

LEONARDO JUSTINO CARIOCA

**SENSOR COLORIMÉTRICO À BASE DE POLIDIACETILENO PARA  
DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Carioca, Leonardo Justino, 1994-

C277s  
2017 Sensor colorimétrico à base de polidiacetileno para  
detecção de agrotóxicos em água / Leonardo Justino Carioca. –  
Viçosa, MG, 2017.

v, 41f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Nélio José de Andrade.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.31-41.

1. Água - Qualidade. 2. Detectores. 3. Produtos químicos  
agrícolas. 4. Polímeros. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de  
Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22 ed. 664.07

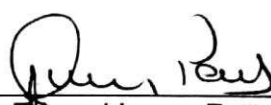
LEONARDO JUSTINO CARIOCA

**SENSOR COLORIMÉTRICO À BASE DE POLIDIACETILENO PARA  
DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA**

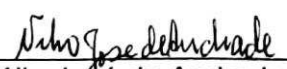
Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos,  
para obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

APROVADA: 04 de outubro de 2017.

  
\_\_\_\_\_  
Ana Clarissa dos Santos Pires  
(Coorientadora)

  
\_\_\_\_\_  
Wilmer Edgard Luera Peña  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
Hiasmyne Silva de Medeiros

  
\_\_\_\_\_  
Nélio José de Andrade  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

À minha família, em especial minha mãe, mulher gurreira que admiro muito.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudo. À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Ao meu orientador, Nélio Jose de Andrade, pelo apoio em todos os momentos em que precisei, pelas palavras sábias e por ser um modelo de orientador a ser seguido.

Ao professor Eber Antônio Alves Medeiros pela ajuda paciência, compreensão e apoio no desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao professor Wilmer Edgard Luera Peña pela coorientação.

À coorientadora professora Ana Clarissa Santos Pires, pelo apoio, paciência e conhecimento transmitido.

A Valéria minha companheira de projeto, muito obrigado.

Aos amigos que fiz e os de longa data que sempre estiveram comigo, compartilhando momentos que jamais esquecerei em especial Valdeir Viana, Camila Saraiva, Letícia Rocha e Michele Caroline.

A toda equipe do Laboratório de Embalagens, pela amizade e apoio.

A todos que contribuíram para que eu chegasse até aqui, muito obrigado!

## ÍNDICE

RESUMO.....	iv
ABSTRACT .....	v
1.0. INTRODUÇÃO.....	1
2.0. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivo geral .....	2
2.2. Objetivos específicos .....	2
3.0. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3.1. Considerações gerais .....	3
3.2. Legislação sobre qualidade de água .....	4
3.3. Agrotóxicos.....	5
3.4. Sensores .....	9
3.4.1. Sensores colorimétricos a base de Polidiacetileno (PDA).....	10
3.4.2. Mecanismo de transição colorimétrica.....	11
4.0 MATERIAL E MÉTODOS .....	13
4.1. Reagentes .....	13
4.2. Preparo de vesículas à base de PCDA+TRCDA.....	13
4.3. Preparo das soluções de agrotóxico.....	14
4.3.1. Seleção dos agrotóxicos.....	14
4.3.2. Soluções dos agrotóxicos selecionados .....	14
4.4. Avaliação da resposta colorimétrica (RC).....	15
4.5. Medidas de diâmetro por espalhamento dinâmico de luz e do Potencial Zeta.....	16
4.6. Determinação da quantidade mínima de detecção (QMD) .....	16
4.7. Delineamento Experimental.....	16
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	16
5.1. Seleção dos agrotóxicos.....	16
5.1.2 Interação dos fatores tempo e concentração sobre a RC, diâmetro e potencial Zeta nas soluções diluídas dos agrotóxicos.....	22
5.1.2.3 Resposta Colorimétrica (RC).....	24
6. CONCLUSÃO .....	29
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

## RESUMO

CARIOCA, Leonardo Justino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2017. **Sensor colorimétrico à base de polidiacetileno para detecção de agrotóxicos em água.** Orientador: Nélio José de Andrade. Coorientadores: Ana Clarissa dos Santos Pires e Wilmer Edgard Luera Peña.

Os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas que acometem as plantações de todo o mundo. Eles representam um grande risco à saúde da população por conter compostos cancerígenos e provocarem doenças que podem levar à morte. Geralmente, a detecção desses compostos na água é realizada por métodos cromatográficos que envolvem alto custo e requer profissionais capacitados. O objetivo dessa pesquisa foi desenvolver um método alternativo para detecção de determinados agrotóxicos em água por meio um sensor colorimétrico utilizando vesículas de polidiacetileno (PDA). Para desenvolver o sensor, foram preparadas vesículas de 10,12 ácido pentacosadínico (PCDA) + 10, 12- ácido tricosadínico (TRCDA) com adição de esfingomielina (ES) + colesterol (CO). Dentre nove produtos comerciais testados, apenas quatro suspensões mudaram a cor quando incubados em banho-maria a 32 °C nos tempos de 0 h, 24 h e 48 h. Os produtos comerciais testados foram Roundup Original® (herbicida) 52% m/v, Tacora® 250EW (fungicida) 25% m/v, Decis® 25EC (deltametrina) 2,5% m/v (inseticida) e FEGATEX® (tensoativo/fungicida) 10% m/v. Ao avaliar a quantidade mínima de detecção (QMD) pode-se observar que a transição de cor ocorreu, sendo o fungicida o que obteve a menor QMD (300 mg/L) e o inseticida a maior (720 mg/L). As suspensões de vesículas foram contaminadas com soluções desses agrotóxicos nas seguintes concentrações 0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 180  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 250  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 400  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 600  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 750  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 850  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e 1500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dos princípios ativos. A mudança da cor azul foi percebida sem, no entanto, diferenciar as concentrações. Essas diferenças foram detectadas somente pela determinação das Respostas Colorimétricas (RC).

## ABSTRACT

CARIOCA, Leonardo Justino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, october, 2017. **Colorimetric sensor based on polydiacetylene for the detection of pesticides in water.** Advisor: Nélio José de Andrade. Co-advisors: Ana Clarissa dos Santos Pires and Wilmer Edgard Luera Peña.

Agrochemicals are products and agents of physical, chemical or biological processes used to control pests, diseases and weeds that occur as plantations all over the world. They pose a major health risk to the population because they contain carcinogenic compounds and cause diseases that can lead to death. Generally, a detection of compounds in water is performed by chromatographic methods that involve high cost and trained professional requirements. The objective of this research is to develop an alternative method for the detection of certain pesticides in water by means of the colorimetric sensor using the polydiacetylene vesicles (PDA). For the development of the sensor, vesicles of 10,12-pentacosadinoic acid (PCDA) + 10,12-tricosadinoic acid (TRCDA) were prepared with addition of sphingomyelin (ES) + cholesterol (CO). Among nine commercial products tested, only four suspensions changed color when incubated in a water bath at 32 ° C at 0 h, 24 h and 48 h times. The commercial products tested were Roundup Original® (herbicide) 52% m / v, Tacora® 250EW (fungicide) 25% m / v, Decis® 25EC (deltamethrin) 2.5% m / v (insecticide) and FEGATEX® / fungicide) 10% m / v. In order to evaluate a minimum amount of detection (QMD), it can be observed that a transition of color, with the fungicide being the lowest QMD (300 mg / L) and the largest insecticide (720 mg / L). A-1, 180 µg · L<sup>-1</sup>, 250 µg · L<sup>-1</sup>, 400 µg · L<sup>-1</sup>, 500 µg · L<sup>-1</sup>, 600 µg · L<sup>-1</sup>, 750 µg · L<sup>-1</sup>, 850 µg · L<sup>-1</sup>, 1000 µg · L<sup>-1</sup>, 1200 µg · L<sup>-1</sup> and 1500 µg · L<sup>-1</sup> of the active principles. The change of the blue color was perceived without, however, differentiating the concentrations. These images were detected only by determination of the Colorimetric Responses (CR).

## 1.0. INTRODUÇÃO

A água é um bem indispensável à vida e sua disponibilidade é primordial para a manutenção dos ecossistemas. Sua qualidade está diretamente ligada à saúde pública, por isso deve atender requisitos que garantam sua potabilidade. Embora seja essencial à vida, a água pode apresentar contaminações de diversas formas, o que pode comprometer a sua qualidade.

No Brasil, as principais formas de contaminação da água são os esgotos lançados em rios e lagos, os aterros sanitários sem infraestrutura, garimpos com o despejo de materiais tóxicos e metais pesados, resíduos industriais, e a agricultura com os agrotóxicos, que se fixam no solo contaminando águas subterrâneas e que escoam com a irrigação sendo arrastados para os rios e lagos. Os agrotóxicos são largamente utilizados no Brasil, e uma das principais preocupações dos órgãos de saúde pública.

Estudos revelam que a exposição aos agrotóxicos pode promover diversas doenças como distúrbios mentais, infertilidade, má-formação, além de alguns tipos de câncer.

Diante desse cenário, órgãos governamentais têm estabelecido limites máximos dessas substâncias contaminantes cada vez menores.

Métodos normalmente empregados para detecção dessas substâncias como espectrometria de massas, cromatografia a gás e cromatografia líquida de alta eficiência, utilizam equipamentos caros, e ainda, requer mão de obra qualificada e análises laboriosas.

Assim, surge a necessidade de aplicar outros métodos analíticos, além dos já existentes, que detectem resíduos de agrotóxico em amostras de água.

Diante disso, pesquisadores têm investigado métodos alternativos às técnicas convencionais para detecção de resíduos de agrotóxicos em diversas matrizes. Em estudos recentes, sensores a base de polidiacetilenos (PDA) foram bastante investigados para a detecção de diversas substâncias, tais como tensoativos, sanitizantes, triclorometano, dentre outras. O desenvolvimento e o aprimoramento desses sensores têm sido grande aposta científica para a redução de custos, a possibilidade de portar os sensores e o tempo de análises, vantagens

que tornam viável a utilização em diversos locais. Os sensores de PDA se caracterizam por apresentar coloração inicial azul e após uma interação de fatores tais como as alterações estruturais, química ou física, pode culminar na mudança de cor dos PDA. Essas mudanças podem ser facilmente percebidas pelo espectro de absorção no UV-visível, ou até mesmo visualmente, tornando uma alternativa promissora às técnicas convencionais existentes.

## **2.0. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Utilizar vesículas de polidiacetileno para detectar os resíduos de agrotóxicos em água potabilizada.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Utilizar vesículas de 10,12 ácido pentacosadinóico (PCDA) + 10, 12- Ácido tricosadinóico (TRCDA) com adição de esfingomiéline (ES) + colesterol (CO) (PCDA/TRCDA/ ES+CO) como indicador da presença de agrotóxicos em água potável;
- Selecionar dentre nove agrotóxicos comerciais aqueles capazes de provocar mudanças na cor do (PCDA/TRCDA/ ES+CO);
- Avaliar o efeito das concentrações dos agrotóxicos na resposta colorimétrica (RC);
- Determinar a quantidade mínima de detecção (QMD) dos agrotóxicos selecionados.

### **3.0. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Considerações gerais**

As bacias hidrográficas têm sido afetadas pela atividade humana que altera as características, o equilíbrio e a dinâmica dos recursos naturais. Essas alterações estão associadas com o aumento na geração de cargas poluentes que atingem os sistemas hídricos, tornando a água imprópria para o consumo (NORA, 2016).

A atividade humana gera contaminações tais como, esgotos domésticos, efluentes de indústrias, da suinocultura, de acidentes ambientais e da agricultura, em que se destacam os agrotóxicos (ALMEIDA, 2013; ANVISA, 2012; FIA, 2015). A contaminação dos recursos hídricos por resíduos de agrotóxicos dificulta o tratamento de água, por exigir tecnologia avançada para torná-la potável (NETO e SARCINELLIA, 2009).

Esses resíduos podem entrar na cadeia trófica dos animais por meio do consumo de água contaminada, que é acelerada por meio da lixiviação, o que amplia os danos desses agentes químicos para outras regiões, além de contaminar águas subterrâneas. A capacidade de fixação dos agrotóxicos nos ambientes é uma das principais causas da contaminação da água. Seus resíduos são de difícil degradação, o que contribui para sua acumulação no solo (PEREIRA, 2015).

Conhecendo os prejuízos causados aos recursos hídricos, em função da contaminação por agrotóxico, é primordial adotar medidas de controle como forma de preservar o equilíbrio do ecossistema (MIORIN et al., 2016). Com isso, é necessário o gerenciamento dos recursos hídricos, com a finalidade de monitorar a qualidade de água para garantir a integridade de suas características física, química e biológica (KNAPIK, 2009; TORRES, 2015). Nesse sentido, estudos têm revelado a infinidade de aplicações dos polidiacetilenos (PDA) como sensores colorimétricos, atribuindo-lhes uma alternativa viável aos métodos convencionais que são caros, laboriosos além de demandar mão de obra especializada (NOPWINYUWONG, 2014; LU et al, 2014). Em contrapartida, os sensores de PDA possuem baixo custo, facilidade de manuseio e transporte, tempo de análise entre

outros, podendo apresentar resultados favoráveis na detecção de resíduos de agrotóxicos em água potável.

### **3.2. Legislação sobre qualidade de água**

No Brasil, órgãos públicos, por meio de normas determinam parâmetros de avaliação da qualidade da água, quanto suas características física, química e microbiológica, como forma de garantia de sua potabilidade (BRITTO, 2015).

A garantia da qualidade de água está condicionada a alguns parâmetros estabelecidos pela portaria nº 2.914/2011 tais como, coliformes totais e termotolerantes, turbidez, cor, pH, cloro residual livre, valor máximo permitido (VMP) de agrotóxicos em água entre outros (BRASIL, 2011).

A preocupação com a qualidade de água se intensificou nos últimos anos, uma vez que o país tem enfrentado períodos de secas muito longas. Além do uso de mananciais de superfície, a exploração de águas subterrâneas, para suprir a demanda de água potável tem elevado de maneira preocupante (SOUZA, 2013).

Águas subterrâneas são utilizadas por grande parte da população rural brasileira por meio de poços artesianos, que são muitas vezes explorados de forma irregular e inadequada, o que pode colocar em risco a qualidade da água (MENDONÇA & SOUZA, 2011; KUHN; OLIVEIRA, 2016).

Resíduos de esgoto doméstico e industrial, fossas, sólidos urbanos, resíduos de agentes químicos metais pesados e principalmente os agrotóxicos são fontes de contaminação da água. (SOUZA et al., 2017)

Com o desenvolvimento da agricultura no Brasil, o uso de agrotóxicos se intensificou, preocupando órgãos reguladores da garantia da qualidade dos alimentos e da água. A discussão sobre o intenso uso de agrotóxicos no país e a saúde pública tem gerado conflitos ao setor que sustenta o país, uma vez que têm aumentando os casos de contaminação e os gastos com relação às intoxicações são assumidos pelo Estado. O fato de o Brasil ser um dos maiores produtores de alimentos propicia o aumento dos defensores agrícolas no cultivo como forma de garantir a integridade das plantações (GAZZIERO, 2015; PIGNATI et al., 2007; BELO et al., 2012; Sobreira e Adissi, 2003).

Os agrotóxicos contaminam a águas superficiais e se aderem ao solo onde podem ocorrer diversas reações com componenes naturais e resultar em danos ao meio ambiente e a saúde pública (COSTA; SANT'ANA, 2008). A bioacumulação dos resíduos dos agrotóxicos possui grande persistência no solo e a prática de irrigação promove o escoamento desses resíduos até os rios e lagos, e mesmo chegando a menores concentrações os prejuízos ao meio ambiente existe (FARIA, 2004).

A Portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde estabelece valor máximo permitido (VMP) 27 agrotóxicos, no qual se encontram dois dos quatro avaliados nesse estudo, sendo  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o glifosato e  $180 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para tebuconazol. Essa Portaria não menciona o VMP para a deltametrina e cloreto benzalcônio (BRASIL, 2011). Essa contaminação pode levar o surgimento de diversas doenças a seres humanos e animais, por isso é importante evitá-la, bem como respeitar as normas estabelecidas pelos órgãos de fiscalização (SCHEPIS, 2016; MATTOS; SANTOS; GUIMARÃES, 2016).

Desta forma, manter a água potável e constantemente disponível ao homem é uma das obrigações dos órgãos governamentais e fiscalizadores (MOREIRA, 2017), mas, não é apenas responsabilidade pública e, sim, de toda a sociedade por se tratar de bem essencial à manutenção da vida.

### **3.3. Agrotóxicos**

De acordo com a LEI Nº 7.802 (BRASIL,1989) agrotóxicos são definidos como:

“Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos

empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

O uso dos agrotóxicos na agricultura é antigo. Nos anos 50, ocorreu a chamada Revolução Verde, onde o maquinário agrícola, os insumos como os fertilizantes e os agrotóxicos ganharam espaço no mercado com a promessa de acabar com a fome no mundo. No entanto, os prejuízos causados pelo uso intenso dos agrotóxicos na agricultura deixam um registro de contaminações (LUCCHESI, 2005).

Em razão da expansão agrícola e do desenvolvimento do agronegócio no Brasil ocorreu um aumento do consumo de agrotóxicos e fez com que o país assumisse desde 2008 a liderança no ranking de maior consumidor de agrotóxicos do mundo (ABRASCO, 2015).

Existe no mercado uma variedade desses produtos, que podem ser classificados de diversas formas. Entre as mais relevantes está a classificação quanto à praga a que se quer combater, dividido em: herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros. Outra forma de classificação é quanto a sua toxicidade. Essa classificação leva em consideração quanto o agrotóxico é danoso ao ser humano. A classe I é considerada a

Altamente tóxica, a classe II medianamente tóxica, a classe III tóxica e a classe IV pouco tóxica (ANVISA, 2012).

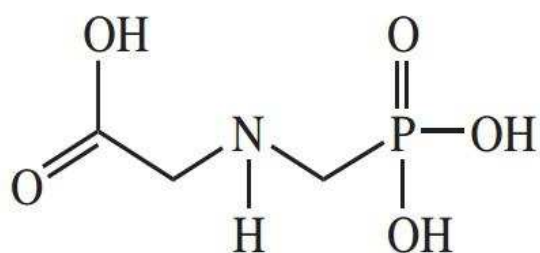
A atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria nº 2.914/2011, MS, regulamenta 60 substâncias químicas em água potável que podem representar riscos à saúde humana, dentre as quais 27 são agrotóxicos (BRASIL, 2011).

Entre eles está o glifosato, um herbicida utilizado no Brasil em grande escala. A aplicação de glifosato pode resultar na presença de resíduos tanto na colheita quanto em animais usados na alimentação humana (AMARANTE, 2002) (FARAH et al., 2004) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2005)

A aplicação direta como herbicida em águas superficiais pode ser responsável pela presença de glifosato em água potável (WHO, 1994), o que permite alimentar o ciclo de contaminação. O glifosato, sintetizado em 1950, é um ácido orgânico fraco, e apresenta aminoácido glicina. Este herbicida é usualmente formulado como sal do glifosato e um cátion (GIOLO et al., 2005). A degradação do

glifosato no solo e na água dependem de diversos fatores, tais como a presença de íons metálicos e atividade microbiana (BARJA et al., 2001).

O glifosato é um composto anfotérico, e apresenta valores de pKa de 2,2 a 2,6 (MERVOSH & BALKE, 1991). Possui alta polaridade e é praticamente insolúvel em solventes orgânicos (WILLIAMS et al., 2000), chegando a 12 g/L a uma temperatura de 25 °C, possui massa molar de 169,07 g/mol. Apresenta três grupos funcionais grupo amina, carboxílico, e fosfato (PEARSON, 1963). Em pH abaixo de 0,8, apresenta protonação no grupamento amina, até o pH 2,2 apresenta uma dissociação no grupo fosfato e uma protonação no sítio amina, Entre pH 2,2 e 5,4 apresenta duas dissociações, a partir de pH 5,5 até 10,2, tem três dissociações, já em pH superior a 11 ocorre a dissociação total do herbicida (WAUCHOPE, 1976; COUNCIL, 1994; AMARANTE, 2002).

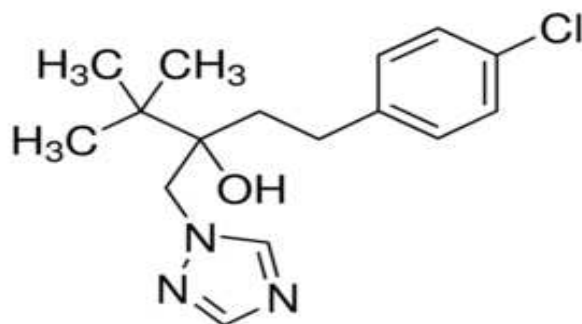


**Figura 1** - Fórmula estrutural do Glifosato

O tebuconazol é um fungicida muito utilizado na agricultura. Apresenta toxicidade capaz de provocar problemas respiratórios em humanos, além de causar danos a seres aquáticos (PRESTES, 2010).

De acordo com Cabrera (2008), o fungicida tebuconazol possui grande potencial contaminante para águas subterrâneas e já se tem registro de seus resíduos em amostras de água na região sul do estado do Rio Grande do Sul.

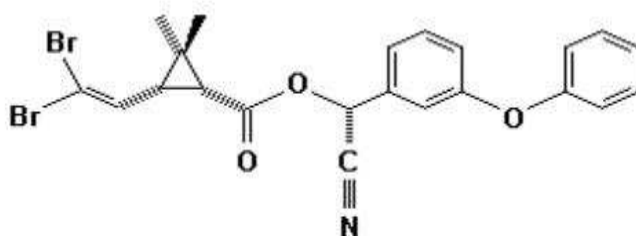
A alta interação do glifosato e tebuconazol com matéria orgânica permite que eles sejam transportados superficialmente, seja dissolvido em água ou ligado a sedimentos (FERRACINI et al., 2001). O fungicida tebuconazol possui solubilidade em água de 41,8 mg/L a 20 °C, pka 5 e peso molecular de 307,82 g/mol.



**Figura 2** - Fórmula estrutural do Tebuconazol

A deltametrina é um inseticida do grupo químico dos piretróides, possui ação inseticida, toxicidade relativamente baixa para mamíferos e persistência limitada no meio ambiente, mas de alta toxicidade para vida aquática (TRAMUJAS, 2006). Sua classificação toxicológica é Classe III considerada medianamente tóxico (ANVISA, 2003).

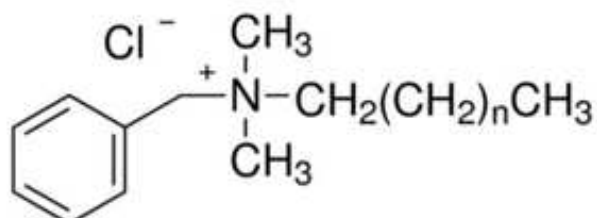
Em estudos realizados em animais foi possível observar o surgimento de diversos problemas tais como alteração de movimentos físicos (LAZARINI et al. 2001), aumento de noradrenalina, presença de resíduos de deltametrina na urina de crianças expostas a esse agente em níveis acima de 25  $\mu\text{g}\cdot\text{L}$  que representa cinco vezes o limite permitido (YÁÑEZ et al., 2002). No entanto, não faz parte da lista de agrotóxicos da Portaria nº 2.914/11, apesar de ser liberado seu uso no Brasil (BRASIL, 2011). O inseticida possui peso molecular de 505,2 g/mol, solubilidade  $<0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a 25 °C



**Figura 3**- Fórmula estrutural da Deltamentrina

Cloreto benzalcônio é um fungicida catiônico que possui ação bactericida, que age por contato e induz a resistência na planta através da ativação de

mecanismos de defesa (MAZID; KHAN, 2014). Atua alterando a permeabilidade da membrana microbiana em baixas concentrações, e coagula o citoplasma em altas concentrações (Fazlara & Ekhtelat, 2012). Possui alta solubilidade em água a 25 °C, pKa 5, massa molar 505.21 g mol<sup>-1</sup>.



**Figura 4** – Fórmula estrutural do Cloreto Benzalcônio

Devido à possibilidade de contaminação dos recursos hídricos por esses agentes químicos torna-se necessário o desenvolvimento de um método de detecção rápida para esses compostos em água potável.

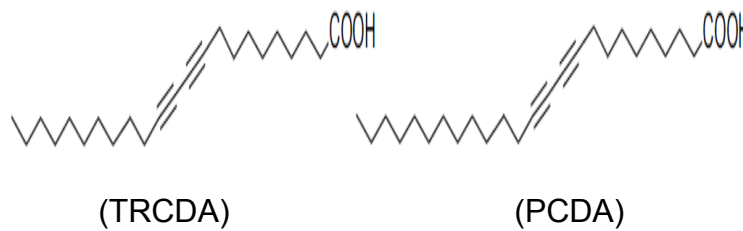
### 3.4. Sensores

Sensores detectam, localizam e quantificam energia, de modo a produzir uma resposta para detecção de uma propriedade, a qual um equipamento reconhece e responde (CAMILLOTO, 2012). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um sensor é um dispositivo que converte uma informação química em um sinal mensurável que ocorre por meio de reações químicas ou por propriedades físicas do analíto.

Grande parte dos sensores possui duas unidades básicas, que são um receptor e um transdutor. A informação transforma-se em energia o que a torna mensurável pelo transdutor (KERRY et al., 2006). O transdutor é então responsável por converter um sinal em energia quantificável (MALHOTA et al., 2005). A interação ou reação do analítico com o sensor permite a especificidade e sensibilidade características dos sensores (SILVA, 2005).

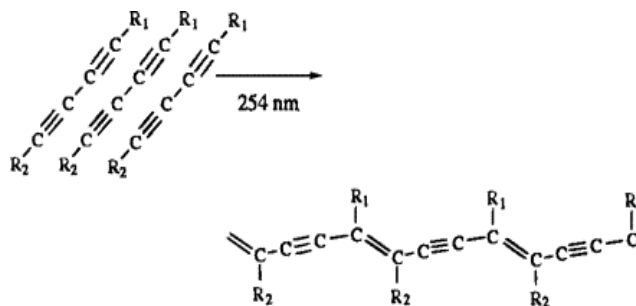
### 3.4.1. Sensores colorimétricos a base de Polidiacetileno (PDA)

O PDA é um polímero anfifílico composto por uma parte polar, cujo grupo funcional é o ácido carboxílico, e uma cauda apolar alquila. Os compostos 10,12-ácido tricosadinóico (TRCDA) e 10,12-ácido pentacosadinóico (PCDA) são exemplos de polímeros conjugados (JAWOSKI *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2011).



**Figura 5** - Estruturas do 10,12-ácido tricosadinóico e 10,12-ácido pentacosadinoico, respectivamente. Fonte: Boullanger 2008.

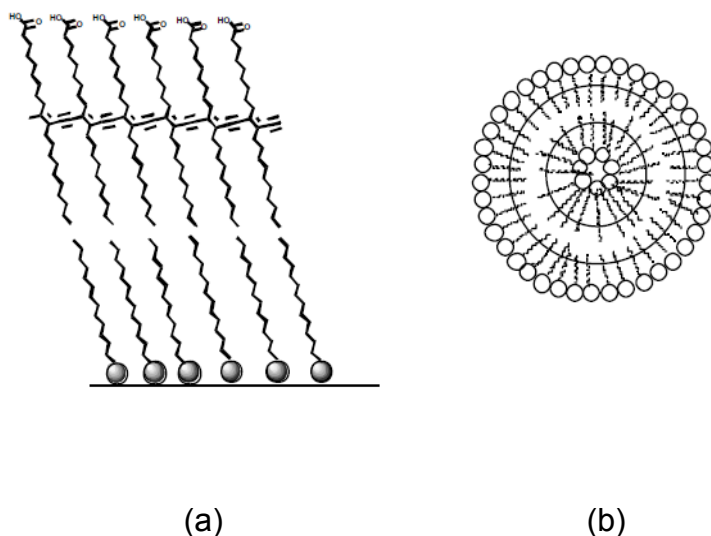
Esses PDA são formados pela adição de 1,4 de monômeros de diacetileno sob radiação ultravioleta (Figura 2). Depois de irradiados formam polímeros conjugados com ligações duplas e triplas (ene-ino) alternadas em sua estrutura carbônica e apresentam coloração azul. Essa polimerização é extremamente sensível a interações hidrofóbicas (LEE *et al.*, 2011)



**Figura 6** – Polimerização de monômeros de diacetileno iniciada pela radiação UV. Fonte: OKADA *et al.*, 1998.

Após a irradiação, as suspensões das vesículas de PDA possuem cor azul com absorção máxima em torno de 640 nm e a cor vermelha na absorção máxima de 540 nm (WUT *et al.*, 2011) e podem alterar de cor após estímulo ambiental, tais

como estresse mecânico, a adição de solventes orgânicos, algumas perturbações interfaciais, a variação do pH, entre outros (Su et al., 2004; JAWOSKI et al., 2011). São capazes de se auto-organizarem como lipossomas, micelas, filmes de Langmuir (Figura 2a), ou na forma de vesículas (Figura 2b) (PAN et al., 2011), nanoblendas (SOUZA et al., 2016) dependendo das condições ambientais submetidas. As vesículas têm despertado um grande interesse na ciência, devido a grande versatilidade e ser útil na detecção de diversas aplicações.



**Figura 7** – Formas de organização do polímero polidiacetileno: (a) Filme ultrafino em suporte sólido, (b) Vesícula em suspensão. Fonte: PIRES et al., 2010.

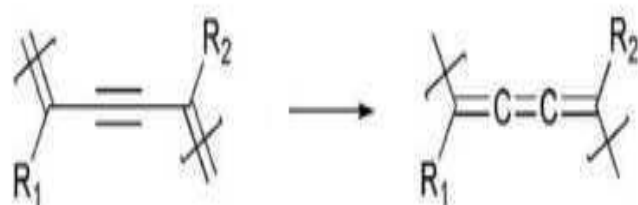
A incorporação de lipídios como o dimiristoil-fosfatidil-colina (DMPC), como a esfingomielina (ES) e como o colesterol (CO) no conteúdo da vesícula (SU et al., 2004), auxiliam na estabilidade da vesícula.

De acordo com Su et al. (2003), os domínios hidrofóbicos das cadeias de PDA podem solubilizar moléculas de caráter semelhante como ES e CO, aumentando a interação entre as cadeias hidrofóbicas do PDA, o que permite a mudança da conformação e a uma resposta colorimétrica maior.

### 3.4.2. Mecanismo de transição colorimétrica

O mecanismo exato da transição colorimétrica de azul para vermelho e sua correspondente fluorescência ainda não é bem conhecido.

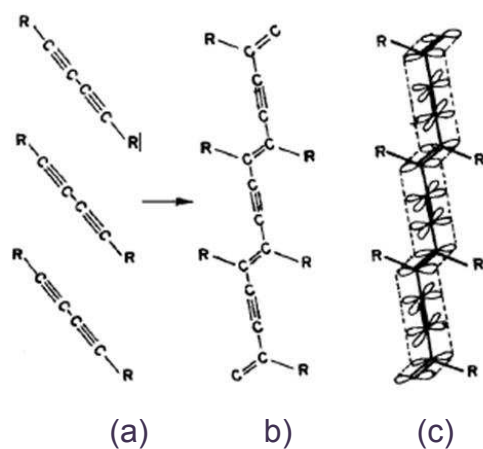
Inicialmente, a transição de cor do PDA era atribuída à transição da estrutura da cadeia carbônica da forma eno-ino para forma butatrieno (Figura 4), nas quais há três ligações duplas em sequência na nova conformação (CHANCE et al., 1977; ECKHARDT.,1979)



**Figura 8** - Mudança da forma eno-ino para butatrieno.

Fonte: Veloso, 2014.

Entretanto, estudos realizados demonstraram que a forma eno-ino está em ambas às estruturas (SEKI, 1997). Assim, outra teoria adotada foi à mudança da conformação da estrutura do PDA alterando a forma planar para a não planar após estímulos externos (CHEN et al., 2012), ou seja, a cadeia que na forma azul apresenta estrutura linear, após uma perturbação passa a ser apresentada de forma enovelada quando vermelha (Figura 5) (REPPY e PINDZOLA, 2007).



**Figura 9** - Transformação de diacetilenos (a) polidiacetilenos (b), seguido pela mudança na conformação da cadeia principal (c). Fonte: VELOSO, 2014.

## 4.0 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Higiene Industrial Microbiologia de Alimentos e no Laboratório de Embalagens, ambos do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, câmpus Viçosa – MG.

### 4.1. Reagentes

Monômeros de 10,12-ácido pentacosadinóico (PCDA) 97,0 % m/m (Sigma®), 10, 12-ácido tricosadinóico (TRCDA) ≥98,0 % grau cromatográfico (Sigma®), esfingomielina (ES) (Aldrich), colesterol (CO) (Aldrich), filtro PVDF 45 µm hidrofílico (Millipore®), clorofórmio grau-HPLC (Merck®), água deionizada, dimetilsulfóxido (DMSO) (Merck®), foram utilizados para produção dos sensores.

No experimento, foram utilizados os produtos comerciais Roundup Original® (Glifosato) 52% m/v (Sigma®), Tacora® 250EW (Tebuconazol) 25% m/v, e Decis® 25EC (Deltametrina) 2,5% m/v (inseticida) e FEGATEX® (Cloreto Benzalcônio) 10% m/v nas concentrações que abrangem os valores máximos da legislação 0 µg·L<sup>-1</sup>, 180 µg·L<sup>-1</sup>, 250 µg·L<sup>-1</sup>, 400 µg·L<sup>-1</sup>, 500 µg·L<sup>-1</sup>, 600 µg·L<sup>-1</sup>, 750 µg·L<sup>-1</sup>, 850 µg·L<sup>-1</sup>, 1000 µg·L<sup>-1</sup>, 1200 µg·L<sup>-1</sup> e 1500 µg·L<sup>-1</sup> de princípio ativo.

### 4.2. Preparo de vesículas à base de PCDA+TRCDA

Vesículas de PCDA com lipídios foram preparadas de acordo com Jung et al. (2008), Ma e Cheng (2006), Pevzner et al. (2008) e Pires (2009) com algumas alterações.

Na etapa I:

ES+CO na concentração 1 mmol·L<sup>-1</sup> de cada foi solubilizado em 4 mL de clorofórmio e aquecido a 80 °C por 30 s, logo após o solvente foi removido por fluxo de nitrogênio, formando um filme lipídico de ES e CO no fundo do frasco.

Na etapa II:

O PCDA/TRCDA na concentração  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada foi solubilizado em 2 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO) e aquecido em chapa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 min. Em seguida, foi filtrado em filtro PVDF  $45 \text{ }\mu\text{m}$  hidrofílico (Millipore<sup>®</sup>) e aquecido novamente a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min. Essa solução aquecida foi adicionada ao filme lipídico de ES+CO formado na etapa I e o volume completado com 8 mL de água deionizada, formando uma suspensão.

A suspensão foi levada ao sonicador de banho, até que o filme se desprendesse do frasco. Posteriormente a suspensão foi submetida ao sonicador de ponta (R2D091109) com a potência de 400 W por 15 min, e, em seguida, filtrada em filtro PVDF  $45 \text{ }\mu\text{m}$  hidrofílico e estocadas a  $\pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$  por, no mínimo, 10 h, para que ocorresse a orientação das cadeias poliméricas antes da irradiação em luz ultravioleta (Prodicil 110 v, 254 nm) por 30 s.

Por fim, foram armazenadas sob refrigeração ( $\pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para análises posteriores.

### **4.3. Preparo das soluções de agrotóxico**

Os agrotóxicos foram armazenados nos frascos originais em temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no Laboratório de Higiene Industrial e Microbiologia de Alimentos do Departamento de Tecnologia de Alimentos.

#### **4.3.1. Seleção dos agrotóxicos**

Para a seleção dos quatro agrotóxicos avaliados, foi realizado um ensaio de mudança colorimétrica entre os produtos comerciais à base de diuron, carbendazin, difeconazol, clorpirifós, abacmetina, cloreto benzalcônio, glifosato, tebuconazol e deltametrina. Os produtos foram submetidos à interação com as vesículas de TRCDA+PCDA/CO/ES, usando-se o contato de  $500 \text{ }\mu\text{L}$  do produto comercial puro com  $500 \text{ }\mu\text{L}$  da suspensão de vesículas. Foi realizada uma avaliação visual da mudança da cor azul para vermelha.

#### **4.3.2. Soluções dos agrotóxicos selecionados**

Onze concentrações dos agrotóxicos (glifosato, tebucanazol, deltametrina e cloreto benzalcônio) foram preparados em balão volumétrico de 1000 mL e armazenados em recipientes envolvidos por papel alumínio, para simular as condições do recipiente original, e em temperatura ambiente (20 °C – 25 °C).

#### 4.4. Avaliação da resposta colorimétrica (RC)

As leituras de absorvância foram realizadas no espectrofotômetro (SHIMADZU UV-1800). As suspensões de vesículas preparadas a partir de PCDA/TRCDA/ES+CO em contato com os agrotóxicos foram submetidas à temperatura de 32 °C em banho-maria. Em cubetas de quartzo, foram adicionados 1 mL das suspensões de vesículas e água deionizada respectivamente. As leituras de absorvância ocorreram nos tempos 0h, 24h e 48h. Foi realizada uma varredura entre os comprimentos de onda 400 a 800 nm.

Para avaliar a variação de cor da suspensão de vesículas, antes e após a contato com a solução de agrotóxico, foi utilizado o parâmetro resposta colorimétrica conforme Okada et al. (1998). O cromismo da suspensão foi avaliado pela resposta colorimétrica, por meio de espectro de absorção UV-visível.

Para medir a mudança de cor, de azul para vermelho, calcula-se a Resposta Colorimétrica, como parâmetro semi-quantitativo da alteração das propriedades crômicas do polidiacetileno (CHARYCH et al., 1993).

Calculou-se a resposta colorimétrica, como parâmetro semi-quantitativo da alteração das propriedades crômicas do polidiacetileno conforme Charych et al. (1993). O RC é calculado pela Equação 1.

$$RC = ((B_0 - B_i) / B_0) * 100$$
$$B = (A_{azul} / (A_{azul} + A_{vermelho}))$$

Em que:  $A_{azul}$  = absorvância a 640 nm e  $A_{vermelho}$  = absorvância 540 nm;  $B_0$  e  $B_i$  valores calculados antes e depois da adição da solução de agrotóxicos, respectivamente.

#### **4.5. Medidas de diâmetro por espalhamento dinâmico de luz e do Potencial Zeta.**

O diâmetro hidrodinâmico (Dh) foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico-DLS. O Potencial Zeta foi calculado utilizando a equação de Henry, a partir da mobilidade eletroforética. As análises foram realizadas no equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments Zen 3600, Malvern, Reino Unido). As amostras foram diluídas de 1:20 e as medições foram realizadas em duplicata a 25 °C após 60 s de estabilização.

#### **4.6. Determinação da quantidade mínima de detecção (QMD)**

No experimento, foi avaliada a quantidade mínima de detecção (QMD) dos produtos Roundup Original® 52 %, Tacora® 250EW 25%, Decis® 25EC 2,5%, FEGATEX® 10% em sua fórmula comercial, correspondendo ao princípio ativo de glifosato, tebuconazol, deltametrina e cloreto benzalcônio, respectivamente. Para determinar a quantidade mínima foram adicionados 500 µL concentrações decrescentes do produto comercial em 500 µL de vesícula em, com a finalidade de identificar a menor quantidade de agrotóxico capaz que promover a transição colorimétrica visual imediatamente após o contato.

#### **4.7. Delineamento Experimental**

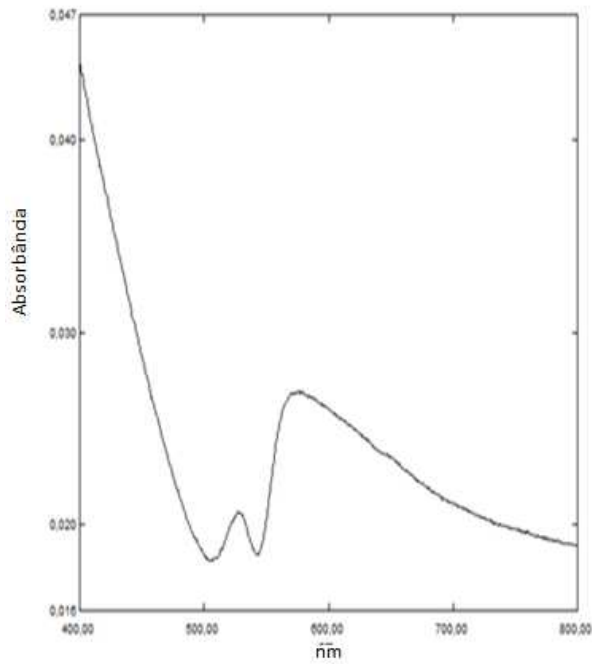
Os experimentos foram conduzidos por delineamento inteiramente casualizado (DIC) com três repetições, quatro agrotóxicos, onze concentrações em três tempos diferentes.

Os dados de potencial Zeta (mV), raio hidrodinâmico (mm) e a reposta colorimétrica (%) foram submetidos à análise de variância ANOVA e, ajustado a um modelo de regressão linear, utilizando o programa Minitab® (Mini Tab Inc., EUA).

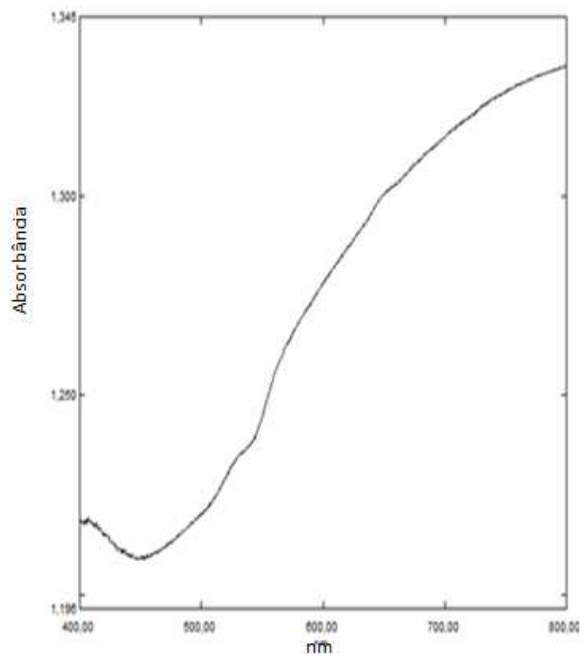
### **5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1. Seleção dos agrotóxicos**

Foram selecionados quatro agrotóxicos dentre os que apresentaram picos nos comprimentos de onda em torno de 650 nm e 550 nm. A corrida espectrofotométrica foi realizada nos comprimento de onda de 400 nm a 800 nm (Figura 10, 11, 12, 13, 14).

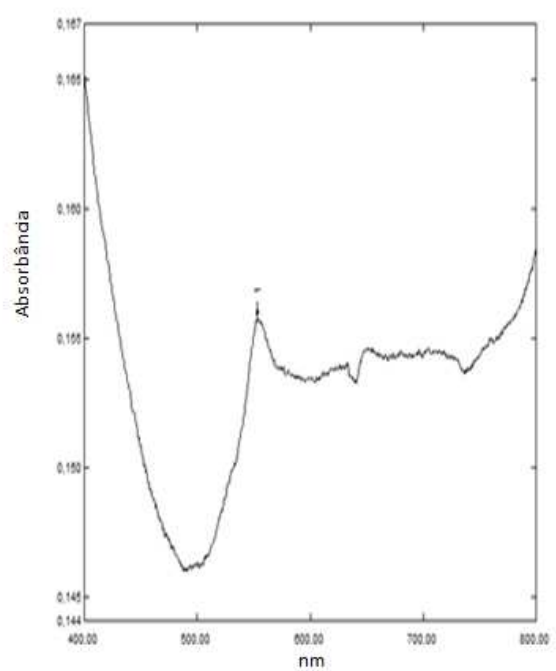
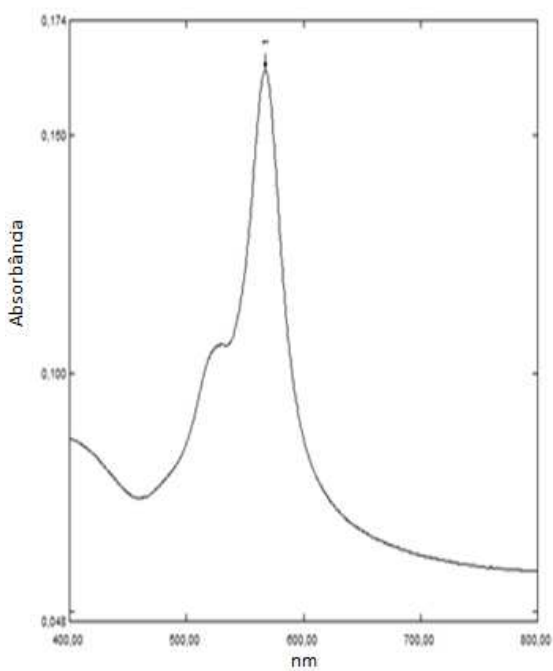


Cloreto Benzalcônio



Diuron

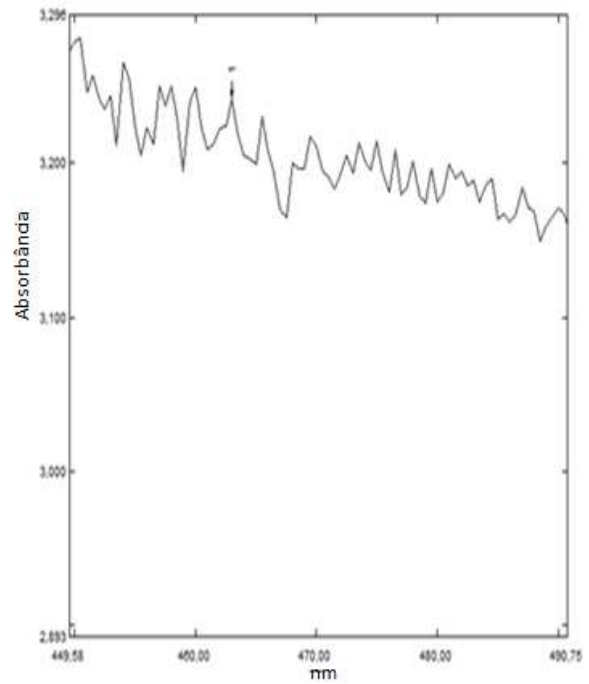
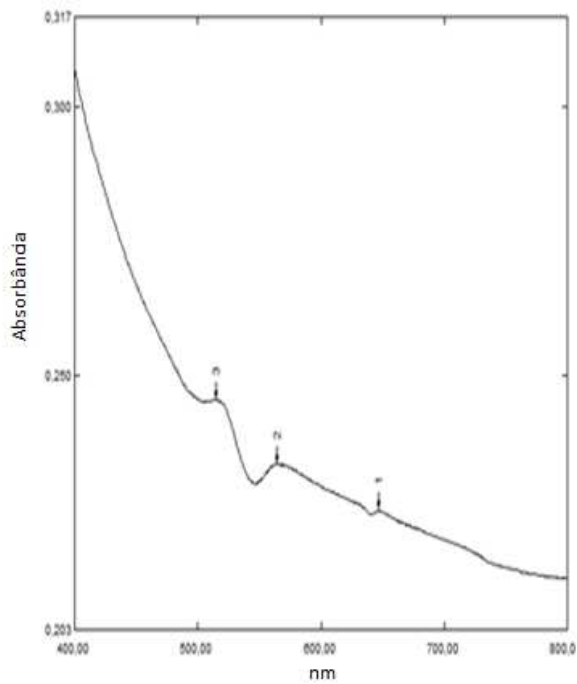
**Figura 10** – Espectro dos agrotóxicos Cloreto Benzalcônio e Diuron.



Glifosato

Abamectina

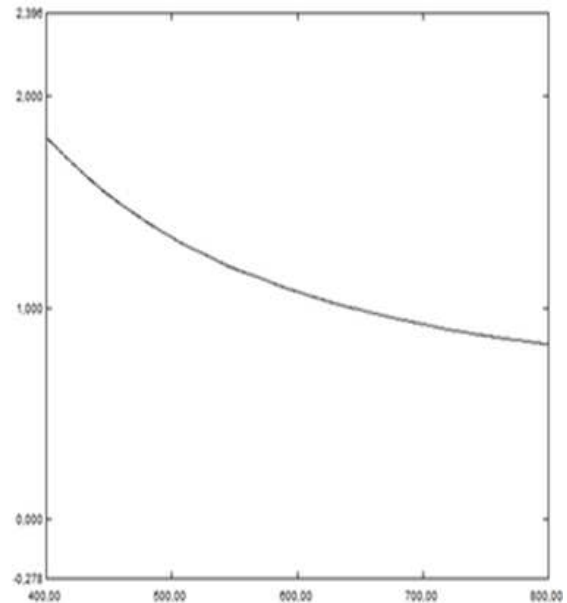
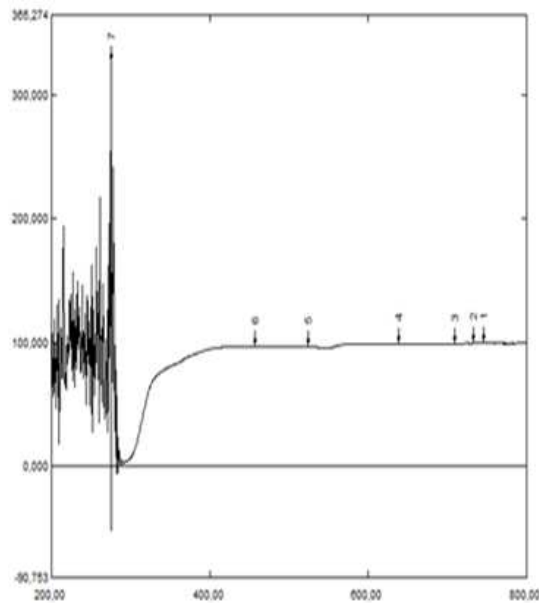
Figura 11 - Espectro dos agrotóxicos glifosato e Abamectina



Deltametrina

Carbendazin

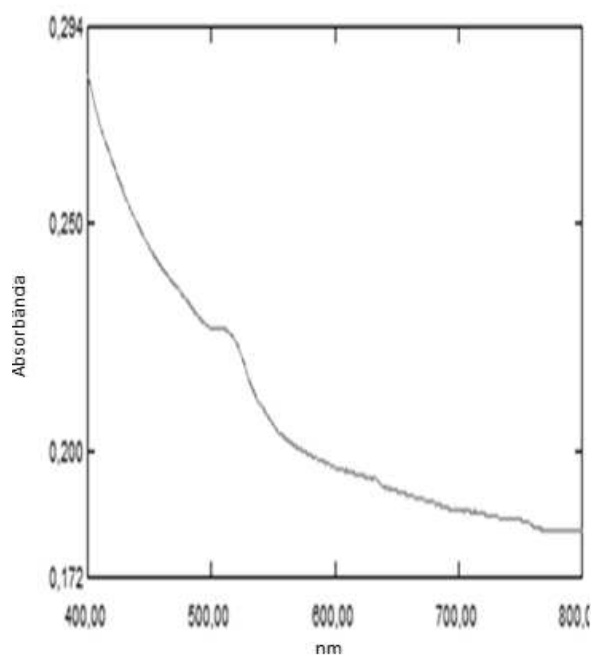
Figura 12 - Espectro dos agrotóxicos Deltametrina e Carbendazin..



Tebuconazol

Difeconazol

Figura 13 - Espectro dos agrotóxicos Tebuconazol e Difeconazol.



Clorpirifós

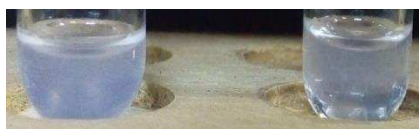
**Figura 14** - Espectro dos agrotóxicos Clorpirifós.

Foram selecionados os agrotóxicos Glifosato, Tebuconazol, Cloreto benzalcônio e Deltamentrina e em seguida submetidos à determinação da concentração mínima de detecção (QMD) (Tabela 1).

**Tabela 1** - Quantidade mínima de detecção dos agrotóxicos (QMD).

Produto Comercial	Princípio Ativo (PA)	Quantidade mínima de detecção (QMD) (mg/L)	Resposta Colorimétrica (%)
Fegatex®	Cloreto Benzalcônio	600	5,87
Roundup Original®	Glifosato	360	12,43
Tacora®	Tebuconazol	300	10,60

Ao avaliar a resposta colorimétrica dos produtos comerciais concentrado, em contato com as vesículas na proporção 1:1, a QMD apresentou valores muito elevados, entretanto é importante ressaltar que os valores da Tabela 1 representam a forma em que os produtos concentrados são comercializados. Nas imagens abaixo, nota-se o comportamento das suspensões controle e com adição de agrotóxicos.



(a)

(b)

**Figura 15** - (a) Vesícula controle e (b) Vesícula com agrotóxico comercial Fegatex ® (Cloroeto benzalcônio), no tempo de 0 h à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C).



(a)

(b)

**Figura 16** (a) Vesícula controle e (b) Vesícula com agrotóxico comercial Roundup Original ® (Glifosato), no tempo de 0 h à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C).



(a)

(b)

**Figura 17** (C) Vesícula TRCDA+PCDA/CO/ES controle e (T) Vesícula TRCDA+PCDA/CO/ES com agrotóxico comercial Tacora ® 250 EW (Tebuconazol), no tempo de 0 h à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C).



(a)

(b)

**Figura 18** (a) Vesícula TRCDA+PCDA/CO/ES controle e (b) Vesícula TRCDA+PCDA/CO/ES com agrotóxico comercial Decis ® 25EC (Deltametrina), no tempo de 0 h à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C).

Todas as suspensões apresentaram mudança de cor visível imediatamente após o contato, com valores estabelecidos na Tabela 1, nas suspensões com os agrotóxicos Fegatex® e Decis ® 25EC é possível notar uma leve cor violeta que pode ser considerada a coexistência da cor azul e vermelha.

Entre os resultados, destaca-se o glifosato (Figura 12) que apresentou RC acima de 12%.

Possivelmente as interações eletrostáticas entre o glifosato e as cargas superficiais da vesícula podem ter contribuído para a mudança de cor. De acordo com Su et al. (2011), interações eletrostáticas podem provocar alterações na estrutura do PDA e assim causar perturbação na estrutura e promover o seu rearranjo e como consequência alteração da cor.

O glifosato possui constantes de dissociação ácida <2,0, 2,6, 5,6 e 10,6. Em pH 2,6 apresenta carga líquida 0 e a medida que o potencial hidrogeniônico aumenta o número de cargas negativas acompanha esse comportamento. No pH 2,2 e 5,4, o herbicida se apresenta com predominância da forma com duas dissociações uma no grupamento amina e outra no grupo fosfato SPRANKLE et al., 1975; COUTINHO e MAZZO, 2005). Como o pH do sistema após a interação entre o glifosato e a vesícula em média foi de  $7,34 \pm 0,03$  os grupamentos estavam carregados negativamente e interagindo com as cargas superficiais da vesícula o que pode ter levado a alteração de cor.

### 5.1.2 Interação dos fatores tempo e concentração sobre a RC, diâmetro e potencial Zeta nas soluções diluídas dos agrotóxicos.

No experimento foram avaliadas as respostas: raio hidrodinâmico, RC, e potencial Zeta em função dos fatores concentração e tempo. Como para nenhum dos fatores os agrotóxicos apresentaram interação ( $p < 0,05$ ) não foi possível o ajuste de regressão para os 3 tempos.

O fato dos valores das médias entre os tempos 0 h, 24 h e 48 h se apresentam muito próximos, não foi possível identificar diferença entre os mesmos, sendo assim reportamos as médias entre os tempos (Tabela 2).

**TABELA 2** – Médias entre os tempos para diâmetro, potencial zeta e resposta colorimétrica.

TEBUCONAZOL		
Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)	RC (%)
836,64± 139,41	21,11± 4,55	6,65±5,88

GLIFOSATO		
Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)	RC (%)
794,43± 178,13	15,51± 4,33	4,73±2,23

CLORETO BENZALCÔNIO		
Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)	RC (%)
854,81± 192,61	1,3± 10,07	7,51± 3,57

As suspensões apresentaram formação de precipitado poucos minutos após interação com os agrotóxicos, demonstrando a instabilidade do sistema logo nos primeiros minutos após o contato. O sistema apresentou pH  $4,06 \pm 0,15$ , raio hidrodinâmico  $314,2 \pm 12,68$  nm e potencial zeta  $18,56 \pm 0,35$  mV antes da adição dos agrotóxicos e possivelmente como um reflexo da precipitação o diâmetro das vesículas aumentou consideravelmente, ficando acima de 750 nm ao longo do estudo.

Um parâmetro a influenciar a medida do diâmetro é a formação de precipitado na suspensão. Estudos indicam a formação de precipitado como possível responsável pelo grande aumento do raio hidrodinâmico, pois aumenta o espalhamento de luz (TRAIPHOL et al., 2017). Em alguns casos onde é necessário que uma molécula entre no interior da outra se faz necessário um controle mais rigoroso do tamanho.

Em relação ao potencial zeta das vesículas o mesmo se manteve positivo, mesmo após as interações, parte disso pode ter ocorrido devido às características desprotonadas de alguns agrotóxicos de modo a não influenciar as cargas superficiais das vesículas e aos grupamentos protonados que não alteraram permanência, positiva, das cargas.

Embora os valores do diâmetro hidrodinâmico, potencial zeta e resposta colorimétrica não apresentaram diferença ao longo do estudo, no caso da deltametrina é possível identificar uma mudança no valor da resposta colorimétrica, que dobrou ao final de 48 horas (Tabela 3).

**TABELA 3** – Média do diâmetro, potencial zeta e resposta colorimétrica das suspensões da deltametrina.

DELTAMETRINA		
Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)	RC (%)
1001,6± 175,04	17,96± 6,18	12,23± 3,34
		25,59± 3,99

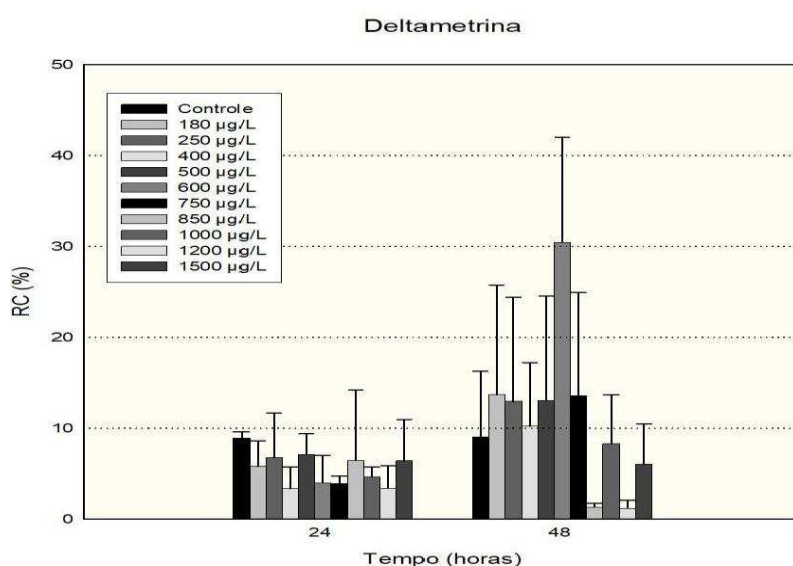
De acordo com Cadkova et al. (2013) a deltametrina, que é um fungicida do grupo dos piretróides, possui pKa  $5 \pm 0,1$ . Levando em consideração que  $pKa < 5$  predominam as espécies protonadas, é possível dizer que os grupamentos que compõem a deltametrina estavam carregados, podendo dessa forma terem contribuído junto com o tempo e a temperatura empregada de 32 °C para a mudança no final de 48 horas.

As cargas superficiais da deltametrina podem ter sido um fator importante a governar as forças de interações interfaciais com o grupo carregado da cabeça do PDA. Partículas com cargas diferentes e até mesmo similar, podem proporcionar uma interação com o grupo hidrofílico da cabeça do PCDA e acarretarem mudança estrutural da vesícula (TRAIPHOL et al., 2017), por atração eletrostática e repulsão respectivamente, que podem resultar em transição colorimétrica (Kew e Hall, 2006). Segundo Charoenthai et al. (2011) a repulsão pode induzir rearranjo parcial de segmentos de PDA e com isso promover alteração da cor e reorganizado a estrutura vesicular.

### 5.1.2.3 Resposta Colorimétrica (RC)

A mudança de cor causada pela interação das moléculas de PCDA/TRCDA+CO/ES com compostos de interesse pode ser mensurada por meio da RC.

Não foi possível associar, exclusivamente, a interação do agrotóxico à base de deltametrina na suspensão de vesícula, como fator a governar a transição colorimétrica ao longo do tempo. Entre as concentrações do agrotóxico deltametrina (Figura 18) destaca-se a com 600 µg/L que obteve a maior RC em relação as demais em 48 h, mas não apresentou diferença de cor visual das outras concentrações. A Portaria nº 2. 914/2011 não especifica valor máximo permitido de deltametrina em água para consumo humano, assim como para o grupo piretróides a qual o inseticida pertence.



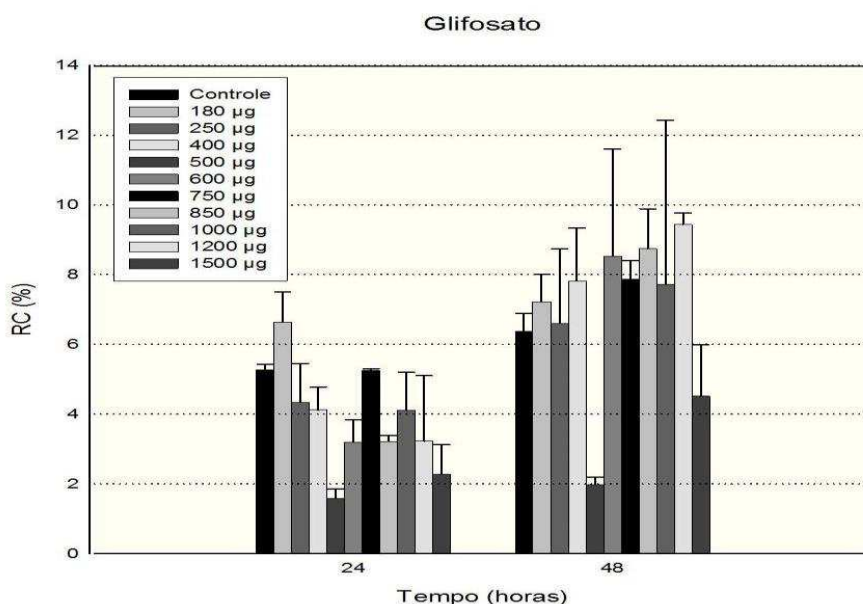
**Figura 19** – Resposta Colorimétrica (RC) das vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO com as concentrações de deltametrina em função do tempo.

É possível notar que algumas concentrações menores obtiveram uma RC maior que as demais. Segundo Nopwinyuwon et al. (2014), ao avaliarem outros tipos de compostos como os tensoativos e ao estudar sua interação com as vesículas de PDA, observaram que as maiores concentrações apresentaram menor resposta colorimétrica e atribuíram essa característica a um menor efeito do grupo carregado dos PDA ao interagir com as maiores concentrações do composto.

A deltametrina possui seus grupos carregados negativamente, o que também pode ter contribuído para a interação com as vesículas. Nota-se que a concentração de 600 µg/L apresentou a maior RC do estudo ultrapassando os

30%. A deltametrina obteve a melhor resposta entre os agrotóxicos estudados e o fato de conter em sua estrutura vários grupamentos estarem protonados pode ter contribuído para maior interação com as vesículas por meio de atração eletrostática.

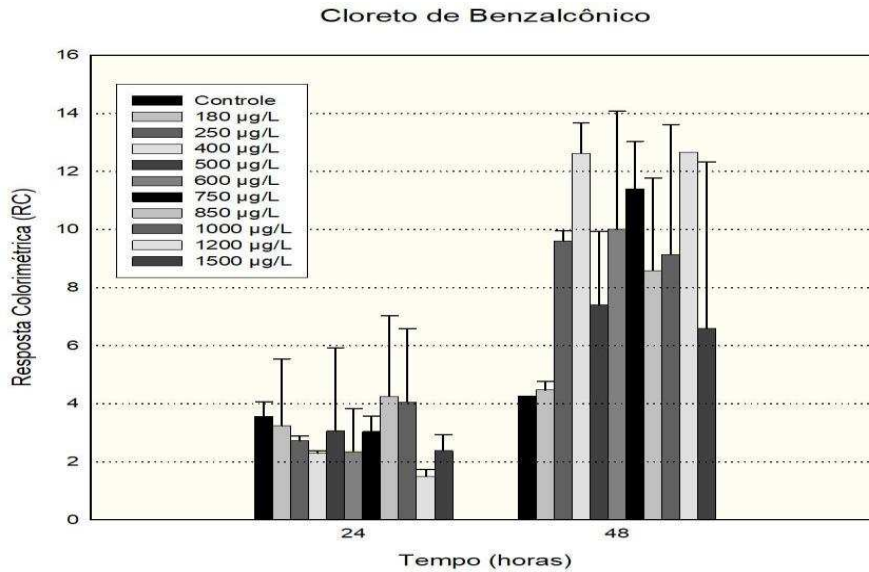
No caso do glifosato, ao interagir com o agrotóxico à base de glifosato, a transição colorimétrica da vesícula aumentou com o tempo para todas as concentrações (Figura 19). O controle também mudou de cor, mas em percentual menor. Um destaque é a concentração de 500 µg/L que manteve RC bem abaixo das demais concentrações, essa concentração corresponde ao valor máximo permitido (VMP) em água potável estabelecido pela legislação vigente. Segundo Seo et al, (2013), a incorporação de compostos que reduzem o pH da vesícula de PDA além de contribuir para a precipitação podem afetar de forma significativa a intensidade de fluorescência vermelha.



**Figura 20** – Resposta Colorimétrica (RC) das vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO com as concentrações de glifosato em função do tempo

Ao analisar os resultados das respostas colorimétricas para o cloreto benzalcônio é possível notar que houve um aumento das RC de todas as concentrações (Figura 20). O cloreto benzalcônio é um fungicida de característica catiônica, que também atua como tensoativo. Embora na legislação vigente, que trata da qualidade de água, não seja mencionado como agrotóxico, o mesmo pode

se enquadrar no perfil de surfactante, que possui valor máximo permitido (VMP) de 500 µg/L em água potável.

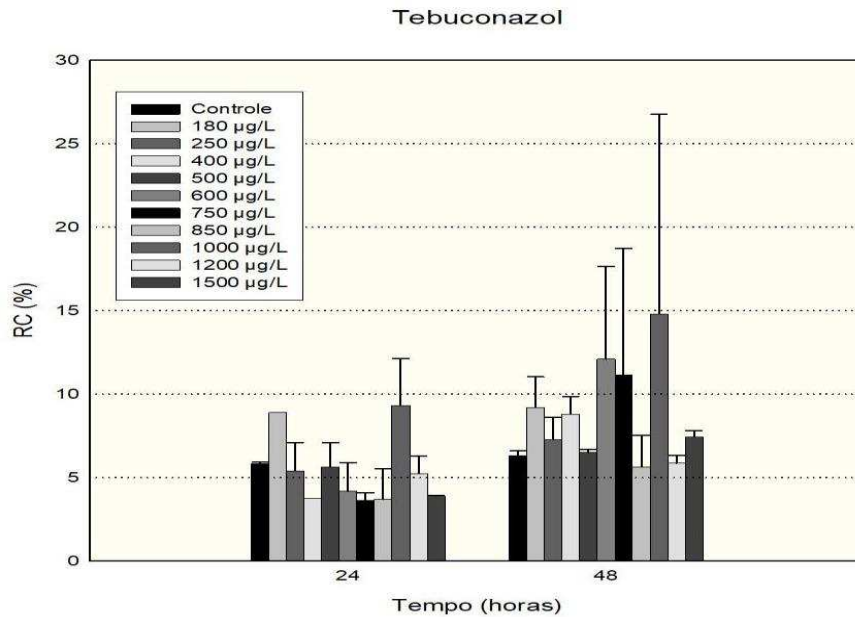


**Figura 21** – Resposta Colorimétrica (RC) das vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO com as concentrações de cloreto benzalcônio em função do tempo.

Observando os valores de RC para a concentração máxima permitida, nota-se que a resposta praticamente dobrou com 48 h. O cloreto benzalcônio em meio ácido pode ter interagido de forma repulsiva com as vesículas, e assim provocado uma perturbação na estrutura do PDA de modo a promover transição colorimétrica.

De um modo geral, a RC não pode ser detectada visivelmente antes de 24 h, as concentrações menores, tais como 250 µg·L<sup>-1</sup> e 400 µg·L<sup>-1</sup> de tebuconazol, obtiveram em determinados momentos valores de RC superiores às concentrações maiores.

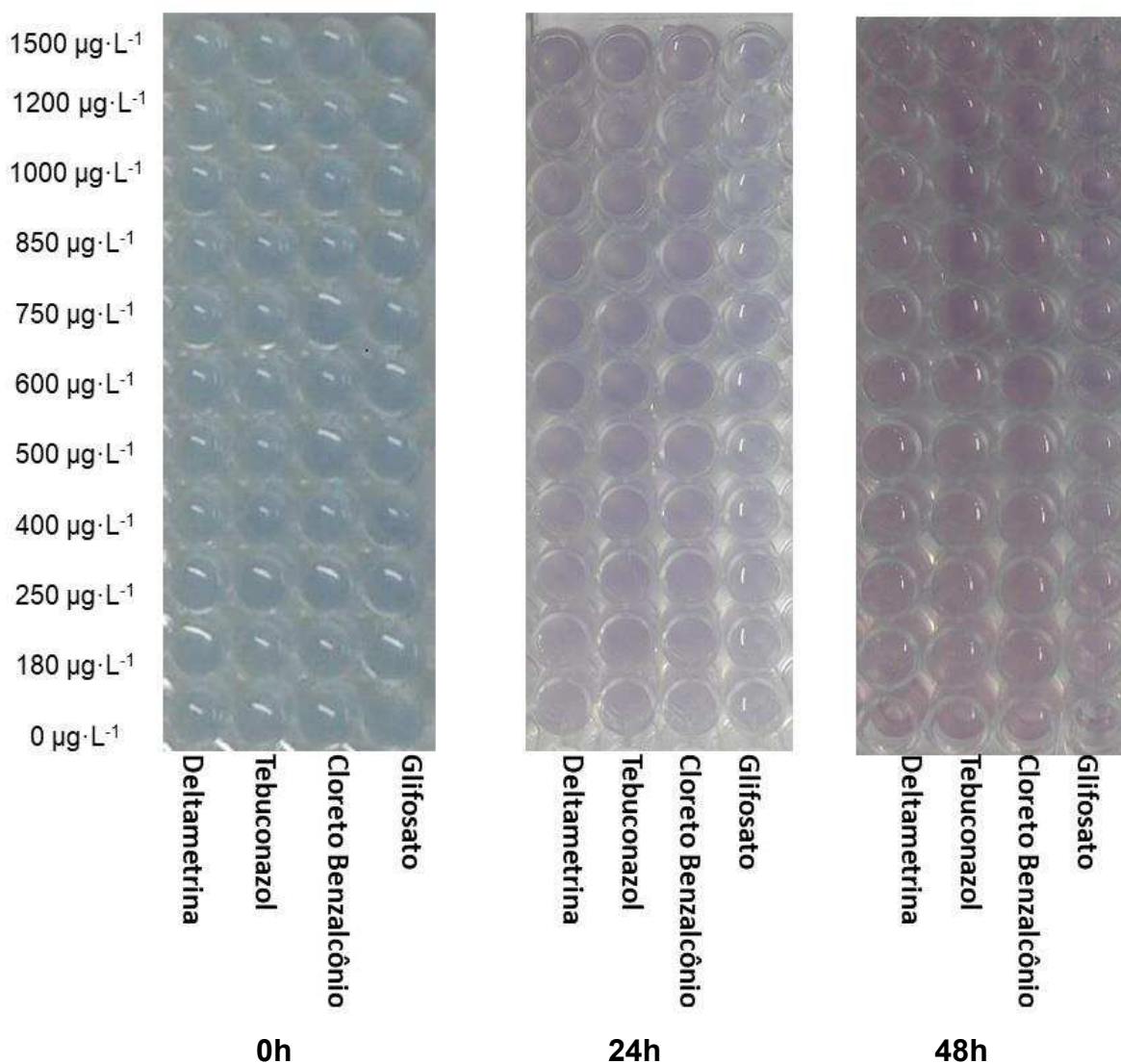
Em relação ao comportamento da resposta colorimétrica do tebuconazol (Figura 22) é possível observar que durante 24 h de contato, a mudança ocorreu para todas as concentrações de agrotóxicos, inclusive para controle, indicando que a temperatura nesse tempo influenciou a transição colorimétrica, situação que permaneceu no período de 48 h.



**Figura 22** – Resposta Colorimétrica (RC) das vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO com as concentrações de Tebuconazol em função do tempo.

No caso dos agrotóxicos, a temperatura pode ter sido suficiente para influenciar a mudança de cor a partir de 24 h no controle, mas pode-se perceber a participação dos agrotóxicos no processo de transição colorimétrica ao observar o comportamento do controle.

As suspensões apresentaram coloração violeta em 24 h, isso significa que essa cor é a transição do azul para vermelho, uma coexistência simultânea das duas cores (Fig. 22) (SHIN et al., 2017; SU et al., 2005). É possível notar que apesar do desempenho da RC da deltametrina, em função dos outros agrotóxicos, não é possível perceber diferença visual.



**Figura 23** - Efeito das concentrações de agrotóxicos nas vesículas TRCDA+PCDA/CO/ES no tempo 0, 24 e 48 h

## 6. CONCLUSÃO

As vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO apresentaram transição colorimétrica após 24 h para as suspensões diluídas dos quatro agrotóxicos avaliados. No entanto, o controle em menor intensidade acompanhou esse comportamento, não permitindo confirmar a efetividade das vesículas para detecção dos agrotóxicos à base de glifosato, tebuconazol, deltametrina e cloreto benzalcônio visível nas concentrações avaliadas e estabelecidas na legislação vigente.

Apesar dos resultados desfavoráveis para detecção visível em baixas concentrações, não se pode negar o papel da interação dos agrotóxicos com as vesículas nas RC. As suspensões contaminadas apresentaram resposta colorimétrica maior que o controle, na maior parte dos resultados, indicando que o sensor requer uso de equipamentos para detectar as variações de cor.

Pode-se inferir que a água potável, em temperatura ambiente, não altera a cor da suspensão e caso haja a tal mudança é necessário realizar análises posteriores, podendo a mesma estar fora dos padrões, o que permite tornar as vesículas de PCDA/TRCDA ES/CO um teste preliminar para avaliar a presença de compostos estranhos em água.

Em relação aos produtos comerciais sem diluição, demonstrou-se que é possível detectar esses compostos em concentrações elevadas, podendo em condições diferentes das avaliadas nesse estudo apresentarem melhores resultados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO. Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para> . Acesso em : 09 março 2017.

ALMEIDA, N. R. de; AFFE, H. M. de J.; BARDONI, S. de A. V.; PAULO, E. M. Parâmetros microbiológicos e condição sanitária da água de uma lagoa urbana em Salvador, Bahia. *RevInter - Revista InterTox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 2, p. 62-74, 2013.

Amarante Junior OP, Santos TCR, Brito NM, Ribeiro ML. Glyphosate: Properties, toxicity, use and legislation. *Quím Nova* 2002; 25: 589-93.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para](http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para) 2012. 08 Mar. 2017.

BARJA, B. C.; HERSZAGE, J.; DOS SANTOS AFONSO, M. Iron (III)–phosphonate complexes. *Polyhedron*, v. 20, n. 15, p. 1821-1830, 2001.

Belo MSS, Pignati W, Dores EGC, Moreira JC, Peres F. Uso de agrotóxicos na produção de soja do estado de Mato Grosso: um estudo preliminar de riscos ocupacionais e ambientais. *Rev. bras. saúde ocup.* 2012; 37(125):78-88.

BOULLANGER, P., LAFONT, D., BOUCHU, M-N, JIANG, L., LIU, T., LU, W., GUO, C.X., LI, J. The use of glycolipids inserted in color-changeable polydiacetylene vesicles, as targets for biological recognition. ***Comptes Rendus Chimie***, v. 11, p. 43-60, 2008.

BRAGUINI, Welligton Luciano. Efeitos da deltametrina e do glifosato, sobre parâmetros do metabolismo energético mitocondrial, sobre membranas artificiais e naturais e experimentos in vivo. 2005.

Brasil. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. In: Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília (DF): Ministério da Agricultura e do Abastecimento; 1998. p. 7-13.

BRASIL. Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. 12 dez. 2011.

British Crop Protection Council. Em The Pesticide Manual: Incorporating the Agrochemicals Handbook; 10 ed., Surrey: Tomlin, 1994

BRITTO, Fábio Brandão et al. Avaliação do risco de contaminação hídrica por agrotóxicos no Perímetro Irrigado Betume no Baixo Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 9, n. 3, p. 158, 2015.

C.X. Guo, P. Boullanger, T. Liu, L. Jiang Size effect of polydiacetylene vesicles functionalized with glycolipids on their colorimetric detection ability J. Phys. Chem. B, 109 (2005), pp. 18765–18771.

Cabrera L, Costa FP, Primel EG (2008) Risk estimate of water contamination by pesticide in south of Brazil. Quím Nova 31:1982–1986.

Cadkova, E.; Komarek, M.; Debord, J.; Puppa, L. D.; Bordas, F.; Bollinger, J. C. pKa constant determination of two triazole pesticides: tebuconazole and penconazole. J. Solution Chem. 2013, 42, 1075–1082.

CHARYCH, D. H.; NAGY, J. O.; SPEVAK, W. Direct colorimetric detection of a receptor-ligand interaction by polymerized bilayer assembly. **Science**, v. 261, p. 585-588, 1993.

CHEN, X.; ZHOU, G.; PENG, X.; YOON, J. Biosensors and chemosensors based on the optical responses of polydiacetylenes. **Chemical Society Revist**, v. 41, p. 4610-4630, 2012.

COSTA, L. L. F., SANT'ANA E. S. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. *Química Nova*. v. 31, n. 1, 79-83. 2008.

Coutinho CFB, Mazo LH (2005) Metallic complex with glyphosate: a review. *Quim Nova* 28:1038–1045.

DALLA NORA, Giseli; NETTO, Luiz da Rosa Garcia. CARACTERÍSTICAS POLÍTICAS E NATURAIS DOS RECURSOS HIDRICOS NO ESTADO DE MATO GROSSO. *REVISTA GEONORTE*, v. 3, n. 6, p. 692-702, 2016.

DE AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

DE OLIVEIRA, Cristiane Patrícia et al. Behaviour of polydiacetylene vesicles under different conditions of temperature, pH and chemical components of milk. *Food chemistry*, v. 135, n. 3, p. 1052-1056, 2012.

DE OLIVEIRA, Taíla V. et al. Development of PDA/Phospholipids/Lysine vesicles to detect pathogenic bacteria. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 188, p. 385-392, 2013.

DE OLIVEIRA, Taíla V. et al. Stability and sensitivity of polydiacetylene vesicles to detect Salmonella. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 221, p. 653-658, 2015.

DE PAULA REZENDE, Jaqueline et al. Polydiacetylene/triblock copolymer nanosensor for the detection of native and free bovine serum albumin. *Materials Science and Engineering: C*, v. 70, p. 535-543, 2017.

Eckhardt H, Eckhardt C J and Yee K C 1979 *J. Chem. Phys.* 70 5498

FARAH, M. A et al. Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms. *Chemosphere* v. 55, p. 257. 2004.

FARIA, L. J. da S. Avaliação de diferentes sorventes na extração e fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. 2004. 61 f. Dissertação (Programa de pós-graduação em química analítica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

Fazlara, A., Ekhtelat, M. (2012). The Disinfectant Effects of Benzalkonium Chloride on Some Important Foodborne Pathogens. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*. 12 (1), 23-29.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, Curitiba, v. 11, p. 1-16, 2001.

FIA, Fátima Resende Luiz et al. Influência da carga de nutrientes e da espécie cultivada na remoção de K, Na, Cu e Zn da água residuária da suinocultura tratada em sistemas alagados construídos/Influence of nutrient loading and species cultivated on the removal of K, Na, Cu and Zn from swine wastewater treated in constructed wetlands. *Revista Ambiente & Água*, v. 10, n. 3, p. 542, 2015.

GAZZIERO, D. L. P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. *Planta Daninha*, v. 33, n. 1, p. 83-92, 2015.

GIOLO, F. P. et al. Seletividade de formulações de glyphosate a *Trichogramma pretiosum* (Hymenoptera: Trichogrammatidae). *Planta Daninha*, v. 23, n. 3, p. 457-462, 2005.

JAWORSKI, J.; YODOYAMA, K.; ZUEGER, C.; CHUNG, W-J.; LEE, S-W.; MAJUDAR, A. Polydiacetylene incorporated with peptide receptors for the detection of trinitrotoluene explosives. *Languimir*, v.27, n.6, p 3180–3187, 2011.

JUNG, Y.K., KIM, T.W., JUNG C., CHO, D.Y., PARK, H.G. A polydiacetylene microchip based on a biotin-streptavidin interaction for the diagnosis of pathogen infections. *Small*, v. 4, p. 1778-1784, 2008.

KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat science*, v. 74, n. 1, p. 113-130, 2006.

Kew and Hall, 2006 S.J. Kew, E.A. Hall PH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles *Analytical Chemistry*, 78 (2006), pp. 2231–2238.

KNAPIK, H. G. Reflexões Sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: estudo de caso da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu. Dissertação apresentada ao Curso de PósGraduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

KUHN, Márcio Roberto; ZART, Nathália; OLIVEIRA, Eniz Conceição. avaliação físico-química e microbiológica da qualidade das águas dos poços artesianos que abastecem o distrito de Boa Vista, no município de Triunfo–RS. *Revista Destaques Acadêmicos*, v. 7, n. 4, 2016.

LAZARINI, C. A.; FLORIO, J. C.; LEMONICA, I. P.; BERNARDI, M. M. Effects of prenatal exposure to deltamethrin on forced swimming behavior, motor activity, and striatal dopamine levels in male and female rats. *Neurotoxicol. Teratol.*, New York, v. 23, p. 665-673, 2001.

LEE, J.; YARIMAGA, C.; LEE, C. H.; CHOI, Y-K.; KIM, J-M. Network Polydiacetylene films: Preparation, patterning and sensor applications. **Advanced Functional Materials**, v.21, n.6, p.1032-1039, 2011.

LUCHESE, Geraldo. Agrotóxicos-construção da legislação. 2005.

MA, G., CHENG, Q. Manipulating FRET with polymeric vesicles: development of A “mixand-detect” type fluorescence sensor for bacterial toxin. *Langmuir*, v. 22, p. 6743-6745, 2006.

MALHOTRA, Bansi D. et al. Recent trends in biosensors. *Current Applied Physics*, v. 5, n. 2, p. 92-97, 2005.

Mariano, M. S., Oliveira, J. E. De, Benedito, O., & Assis, G. (2011). Investigação do potencial Zeta e do diâmetro de nanopartículas em suspensões poliméricas coloidas, 2011.

MATTOS, Sergio M. Barragan L.; SANTOS, Aldo Ramos; GUIMARÃES, Juliana Pereira. Análise da qualidade da água no canal na Zona Noroeste, Santos, SP. *Unisanta BioScience*, v. 5, n. 3, p. 218-224, 2016.

Mazid, M., Khan, T. A. 2014. Future of Bio-fertilizers in Indian Agriculture : An Overview. *International Journal of Agricultural and Food Research*, 3(3), 10–23.

MEDEIROS, Hiasmyne Silva de et al. Vesícula de polidiacetileno para detecção de triclorometano em água potabilizada. 2011.

MENDONÇA, E. C. C. N.; SOUZA, P. S. Aplicação da técnica de análise de componentes principais para caracterização de águas de poços artesianos de áreas urbanas de Goiânia e Aparecida de Goiânia. *Revista Plurais*, v. 1, n. 1, p. 19-36, 2011.

Mensink, H.; Janssen, P. 1994. Glyphosate World Health Organization, Geneva.

MIORIN, Jeanini Dalcol et al. Percepções de agricultores sobre o impacto dos agrotóxicos para a saúde e o meio ambiente. *Revista de Enfermagem do Centro-Oeste Mineiro*, v. 6, n. 3, 2016.

MOREIRA, Amanda Eloá Oliveira; TORRES, Amanda Martins. O direito à água: dever do estado e a contaminação do Rio Doce/The right to water: state of duty and Rio Doce contamination. *Revista de Direito da Administração Pública Law Journal of Public Administration*, v. 1, n. 1, 2017.

NETO, M. L. F.; SARCINELLIA, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. *Engenharia Sanitária Ambiental*.v.14 n.1, 69-78, 2009. [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S11341522009000100008&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S11341522009000100008&script=sci_arttext). (Acessado em 05 de maio de 2016).

NOPWINYUWONG, Atchareeya et al. Effect of cationic surfactants on characteristics and colorimetric behavior of polydiacetylene/silica nanocomposite as time–temperature indicator. *Applied Surface Science*, v. 314, p. 426-432, 2014.

OKADA, S., PENG, S., SPEVAK, W., CHARYCH, D. Color and chromism of polydiacetylene vesicles. *Acc. Chemistry Research*, v. 31, p. 229-239, 1998.

PAN, X.; WANG, Y.; JIANG, H.; ZOU, G.; ZHANG, Q. Benzo-15-crown-5 functionalized polydiacetylene-based colorimetric self-assembled vesicular receptors for lead ion recognition. ***Journal of Materials Chemistry***, v.21, p. 3604-3610, 2011.

PEARSON, R. G. Hard and Soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v. 85, p. 3533-3539, 1963.]

PEREIRA, André Santos. Avaliação do potencial mutagênico da água de retorno das lavouras de arroz de Capivari do Sul (Rio Capivari, RS) através do sistema teste *Allium cepa*. 2015.

PEVZNER, A., KOLUSHEVA, S., ORYNBAYEVA, Z., JELINEK, R. Giant Chromatic Lipid/Polydiacetylene Vesicles for Detection and Visualization of Membrane Interactions. *Advanced Functional Materials*, v. 18, p. 242-247, 2008.

Pignati W, Machado JMH, Cabral JF. Acidente rural ampliado: o caso das “chuvas” de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde. *Cien Saude Colet* 2007; 12(1):105-114.

PIRES, A.C.S. Avaliação da transição colorimétrica de nanoestruturas de polidiacetileno provocada por diferentes moléculas. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2009. 134p.

PIRES, A.C.S.; SOARES, N.F.F.; SILVA, L.H.M.; ANDRADE , N.J.;SILVEIRA, M.F.A.S.; CARVALHO, A.F. Polydiacetylene as a Biosensor: Fundamentals and Applications in the Food Industry. *Food Bioprocess Technol*, V. 3, P. 172–181, 2010.

PRESTES, Thiago de Hermann et al. Tebuconazole photocatalytic degradation kinetics. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 798-801, 2010.

REPPY, M. and PINDZOLA, B.. Biosensing with polydiacetylene materials: Structures, optical properties and applications. **Chemical Communications**, vol. 4317, no. 42, p. 4317-4338, 2007.

ROZNER, S., KOLUSHEVA, S., COHEN, Z., DOWHAN, W., EICHLER, J., JELINEK, R. Detection and analysis of membrane interactions by a biomimetic colorimetric lipid/polydiacetylene assay. *Analytical Biochemistry*, v. 319, p. 96 104, 2003.

S. Lu, C. Jia, X. Duan, X. Zhang, F. Luo, Y. Han, et al. Polydiacetylene vesicles for hydrogen peroxide detection *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 443 (2014), pp. 488–491.

SCHEPIS, William Rodriguez et al. Toxicidade aguda e contaminação por metais em sedimentos do rio dos Bugres, Ilha de São Vicente, SP. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v. 20, n. 1, p. 42-53, 2016.

Seki, K.; Furuyama, T.; Kawasumi, T.; Sakurai, Y.; Ishii, H.; Kajikawa, K.; Ouchi, Y.; Masuda, T.; *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101, 9165.

SEO, Seongwon et al. Fluorescence resonance energy transfer between polydiacetylene vesicles and embedded benzoxazole molecules for pH sensing. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, n. 3, p. 451-456, 2013.

SHIN, Young Jae; SHIN, Min Jae; SHIN, Jae Sup. Permeation-induced chromatic change of a polydiacetylene vesicle with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 520, p. 459-466, 2017.

SILVA, Ricardo Jorge Andrade Moreira da et al. Desenvolvimento, caracterização e otimização de um biossensor amperométrico para a determinação de glucose baseado em microinterfaces gelificadas suportadas em membranas de poliéster. 2005.

SOUZA, C. D.; CASTRO, M. A. H. Simulação do fluxo hídrico subterrâneo por estimativa de parâmetros usando cargas hidráulicas observadas: caso do Cariri Cearense, Brasil. *Revista Recursos Hídricos*, v. 34, n. 1, p. 43-61, 2013.

SOUZA, Eduardo Galdino de et al. Water safety on Castanhão reservoir, Ceará, Brazil: application of institutional systematization matrix. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 5, p. 877-887, 2017.

SOUZA, L. C. ; REZENDE, J. P. ; PIRES, ANA C.S. ; SILVA, L. H. M. ; SILVA, M. C. H. ; CASTRILLON, E. D. C. ; ANDRADE, N. J. . Polydiacetylene/triblock

copolymer nanoblend applied as a sensor for micellar casein: A thermodynamic approach. *Food Chemistry*, v. 197, p. 841-847, 2016.

Sprankle, P.; Meggitt, W. F.; Penner, D.; *Weed Sci.* 1975, 23, 229.

SU, Y.L. Assembly of polydiacetylene vesicles on solid substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 292, p. 271-276, 2003.

SU, Y.L.; LI, J.R.; JIANG, L. Chromatic immunoassay base dopolydiacetylene **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 38, p. 29-33, 2004.

SU, Yan-Lei; LI, Jin-Ru; JIANG, Long. A study on the interactions of surfactants with phospholipid/polydiacetylene vesicles in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 257, p. 25-30, 2005.

TERMODINÂMICA, DE INTERAÇÃO ENTRE LACTATO E. **GEANY PERUCH CAMILLOTO**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

TORRES, Nádia Hortense; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê. Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. *Bioenergia em Revista: Diálogos* (ISSN: 2236-9171), v. 5, n. 2, 2015.

TRAIPIHOL, Nisanart et al. Role of Zn 2+ ion on the formation of reversible thermochromic polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites. *Thin Solid Films*, v. 622, p. 122-129, 2017.

TRAMUJAS, F. F. et al. Aspectos reprodutivos do peixe-zebra, *Danio rerio*, exposto a doses subletais de deltametrina. *Archives of Veterinary Science*, v. 11, n. 1, 2006.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Caderno de Saúde Pública*. vol.22 n°.11 Rio de Janeiro, p. 2391- 2399, Nov/2006.

VELOSO, Anne Caroline Guimarães et al. Termodinâmica de interação intermolecular entre nanoblenda de polidiacetileno–copolímero tribloco e surfactantes iônicos. 2014.

Wauchope, D. J.; J. Agric. Food Chem. 1976, 24, 717.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (Organização Mundial de Saúde). Glyphosate and AMPA in Drinking water – Background document for development of WHO Guidelines for DrinkingwaterQuality. 2005. 19p. Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/glyphosateampa290605.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/glyphosateampa290605.pdf). Acessado em 10/03/2017.

World Health organization. Em Glyphosate: Environmental Health Criteria 159; Genebra: WHO, 1994.

WUT, J.; ZAWISTOWSKI, A.; EHRMANN, M.; YI, T.; SCHMUCK, C. Peptide functionalized Polydiacetylene Liposomes Act as a fluorescent turn-on sensor for bacterial lipopolysaccharide. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, n.25, p.9720-9723, 2011.

YÁÑEZ, L.; ORTIZ-PÉREZ, D.; BATRES, L. E.; BORJA-ABURTO, V. H.; DÍAZBARRIGA, F. Levels of dichlorodiphenyltrichloroethane and deltamethrin in humans and environmental samples in malarious areas of Mexico. *Environ. Res.*, Orlando, v. 88, p. 174-181, 2002.

ZHANG, Yueyuan et al. Polydiacetylene sensor interaction with food sanitizers and surfactants. *Food chemistry*, v. 221, p. 515-520, 2017.