; Teschke, O.; Bonugli, L. O.; Etchegaray, A.; Determination of chlorophenol in environmental samples using a voltammetric biosensor based on hybrid nanocomposite. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 1212. [[Crossref](#)]
137. Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Avaca, L. A.; Electroanalytical determination of 4-chlorophenol by square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes. *Química Nova* **2003**, *26*, 844. [[Crossref](#)]
138. Micheletti, L.; Coldibeli, B.; Salamanca-Neto, C. A. R.; Almeida, L. C.; Sartori, E. R.; Assessment of the use of boron-doped diamond electrode for highly sensitive voltammetric determination of the azo-dye carmoisine E-122 in food and environmental matrices. *Talanta* **2020**, *220*, 121417. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
139. Osugi, M. E.; Carneiro, P. A.; Zandoni, M. V. B.; Determination of the phthalocyanine textile dye, reactive turquoise blue, by electrochemical techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 660. [[Crossref](#)]
140. De Oliveira, D. P. C.; Ribeiro, F. W. P.; Becker, H.; Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Biossensor eletroquímico baseado na enzima tirosinase para a determinao de fenol em efluentes. *Química Nova* **2015**, *38*, 924. [[Crossref](#)]
141. Brugnera, M. F.; Santos, D. P.; Zandoni, M. V. B.; Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinao de hidrazina em água de caldeira. *Eclética Química* **2006**, *31*, 63. [[Crossref](#)]
142. Silva, T. A.; Pereira, G. F.; Fatibello-Filho, O.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R.; Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *769*, 28. [[Crossref](#)]
143. Gerent, G. G.; Spinelli, A.; Magnetite-platinum nanoparticles-modified glassy carbon electrode as electrochemical detector for nitrophenol isomers. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *330*, 105. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
144. Capelari, T. B.; Pereira, A. C.; Gonçalves de Oliveira, L. L.; Teixeira Tarley, C. R.; Sensitive Simultaneous Determination of o-Nitrophenol and p-Nitrophenol in Water by Surfactant-

- Mediated Differential Pulse Voltammetry. *Analytical Letters* **2019**, *52*, 1462. [[Crossref](#)]
145. Hudari, F. F.; de Almeida, L. C.; da Silva, B. F.; Zanoni, M. V. B.; Voltammetric sensor for simultaneous determination of p-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode. *Microchemical Journal* **2014**, *116*, 261. [[Crossref](#)]
146. Gorla, F. A.; Duarte, E. H.; Sartori, E. R.; Tarley, C. R. T.; Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 65. [[Crossref](#)]
147. De Souza, D.; Mascaro, L. H.; Fatibello-Filho, O.; A Comparative Electrochemical Behaviour Study and Analytical Detection of the p-Nitrophenol Using Silver Solid Amalgam, Mercury, and Silver Electrodes. *International Journal of Analytical Chemistry* **2011**, Article ID 726462. [[Crossref](#)]
148. Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *573*, 11. [[Crossref](#)]
149. Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; De Oliveira, A. B.; Beck, J.; Kubota, L. T.; Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode. *Talanta* **2004**, *64*, 935. [[Crossref](#)]
150. Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Avaca, L. A.; Electroanalytical determination of 4-chlorophenol by square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes. *Química Nova* **2003**, *26*, 844. [[Crossref](#)]
151. Teixeira, M. de C.; Felix, F. S.; Thomasi, S. S.; Magriotis, Z. M.; da Silva, J. M.; Okumura, L. L.; Saczk, A. A.; Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbon. *Microchemical Journal* **2019**, *148*, 66. [[Crossref](#)]
152. Khan, S.; Wong, A.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. P. T.; Electrochemical sensors based on biomimetic magnetic molecularly imprinted polymer for selective quantification of methyl green in environmental samples. *Materials Science and Engineering C* **2019**, *103*, 109825. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
153. De Oliveira, R.; Hudari, F.; Franco, J.; Zanoni, M. V. B.; Carbon nanotube-based electrochemical sensor for the determination of anthraquinone hair dyes in wastewaters. *Chemosensors* **2015**, *3*, 22. [[Crossref](#)]
154. Antunes, R. S.; Ferraz, D.; Garcia, L. F.; Thomaz, D. V.; Luque, R.; Lobón, G. S.; Gil, E. de S.; Lopes, F. M.; Development of a polyphenol oxidase biosensor from Jenipapo fruit extract (*Genipa americana* L.) and determination of phenolic compounds in textile industrial effluents. *Biosensors* **2018**, *8*, 47. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
155. Tarley, C. R. T.; Kubota, L. T.; Molecularly-imprinted solid phase extraction of catechol from aqueous effluents for its selective determination by differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *548*, 11. [[Crossref](#)]
156. De Souza, J. C.; Silva, B. F.; Morales, D. A.; Umbuzeiro, G. de A.; Zanoni, M. V. B.; Assessment of the autoxidation mechanism of p-toluenediamine by air and hydrogen peroxide and determination of mutagenic environmental contaminant in beauty salon effluent. *Science of the Total Environment* **2019**, *685*, 911. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
157. Teixeira, P. R.; Machado, T. R.; Machado, F.; Sodré, F. F.; Silva, J. G.; Neto, B. A. D.; Paterno, L. G.; Au nanoparticle-poly(ionic liquid) nanocomposite electrode for the voltammetric detection of triclosan in lake water and toothpaste samples. *Microchemical Journal* **2020**, *152*, 104421. [[Crossref](#)]
158. Aleixo, L. M.; Voltametria: conceitos e técnicas. *Revista Chemkeys* **2003**, *1*. [[Crossref](#)]
159. Sodré, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F.; An in-line clean system for the solid-phase extraction of emerging contaminants in natural waters. *Química Nova* **2010**, *33*, 216. [[Crossref](#)]
160. Comninellis, C.; Chen, G.; (Eds.). *Electrochemistry for the Environment*, New York: Springer, 2015. [[Crossref](#)]
161. Wang, J.; Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1341. [[Crossref](#)]
162. Harris, D. C.; *Quantitative chemical analysis*, Macmillan, 2010.
163. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S.; *Fundamentals of analytical chemistry*, Nelson Education, 2013.
164. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Principles of instrumental analysis, Cengage learning, 2017.
165. Pignati, W. A.; Lima, F. A. N. de S.; Lara, S. S. de; Correa, M. L. M.; Barbosa, J. R.; Leão, L. H. da C.; Pignatti, M. G.; Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva* **2017**, *22*, 3281. [[Crossref](#)]
166. Nunes, K. B.; Loubet, L. F.; “A competência legislativa na regulação dos agrotóxicos e seus aspectos polêmicos nos julgados brasileiros”. “The legislative competence in the regulation of pesticides and their controversial aspects in Brazilian courts” [s.d.]. [[Link](#)]
167. Hess, S. C.; *Ensaio sobre poluição e doenças no Brasil*, Outras Expressões, 2018.
168. Volkova, K.; Caspillo, N. R.; Porseryd, T.; Hallgren, S.; Dinnétz, P.; Porsch-Hällström, I.; Developmental exposure of zebrafish (*Danio rerio*) to 17 α -ethinylestradiol affects non-reproductive behavior and fertility as adults, and increases anxiety in unexposed progeny. *Hormones and Behavior* **2015**, *73*, 30. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
169. Schneider, I.; Oehlmann, J.; Oetken, M.; Impact of an estrogenic sewage treatment plant effluent on life-history traits of the freshwater amphipod *Gammarus pulex*. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **2015**, *50*, 272. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
170. Richardson, S. D.; Kimura, S. Y.; Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* **2020**, *92*, 473. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
171. Portaria N° 2914, de 12.12.2011, Ministério da Saúde, Diário Oficial da União 12.12.2011. [[Link](#)]
172. CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 357, de março de 2009. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 mar. 2009. [[Link](#)]

173. CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 396, de março de 2008. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 abr. 2008. [[Link](#)]
174. Canadian Environmental Protection Act. Department of the Environment. *Regulation*, 2001. [[Link](#)]
175. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing. *Official Journal of the European Union*, 2008, 348, 84. [[Link](#)]
176. Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organization*, 2011. [[Link](#)]
177. OMS define 10 prioridades de saúde para 2019. Nações Unidas. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/oms-define-10-prioridades-de-saude-para-2019/>> Acesso em: 13/07/2020.
178. Vaz Jr., S.; *Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants*, Springer, 2018.