

BIOPOLÍMERO QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO: USO NO MONITORAMENTO OU REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

G. R. OLIVEIRA, L. B. D'ALEVEDO, S. S. LESSA, M. M. M. CAETANO, D. GOVEIA, P. S. TONELLO*

Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2774-9727>*
paulo.tonello@unesp.br

Submitted June 5, 2023 - Accepted November 27, 2023

DOI: 10.15628/holos.2023.16367

RESUMO

Neste trabalho foi utilizada quitosana de baixo peso molecular para adsorver o herbicida glifosato em solução aquosa. Considerando as possibilidades de remediação e monitoramento em ambientes aquáticos, a quitosana foi formatada em discos finos de 0,8 mm de espessura e 2,5 cm de diâmetro. Os filmes foram caracterizados por MEV, EDS e FTIR. No estudo de adsorção, um disco de quitosana foi capaz de adsorver 100% de uma solução de 5 mgL⁻¹ de glifosato. Foram aplicados modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudossegunda ordem e

Elovich e constatou-se que a quimissorção predomina no processo de adsorção. Assim, os filmes de quitosana podem atuar muito bem como material para remediação de corpos hídricos contaminados por glifosato. Para estudos de monitoramento foi verificada a possibilidade de utilização de filmes de quitosana na técnica DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) e o material difusivo utilizado foi filme de agarose 1,5% (m/v). O coeficiente de difusão do glifosato no gel de agarose foi determinado $7,94 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Palavras chave: Adsorção, Quitosana, Monitoramento ambiental, Glifosato

CHITOSAN BIOPOLYMER IN GLYPHOSATE ADSORPTION: USE IN ENVIRONMENTAL MONITORING OR REMEDIATION

ABSTRACT

In this work, low molecular weight chitosan was used to adsorb the herbicide glyphosate in aqueous solution. Considering the possibilities of remediation and monitoring in aquatic environments, chitosan was formatted into thin discs 0.8 mm thick and 2.5 cm in diameter. The films were characterized by SEM, EDS and FTIR. In the adsorption study, a chitosan disc was able to adsorb 100% of a 5 mgL⁻¹ glyphosate solution. Pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich kinetic

models were applied and it was found that chemisorption predominates in the adsorption process. Thus, chitosan films can act very well as a material for remediating water bodies contaminated by glyphosate. For monitoring studies, the possibility of using chitosan films in DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) technique was verified and the diffusive material used was 1.5% agarose film (m/v). The diffusion coefficient of glyphosate in the agarose gel was determined $7.94 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

KEYWORDS: Adsorption, Chitosan, Environmental Monitoring, Glyphosate.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem sido apontado como um dos principais consumidores de agrotóxicos no mundo desde meados de 2008, o que está diretamente associado ao crescimento do agronegócio no país. Esse cenário preocupa quanto aos impactos ambientais causados por essas substâncias, exigindo o monitoramento rigoroso de sua presença em recursos naturais, como a água. Um dos herbicidas utilizados globalmente e mais amplamente no Brasil é o Glifosato (N-(fosfometil)glicina), conhecido por sua ação não seletiva e eficaz no controle de ervas daninhas (Machado, 2016; Leite, Pereira & Silva, 2021). No entanto, a persistência desse herbicida no ambiente e seus efeitos na biota são motivos de crescente preocupação. Embora o Brasil tenha leis que exigem testes de água para a presença de 27 tipos de agrotóxicos apenas 31% dos municípios brasileiros forneceram essas informações entre 2014 e 2017 (Lima, 2019).

Afim de monitorar, quantificar e remediar os ambientes aquáticos da presença de glifosato, é crucial desenvolver técnicas analíticas eficientes. Neste contexto, para monitoramento e quantificação, a técnica DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) tem sido uma abordagem promissora (Davison & Zhang, 1994). Inicialmente desenvolvida para a análise de espécies metálicas lábeis em águas naturais, a DGT tem sido aplicada com sucesso em outros tipos de contaminantes, como Azithromycin, Chloramphenicol e Florfenicol (DGT Research LTD). Até o momento, são pouquíssimos trabalhos na literatura que utilizam esta técnica para a análise de glifosato em ambientes aquáticos. Para remediação, as técnicas que utilizam a adsorção de contaminantes em superfícies de materiais adsorventes estão entre as mais usadas. O uso de biopolímeros para adsorção de glifosato se apresenta como uma oportunidade pois os principais biopolímeros estão presentes em resíduos de processos agrícolas e industriais (Crestani, Sanderi, Vieira & Dotto, 2023). A quitosana é um biopolímero produzido a partir da desacetilação da quitina, segundo biopolímero em abundância na natureza, resíduo da indústria pesqueira, que tem sido amplamente empregada na indústria devido às suas propriedades biocompatíveis, biodegradáveis e de adsorção (Faria & Tonello, 2018).

Este estudo, propôs o uso da quitosana na forma de filme como bioadsorvente, tanto para a remediação por técnica de adsorção, como para monitoramento, pela técnica DGT, de glifosato em ambientes aquáticos. Até o presente momento investigou-se a capacidade de adsorção do glifosato pela quitosana, modelos cinéticos associados e a determinação do coeficiente de difusão do glifosato em filme gel poroso de agarose 1,5% (m/v), que é fundamental para a aplicação da técnica DGT. De forma mais ampla, ao final do estudo, este trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento de novas propostas de remediação e monitoramento de corpos d'água contaminados por glifosato usando o biopolímero quitosana com material adsorvente.

2. METODOLOGIA

2.1 Quantificação do glifosato

Neste trabalho usou-se para quantificação de glifosato em solução aquosa método espectrofotométrico adaptado de Bhaskara e Nagaraja (2006), que envolve a reação do glifosato com ninidrina (2,2-diidroxi-hidrindeno-1,3-diona) como reagente cromogênico, em solução aquosa

meio neutro e na presença de molibdato de sódio como catalisador. A reação origina o produto roxo de Ruhemann. A quantificação foi feita em espectrofotômetro Hach DR3900 e a absorvância lida em 570 nm, com limites de detecção e quantificação de 0,004 e 0,013 mgL⁻¹ respectivamente.

2.2 Produção dos filmes de quitosana e agarose

Foram produzidos dois tipos de filmes, filme de Quitosana com baixo peso molecular e filme de Agarose 1,5% (m/v). Todos os reagentes usados neste trabalho foram PA, marca Sigma-Aldrich e água ultrapura 18MΩcm.

Para o filme de quitosana, foi preparada uma solução, dissolvendo 5 g de quitosana em 800 mL de ácido acético 2% (v/v). A solução foi mantida em agitação constante por 24 horas, a temperatura ambiente para a total dissolução da quitosana. Sobre uma placa de petri com 13,5 cm de diâmetro foi espalhada 150 mL da solução que, então foi levada à estufa a 60°C até massa constante. Depois de seco, o filme foi hidratado com solução de NaOH 1,0 molL⁻¹ por 24 horas. Então o filme foi lavado com água ultrapura várias vezes para a retirada do excesso de NaOH, cortado em discos de 2,5 cm de diâmetro e armazenado sob refrigeração em água ultrapura a 4°C (Faria, Favero, Caetano, Rosa & Tonello, 2020).

O preparo do filme de agarose foi adaptado de Zhang e Davison, (1999). Uma massa de 0,75 g de agarose foi totalmente dissolvida em 50 mL de água a temperatura ambiente. Após, a solução foi aquecida a 80°C e mantida em agitação até ficar homogênea e transparente. A solução foi então vertida entre duas placas de vidro descontaminadas em solução ácida 20%, pré-aquecidas a 60°C, distanciadas de 1mm com espaçador para delimitar a espessura do filme, que, então, ficou em repouso até temperatura ambiente. Após esse processo, o filme foi cortado em discos de 2,5 cm de diâmetro, e hidratado em água ultrapura, fazendo várias lavagens durante 24 horas para remover o excesso de agarose e foram armazenados em solução de NaCl (0,01 molL⁻¹) a 4°C.

2.3. Caracterização dos filmes de quitosana

2.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva*

Para análise da conformação e microestrutura da superfície dos filmes de quitosana foi usada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se microscópio eletrônico modelo JSM-6010 da JEOL, operando com tensão de aceleração de 2,5 kV. Os filmes de quitosana foram previamente metalizados com paládio para aumentar a condutividade. Foi usada magnificação de 450x. A MEV permite o acoplamento de sonda de raios-X para realizar análise da composição química básica dos materiais pela espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Essa técnica se baseia na interação entre o feixe de elétrons oriundos do MEV com a superfície da amostra que ao colidirem produzem raios-X característicos gerando um espectro de emissão de raios-X da amostra.

2.3.2 *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*

A identificação dos principais grupos ligantes presentes no filme da quitosana, ocorreu com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde os valores de energia da radiação infravermelha absorvida pela amostra são analisados. Foi usado o espectrômetro modelo Jasco FTIR-410, com transformador de Fourier, e a técnica de KBr, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.4 Ensaio de adsorção de glifosato por filme de quitosana

A capacidade de adsorção de glifosato pelo filme de quitosana foi determinada em batelada. Seis frascos contendo 100 mL de solução de glifosato 5 mgL^{-1} receberam um disco de filme de quitosana em cada. Nos tempos pré-definidos de 0, 30, 60, 180, 360, 720 e 1440 minutos foram retiradas alíquotas de 8 mL para determinação do glifosato remanescente em solução. Esse volume das alíquotas está relacionado com o método de determinação de Glifosato utilizado no trabalho. A concentração de glifosato adsorvida em cada tempo foi obtida pela diferença entre o valor inicial e os valores determinados em cada tempo. Uma curva de percentagem de adsorção x tempo foi construída e usando os valores adsorvidos e os tempos foram ajustados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de Elovich para se entender qual o processo envolvido na adsorção do glifosato, quimissorção ou fisissorção.

2.5 Determinação do coeficiente de difusão para a técnica DGT

A técnica DGT é fundamentada no transporte de massa, definido pela 1ª Lei de Fick para difusão. Esta por sua vez, necessita de uma constante denominada coeficiente de difusão ou difusividade (D) de um analito em um determinado meio. Portanto, o coeficiente de difusão é parâmetro fundamental para a técnica DGT. Para difusão de glifosato em filme poroso de agarose, foi utilizada uma câmara de difusão feita em acrílico, composta por dois compartimentos idênticos (A e B), de 150 mL cada (Figura 1). Os compartimentos são ligados por um orifício de 1,5 cm de diâmetro por onde se difunde o analito. Um filme de agarose foi colocado no orifício juntamente com um espaçador de 1mm de forma que a área de $1,77 \text{ cm}^2$ do gel ficasse exposta aos dois compartimentos. No compartimento A foram colocados 150 mL de uma solução contendo NaCl, $0,01 \text{ molL}^{-1}$, pH 6,0. No compartimento B foram colocados 120 mL da solução anterior mais 30 mL de glifosato 100 mgL^{-1} , e o pH ajustado para 6,0. O sistema foi mantido sob agitação constante e a temperatura mantida a 25°C . Foram retirados 8 mL de solução de cada compartimento em intervalos de tempos pré-determinados totalizando 98 horas de experimento e as concentrações de glifosato foram usadas para o cálculo de D pela Lei de Fick Law (Zhang & Davison, 2000).

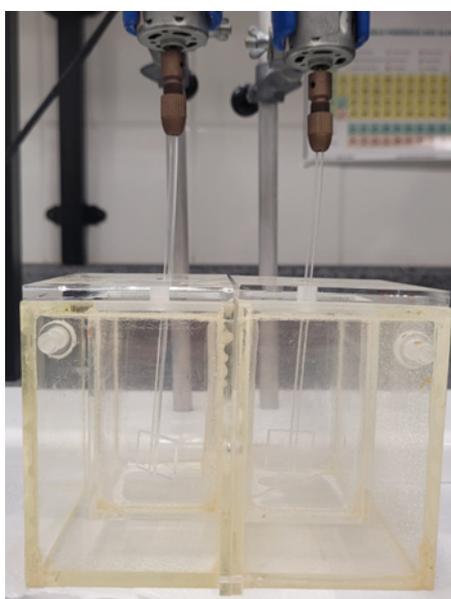


Figura 1: Câmara de difusão com motores e agitadores mecânicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção dos filmes de agarose e quitosana

O filme difusivo de agarose 1,5% (m/v) apresentou-se como um gel translúcido de boa resistência física para manuseio. Sua superfície apresentou aspecto uniforme e homogêneo e espessura constante verificada com paquímetro. O filme de quitosana apresentou superfície homogênea e de consistência satisfatória para ser manuseado e cortado em discos para uso nos dispositivos DGT.

3.2 Características dos filmes de quitosana

3.2.1 Morfologia e elementos químicos principais

Na Figura 2 é possível observar que a superfície do filme de quitosana é homogênea, não apresenta rugosidades ou poros aparentes. As setas na figura indicam grânulos de quitosana não diluída que não foram retirados no processo de lavagem após a confecção do filme. Características semelhantes foram observadas também em MEV por Faria et al. (2020).

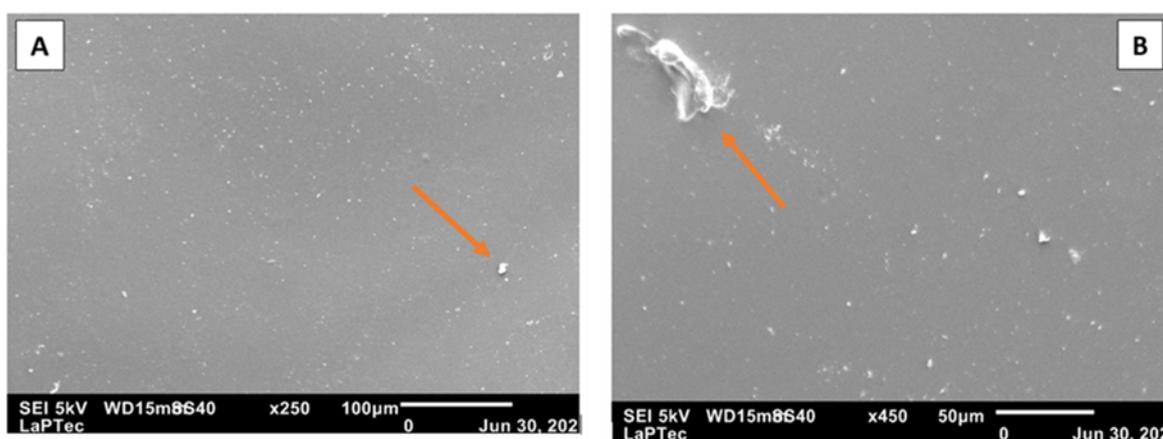


Figura 2: Micrografias de MEV de filmes de quitosana com magnificação A – 250x e B – 450x.

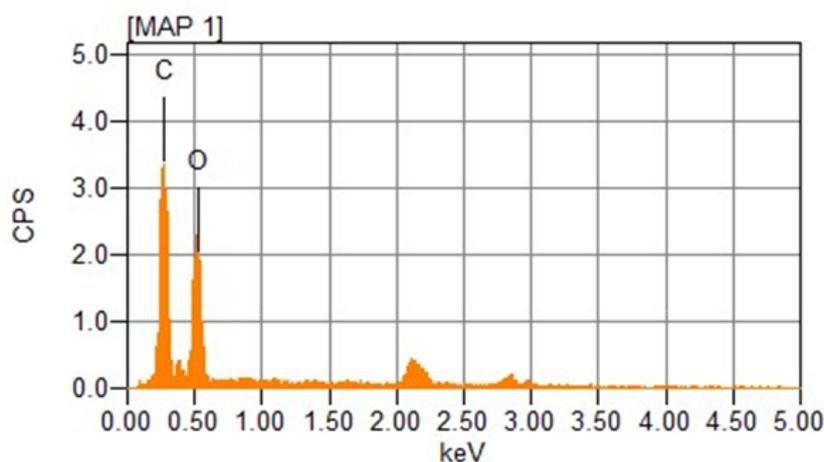


Figura 3: Espectro de EDS de filme de quitosana com destaque para os picos de carbono, oxigênio.

Em uma área genérica do filme foi feita análise por EDS com a identificação dos principais elementos químicos presentes nos filmes de quitosana, Figura 3. Os elementos carbono e oxigênio aparecem em destaque, porém um pequeno pico relacionado a nitrogênio entre 2.00 e 2.50 keV também é observado e atribuído aos grupos amina (-NH₂) (Awode, Oladipo, Guran, Yilmaz, & Gazi, 2020).

3.2.2 Principais grupos ligantes

Os resultados obtidos do FTIR possibilitaram a identificação das bandas características e dos agrupamentos químicos presentes nas membranas de quitosana apresentados na Figura 4 e na Tabela 1. Os estiramentos observados na região de 3000 cm⁻¹ são associados às ligações de hidrogênio, especificamente N-H e O-H, as bandas de 2896 cm⁻¹, 1465 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹ e 1056 cm⁻¹ correspondem a estiramentos das ligações C-H, CH₂, C-N e C-O, respectivamente (Ghaee, Niassar, Barzin & Zarghan, 2012). Esses valores são similares aos encontrados na quitosana pura para as mesmas bandas, conforme mencionado na literatura (Faria, et al., 2020; Asgari, Sheikhmohammadi & Yeganeh, 2020; Babazadeh, Abolghasemi, Esmaeili, Ehsani, 2021).

Tabela 1: Principais grupos ligantes do filme de quitosana

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1056	C-O Stretching of primary alcohol
1350	C-N Alkyl Amine Stretching
1465	CH ₂ Scissors Deformation
1625	Carbonyl Group
2896	C-O Stretching
3156	O-H Stretching
3260	N-H Primary amine stretching

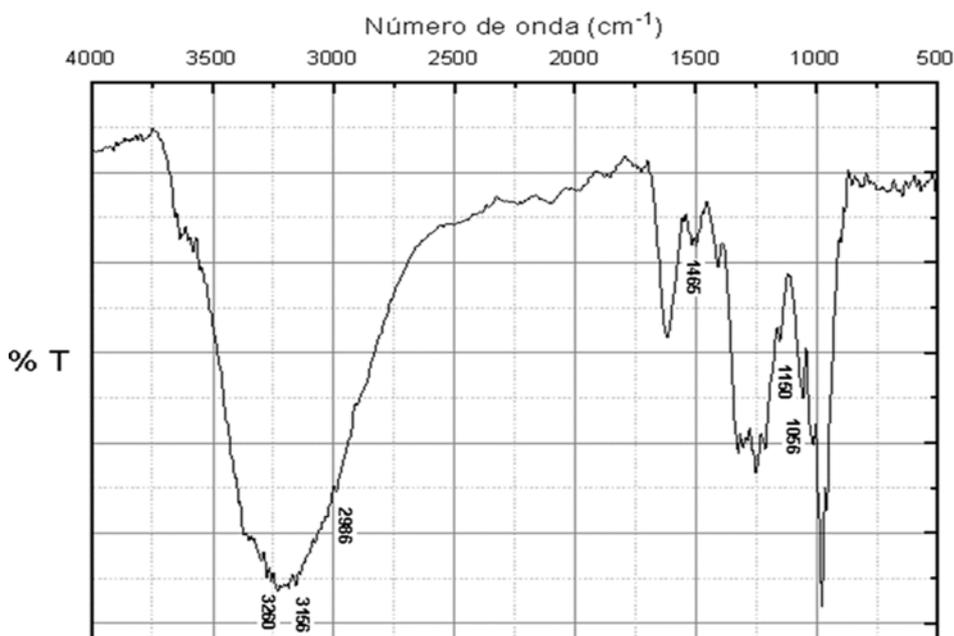


Figura 4: Espectro de absorção no infravermelho dos filmes de quitosana.

3.3 Curva de adsorção e aplicação de modelos cinéticos

Na Figura 5 pode-se observar o comportamento do filme de quitosana em relação a adsorção de glifosato. Verifica-se que para um intervalo de 360 minutos a adsorção em 100 mL de solução de 5 mgL⁻¹ de glifosato foi de 100%, o que representa 0,5 mg de glifosato totalmente retirado da solução. A adsorção foi 32% nos primeiros 60 minutos e aos poucos, com a redução dos sítios disponíveis o processo tornou-se mais lento. Fauvelle et al. (2015) relatou resultados inferiores a este usando filme ligante de TiO₂ foram adsorvidos 58% de glifosato em uma solução de 1 µgL⁻¹. O resultado com a quitosana foi bastante promissor em relação ao uso deste biopolímero para processos de remediação de águas contaminadas pois, um disco com 6,28 cm² de área exposta foi suficiente para remover a massa de glifosato correspondente ao limite máximo deste produto em um litro de água, determinado pela portaria GM/MS n° 888 de 2021, do governo brasileiro, que é de 500 µgL⁻¹.

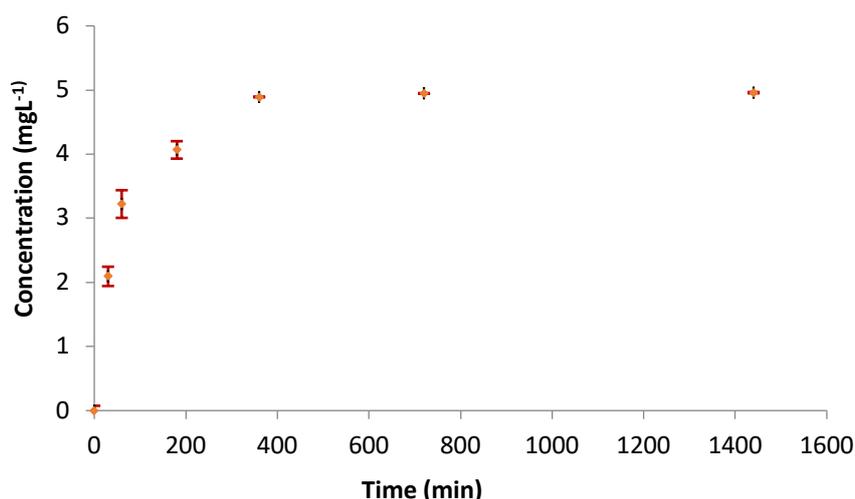


Figura 5: Adsorção de glifosato em filme de quitosana (5 mgL⁻¹ de glifosato, pH 6,0 e 25°C).

A Cinética de adsorção estuda a velocidade e os mecanismos pelos quais uma substância é adsorvida em uma superfície sólida a partir de um fluido. Assim, os dados experimentais da Figura 4 foram avaliados e três modelos de cinéticos: pseudoprimeira ordem (PPO) ou modelo de Lagergren, pseudossegunda ordem (PSO) ou modelo de Ho-Mckay e o modelo de Elovich (ELO). As seguintes expressões representam as formas linearizadas dos três modelos PPO (1), PSO (2) e ELO (3) (Nascimento, Lima, Vidal, Melo & Raulino, 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mgg⁻¹); k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹); t tempo.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (gmg⁻¹min⁻¹).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial ($\text{m}g\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$); β é a constante de dessorção ($\text{m}g\text{g}^{-1}$).

Na tabela 2 são apresentados os coeficientes angular e linear dos modelos linearizados PPO, PSO e ELO para os dados experimentais de adsorção do glifosato pela quitosana. Também é apresentado o coeficiente R^2 de ajuste das curvas. Observa-se que o modelo de melhor ajuste foi o de pseudosegunda ordem, indicando que o processo predominante na adsorção do glifosato pela quitosana é a quimissorção.

Table 2: Valores das funções dos modelos cinéticos

Modelo	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R^2
PPO	-0.0059	0.7845	0.9285
PSO	0.1974	5.1209	0.9999
ELO	0.7502	-0.0242	0.8934

Na Figura 6 foram usadas as expressões teóricas obtidas com os dados experimentais e apresentadas na tabela 2, para construção das curvas teóricas dos modelos cinéticos estudados, nos tempos usados no experimento. Observa-se que a curva que mais se assemelha à curva experimental é do modelo PSO apesar do pequeno desvio entre 100 e 300 minutos. À primeira vista a curva do modelo PPS parece mais ajustado, porém observa-se que o mesmo não pode iniciar no tempo zero pois existe um cálculo logarítmico que é impossível.

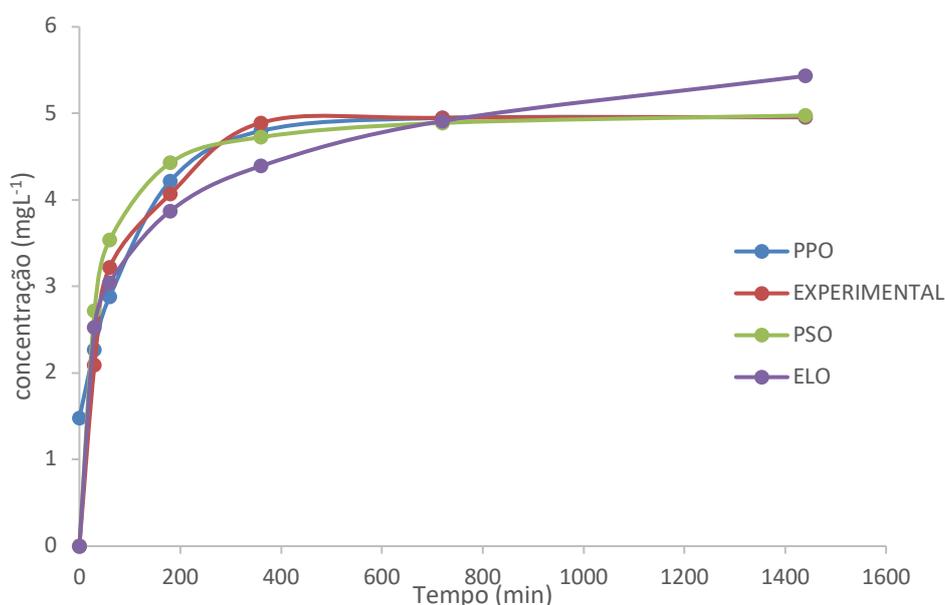


Figura 6: Comparação entre os modelos teóricos e os resultados experimentais da cinética de adsorção.

3.4 Coeficiente de Difusão em filme de agarose

Foram realizados dois experimentos para determinação do coeficiente de difusão do glifosato em filme poroso de agarose 1,5%. Os experimentos foram realizados em uma câmara de difusão descrita anteriormente e ilustrada na Figura 1.

Na câmara observa-se dois motores independentes para agitação constante das soluções dois pontos de entrada e saída de água para formação de uma camisa d'água que mantém a temperatura do experimento constante. Assim, o coeficiente de difusão foi calculado usando a 1ª Lei de Fick mostrada na equação (4) onde α é o coeficiente angular da reta obtida na relação massa difundida para compartimento B x tempo de amostragens, a Figura 7 ilustra essa relação.

$$D = \frac{\tan \alpha \cdot \Delta g}{A \cdot C \cdot 3600} \quad (4)$$

Os demais itens representam: Δg a espessura do filme de agarose (1,0 mm), A é a área do orifício entre os compartimentos (1,77 cm²), C a concentração de glifosato no compartimento A (20 mgL⁻¹) que deve ser constante e 3600 a conversão de horas para segundos. Com os resultados dos experimentos obteve-se o valor médio de $D = 7,94 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. O valor obtido está em acordo com valores obtidos para difusão de alguns antibióticos em gel de agarose ($0,58$ a $6,24 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) e para fosfatos em gel de poliacrilamida ($6,05 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) a 25°C (Chen, Zhang, Ying & Jones, 2013; Zhang, Davison, Gadi & Kobayashi, 1998).

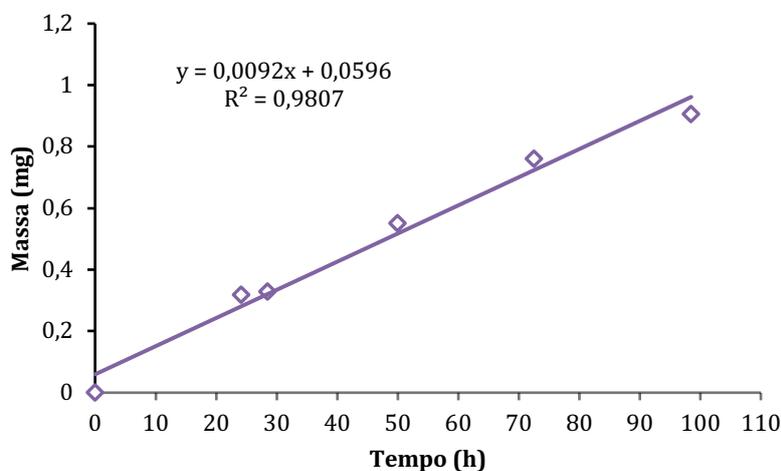


Figura 7: Relação entre massa difundida pelo filme de agarose 1,5% em função do tempo de difusão.

4. CONCLUSÕES

A proposta de confecção de dois filmes géis alternativos de biopolímeros para adsorção e difusão de glifosato em água foi realizada e os filmes se mostraram reprodutíveis, com boa conformação e boa resistência mecânica. O filme de quitosana apresentou composição e grupos ligantes condizentes com aqueles informados na literatura, indicando não haver alterações em sua estrutura química com seu processo de fabricação. Sua superfície não apresentou irregularidades ou poros. A adsorção de glifosato pelo filme de quitosana indicou resultados promissores e superiores à trabalhos semelhantes, sendo capaz de adsorver concentrações 10 vezes superiores ao limite máximo permitido de glifosato para águas destinadas ao consumo humano. As características observadas no filme de quitosana o tornam propício para utilização na remediação

de corpos hídricos contaminados com o herbicida glifosato, assim como para sua utilização como material ligante para na técnica DGT. Além disso o coeficiente de difusão do glifosato em filme de agarose apresentou valor dentro da expectativa de outras substâncias orgânicas semelhantes indicadas na literatura, possibilitando que o filme de agarose possa ser utilizado como meio difusivo para aplicação da 1ª Lei de Fick, necessária à técnica DGT.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Asgari, E., Sheikhmohammadi, A. & Yeganeh, J. (2020). Application of the Fe₃O₄-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 694–706. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.188>

Awode, A. U., Oladipo, A. A., Guran, M., Yilmaz, O., & Gazi, M. (2020). Fabrication of trichlorovinylsilane-modified-chitosan film with enhanced solubility and antibacterial activity. *Polymer Bulletin*, 77(11), 5811-5824. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03056-8>

Babazadeh, M., Abolghasemi, H., Esmaeili, M. & Ehsani, A. (2021). Comprehensive batch and continuous methyl orange removal studies using surfactant modified chitosan-clinoptilolite composite. *Separation and Purification Technology*, 267, 118601. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118601>

Bhaskara, B.L., Nagaraja, P. (2006). Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. *Helvetica Chimica Acta*, 89, 11, 2686-2693. <https://doi.org/10.1002/hlca.200690240>

Chen, C.-E., Zhang, H., Ying G.-G. & Jones, K. C. (2013). Evidence and recommendations to support the use of a novel passive water sampler to quantify antibiotics in wastewaters. *Environmental Science Technology*, 47, 13587–13593. <https://doi.org/10.1021/es402662g>

Crestani, L., Martins Sanderi, D., Vieira, Y., & Luiz Dotto, G. (2023). Purificação ácido-base experimental de cascas de arroz carbonizadas: explorando sua eficácia na adsorção de resíduos não valorizados da indústria de arroz. *HOLOS*, 5(39). <https://doi.org/10.15628/holos.2023.16309>

Davison, W. & Zhang, H. (1994). In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature*, 367(6463), 546–548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>

DGT Research LTD. Disponível em: <<https://www.dgtresearch.com/organic-analytes/>>.

Faria, C.C & Tonello, P.S. (2018). Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 47, 101-115. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820180278>

Faria, C., Fávero, M., Caetano, M., Rosa, A.H. & Tonello, P.S. (2020). Application of chitosan film as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique (DGT) for measurement of metal ions in aqueous solution. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 412, 703-714. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02281-4>

Fauvelle, V., Nhu-trang, T-T., Feret, T., Madarassou, K., Randon, J. & Mazzella, N. (2015). Evaluation of titanium dioxide as a binding phase for the passive sampling of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in an aquatic environment. *Environment. Analytical Chemistry*, 87, 6004-6009. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00194>

Ferreira Leite, L. C. O., Pereira, R. de O., & Silva, J. B. G. (2021). Identificação de agrotóxicos prioritários e épocas ideais para seu monitoramento na água: um estudo de caso no Espírito Santo. *HOLOS*, 2, 1–22. <https://doi.org/10.15628/holos.2021.9893>

Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J. & Zarghan, A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science*, 258 (19), 7732-7743. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.131>

Lima, M. (2019). Brasil: água de 1 em cada 4 municípios contém 27 agrotóxicos. Observatório do 3º Setor. Disponível em: <<https://observatorio3setor.org.br/noticias/brasil-agua-de-1-em-cada-4-municipios-contem-27-agrotoxicos/>>.

Machado, M.O. (2016). *Glifosato: A Emergência de uma Controvérsia Científica Global*. [Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina]. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/169662>

Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D.Q. & Raulino, G.S.C.R. (2014). *Adsorção Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, Fortaleza: Imprensa Universitária.

Portaria GM/MS 888. (2021). acessado em <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. & Kobayashi, T. (1998). In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370(1), 29–38. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00250-5)

Zhang, H. & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2-3), 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00458-4)

Zhang, H. & Davison, W. (2000). Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry*, 72(18), 4447–4457. <https://doi.org/10.1021/ac0004097>

COMO CITAR ESTE ARTIGO

Oliveira, G. R., D’Alevedo, L. B., Lessa, S. da S., Caetano, M. M. M., Goveia, D., & Tonello, P. S. BIOPOLÍMERO QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO: USO NO MONITORAMENTO OU REMEDIAÇÃO AMBIENTAL. *HOLOS*, 6(39). <https://doi.org/10.15628/holos.2023.16367>

SOBRE OS AUTORES

G. R. OLIVEIRA

Estudante de graduação em Engenharia Ambiental no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP.



E-mail: giovana.r.oliveira@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3257-1695>

L. B. D'ALEVEDO

Estudante de graduação em Engenharia Ambiental no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP. Bolsista De Iniciação Científica da CAPES, PIBIC.

E-mail: larissa.dalevedo@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8415-7935>

S. S. LESSA

Mestre em Engenharia de Bioprocessos e Biomateriais pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP. Auxiliar de Suporte Acadêmico do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Sorocaba, SP.

E-mail: suzan.lessa@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2040-4478>

M. M. M. CAETANO

Mestre em Ciências Ambientais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP. Graduado em Engenharia Ambiental pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP

E-mail: marina.madid@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8663-5597>

D. GOVEIA

Doutora e Mestre em Química Ambiental pelo Instituto de Química de Araraquara-UNESP. Diretora do Instituto de Ciências e Engenharia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Itapeva, SP. Professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biomateriais da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP – Araraquara, SP

E-mail: danielle.goveia@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6170-5459>

P. S. TONELLO

Doutor em Química Ambiental pelo Instituto de Química de Araraquara-UNESP. Mestre em Gestão de Recursos Naturais pelo Centro de Estudos Ambientais da UNESP, Rio Claro. Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Sorocaba. Membro do Grupo de Estudos Ambientais GEA.

E-mail: Paulo.tonello@unesp.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2774-9727>

Editor In Charge: Francinaide de Lima Silva Nascimento
Pareceristas *ad hoc*: Mário Sérgio da Luz e Cristiane Kreutz



Received June 5, 2023
Accepted: November 27, 2023
Published: December 18, 2023

