

## Molecular dynamics of carbon nanotube with fipronil and glyphosate pesticides

## Dinâmica molecular do nanotubo de carbono com os agrotóxicos fipronil e glifosato

Article Info:

Article history: Received 2023-05-05 / Accepted 2023-07-20 / Available online 2023-07-20

doi: 10.18540/jcecv19iss6pp16128-01e

**Leticia Kamille Vidal Gomes**ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4757-7053>

Federal Institute of Pará, Brazil

E-mail: [vidal.leticia16@gmail.com](mailto:vidal.leticia16@gmail.com)**Livia Helena Vidal Gomes**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9936-1866>

Federal Institute of Pará, Brazil

E-mail: [vidal.livia16@gmail.com](mailto:vidal.livia16@gmail.com)**Jhosefy Conde Martins Amaral**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5722-1603>

Industry Social Service, Brazil

E-mail: [jhosefy17171@gmail.com](mailto:jhosefy17171@gmail.com)**Patrícia Pereira Vidal**ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1852-6695>

Uraim community school, Brazil

E-mail: [vidal.pati.pt@gmail.com](mailto:vidal.pati.pt@gmail.com)**Igor Thiago dos Santos Gomes**ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2592-4645>

Federal Institute of Pará, Brazil

E-mail: [igorgomesifpa@gmail.com](mailto:igorgomesifpa@gmail.com)**Antonio Maia de Jesus Chaves Neto**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9730-3512>

Federal University of Pará, Brazil

E-mail: [amchaves@ufpa.br](mailto:amchaves@ufpa.br)**Abel Ferreira Gomes Neto**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4273-9343>

Federal Institute of Pará, Brazil

E-mail: [abel.neto@ifpa.edu.br](mailto:abel.neto@ifpa.edu.br)**Resumo**

Nesta pesquisa realizamos a dinâmica molecular das moléculas de Fipronil e glifosato interagindo individualmente com uma seção de nanotubo de carbono, a fim de verificar o desempenho dessa nanoestrutura no aprisionamento de agrotóxicos através de adsorção física. As simulações foram realizadas adotando o tempo de 50 pico segundos e foram repetidas para diferentes temperaturas na faixa de 273,15K – 323,15K. Observou-se que as moléculas de agrotóxico se mantiveram aprisionadas ao nanotubo de carbono durante todo o tempo de simulação, mesmo para diferentes temperaturas. Além disso, para cada simulação foram calculadas propriedades termodinâmicas (energias cinética e potencial, bem como a entropia dos sistemas), as quais permitiram verificar a estabilidade dos sistemas moleculares. Os resultados indicaram uma boa capacidade de adsorção física dos agrotóxicos na nanoestrutura, o que permite sugerir o nanotubo de carbono como possível matéria-prima para o desenvolvimento de sensores dos agrotóxicos Fipronil e Glifosato.

**Palavras-chave:** Nanotubo de carbono. Fipronil. Glifosato. Dinâmica molecular. Sensor.

## Abstract

In this research, we performed the molecular dynamics of the Fipronil and glyphosate molecules interacting individually with a section of carbon nanotube, to verify the performance of this nanostructure in trapping pesticides through physical adsorption. The simulations were performed adopting the time of 50 pico seconds and were repeated for different temperatures in the range of 273.15K – 323.15K. It was observed that the pesticide molecules remained trapped in the carbon nanotube throughout the simulation time, even at different temperatures. In addition, thermodynamic properties (kinetic and potential energies, as well as entropy of systems) were calculated for each simulation, which allowed verifying the stability of molecular systems. The results indicated a good physical adsorption capacity of the pesticides in the nanostructure, which allows suggesting the carbon nanotube as a possible raw material for the development of sensors for the Fipronil and Glyphosate pesticides.

**Keywords:** Carbon Nanotube. Fipronil. Glyphosate. Molecular Dynamics. Sensor.

## 1. Introdução

Os herbicidas e inseticidas são responsáveis por uma grande parte dos produtos comercializados no país, tornando o Brasil o oitavo maior consumidor de agrotóxicos por hectare no mundo (SANTOS *et al*, 2022). Nos últimos anos propostas têm buscado ampliar a quantidade de agrotóxicos a serem usados de forma legal no Brasil, o que tem preocupado instituições de pesquisa acerca da saúde e meio ambiente (SOUSA *et al*, 2022).

Um dos agrotóxicos mais populares em vários países é Glifosato (N-fosfometil-glicina), que consiste em um herbicida cuja função é matar ervas daninhas, geralmente em culturas agrícolas de arroz, café, cana-de-açúcar, milho, soja, trigo e outras (GHISI *et al*, 2020). Também bastante utilizado, o Fipronil (Fluocyanobenpyrazole) é um inseticida mundialmente popular e encontrado em diversos produtos antiparasitários para animais domésticos. Já na agricultura é uma substância empregada em pragas que prejudicam plantações de girassol, milho, entre outras culturas (CANTON *et al*, 2022).

Ainda que esses agrotóxicos sejam importantes na produção alimentar mundial, a utilização do Glifosato e do Fipronil está relacionada à graves problemas ambientais e de saúde, é o que diz o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS), publicado em 2015 (CANCER, 2015), no qual, por exemplo, se classifica o glifosato como um provável agente carcinogênico (AUTHORITY, 2015; GUYTON *et al*, 2015). Do mesmo modo, o uso do Fipronil também vem sendo relacionado a efeitos preocupantes no ecossistema, especialmente por ser um dos principais responsáveis pela contaminação e morte de mais de 500 milhões de abelhas em um período de apenas três meses no ano de 2019. O fenômeno gerou um grande impacto ambiental capaz de ocasionar vários problemas relacionados ao equilíbrio de ecossistemas (FARDER-GOMES *et al*, 2022).

Assim, com o uso cada vez mais recorrente de agrotóxicos, tem-se buscado desenvolver tecnologias com a finalidade de detectar e medir a concentração dessas substâncias quando presentes nos alimentos. É o que apresenta o artigo de revisão de Yan e seus coautores (Yan *et al*, 2014), onde apresentam-se várias pesquisas que foram desenvolvidas no mundo acerca da criação e produção de sensores para agrotóxicos.

Assim, considerando a necessidade de estudar novos materiais com propriedades físico-químicas adequadas para a produção de sensores, vale citar o estudo de Böttger e seu grupo (2016), no qual sugere-se que nanoestruturas como, por exemplo, o Nanotubo de Carbono (NTC) podem atuar como matéria-prima para a fabricação de sensores de diversas substâncias. No referido estudo, os autores observaram altos índices de sensibilidade em uma membrana formada por NTC, possibilitando direcioná-lo para tal aplicação.

Outros estudos que investigaram o NTC como possível matéria-prima para sensores foi o de Aires e seus coautores. Nessas pesquisas foi observada a capacidade do NTC capturar moléculas de gás hidrogênio (AIRES *et al*, 2017) e de átomos frios (AIRES *et al*, 2015) quando submetidos a ação do campo elétrico ao longo da estrutura do nanotubo. Em ambos os estudos se verificou a forte

interação entre o NTC e as demais moléculas/átomos, sugerindo o NTC como uma potencial matéria-prima para produção de sensores.

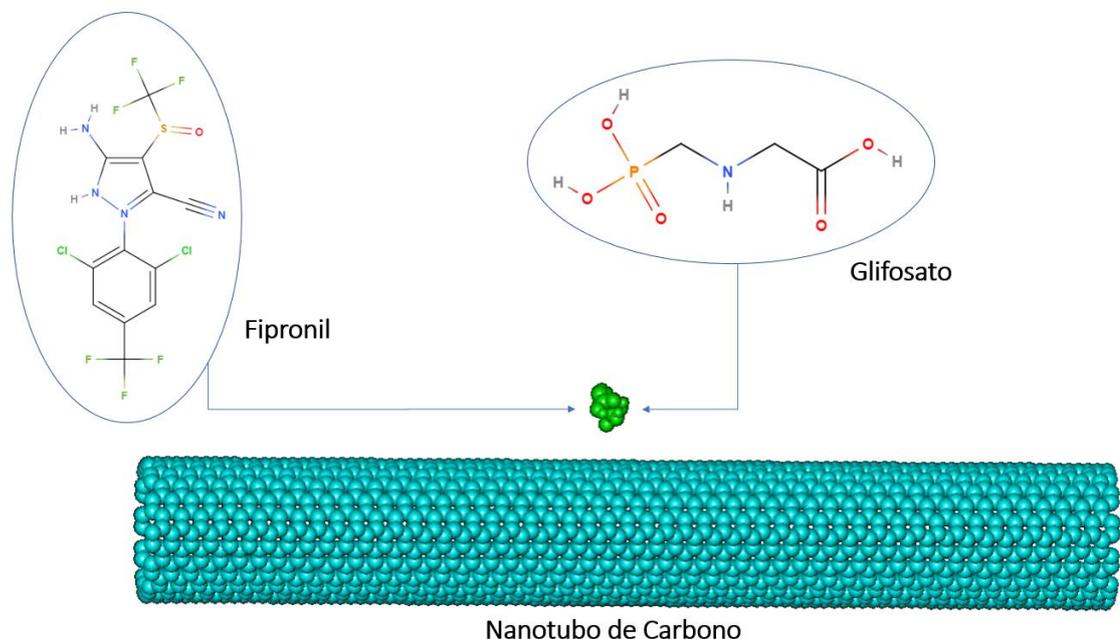
Assim, a presente pesquisa traz uma investigação, através de simulações de Dinâmica Molecular (DM), das interações intermoleculares do NTC com as moléculas do Fipronil e Glifosato, a fim de verificar a possibilidade dessa nanoestrutura atuar como matéria-prima na produção de sensores desses agrotóxicos. Nessa investigação além do movimento das interações também foram calculadas as energias dos sistemas moleculares, bem como algumas de suas propriedades termodinâmicas. Essas informações permitiram verificar a ocorrência a forte interação atrativa do NTC, o qual foi capaz de aprisionar as moléculas de agrotóxico através de adsorção física.

## 2. Metodologia

Para o desenvolvimento da pesquisa foram realizadas simulações de DM a fim de investigar a interações intermoleculares entre o NTC e as moléculas dos agrotóxicos Fipronil e Glifosato. As simulações foram realizadas através do software Hyperchem 7.0 (HYPERCHEM), onde considerou-se o tempo de simulação igual a 50ps (pico segundos), adotando-se vácuo como ambiente de simulação.

Os cálculos das propriedades físico-químicas foram realizados em intervalos de  $10^{-4}$ ps, utilizando o método da Mecânica Molecular + (MM+) e com banho térmico do sistema, a fim de estabilizar a temperatura de cada simulação (AIRES *et al*, 2015; AIRES *et al*, 2017).

Inicialmente foram construídos os dois sistemas moleculares (o NTC + Fipronil e o NTC + Glifosato) (Figura 1). Em seguida, para ambos os sistemas, se realizou o cálculo de otimização molecular a fim de obter as conformações mais estáveis dos sistemas (mínimo global de energia) (Arouche *et al*, 2020; Sousa *et al* 2020; Neto *et al*, 2014). Para esta etapa utilizou-se também o método MM+, desta vez acompanhado do Algoritmo de Polak-Ribière para convergência das energias (Arouche *et al*, 2020; Neto *et al*, 2010; Neto *et al*, 2014; Santos *et al*, 2014; Silva *et al*, 2011).



**Figura 1 - Sistemas moleculares analisados através da simulação de dinâmica molecular. Os dois sistemas foram: 1. Fipronil + Nanotubo de Carbono e 2. Glifosato + Nanotubo de Carbono (Autores, 2022).**

Uma vez concluídos os cálculos de otimização de geometria, foram realizadas as simulações de DM dos sistemas, onde a energia cinética e as interações clássicas foram consideradas, de modo que o Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) do sistema pode ser representado pela eq. 1 abaixo (HYPERCHEM):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i^{n_{\text{átomos}}} \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_i^{n_{\text{ligação}}} b_i (r_i - r_{i,eq})^2 + \sum_i^{n_{\text{ângulos}}} a_i (\theta_i - \theta_{i,eq})^2 + \\ & + \sum_i^{n_{\text{diédrales}}} \sum_n^{n_{i,max}} \left(\frac{V_{i,n}}{2}\right) [1 + \cos(n\phi_i - \gamma_{i,n})] + \sum_{i<j}^{n_{\text{átomos}}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}\right) \\ & + \sum_{i<j}^{n_{\text{átomos}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \end{aligned} \quad (1)$$

Assim, na Eq. 1, as energias computadas durante as simulações são apresentadas a seguir:

$$\sum_i^{n_{\text{átomos}}} \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (2)$$

Na Eq. 2 tem-se a energia cinética dos átomos, sendo  $P_i$  e  $m_i$ , respectivamente, o momento linear e a massa da  $i$ -ésima partícula.

$$\sum_i^{n_{\text{ligação}}} b_i (r_i - r_{i,eq})^2 \quad (3)$$

Na Eq. 3 tem-se a energia de estiramento das ligações químicas quando tratadas como molas clássicas, onde  $r_i - r_{i,eq}$  corresponde ao estiramento da  $i$ -ésima ligação, e  $b_i$  representa sua constante elástica.

$$\sum_i^{n_{\text{ângulos}}} a_i (\theta_i - \theta_{i,eq})^2 \quad (4)$$

Na Eq. 4 tem-se a energia de rotação das ligações químicas, onde  $\theta_i - \theta_{i,eq}$  é a variação angular da  $i$ -ésima ligação, e  $a_i$  é a constante elástica para rotações;

$$\sum_i^{n_{\text{diédrales}}} \sum_n^{n_{i,max}} \left(\frac{V_{i,n}}{2}\right) [1 + \cos(n\phi_i - \gamma_{i,n})] \quad (5)$$

Na Eq. 5 tem-se a energia de torção das ligações químicas.

$$\sum_{i<j}^{n_{\text{átomos}}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}\right) \quad (6)$$

Na Eq. 6 tem-se a energia potencial de van der Waals, a qual descreve as interações de dipolos induzidos durante as simulações.

$$\sum_{i<j}^{n_{\text{átomos}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (7)$$

E a Eq. 7 corresponde a energia potencial eletrostática para as interações atômicas.

As simulações permitiram obter as energias dos sistemas moleculares, de modo que foram calculadas as seguintes grandezas: Energia Cinética ( $E_C$ ), Energia Potencial ( $E_P$ ) e Entropia. Ao mesmo tempo, a fim de verificar o efeito da temperatura no comportamento dos sistemas moleculares, foram realizadas simulações para diferentes temperaturas, a saber: 323,15 K, 303,15 K, 293,15 K, 283,15 K e 273,15 K.

### 3. Resultados e Discussão

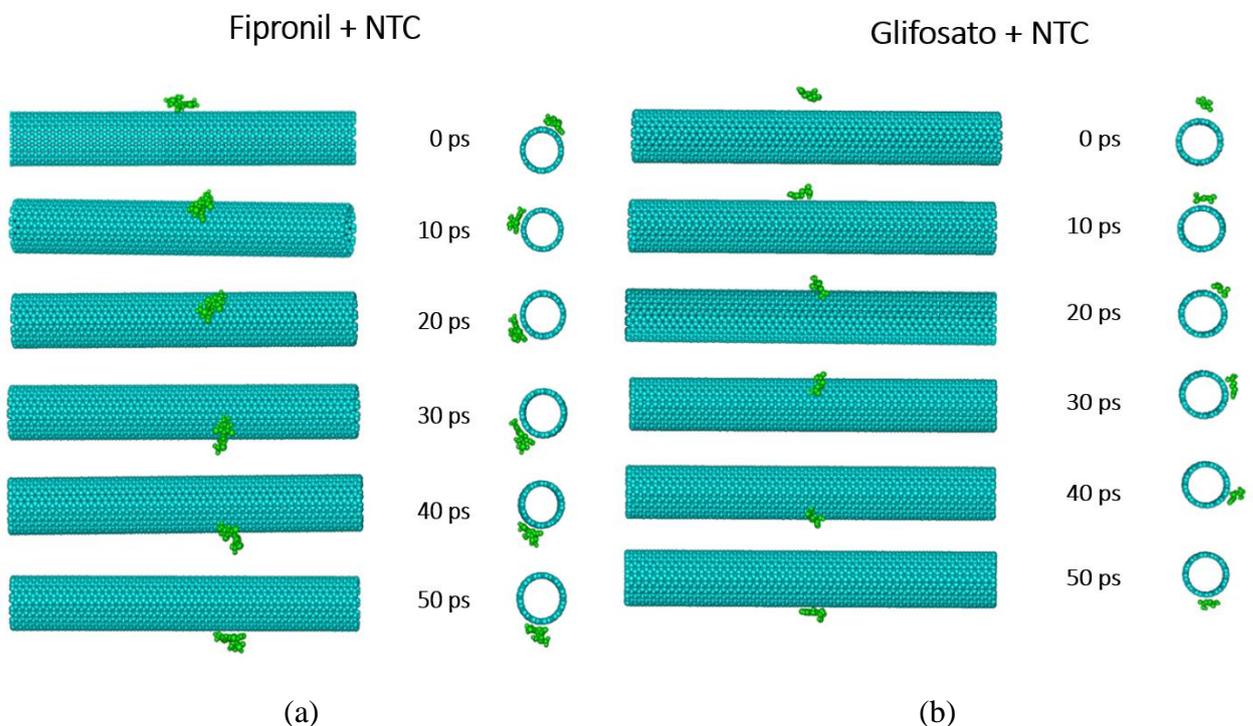
A partir das simulações de DM, pode-se observar que o NTC foi capaz de aprisionar as moléculas de Fipronil e Glifosato ao longo de sua estrutura. Mesmo com o aumento de temperatura as moléculas continuaram a se movimentar em torno do da nanoestrutura, descrevendo simultaneamente movimentos de rotação e translação.

É importante destacar que o movimento rotacional das duas moléculas de agrotóxico, em torno do eixo do NTC, indica que a coexistência das forças intermoleculares (van der Waals e

eletrostática) durante a simulação geraram uma força resultante do tipo central, fenômeno que pode explicar o aprisionamento das moléculas ao longo da nanoestrutura.

Para compreender a dinâmica dos sistemas também se tem as Figuras 2a e 2b, as quais mostram a configuração de ambos os sistemas moleculares ao longo das simulações (instantes: 0ps, 10ps, 20ps, 30ps, 40ps e 50ps) para a temperatura 303,15K. Nessas imagens é possível observar que tanto o Fipronil quanto o Glifosato, são aprisionados na estrutura do NTC, e descrevem o movimento de rotação ao longo da nanoestrutura. Durante os 50ps de simulação os agrotóxicos descrevem aproximadamente meia rotação, o que permite estimar que frequência ( $f$ ) de rotação dessas moléculas após o aprisionamento é da ordem de 10GHz.

Também pode-se observar que o movimento de translação, ainda que ocorra para ambas as moléculas é menos expressivo que o movimento de rotação, uma vez que houve pouco deslocamento translacional ao longo no NTC. Portanto, a partir dessas observações pode-se sugerir que as forças responsáveis pelo aprisionamento do Fipronil e do Glifosato foram intensas o suficiente para manter as moléculas fortemente presas ao nanotubo.



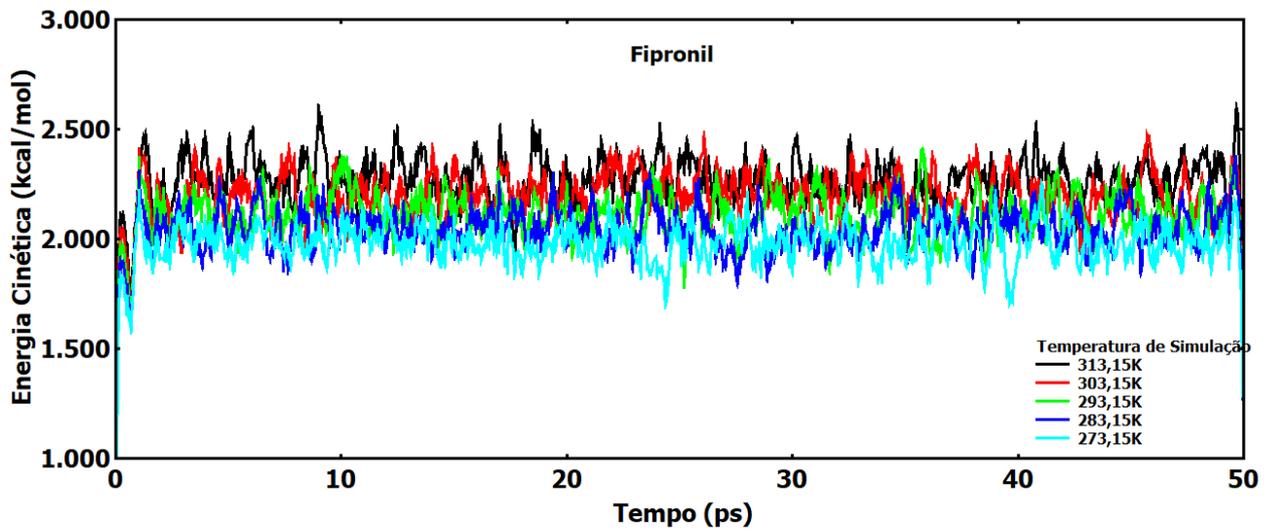
**Figura 2 – Frames da dinâmica molecular dos sistemas analisados. Frames das simulações de dinâmica molecular para os sistemas: a) Fipronil + Nanotubo de Carbono e b) Glifosato + Nanotubo de Carbono. Autores (2022).**

As Figuras 3.a e 3.b apresentam o comportamento da energia cinética em função do tempo de simulação para ambos os sistemas moleculares, em diferentes temperaturas. Pode-se observar que as moléculas dos dois agrotóxicos, ao interagirem individualmente com o NTC, apresentam energia cinética estável, uma vez que os gráficos, apesar de mostrarem oscilações dessa energia, têm pouca tendência de crescimento ou decréscimo. Contudo, ao comparar as amplitudes das energias cinéticas dos agrotóxicos, nota-se que o Fipronil tem ao longo de toda a simulação, oscilações levemente mais forte, o que implica em amplitudes maiores também em sua energia. Com base nesse resultado, pode-se constatar que o Fipronil de fato esteve levemente menos aprisionado se comparado ao Glifosato.

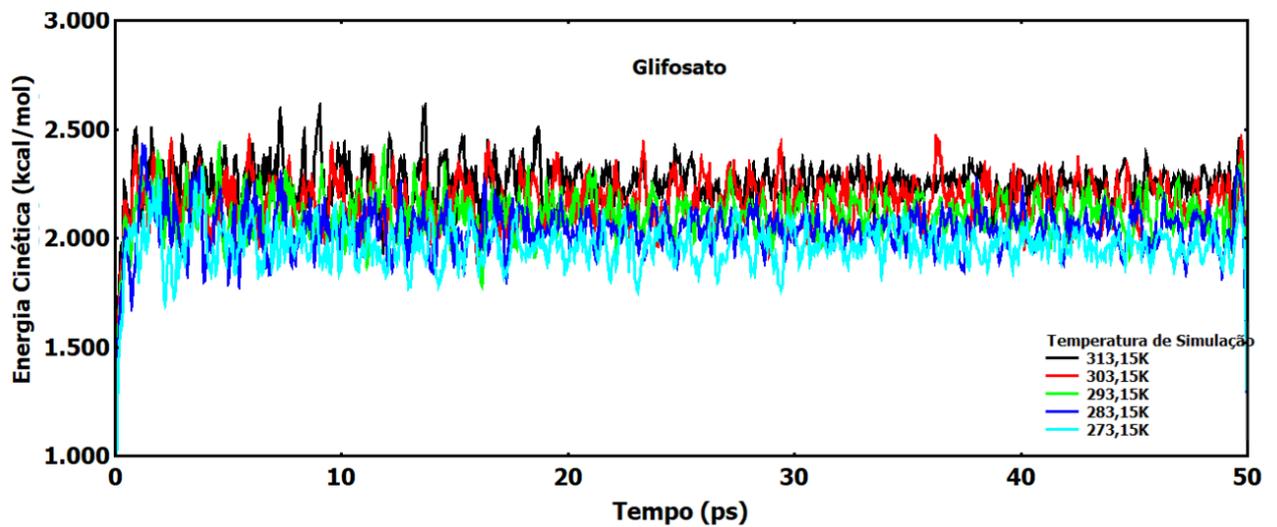
Para complementar essa análise das energias, a Figura 3.c apresenta, respectivamente, a energia cinética média para ambos os sistemas moleculares, agora em diferentes temperaturas. Observa-se que cada ponto do gráfico corresponde à energia da molécula a uma determinada temperatura de simulação. Pode-se observar que a energia cinética de ambos os agrotóxicos aumenta quase linearmente com a temperatura, respeitando a relação de proporcionalidade da termodinâmica

estatística entre energia cinética e temperatura, onde  $E_c = k.T$ , sendo  $k$  uma constante, e válida para sistemas na fase gasosa.

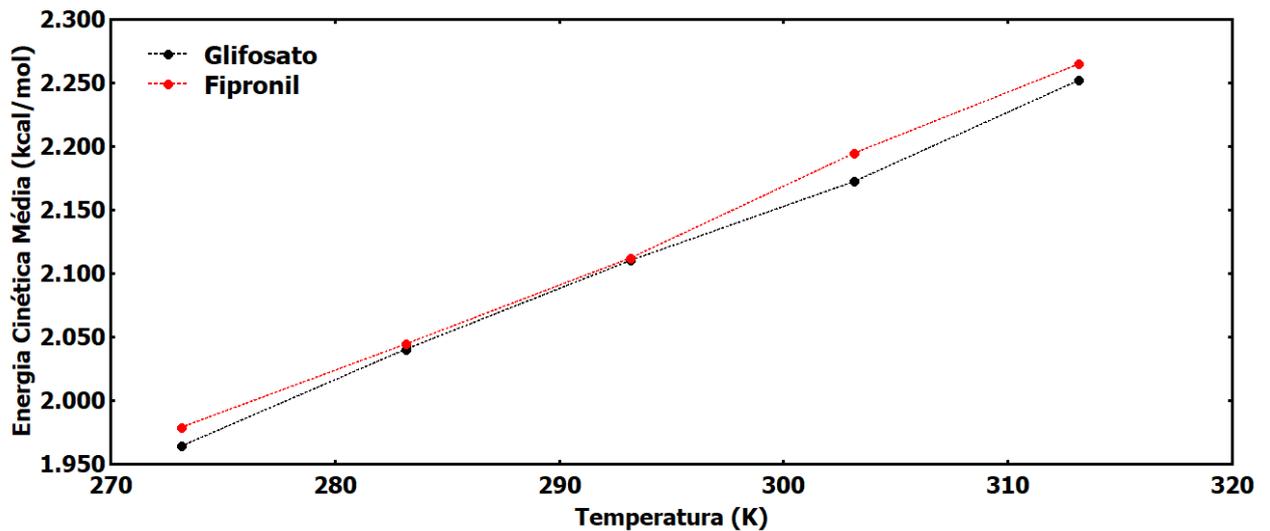
Ao mesmo tempo, ao comparar os gráficos para a energia cinética média do Fipronil e do Glifosato nota-se que ambas as moléculas apresentam grau de agitação muito próximos, tendo o Glifosato sua energia cinética levemente menor. Assim, como constatado anteriormente, tal resultado indica que o Glifosato foi o agrotóxico que esteve mais ligado ao NTC, apresentando interações mais eletronegativa, que potencializaram seu aprisionamento a nanoestrutura.



(3.a)



(3.b)



(3.c)

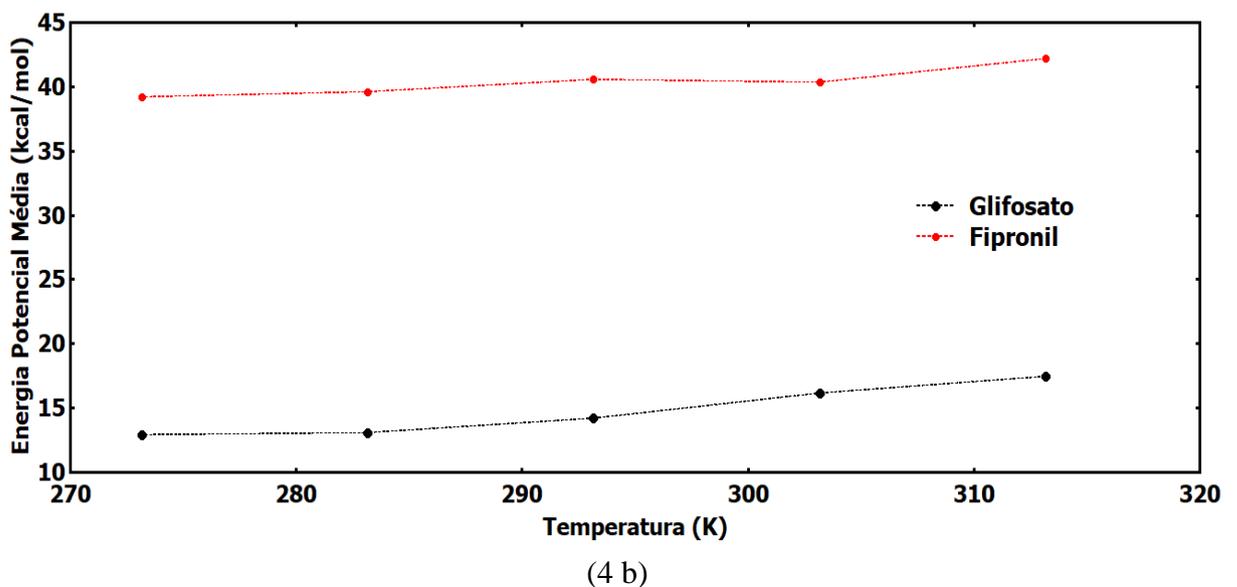
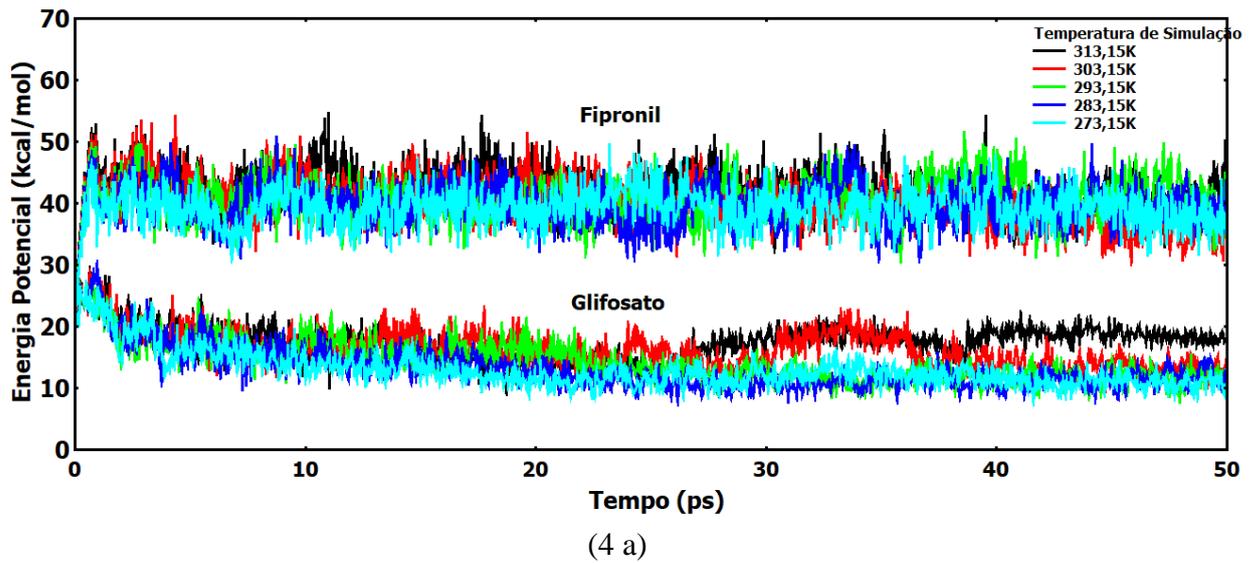
**Figura 3 – Energia cinética dos agrotóxicos Fipronil e Glifosato. Energia cinética versus tempo para a moléculas de a) Fipronil e b) Glifosato, ao interagirem com o nanotubo de carbono. c) Energia cinética média versus temperatura de simulação. Fonte: Autores (2023).**

A fim de complementar as análises acerca da energia cinética, a Figura 4.a apresenta a energia potencial ( $E_p$ ) em função do tempo de simulação para ambos os sistemas em diferentes temperaturas. Essa informação é bastante relevante para a compreensão da DM, uma vez que está diretamente relacionada às interações intermoleculares, às quais são responsáveis pelo aprisionamento molecular.

De acordo com o modelo clássico da DM utilizado neste estudo, quanto menor a energia potencial mais atrativas não as interações intermoleculares, ou seja, mais ligado o sistema se encontrará. Dessa forma, pode-se verificar que a molécula de Glifosato esteve sob ação de um potencial atrativo mais intenso se comparada a molécula de Fipronil. Esse resultado está de acordo com o observado anteriormente para a energia cinética, tendo em vista que o Glifosato, por estar mais ligado a estrutura do NTC tem menos liberdade para se movimentar, ocasionando a redução de sua energia cinética.

Nesse mesmo sentido, a Figura 4.b mostra as médias da energia potencial dos dois agrotóxicos em função da temperatura das simulações. Neste gráfico fica evidente a diferença entre a energia potencial dos dois sistemas, além de ser possível observar um leve aumento dessa energia para temperaturas maiores na simulação, indicando que as moléculas de agrotóxicos tendem a ficar menos presas ao NTC para temperaturas mais elevadas.

Esse resultado sugere que o aquecimento do sistema, para temperaturas significativamente mais elevadas pode comprometer a interação atrativa das moléculas, levando o NTC a não conseguir manter os agrotóxicos aprisionados ao longo de sua estrutura molecular. Para fins práticos, pode-se dizer que em possíveis sensores produzidos com o NTC, o seu funcionamento pode ser comprometido caso haja o aquecimento excessivo do material.



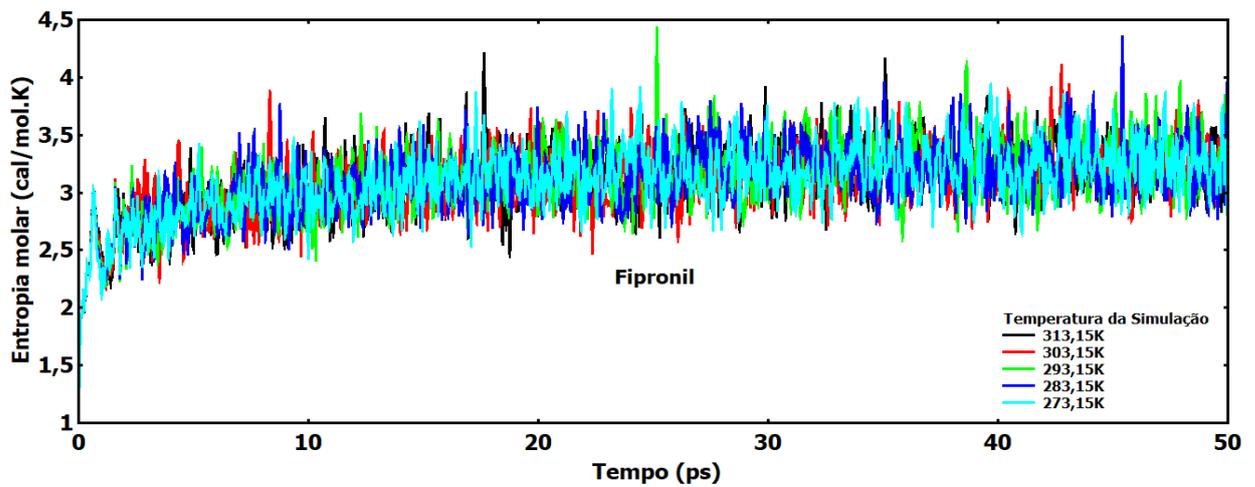
**Figura 4 – Energia potencial dos agrotóxicos Fipronil e Glifosato. Energia potencial versus tempo para a moléculas de a) Fipronil e Glifosato, ao interagirem como o nanotubo de carbono. c) Energia potencial média versus temperatura de simulação. Fonte: Autores (2023)**

Para analisar a estabilidade térmica dos dois sistemas moleculares (Fipronil + NTC e Glifosato + NTC) foram calculados os valores da entropia (Fig. 5.a e 5.b) para ambos os sistemas em diferentes temperaturas de simulação. Como esperado, o Glifosato apresentou menor entropia se comparado ao Fipronil. Sabendo que a entropia está relacionada ao grau de desordem de um sistema termodinâmico, pode-se concluir que o Glifosato, por apresentar menor entropia, também apresenta menor desordem, ou seja, mostra-se como um sistema mais estável termicamente.

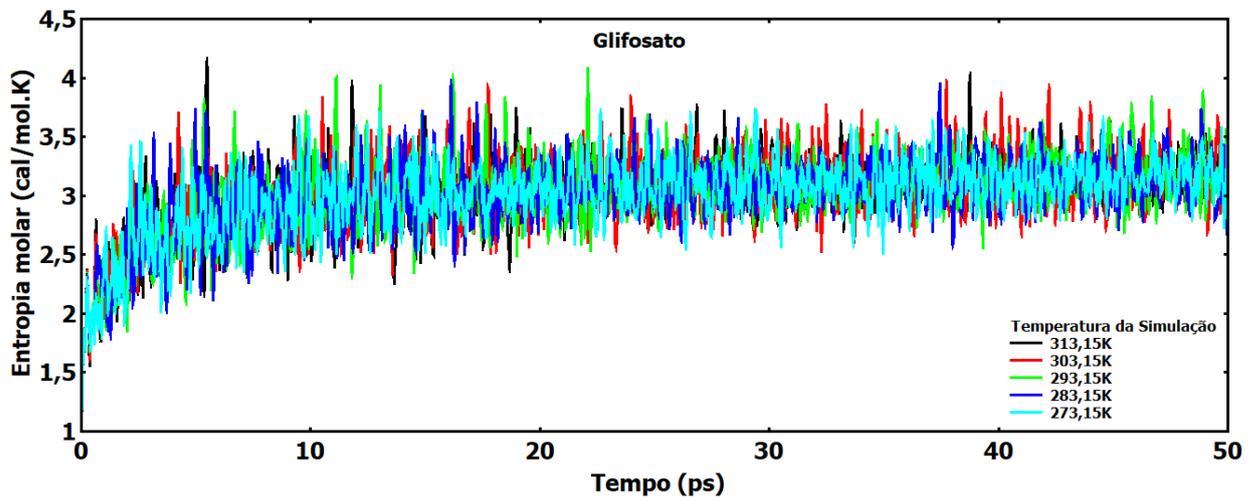
Para compreender melhor esse resultado, a Figura 5.c apresenta as médias da entropia de ambos os sistemas, agora em função da temperatura de simulação. Tal como observado nos gráficos anteriores, em média, o sistema com o Glifosato possui menor entropia, portanto, é termicamente mais estável. Além disso, é possível observar, a partir da Figura 5.c, que o sistema Fipronil + NTC apresenta uma leve redução no seu nível de entropia para temperaturas maiores, enquanto para o sistema Glifosato + NTC observa-se a elevação dos níveis de entropia para simulação com

temperaturas mais elevadas. Isso indica que, com o aquecimento dos sistemas, o Glifosato pode sofrer maior alteração na sua estabilidade térmica e reduzir a capacidade do NTC aprisionar sua estrutura molecular.

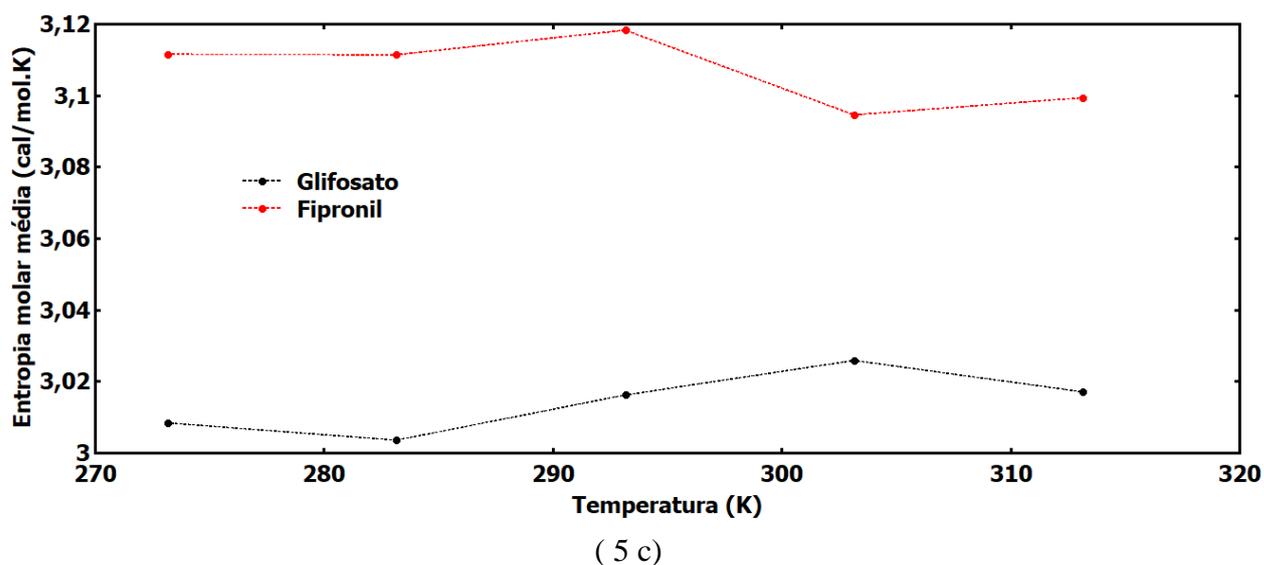
Estes resultados da entropia estão de acordo com o que se observa para as demais grandezas apresentadas, uma vez que o Glifosato tem menores variações de energia cinética, potencial e de entropia, quando comparado aos da molécula de Fipronil. Isso indica que há mais estabilidade em seu sistema e que ele também apresenta menos interações dissipativas entre a sua estrutura molecular e a do NTC, ainda que com o aquecimento essas características possam mudar. Assim, pode-se constatar que o sistema Glifosato + NTC apresenta maior estabilidade térmica se comparado ao sistema Fipronil + NTC.



( 5 a)



( 5 b)



**Figura 4 – Entropia molar dos agrotóxicos Fipronil e Glifosato. Entropia molar versus tempo para a moléculas de a) Fipronil e b) Glifosato, ao interagirem com o nanotubo de carbono. c) Entropia molar média versus temperatura de simulação. Autores (2022).**

#### 4. Considerações Finais

A partir do presente estudo pôde-se analisar os resultados das simulações de Dinâmica Molecular para dois sistemas formados, respectivamente, pelas moléculas de agrotóxicos Fipronil e Glifosato, ambas interagindo individualmente com uma secção de Nanotubo de Carbono.

Com base nos resultados constatou-se que as interações moleculares levam o nanotubo a aprisionar as moléculas de agrotóxicos ao longo da estrutura. Essa observação é relevante para vários campos das ciências e engenharias, pois, a partir delas, sugere-se o possível uso do nanotubo de carbono como possível matéria-prima para sensores de dois agrotóxicos bastante presentes na produção agrícola mundial. Tal tecnologia, poderia permitir o maior controle no nível de concentração de agrotóxicos em vários alimentos e, conseqüentemente, evitar possíveis danos à saúde humana.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, em especial ao campus de Paragominas, pelo suporte na realização das simulações e pela concessão de bolsas de iniciação científica disponibilizadas através de editais publicados em parceria com as seguintes agências de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (Fapespa) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), às quais também deixamos nosso profundo agradecimento.

#### Referências

- AIRES, J. C; NETO, A. F; MANESCHY, C. E; HUDA, M. N; ANJOS, A. R; RIUL, A; SOUZA, J. F; NETO, A. M. J. Molecular Dynamics of H<sub>2</sub> Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal. *J Nanosci Nanotechno.*, v.17, p.4858-4863, 2017. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13446>
- AROUCHE, T. S; AIRES, J. C. N; PEREIRA, T. S. S; NETO, A. F. G; COSTA, J. F. S; OLIVEIRA, M. S; NETO, A. M. J. C. Trapping Using Molecular Dynamics of Natural Gas in Carbon Nanotubes Under the External Uniform Electric Field. *Adv Sci Eng Med.*, v. 12, n. 6, p.711-718, 2020. ISBN 978-606-93502-1-8

- AUTHORITY, European Food Safety Authority (EFSA). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA J.*, v.13, p.107, 2015. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4302>
- BÖTTGER, S; SCHULZ, S. E; HERMANN, S. Exploitation of Giant Piezoresistivity – CNT Sensors Fabricated with a Wafer-level Technology. *Procedia Engineer.*, v.168, p.692-695, 2016. <https://doi.org/10.1021/nn201314t>
- CANCER, International Agency for Research on (IARC). Evaluation of Five Organophosphate Insecticides and Herbicides. *IARC Monographs*, v.112. Disponível online: <https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-monographs-volume-112-evaluation-of-five-organophosphate-insecticides-and-herbicides/> (acessado em 18 de janeiro de 2022). [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8)
- CANTON, L; SIGNORINI, M; CANTON, C; DOMINGUEZ, P; FARIAS, C; ALVAREZ, L; LANUSSE, C; MORENO, L. Quantitative exposure assessment and risk characterization for fipronil residues in laying hen eggs. *J Food Sci.*, v.87, n.6, p. 2775-2788, 2022. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16161>
- DE ROOS, A; SVEC, M; BLAIR, A; RUSIECKI, J; DOSEMECI, M; ALAVANJA, M; HOPPIN, J; SANDLER, D. Glyphosate Results Revisited. *Environ Health Persp.*, v.113, n.6, p. A366–A367, 2005. <https://doi.org/10.1289/ehp.113-a366>
- FARDER-GOMES, C. F; SANTOS, A. A; FERNANDES, K. M; BERNARDES, R. C; MARTINS, G. F; SERRÃO, J. E. Fipronil exposure compromises respiration and damages the Malpighian tubules of the stingless bee *Partamona helleri* Friese (Hymenoptera: Apidae). *Environ Sci Pollut Res.*, v.5, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146432>
- GHISI, N.D.C; ZUANAZZI, N.R; FABRIN, T.M.C; OLIVEIRA, E.C. Glyphosate and its toxicology: A scientometric review. *Sci. Total Environ.*, v. 733, p. 139359, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139359>
- GUYTON, K. Z; LOOMIS, D; GROSSE, Y; EL GHISSASSI, F; BENBRAHIM-TALLAA, L; GUHA, N; SCOCCIANI, C; MATTOCK, H; STRAIF, K. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol.*, v. 16, p.490–491, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8)
- HYPERCHEM (TM), HYPERCUBE, INC., 1115 NW 4TH STREET, GAINESVILLE, FLORIDA 32601; [www.hyper.com](http://www.hyper.com). <https://doi.org/10.12691/ajmo-1-3-7>
- NETO, A. M. J. C; NETO, A. F. G; SILVA, L. G; COSTA, J. F. S; COSTA, F. L. P. A Dynamic Molecular Study of Parallel Gold Nanowires Matrix, *J Nanosci Nanotechno.*, v.10, n.9, p. 5667-5671, 2010.
- NETO, A. M. J. C; SENA, R. C; NETO, A. F. G; SILVA, L. G; BESERRA, A. A. F; BORGES, R. S; MACHADO, N.T. Molecular Simulation of Nicotine-Related Alkaloids Interaction with Human DNA. *J Comput Theor Nanos.*, v. 11, n. 8, p. 1797-1801, 2014. <https://doi.org/10.1126/science.7878464>
- SANTOS, E. C; NETO, A. F; MANESCHY, C. E; CHEN, J; RAMALHO, T. C; NETO, A. M. J. C. A Molecular Dynamics of Cold Neutral Atoms Captured by Carbon Nanotube Under Electric Field and Thermal Effect as a Selective Atoms Sensor. *J Nanosci Nanotechno.*, v.15, p.3677, 2015. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9491>
- SANTOS, E. C; SANTOS, A. J. G; NETO, A. F. G; NETO, A. M. J. C; BORGES, R. S; RAMALHO, T. C. Flagella Interacting with a Carbon Nanowire with the Variation of Time and Initial Temperature. *J Nanosci Nanotechno.*, v. 14, n. 6, p. 4590-4594, 2014. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8233>
- SANTOS, I. C; SILVA, J. T; ROHR, P; LENGERT, A. V; LIMA, M. A; KAHL, V. F. S; SILVA, J; REIS, R. M; SILVEIRA, H. C. S. Genomic instability evaluation by BMCyt and telomere length in Brazilian family farmers exposed to pesticides. *Mutat Res-Gen Tox Em.*, v. 878, p. 503479, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2022.503479>
- SILVA, L. G; NETO, A. F. G; MORAES, B. T. F; NETO, A. M. J. C. A Flagellum Inside a Nanotube Under Temperature Effect. *J Comput Theor Nanos.*, v. 8, n. 7, p. 1178-1182, 2011. <https://doi.org/10.1166/jctn.2011.1796>
- SOUSA, B. S. M; GONÇALVES, I. L. P; REIS, A. F. V. F; NETO, A. F. G; RAMALHO, T. C; NETO, A. M. J. C. Molecular Interactions Between DNA, Cocaine and Its Metabolites. *Adv Sci Eng Med.*, v. 12, n.3, p. 314-324, 2020. <https://doi.org/10.1166/ asem.2020.2498>
- SOUSA, D. S; MENDES, F. R. S; VASCONCELOS, S. O. S; SANTOS, H. S; MARINHO, G. S; MARINHO, M. M; MARINHO, E. S. O uso de agrotóxicos no Brasil a partir de uma visão histórica

acerca das bases legislativas: Uma revisão de literatura. **Revista Conexão Ciência**. v. 17, n.1, 2022. <https://doi.org/10.24862/cco.v17i1.1548>

YAN, X; LI, H; YAN, Y; SU, X. Developments in pesticide analysis by multi-analyte immunoassays: a review. **Anal Methods.**, v.6, p.3543-3554, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ay41946k>