

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLÍMEROS À BASE DE
NANOCELULOSE COM POTENCIAL PARA DESINTOXICAÇÃO
HUMANA POR GLIFOSATO

SUZAN DA SILVA LESSA

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Danielle Goveia

COORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello

ARARAQUARA - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLÍMEROS À BASE DE
NANOCELULOSE COM POTENCIAL PARA DESINTOXICAÇÃO
HUMANA POR GLIFOSATO

SUZAN DA SILVA LESSA

Trabalho de Qualificação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Danielle Goveia

COORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello

ARARAQUARA - SP

2023

L884d

Lessa, Suzan da Silva.

Desenvolvimento de biopolímeros à base de nanocelulose com potencial para desintoxicação humana por glifosato / Suzan da Silva Lessa. – Araraquara: [S.n.], 2023. 91 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos. Área de Biomateriais e Bioprocessos.

Orientadora: Danielle Goveia.

Coorientador: Paulo Sergio Tonello.

1. Glifosato. 2. Nanocelulose. 3. Intoxicação. 4. Desintoxicação humana. I. Goveia, Danielle, orient. II. Tonello, Paulo Sergio, coorient. III. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030170P0

Esta ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Desenvolvimento de biopolímeros à base de nanocelulose para desintoxicação humana por glifosato

AUTORA: SUZAN DA SILVA LESSA

ORIENTADORA: DANIELLE GOVEIA

COORIENTADOR: PAULO SERGIO TONELLO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. DANIELLE GOVEIA (Participação Virtual)
Departamento de Ciências e Tecnologia / Instituto de Ciências e Engenharia do Campus de Itapeva da Unesp

Profa. Dra. FABIANA APARECIDA LOBO (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de Ouro Preto

Profa. Dra. LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental / Universidade Federal de São Carlos - Câmpus de Sorocaba

Araraquara, 29 de maio de 2023

RESUMO

Para a economia brasileira, a produção agrícola é um dos setores mais importantes e se mostrou fundamental e resiliente nos anos de crise provocada pela pandemia da Covid-19. Em contrapartida, o uso intenso de agrotóxicos, tem causado intoxicação, poluição do meio ambiente etc. Quanto à intoxicação humana, o glifosato ocupa a segunda posição nos casos que levaram a atendimento médico entre 2010 e 2019. O tratamento para a intoxicação por glifosato não tem um antídoto específico e se restringe à manutenção das funções fisiológicas e monitoramento, para casos mais graves adota-se lavagem gástrica, administração de carvão ativado e hemodiálise. Pelo exposto, esse trabalho tem por objetivo demonstrar a viabilidade para o desenvolvimento de um material natural, não tóxico e sustentável, como alternativa para a remediação nos casos de intoxicação oral por glifosato. Para a quantificação do glifosato, usamos a técnica da espectrofotometria na faixa do ultra violeta – visível (UV-VIS). Dois materiais foram testados para verificar a capacidade de remoção do glifosato em meio aquoso: 1) nanocelulose, obtida por meio do processo físico de desfibrilação da celulose e 2) nanocelulose modificada por inclusão de grupos amino. Diferentes formas das nanoceluloses foram testadas: contida em membrana de diálise, diretamente na solução, empacotada em coluna e filme seco. Esses testes com a nanocelulose obtiveram melhores resultados, com capacidade de adsorção, em média, 9% de remoção. A Nanocelulose Modificada teve capacidade de remoção do glifosato maior do que a da nanocelulose original (27,9% de remoção). Realizaram-se apenas os testes cinéticos com filmes secos, devido à facilidade, resultados de estabilidade e de interação com o glifosato. Ao verificar os resultados utilizando a quantidade de glifosato (mg) adsorvida por grama do adsorvente obtida pelos estudos cinéticos plotados no modelo de pseudoprimeira ordem (Nanocelulose: $q_e = 4,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e Nanocelulose Modificada: $q_e = 6,1 \text{ mg.g}^{-1}$) conclui-se que a nanocelulose modificada apresenta potencial para promover a descontaminação de pessoas intoxicada por glifosato.

Palavras-chave: glifosato, nanocelulose, intoxicação, desintoxicação humana.

ABSTRACT

For the Brazilian economy, agricultural production is one of the most important sectors and has proved to be fundamental and resilient in the years of crisis caused by the Covid-19 pandemic. On the other hand, the intense use of pesticides has caused intoxication, environmental pollution, etc. As for human intoxication, glyphosate ranks second in cases that led to medical care between 2010 and 2019. Treatment for glyphosate intoxication does not have a specific antidote and is restricted to maintaining physiological functions and monitoring, for more serious cases gastric lavage, administration of activated charcoal and hemodialysis are adopted. Based on the above, this work aims to demonstrate the feasibility of developing a natural, non-toxic and sustainable material as an alternative for remediation in cases of oral intoxication by glyphosate. For the quantification of glyphosate, we used the technique of spectrophotometry in the ultra violet – visible range (UV-VIS). Two materials were tested to verify the ability to remove glyphosate in an aqueous medium: 1) nanocellulose, obtained through the physical process of cellulose defibrillation and 2) nanocellulose modified by the inclusion of amino groups. Different forms of nanocelluloses were tested: contained in dialysis membrane, directly in solution, packed in column and dry film. These tests with nanocellulose obtained better results, with adsorption capacity, on average, 9% removal. The Modified Nanocellulose had a higher glyphosate removal capacity than the original nanocellulose (27.9% removal). Only kinetic tests were carried out with dry films, due to the ease, results of stability and interaction with glyphosate. When verifying the results using the amount of glyphosate (mg) adsorbed per gram of the adsorbent obtained by the kinetic studies plotted in the pseudo-first order model (Nanocellulose: $q_e = 4.7 \text{ mg.g}^{-1}$ and Modified Nanocellulose: $q_e = 6.1 \text{ mg.g}^{-1}$) it is concluded that the modified nanocellulose has the potential to promote the decontamination of people intoxicated by glyphosate.

Keywords: glyphosate, nanocellulose, intoxication, human detox.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof^a Dr^a Danielle Goveia - minha orientadora, amiga e inspiração - por sua atenção e seu carinho em me orientar e me ajudar a cumprir essa etapa, esse projeto por tantos anos engavetado. E ao meu coorientador Prof. Dr. Paulo Sérgio Tonello, por seu apoio, suas instruções, sua paciência e disponibilidade.

À amiga e companheira de laboratório Marina Madid, sem seu auxílio, sua cooperação e seu enorme coração pronto a ajudar, tudo seria mais difícil e muito menos divertido. E à colega Blenda Lopes Orsi por sua colaboração técnica que muito enriqueceu o presente trabalho e também pelo apoio e sensibilidade nos momentos conturbados de prazos vencendo, resultados nebulosos e ansiedade.

À UNESP, essa instituição pública de excelência que muito me honra em poder estudar e trabalhar na mesma. Em especial aos Campi: Araraquara (Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos – Mestrado Profissional), Itapeva (Instituto de Ciências e Engenharia) e Sorocaba (Instituto de Ciência e Tecnologia).

Aos meus companheiros de vida: meu marido Claudio Roberto F. Martins que além de incentivar, sonha meus sonhos junto comigo. Somos um sem deixar de sermos individuais e únicos. E minha filha Ana Clara Lessa Martins, o maior de todos os meus projetos! Ensinando, cuidando e amando descobri o verdadeiro valor da vida.

Aos meus pais que sempre me ensinaram o valor da educação e que as dificuldades foram feitas para ser superadas e para temperar nossas vitórias. Minha gratidão, admiração, amor e respeito.

Às minhas irmãs que são minha fortaleza, minhas melhores amigas, nosso elo se fortalece nas adversidades.

E por fim e Mais Importante:

Agradeço a Deus, que não precisa de legendas.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 Comercialização de Agrotóxicos por região do Brasil (2007 a 2017)..... | 10 |
| Figura 2 - Casos de intoxicação, de 2007 a 2017, por regiões do Brasil..... | 12 |
| Figura 3 - Fórmula química do Glifosato | 15 |
| Figura 4 Valores Máximos Permitidos de Glifosato em água potável para diferentes localidades. Fonte: Autoria própria. | 18 |
| Figura 5 Publicações na Web of Science (2000-2022) na área de Nanotecnologia..... | 22 |
| Figura 6 Número de publicações na Web of Science (2018-2022) com palavras-chave correlatas..... | 23 |
| Figura 7 Estruturas químicas da nanocelulose com seus grupos funcionais. | 23 |
| Figura 8 Representação das respostas do material analisado no MEV ao feixe de elétrons incidente. Fonte: Adaptado de LENG, 2013, p.136. | 27 |
| Figura 9 Etapas da obtenção da nanocelulose e da nanocelulose modificada. Fonte: autoria própria..... | 29 |
| Figura 10 Incorporação do grupo amino utilizando o precursor 3-aminopropiltrióxissilano. Fonte: Goveia <i>et al.</i> (2010)..... | 30 |
| Figura 11 Formas testadas da nanocelulose. Fonte: autoria própria..... | 32 |
| Figura 12 Sistema de análise em batelada, por imersão das membranas de nanocelulose em solução contendo glifosato, visando os estudos cinéticos. Fonte: autoria própria. | 34 |
| Figura 13 Representação da reação entre o Glifosato e a Ninidrina, na presença do molibdato de sódio, tendo como produtos compostos de coloração arroxeados. Fonte: Bhaskara e Nagaraja (2006). | 37 |
| Figura 14 Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos materiais de estudo: nanocelulose, nanocelulose modificada. Fonte: autoria própria..... | 40 |
| Figura 15 Resultados percentuais da Análise de Espectroscopia de Análise Dispersiva para o filme de Nanocelulose e de Nanocelulose Modificada. Fonte: Orsi, 2022 adaptado..... | 41 |
| Figura 16 Imagens de MEV com filtro de cor para identificação da presença de Carbono, Oxigênio e Silício. À esquerda: nanocelulose e à direita: nanocelulose modificada. Fonte: Orsi, 2022 adaptado..... | 43 |
| Figura 17 Análise de FTIR das nanoceluloses. Fonte: Orsi, 2022 adaptado..... | 44 |
| Figura 18 Curva de Calibração Glifosato com as concentrações das soluções-padrão..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 Gráfico da massa de glifosato adsorvido em função do tempo de contato com os materiais testados: Nanocelulose e Nanocelulose Modificada (média das 3 leituras e a barra de erro / desvio padrão). Fonte: Autoria própria. | 50 |
| Figura 20 Gráfico do modelo de pseudoprimeira ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose | 54 |
| Figura 21 Gráfico do modelo de pseudossegunda ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose | 55 |
| Figura 22 Gráfico do modelo de pseudoprimeira ordem da Adsorção do Glifosato na nanocelulose modificada | 55 |
| Figura 23 Gráfico do Modelo de pseudossegunda ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada..... | 56 |
| Figura 24 Estrutura química da quitosana. Fonte: Autoria própria. | 58 |
| Figura 25 Gráfico do Modelo Weber e Morris para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose. | 59 |
| Figura 26 Gráfico do modelo de Weber e Morris para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada. Fonte: Autoria própria. | 59 |
| Figura 27 Esquematização dos processos de adsorção intraporo e intrafilme. | 60 |
| Figura 28 Gráfico do Modelo de Elovich para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose..... | 62 |
| Figura 29 Gráfico do modelo de Elovich para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada. Fonte: Autoria própria..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 Valores comparativos de Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Desvio Padrão Relativo. | 47 |
| Tabela 2 Percentual de remoção do Glifosato. | 49 |
| Tabela 3 Comparação entre os Adsorventes da literatura e deste trabalho (qt / tempo final de reação) | 52 |
| Tabela 4 Valores calculados de acordo com os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem das Nanoceluloses: modificada e não-modificada. Fonte: Autoria própria. | 56 |
| Tabela 5 Valores de taxa de adsorção (alfa) e constante de dessorção (beta), calculada a partir do gráfico do modelo de Elovich. Fonte: Autoria própria..... | 63 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| Equação 1 Cálculo das médias das leituras do Glifosato restante em solução nos ensaios de cinética realizados em triplicata. | 33 |
| Equação 2 Cálculo dos desvios padrão para cada conjunto de triplicatas obtido das leituras do glifosato restante nas soluções em função do tempo de reação..... | 34 |
| Equação 3 Cálculo das quantidades de Glifosato (mg) adsorvido por quantidade das nanoceluloses (g), feito para cada tempo que se retiraram alíquotas. | 35 |
| Equação 4 Cálculo do total de glifosato (mg) adsorvido no ponto de equilíbrio da reação..... | 35 |
| Equação 5 Cálculos realizados para obter o percentual de remoção do glifosato em solução para as nanoceluloses e suas formas de interação testadas..... | 36 |
| Equação 6 Cálculo do limite de detecção do método de determinação do Glifosato..... | 38 |
| Equação 7 Cálculo do limite de quantificação do método de determinação do Glifosato. | 38 |
| Equação 8 Cálculo do Desvio Padrão relativo às leituras de sete padrões de glifosato (%) | 38 |
| Equação 9 Representação da equação da reta obtida pelo modelo de Weber e Morris. | 61 |
| Equação 10 Representação da equação da reta obtida pelo modelo de Elovich. | 63 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| RESUMO | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| AGRADECIMENTOS | 3 |
| LISTA DE FIGURAS | 7 |
| LISTA DE TABELAS | 9 |
| LISTA DE EQUAÇÕES | 10 |
| SUMÁRIO..... | 11 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 1.1 Objetivos..... | 14 |
| 1.1.1 Objetivos Específicos..... | 14 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 15 |
| 2.1 Glifosato..... | 15 |
| 2.2 Nanocelulose: Um material sustentável para descontaminação de glifosato em humanos..... | 21 |
| 2.2.1 Técnicas de Caracterização das Nanoceluloses não modificada e modificada..... | 25 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 28 |
| 3.1 Nanocelulose e Nanocelulose modificada | 28 |
| 3.2 Determinações do Glifosato..... | 37 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1 Nanocelulose e Nanocelulose modificada: resultados gerais de caracterização | 39 |
| 4.2 Determinações do Glifosato..... | 46 |
| 4.3 Nanocelulose e Nanocelulose modificada: Remoção do Glifosato | 48 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.4 | Nanocelulose e Nanocelulose modificada: detalhamento das interações de adsorção com o Glifosato | 54 |
| 5. | CONCLUSÕES | 65 |
| 6. | REFERÊNCIAS | 66 |

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é destaque mundial com relação à produção agropecuária. O setor é motriz da economia e empregou, em 2018, 19 milhões de pessoas (GIRADI, 2022). Além disso, em 2020, segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), o setor foi responsável por 26% do Produto Interno Bruto (PIB) e 52% de tudo o que foi exportado. Porém, tal feito está atrelado ao uso intenso de agrotóxicos. Dados do Ministério de Saúde (2018) evidenciam que entre 2007 a 2014 a comercialização de agrotóxico cresceu 149% e a área plantada teve um acréscimo de 22,31%. No gráfico representado na Figura 1, trazemos esse acréscimo na comercialização separado pelas regiões brasileiras entre 2007 e 2017, evidenciando que o aumento foi em todas as regiões, menor no Sudeste e maior nas regiões Centro-Oeste e Sul. A região sudeste também se destaca pelo maior desenvolvimento tecnológico e em pesquisas agropecuárias o que pode justificar o aumento bem menor na comercialização de agrotóxicos.

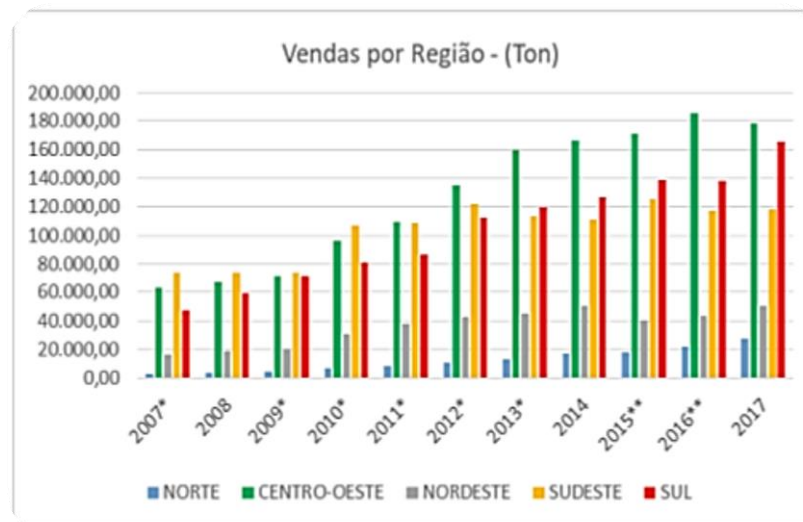


Figura 1 Comercialização de Agrotóxicos por região do Brasil (2007 a 2017).

Fonte: TAVARES *et al*, 2020 e IBAMA, 2018.

Não restam dúvidas de que o uso dos agrotóxicos foi um dos fatores que levou ao aumento da produtividade do campo, porém seu uso intensivo leva a efeitos nocivos também, como a exposição dos trabalhadores e consumidores, impactos negativos à qualidade das águas, dos solos e da saúde humana, podendo causar intoxicações crônicas e agudas. (CARNEIRO *et al.* 2015¹)

Inúmeros trabalhos científicos explicitam que as intoxicações agudas e crônicas são um grande problema de saúde pública no Brasil e que outros fatores se somam a essa problemática. Por exemplo, as publicações de Neves *et al.*, (2020) e Freitas e Garibotti, (2020), que usaram como base um grande levantamento bibliográfico, apontaram falhas na articulação das bases de dados oficiais do governo quanto às intoxicações por agrotóxicos, incompletude dos formulários e subnotificação que se dá pela falta de atendimento médico e pelo tratamento sem diagnóstico específico. O trabalho de revisão de Ruths e Simch, (2021) condensa toda essa problemática e indica outras dificuldades, como a baixa procura por atendimento médico, as subnotificações, os atendimentos estritamente superficiais e paliativos, a limitação quantitativa de pessoal e de capacitação técnica, limitações ao acesso dos dados e a falta de interesse político. E quando identificados os casos, os tratamentos aplicados são, na maioria das vezes, paliativos ou com intervenção mais difusa, como a hemoperfusão e uso de carvão ativado. (BRASIL, 2019; MENCK *et al.*, 2019).

Na Figura 2 os casos de intoxicação por agrotóxicos também estão separados por regiões do Brasil. Se correlacionarmos a Figura 2 com a Figura 1 verifica-se um contrassenso, pois os maiores valores de intoxicação entre 2011 e 2017 são nas regiões Sudeste, Sul e Nordeste, nesta ordem, e o uso de agrotóxico foi maior na região Centro-Oeste. Isso é devido ao fato das regiões mais remotas terem menor acesso aos serviços de saúde e uma subnotificação maior por consequência.

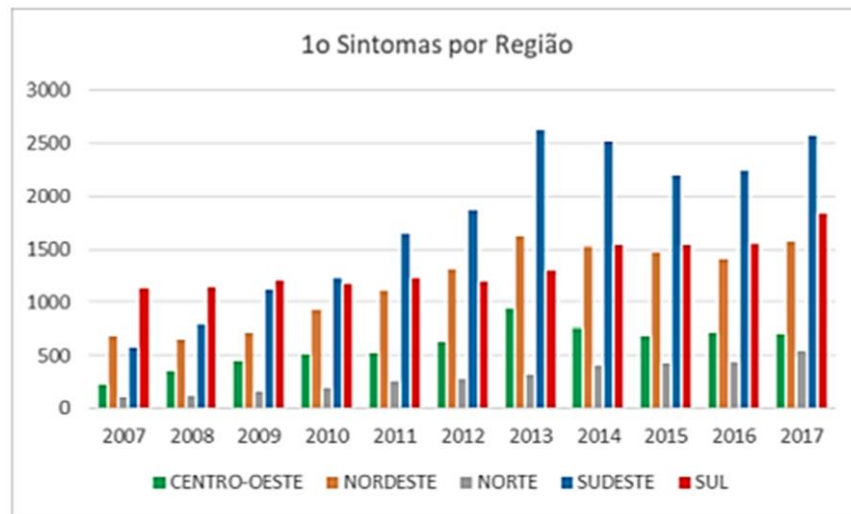


Figura 2 Casos de intoxicação, de 2007 a 2017, por regiões do Brasil.

Fonte: TAVARES *et al*, 2020 e DATASUS, 2019.

Consultando-se o Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN) verificamos que os agrotóxicos que mais levaram a intoxicação com atendimento médico devidamente registrado entre os anos de 2010 a 2019 foram, na ordem de ocorrências: Aldicarbe, Glifosato, Paraquate e Picloram. O fato do Aldicarbe (popularmente conhecido como chumbinho) estar no topo, mesmo tendo sido proibida a comercialização desde 2012, indica mais uma dificuldade a se somar: a ampla comercialização ilegal. (GRIGORI, 2021)

Devido à sua atuação não seletiva e eficiente para a eliminação de ervas daninhas, o glifosato é o agrotóxico mais usado no Brasil, representando 62% do total de herbicidas usados (HESS; NODARI, 2020).

Segundo a legislação brasileira, os herbicidas à base de glifosato são atóxicos (RDC Anvisa nº 10 de 2008, mantido em 2019 após reavaliação). A Organização Mundial da Saúde (OMS) não concorda com a ANVISA e concluiu, em 2015, que existe evidência de que o glifosato é potencialmente cancerígeno para humanos. Samsel e Sneff (2015) e Bruce *et al* (2022) são, dentre outros, importantes estudos que correlacionam o uso de pesticidas à base de glifosato ao aumento nos casos de câncer.

Visto isto, buscamos desenvolver material com potencial farmacêutico, para auxiliar no tratamento da intoxicação humana por glifosato. A proposta é usar a celulose da polpa de eucalipto, que é um material natural e sustentável cujo destino é muitas vezes o descarte

para, após tratamento físico-químico, obtermos a nanocelulose e então testá-la e melhorá-la a fim de chegar a um material para tratamentos de intoxicação aguda oral por glifosato. Verificar diferentes formas de utilização desses materiais (nanocelulose e nanocelulose modificada), além de entender como se dão as interações de adsorção e qual a estabilidade dessas interações.

1.1 Objetivos

O objetivo foi partir da Nanocelulose, que é um material natural e sustentável (cujo destino é, na maioria das vezes, o descarte) e realizar testes e tratamentos para que seja uma alternativa de uso específico para promover a desintoxicação do glifosato.

1.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Otimizar metodologia para a determinação analítica do Glifosato;
- ✓ Avaliar parâmetros de aplicação considerando diferentes vias físicas de utilização dos materiais nos testes de remoção do glifosato;
- ✓ Verificar a eficácia da nanocelulose para adsorver o glifosato em solução aquosa;
- ✓ Promover organomodificação da nanocelulose e melhorar a sua capacidade de adsorção.
- ✓ Avaliar por análises de caracterização a eficiência da modificação;
- ✓ Avaliar por análise cinética a interação glifosato-nanoceluloses por metodologias diferenciadas de aplicação do nanomaterial organomodificado e não modificado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Glifosato

O Glifosato [N-(fosfonometil) glicina] é um herbicida de amplo espectro, não-seletivo, sistêmico e pós-emergente, utilizado em diversas culturas alimentares e não-alimentares diversas. Pertence ao grupo dos aminoácidos fosforados ou glicinas substituídas. Tem se mantido por anos como o agrotóxico mais consumido a nível mundial. (BAER; MARCEL, 2014) Apresenta-se como um sal branco e cristalino, muito solúvel em água (12 gL^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e pouco solúvel em solventes orgânicos. O Glifosato tem ponto de fusão a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e é estável em presença de luz e em temperaturas superiores a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Seus grupos funcionais (fosfato e carboxílico) têm caráter ácido. (ENGLAND, 1994) Na Figura 3 temos a representação da fórmula química do glifosato.

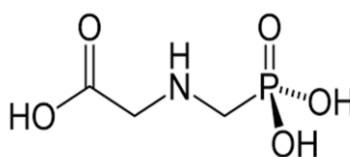


Figura 3 Fórmula química do Glifosato

Os microrganismos presentes no solo são os principais responsáveis pela degradação do glifosato. Aproximadamente 50% da molécula original pode ser metabolizada em 28 dias chegando a 90% em 90 dias. Por essa razão, metabólitos ou produtos da degradação do herbicida têm sido identificados e muito estudados. O primeiro e principal metabólito da degradação do glifosato no solo é o ácido aminometilfosfônico (AMPA), sendo formado pela ação microbiana. O AMPA tem toxicidade um pouco maior que o glifosato (MATTOS *et al.*, 2002)

Nas formulações de agrotóxicos à base do glifosato, os efeitos tóxicos são aumentados pela presença de outros ingredientes. Em seu artigo, Mesnage *et al.* (2014) evidenciou que algumas formulações podem ser até mil vezes mais tóxicas que o princípio isolado, com destaque para as que usam o surfactante polioxietilenoamina (POEA).

O glifosato é um organofosforado, segundo sua composição química, e a literatura detalha que, frequentemente, os organofosforados causam a inibição das enzimas esterases, especialmente a acetilcolinesterase nas sinapses. A acetilcolinesterase trata-se de uma enzima que atua na degradação do neurotransmissor acetilcolina presente na fenda sináptica durante a transmissão do impulso nervoso. A maioria dos organofosforados se liga ao sítio ativo da enzima, inibindo sua ação e promovendo o acúmulo de acetilcolina a valores tóxicos para o organismo. Os efeitos dessa ação são inúmeros e muito generalizados, visto que todo o sistema nervoso é acometido. (KATZUNG, 2014; SILVA *et al.*, 2012) Porém, o glifosato não apresenta as características típicas de inibição da acetilcolinesterase e nem os efeitos de tal ação. E essa foi uma das razões pela qual se considerou por muitos anos que o glifosato fosse atóxico aos humanos.

Estudos sobre seus efeitos aos humanos incluem ações às bactérias intestinais, levando a diminuição da produção de enzimas, co-enzimas, aminoácidos, vitaminas etc. As evidências mais recorrentes demonstraram que o glifosato bloqueia vários processos metabólicos e causa a interrupção da síntese de substâncias importantes ao organismo humano, como aminoácidos, hormônios, neurotransmissores e vitaminas. Os autores também evidenciaram que o glifosato pode ser responsável por doenças cardíacas, obesidade, diabetes, câncer, mal de Parkinson, autismo, infertilidade etc. (AMARENTE JR *et al.*, 2002; SAMSEL; SNEFF 2015, 2013a, 2013b)

Mesnager *et al* (2017) revelaram que a ingestão diária, durante 2 anos de doses muito baixas de glifosato (4 ng/Kg de peso corporal) resultou em esteatose hepática e severos prejuízos hepáticos. Pelo artigo publicado na revista médica britânica (2019), Von Ehrenstein *et al* demonstraram que o risco de crianças nascerem com espectro autista era aumentado quando suas mães residiam a menos de 2 km de locais que usavam glifosato (caso-controle realizado na Califórnia).

Nos casos de intoxicação oral, a biotransformação é muito pequena, sendo que aproximadamente 0,5% da dose ingerida é transformada em ácido aminometilfosfônico (AMPA), principal metabólito do glifosato. A eliminação ocorre nas fezes (60 a 70%) e na urina (15 a 30%). No trato gastrointestinal aproximadamente 35 % do glifosato é absorvido. O pico plasmático se dá após 6 horas da ingestão, porém após 3 horas a maior parte do agrotóxico é eliminada. Após a absorção, o glifosato é distribuído no organismo, sendo encontrado principalmente nos intestinos, cólon, nos ossos e nos rins. Quase 100% da quantidade encontrada nos tecidos correspondem ao produto original. (BRASIL, 2019)

Após o levantamento de referências e das regulamentações do glifosato e seus compostos, conclui-se que o conhecimento referente à sua toxicidade humana é muito controverso e em crescente estudo. Verificamos estudos que o relacionam ao desenvolvimento de câncer e outros que excluem tal correlação. Observamos a presença de interferências políticas e, principalmente econômica. (HESS; NODARI, 2020; AMARANTE JUNIOR, 2002)

Por exemplo: em 2015 a Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (IARC), braço da Organização Mundial de Saúde (OMS) classificou o Glifosato como “*provavelmente cancerígeno*” para humanos. A OMS também classificou o produto Roundup®, que é o glifosato comercial da marca Bayer, que possui em sua formulação polioxietilenomina além do N-fosfometil glicina, como “*potencialmente causador de câncer*”. (EXAME, 2019) Porém em fevereiro de 2019 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) reavaliou o glifosato como não tóxico (não se enquadra como: mutagênico, carcinogênico, tóxico para a reprodução e nem teratogênico).

A partir de 2015 os países ao redor do mundo tem se dividido quanto à regulamentação do uso do glifosato. Na Europa, em 2016, não houve consenso sobre a proibição do produto e como saída foi renovada a concessão do uso pelo prazo de 18 meses. Em 2022 a União Europeia votou por não renovar a licença de uso dos agrotóxicos à base de glifosato. Na América a Argentina, Costa Rica e Uruguai possuem restrições ao seu uso e nos Estados Unidos é permitido assim como no Brasil, porém a empresa Bayer enfrenta várias ações, das quais muitas já foram julgadas procedentes e causam significativas perdas econômicas à empresa. (LAZZERI, 2017) Em 2020 a Anvisa concluiu sua mais recente reavaliação dos produtos de uso agrícola à base de glifosato e manteve a autorização, com restrições que preveem a mitigação dos riscos, embora tenha concluído que o ativo não é mutagênicos, teratogênicos, carcinogênicos, desregulador endócrino e nem tóxico para a reprodução. (ANVISA, 2020^a)

Os limites aprovados foram: Ingestão Diária Aceitável (IDA) foi mantido em 0,5 mg.Kg⁻¹ pc (pc= peso corpóreo) e Nível Aceitável de Exposição Ocupacional: 0,1 mg.Kg⁻¹ pc, esses valores são expressos como glifosato mas devem contabilizar também o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Quanto aos demais componentes das formulações, ficou proibido concentrações acima de 20% para o polioxietilenoamina (POEA). O relatório final da avaliação traz que as intoxicações agudas são de grande magnitude e com coeficiente de letalidade alto. Que os afetados são, na sua maioria, trabalhadores rurais com muito baixo nível de escolaridade. E, portanto, são indicadas as seguintes medidas de

mitigação: inclusão de informações de segurança nas bulas e monografia, redução de 50% das doses aplicadas em alguns casos específicos como a proximidade de moradias, necessidade de avaliação de risco para cada produto formulado contendo Glifosato e programas de educação e manejo para os usuários desses produtos. (ANVISA, 2020^a) (ANVISA, 2020^b)

Os limites residuais do glifosato são variáveis de acordo com o alimento. Mas um exemplo que tem grande repercussão é o da soja: no Brasil são permitidos 10 mg.Kg^{-1} , na Europa esse valor é de $0,05 \text{ mg.Kg}^{-1}$. (LAZZERI, 2017) Quanto aos limites de glifosato para água potável a legislação brasileira traz que o valor máximo permitido (VMP) é de $500 \text{ } \mu\text{g/L}$ e na Europa esse valor é de $0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, porém verificando-se alguns outros países que dispõe desse limites em seus critérios de potabilidade conclui-se que os valores brasileiros não são tão distantes assim dos demais. Para esse critério os países/continentes que se diferenciam são a Europa e o Japão, o primeiro muito restritivo e o segundo com valor permitido muito elevado em comparação aos outros. (OLIVEIRA, 2021) Na Figura 4 é possível fazer essa comparação, pois nela estão compilados os VMPs de glifosato em água potável de alguns países que estão dentre os dez maiores consumidores de agrotóxico.

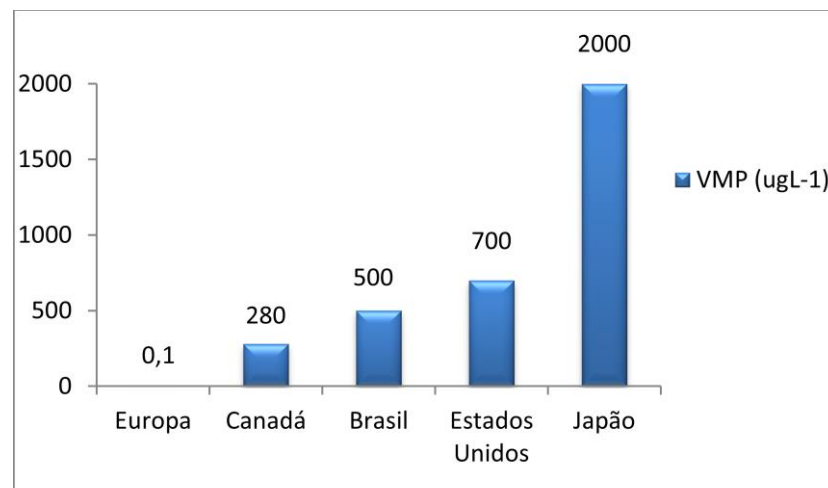


Figura 4 Valores Máximos Permitidos de Glifosato em água potável para diferentes localidades.
Fonte: Autoria própria.

Para melhor compreensão dos limites aqui citados, listamos alguns dos termos utilizados nas normativas:

- ✓ Dose de Referência Aguda (DRfA): quantidade estimada de substância presente nos alimentos que pode ser ingerida durante um período de até 24 horas, sem oferecer risco apreciável à saúde do consumidor, expressa em miligrama de substância por quilograma de peso corpóreo (mg.kg^{-1} p.c.). (ANVISA, 2019)
- ✓ Ingrediente ativo: agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins. (ANVISA, 2019)
- ✓ Ingestão Diária Aceitável (IDA): quantidade estimada de substância presente nos alimentos que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida, sem oferecer risco apreciável à saúde do consumidor, expressa em miligrama de substância por quilograma de peso corpóreo (mg.kg^{-1} p.c.). (ANVISA, 2019)
- ✓ Limite Máximo de Resíduo (LMR): quantidade máxima de resíduo de agrotóxico oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada do agrotóxico numa fase específica, desde sua produção até o seu consumo, expresso em miligrama de resíduo por quilograma de alimento (mg.kg^{-1}). (ANVISA, 2019)
- ✓ Nível Aceitável de Exposição Ocupacional (Acceptable Operator Exposure Level – AOEL): valores definidos por regulamentação específica que determina os níveis seguros de exposição a agentes nocivos que não seriam suficientes para causar prejuízos à saúde. (ANVISA, 2019)
- ✓ Valor Máximo Permitido: o limite máximo que pode ser encontrado de uma substância em qualquer amostra pontual, usado na maioria das vezes para indicar critérios de potabilidade. (ANVISA, 2019)

Concomitantemente a todas essas legislações tão controversas ao redor do mundo e estudos inconclusivos, pelo menos sob a ótica das agências regulatórias, e às pressões das grandes empresas e do setor agropecuário, no Brasil está em tramitação o Projeto de lei nº 6.299 de 2002, apelidada PL do veneno. Em fevereiro de 2022 foi aprovada, com alterações pela Câmara de deputados e está atualmente no Senado. Em 2018 Instituto Nacional de Câncer (INCA) publicou uma Nota pública pedindo e justificando que a PL 6.299 não seja aprovada e que o texto da Lei 7.802/1989 seja mantido para resguardar a saúde da população. Dentre outras explicações o INCA afirma que a mudança na nomenclatura de agrotóxico para “*defensivo fitossanitário*” exclui a identificação do perigo associados a esses produtos. Além disso, o prazo de aprovação pra uso de novas

substâncias que será de, no máximo, dois anos, caso o produto já seja utilizados por 3 dos 37 países que compõe a Organização para cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), causaria uma aceleração e aumento da quantidade de agrotóxicos utilizados no Brasil. (INCA, 2018) A Anvisa também manifestou-se contrária ao projeto de lei, com críticas ao fato de que no texto aprovado pela Câmara o Ministério a Agricultura seria responsável pelo registro, normatização e reavaliação dos agrotóxicos, além de acabar com as avaliações e reavaliações dos produtos hoje realizadas pelas áreas a saúde e do meio ambiente. (ANVISA, 2022)

Em 18 de fevereiro de 2019, a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos (SCTIE), publicou a Portaria nº 5, com diretrizes para o diagnóstico e tratamento de intoxicações por agrotóxicos, com especial destaque para o Glifosato, que não possui um antídoto específico para casos de intoxicação humana. O documento é bastante completo e traz informações sobre a absorção, biotransformação, excreção e todo o procedimento para os casos de intoxicação, levando em consideração idade, tempo da ingestão até o atendimento, dose e volume etc. No material técnico a instrução é que, nos casos de intoxicação com doses maiores que $0,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ em adultos, deve se encaminhar à hospitalização com avaliação e monitorização e que idades acima de 40 anos já indicam risco aumentado. (BRASIL, 2019)

O tratamento para intoxicações por agrotóxicos, descrito na Portaria nº 5 da Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos (SCTIE) e em vários outros estudos de caso, visa à priorização do suporte vital. Para isso é feito o acompanhamento dos exames biológicos, das funções fisiológicas, dos fatores de risco associados, a proteção das vias aéreas e o levantamento do maior número de informações possíveis. A orientação para lavagem gástrica, aplicação de carvão ativado, uso de catárticos e hemoperfusão são apenas para casos graves e/ou cuja ingestão ocorreu até 60 minutos antes do atendimento.

2.2 Nanocelulose: Um material sustentável para descontaminação de glifosato em humanos

A área de nanotecnologia, que tem crescido exponencialmente nos últimos anos, consiste em produzir estruturas atômicas estáveis, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros, possíveis de serem manipuladas a fim de darem origem a materiais com melhores performances. (NUNES, 2014)

A nanocelulose é uma nova e promissora classe de adsorventes. Está enquadrada como um material sustentável, pois é de origem biológica / natural, passível de regeneração, cuja fonte é renovável e a matéria-prima é na maioria das vezes destinada ao descarte. Muitas das novas linhas de pesquisa para esse material se destinam às modificações superficiais, visando aumentar sua eficiência de adsorção. (SUHAS GUPTA, V.K. *et al.* 2016) A nanocelulose é um material leve, com forte resistência mecânica, custos de produção baixos e manuseio seguro em comparação com as nanopartículas sintéticas. Muitas classes de substâncias podem ser adsorvidas pela nanocelulose, incluindo produtos orgânicos, como agrotóxicos, corantes e diversos efluentes. (MAHFOUDHI; BOUFI, 2017)

Em levantamento bibliográfico e pesquisa por patentes aprovadas ou em análise, não se encontrou nenhum produto a base de nanocelulose desenvolvido para a desintoxicação humana por agrotóxicos, porém foram encontrados vários estudos destinados à remediação ambiental usando matéria orgânica (AGUIAR FILHO, 2021; GOVEIA, 2010 e 2019, etc), óxidos de ferro (BATISTA-GALLEP, 2018) e quitosana (CARNEIRO, 2015²).

Foram realizadas também pesquisas bibliográficas em base de dados abrangente e com números bastante representativos de publicações nas áreas de inovação e ciência aplicada, além de critérios sérios e rigorosos: a Web of Science. Foram duas pesquisas quantitativas: a primeira pesquisa fechou um período de tempo de 23 anos (de 2000 a 2022), cujo objetivo foi verificar a tendência do número de publicações na área de nanotecnologia. Para isso verificou-se tudo o que foi publicado e que continha a palavra nanotecnologia em “*topic*”, onde a palavra é buscada no título, resumo e palavras-chave. Na segunda pesquisa considerou-se um período de tempo menor (2018 a 2022), pois a intenção era saber a quantidade de publicações recentes com combinações de palavras chave dessa dissertação; essas palavras foram procuradas novamente no título, no resumo e nas palavras-chave (*topic*). Todas as pesquisas foram com palavras em inglês, por

exemplo: pesquisou-se *pesticide* e não *agrotóxico*. As duas pesquisas de publicações foram realizadas em 17 de março de 2023, e com elas chegou-se a duas informações importantes:

1. A área de nanotecnologia, embora não seja uma novidade, ainda está em expansão ou, pelo menos, estabilizando num patamar alto, visto que de 2021 para 2022 houve uma pequena queda. A nanotecnologia ainda desperta grande interesse científico, como se verifica na Figura 5;

2. Não há trabalho publicado - na base de dados consultada - que vise o desenvolvimento de material à base de nanocelulose para a adsorção do glifosato e nem para a produção de um fármaco. Trabalhos que focavam na intoxicação humana por glifosato (*intoxicação e glifosato*) foram os mais prevalentes, com um maior número de publicações (49), mas não traziam estudos práticos com a utilização de nanocelulose. Na sequencia temos 35 publicações que trazem as palavras: *nanocelulose e agrotóxico* e nesses verificamos que se concentram na interação dos pesticidas com as plantas. Na Figura 6 temos os resultados da pesquisa do número de publicações realizadas por palavras-chave.

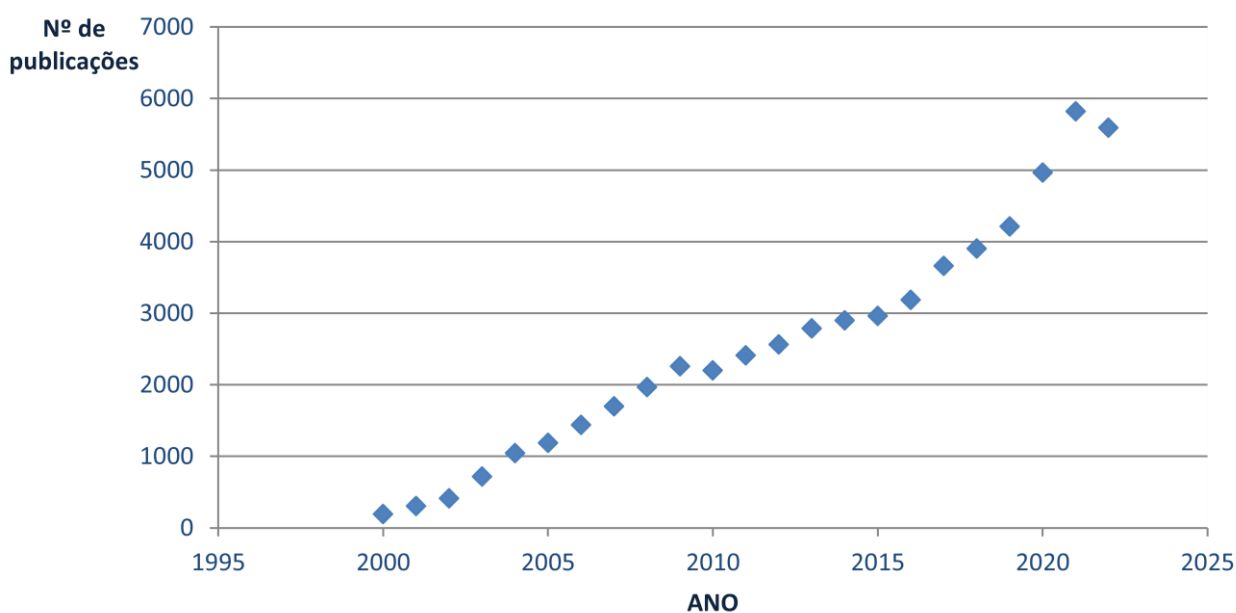


Figura 5 Publicações na Web of Science (2000-2022) na área de Nanotecnologia.

(pesquisa feita em 17/03/2023)

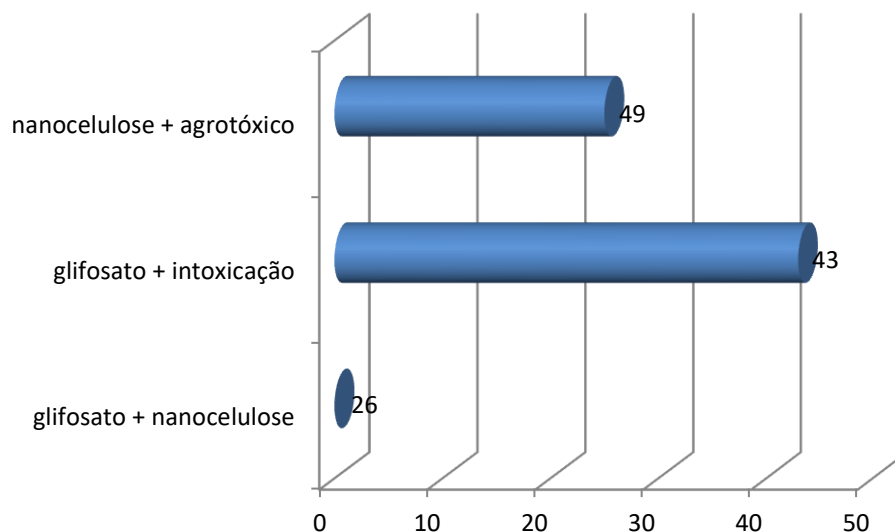


Figura 6 Número de publicações na Web of Science (2018-2022) com palavras-chave correlatas
(pesquisa feita em 17/03/2023)

Após o levantamento mais geral na área deste trabalho, buscaram-se informações sobre a capacidade adsorptiva da nanocelulose. Em trabalho que utilizou cálculos teóricos e análises de eletrostática e dos orbitais moleculares, De Aguiar *et al* (2021) concluiu que o glifosato e a celulose têm potencial interativo devido a presença dos grupos OH^- e O^- , além de características físicas favoráveis, como índices de dureza e maciez.

A Figura 7 nos apresenta a estrutura química da nanocelulose com seus grupos funcionais com potencial para interação com o glifosato.

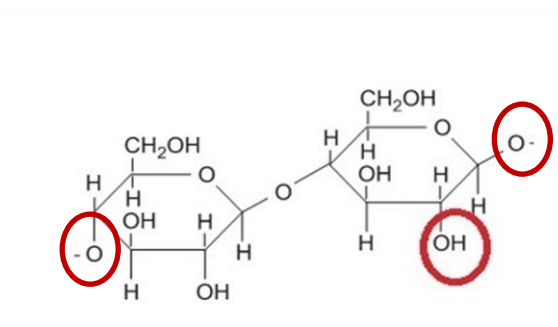


Figura 7 Estruturas químicas da nanocelulose com seus grupos funcionais.

Fonte: Autoria própria

Para que ocorra a desintoxicação da pessoa intoxicada por glifosato é necessário que fortes e estáveis interações ocorram entre os materiais alvo desse trabalho (nanocelulose, nanocelulose modificada) e o nosso intoxicante – o glifosato. As interações podem ser explicadas pelos fenômenos de adsorção, em que existem duas principais matrizes: a espécie que servirá de âncora, de superfície sólida para que o material que está em uma matriz fluida possa se acumular que chamamos *adsorvente* e a espécie que se acumula na superfície desse adsorvente, deixando assim de estar livre no fluido em questão, este é chamado *adsorvato*. (NASCIMENTO *et al*, 2014)

As interações podem ser explicadas por ligações químicas (quimissorção) ou ligações físicas (fisissorção). As ligações químicas entre os materiais se dão pelo compartilhamento ou troca de elétrons e resulta em uma nova configuração bastante estável, o que favorece a remoção do intoxicante/contaminante. Já as interações que se dão por fisissorção são mais frágeis, pois se dão geralmente por forças de Van der Waals onde não há polos carregados, mas apenas diferenças de polaridades induzidas e temporárias. A quimissorção é específica e localizada, ocorrendo apenas nos sítios de ligação e com as moléculas que possuem as características necessárias para que a reação química ocorra, geralmente ocorre num segundo momento. A fisissorção, pelo contrário, é inespecífica, rápida e de fácil reversão, costuma ocorrer primeiro. (LUZ, 2012; NASCIMENTO *et al*, 2014)

O estudo sobre a cinética de adsorção traz o entendimento sobre a remoção do adsorvato em relação ao tempo e os mecanismos de adsorção, ou seja, como ocorre a transferência de massa do(s) componente(s) da fase fluida para a superfície do adsorvente. Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem descrevem que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis, indicando que as interações de fisissorção são as que ocorrem prevalentemente. Os modelos de pseudossegunda ordem indicam que ocorrem ligações químicas com compartilhamento de elétrons, ou seja, nesse modelo a velocidade de adsorção é comandada por interações de quimissorção. (HO e MCKAY, 2000; NASCIMENTO *et al*, 2014) Os modelos de cinética também ajudam no entendimento dos estados de equilíbrio nos processos adsorptivos e com eles é possível prever o comportamento e avaliar qual o melhor adsorvente para a finalidade proposta. Esses dois modelos são os usados com maior frequência e trazem valiosas informações, mas muitos outros podem ser calculados e ampliam o entendimento das reações.

O modelo de Weber e Morris, onde é possível verificar a taxa de difusão intrapartícula, ou seja, a velocidade em que as partículas de adsorvente e adsorvato

difundem entre si. Esse modelo também prevê se as difusões prevalentes ocorrem dentro dos poros ou sobre a superfície do adsorvente. (WEBER; MORRIS, 1963; NASCIMENTO *et al*, 2014) Com a equação de Elovich é possível calcular a velocidade no início da reação e a taxa máxima de dessorção. (NASCIMENTO *et al*, 2014)

2.2.1 Técnicas de Caracterização das Nanoceluloses não modificada e modificada.

A área de desenvolvimento de materiais é uma das mais exploradas na atualidade e busca encontrar soluções para problemas enfrentados em diversos segmentos: alimentício, de saúde, ambiental etc. Junto com essa realidade, as técnicas para caracterização dos materiais também estão em franco desenvolvimento. Destacamos algumas muito utilizadas e que auxiliarão no entendimento quanto a dimensões, arranjos e composição das nanoceluloses:

- ✓ Microscopia eletrônica de varredura (MEV): permite examinar a estrutura microscópica pela varredura da superfície dos materiais. Permite uma alta resolução e uma profundidade de campo maior que aquelas obtidas pela microscopia ótica. Com o auxílio de um detector específico é possível obter informações sobre a composição elementar da superfície. O princípio dessa técnica é a interação entre um feixe de elétrons e o material. O microscópio contém uma fonte geradora de elétrons que é disparado continuamente na amostra, realizando a varredura da mesma. Um detector então analisa as energias dos elétrons durante a interação do mesmo com a superfície do material, e essa energia é interpretada gerando imagens de alta definição. (LENG, 2013) (BINDELL, 1992)

- ✓ Espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS): Complementar à análise de MEV podem-se obter resultados semiquantitativos para alguns elementos químicos presentes na estrutura das amostras, utilizando-se um detector de espectroscopia de energia dispersiva. Essa técnica analítica é especialmente interessante para amostras em filmes finos, visto que a detecção da energia dispersiva se dá na superfície da amostra. De forma resumida o que ocorre é que dentre as

radiações que resultam da interação da amostra com o feixe de elétrons estão as energias de raios-X característicos de cada átomo e a partir da detecção dos raios-X característicos é possível determinar a composição elementar da amostra. (ALVES JR., 2008) (LENG, 2013) Além da identificação da composição elementar da amostra através dos picos em energias características de cada elemento, o número de contagens pode ser convertido na concentração elementar através da comparação com padrões ou por cálculos sem padrão. (BRUNDLE, 1992)

- ✓ Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR): permite a identificação dos grupos funcionais de uma amostra. As ligações químicas possuem naturalmente frequências na faixa do infravermelho, isso é devido aos movimentos vibracionais dessas ligações. Desse modo quando um feixe de radiação de infravermelho atinge uma amostra as ligações químicas presentes irão absorver parte da radiação desde que possuam mesma frequência. O espectro do infravermelho abrange a região de números de onda de 14000 à 4 cm^{-1} . Muitas moléculas possuem uma forte absorbância na região que vai de 4000 à 400 cm^{-1} . Esta região é conhecida como infravermelho médio e é a usualmente a mais empregada para a caracterização de materiais (SMITH, 2011). A técnica de FTIR permite a análise de amostras em estados sólido, líquido ou gasoso, de amostras orgânicas e inorgânicas. Nas frequências correspondentes às ligações químicas presentes na amostra serão observados decréscimos na intensidade do feixe. Desse modo é possível realizar a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra. (ALVES JR., 2008) (SMITH, 2011)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é capaz de apresentar informações a respeito das amostras analisadas. Trata-se de um equipamento complexo, geralmente com mais de um detector. O feixe de elétrons disparado continuamente sobre a amostra produz três tipos de resposta:

1. Elétrons secundários: elétrons da própria amostra que são ejetados. Possuem baixas energias e um ângulo de espalhamento pequeno, geram imagens da camada mais externa da amostra, detalhando seu relevo. (ALVER JR., 2008) (LENG, 2013)

2. Elétrons retroespalhados: elétrons incidentes que sofrem espalhamento inelástico. São elétrons desviados pela nuvem eletrônica dos átomos constituintes da amostra e conservam grande parte da energia de aceleração e alto ângulo de espalhamento. Átomos com maiores números atômicos são capazes de desviar mais elétrons retroespalhados, pois possuem maior densidade eletrônica. Por consequência, pela imagem de elétrons retroespalhados é possível observar contrastes de composição química, onde elementos com maior massa aparecem com maior brilho. (ALVER JR., 2008) (LENG, 2013)

3. Raios-X característicos: Certos espalhamentos inelásticos são acompanhados pela emissão de raios-X. A detecção desses raios-X característicos permite determinar a composição elementar da amostra. O volume de análise no EDS depende tanto da composição da amostra quanto da energia do feixe primário. Além da identificação da composição elementar da amostra por meio dos picos em energias características de cada elemento, o número de contagens pode ser convertido na concentração elementar com a comparação com padrões. (ALVER JR., 2008) (LENG, 2013)

Na Figura 8 estão representadas as interações do feixe de elétrons com a amostra e as três respostas explicadas anteriormente.

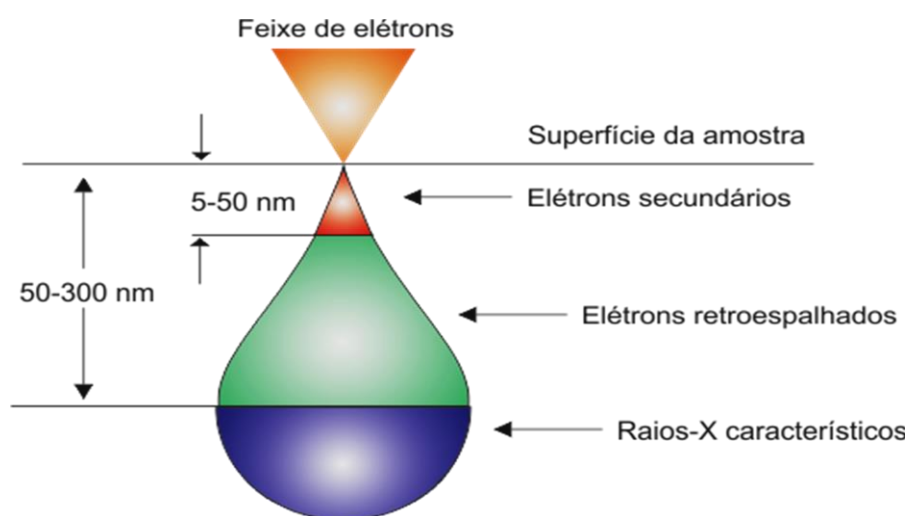


Figura 8 Representação das respostas do material analisado no MEV ao feixe de elétrons incidente.
Fonte: Adaptado de LENG, 2013, p.136.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e o padrão de glifosato, bem como o molibdato de sódio e a ninidrina são da marca Sigma-Aldrich. Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando-se água ultrapura (18,18 MΩ.cm). Quanto aos materiais testados para a desintoxicação, as nanoceluloses foram preparadas na UNESP - Campus de Itapeva.

3.1 Nanocelulose e Nanocelulose modificada

A redução da escala normal para nanoescala tem por finalidade aumentar a superfície de contato do material. As modificações de superfície, por meio da incorporação de grupamentos químicos, visam potencializar a sua capacidade complexante.

A obtenção da nanocelulose foi a partir de polpa kraft de eucalipto – madeira picada, peneirada, cozida e branqueada – que passou em moinho desfibrilador (Masuko Sangyo - Super Masscolloider) por 15 a 20 ciclos completos por todo o sistema, controlando-se a amperagem, até que se obtivesse um gel. Esse procedimento reduziu as dimensões da celulose à escala nanométrica.

Na Figura 9 está esquematizado o fluxograma com as etapas realizadas para reduzir as dimensões da celulose e obter a nanocelulose.

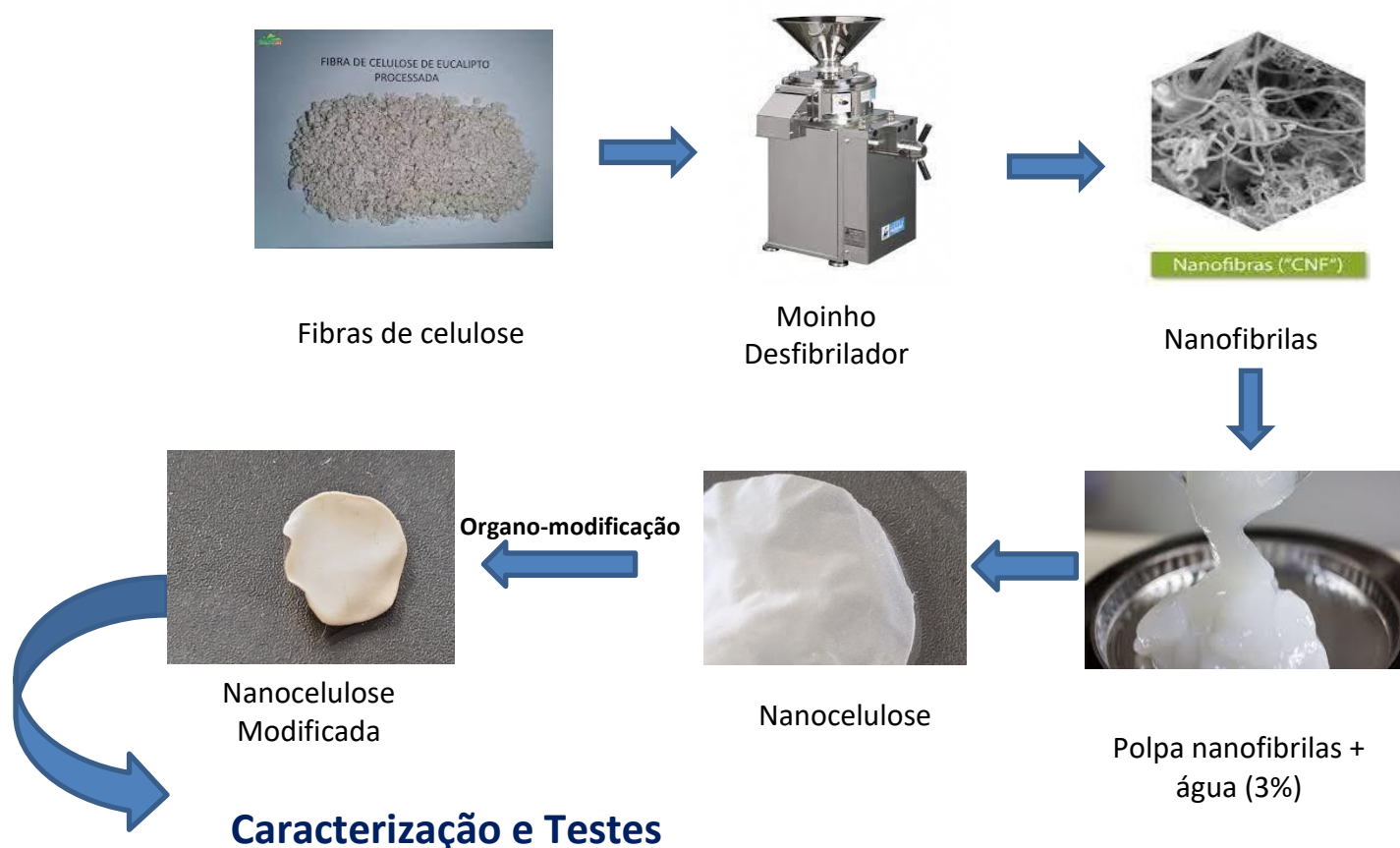


Figura 9 Etapas da obtenção da nanocelulose e da nanocelulose modificada. Fonte: autoria própria.

A nanocelulose organomodificada foi obtida pela adição de solução de tetraetilortossilicato (TEOS 98% m/v) na suspensão de nanocelulose (4 horas de agitação). Após isso, acidificou-se a solução com ácido nítrico (HNO_3 0,1 mol L^{-1}) (30 minutos de agitação). Por fim, a solução de 3- aminopropiltriétoxissilano (3-ATPS) foi pipetada na suspensão de nanocelulose (4 horas de agitação). A cada etapa com adição de reagentes a solução permaneceu sob agitação moderada à temperatura ambiente de 25 °C, 8 horas e 30 minutos de reação. Adotou-se a metodologia *One Pot* para fazer essa modificação, adicionando-se grupos amino à estrutura original da nanocelulose por reações sequenciadas feitas por adição de diferentes reagentes, utilizando para isso apenas um “pote” (vidraria onde estava a nanocelulose desde o início). (GOVEIA *et al*, 2010) As reações que ocorrem são:

Primeiro é formado um híbrido entre a nanocelulose e a sílica com o tetraortossilicato. Depois o ácido nítrico promove a hidrólise com formação de grupos

silanóis (Si-OH) e a ligação Si-OH é mais reativa que a C-OH, então o silício torna-se um nucleófilo forte onde se dará a substituição. A nanocelulose reage então com o 3-aminopropiltriétoxissilano, incorporando o grupo amino à estrutura original da nanocelulose. (GOVEIA *et al.*, 2010) Na Figura 10 se vê a esquematização da reação acima descrita.

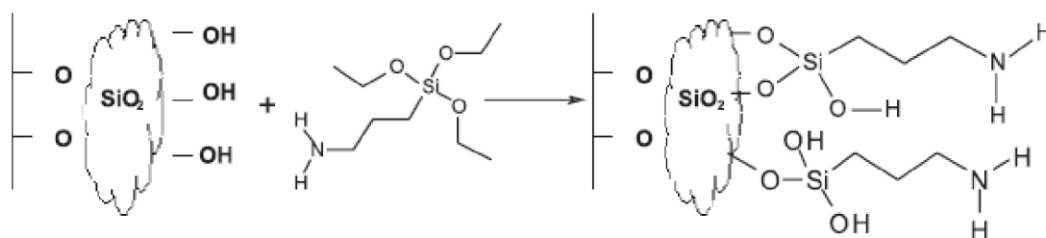


Figura 10 Incorporação do grupo amino utilizando o precursor 3-aminopropiltriétoxissilano. Fonte: Goveia *et al.* (2010)

Para caracterização dos materiais, os filmes foram enviados ao Laboratório de microscopia eletrônica de varredura e de feixe duplo, do Instituto de química da UNESP Araraquara. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de alta resolução de emissão por campo (MEV) JEOL modelo JSM-7500F. No referido equipamento os filmes foram analisados quanto às suas dimensões e microestrutura, ou seja, como é o arranjo espacial de suas nanofibrilas e de seus poros. Além dessas caracterizações, utilizou-se material obtido por microscopia de varredura com detector de energia dispersiva utilizando-se microscópio de varredura JEOL modelo JSM-6010 e resultados de Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando Espectrofotômetro Jasco FTIR – 41. Essas últimas caracterizações foram feitas pelo laboratório multiusuário de caracterização de materiais (LCMAT – UNESP Sorocaba). (ORSI, 2022)

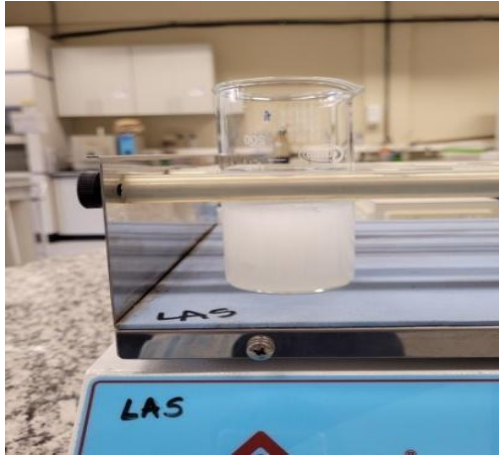
Sequencialmente, seguiram-se com os ensaios com as duas nanoceluloses a fim de verificar a melhor forma de utilizá-las para a adsorção do glifosato. A nanocelulose e a nanocelulose modificada foram então avaliadas quanto às suas capacidades adsorptivas, aplicando-as em solução de glifosato.

Diferentes formas de apresentação da nanocelulose foram testadas em 0,1 L (100 mL) de solução aquosa de glifosato 5 mg.L⁻¹, pH 7, sob agitação leve de 50 RPM em mesa agitadora, à temperatura ambiente (25 °C) por um período de 24 horas. Para padronizar a quantidade da nanocelulose em cada forma de apresentação testada em 50 mg, calculou-se previamente a densidade da solução 3%, obtendo-se o valor de 1,52 g.mL⁻¹, portanto a cada 1,1 mL da solução 3% de nanocelulose temos 0,05g (50mg) da nanocelulose.

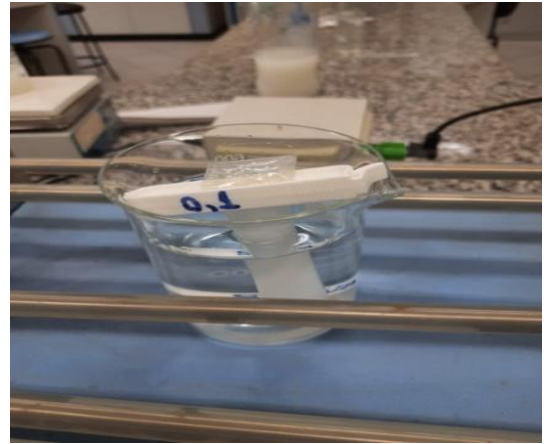
As formas de apresentação utilizadas com a nanocelulose não modificada foram: **a)** diretamente dissolvido na solução – pipetou-se 1,1 mL da solução de nanocelulose 3% diretamente na solução de glifosato e posteriormente a alíquota final foi centrifugada/ **b)** em membrana para diálise SERVAPOR MWCO, tamanho dos poros 0,25 nm: pipetou-se 1,1 mL da solução de nanocelulose 3% dentro da membrana que foi fechada com presilhas/ **c)** como filme previamente seco, obtido por evaporação da água após colocar-se aproximadamente 1,67 g das soluções de nanocelulose 3% (50 mg de nanocelulose) e espalhá-las em placas de Petri de 25 mm de diâmetro, levando-as à estufa 35 °C por aproximadamente 5h, até que secasse por completo / **d)** em coluna de vidro com 0,6 cm de diâmetro a nanocelulose foi empacotada até uma altura de 3,9 cm, onde fez-se passar pela a coluna a solução de glifosato 5 mg.L⁻¹, com perfusão controlada em 0,05 mL por minuto, utilizando para isso uma bomba peristáltica. Todos esses testes preliminares, com diferentes formas de se utilizar a nanocelulose para remoção do glifosato em solução, foram feitos em duplicata para verificar se os resultados eram reprodutíveis. As concentrações de glifosato foram lidas nas soluções: a inicial e após 24 horas de reação com a nanocelulose e assim obtiveram-se os valores de glifosato restante em solução, do glifosato não adsorvido.

Na Figura 11 estão imagens de cada um desses experimentos preliminares realizados, a fim de se encontrar a forma mais eficaz e prática para se utilizar as nanoceluloses.

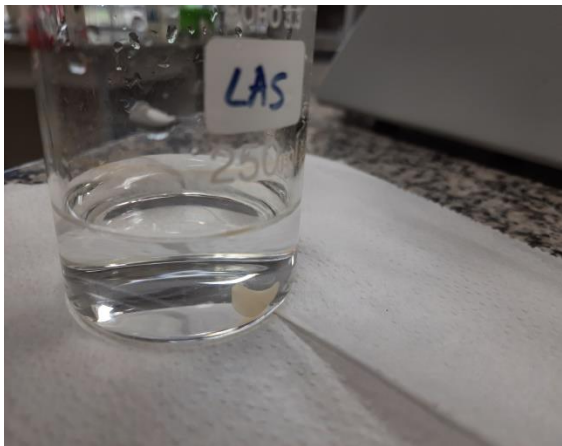
NANOCELULOSE EM DIFERENTES FORMAS DE INTERAÇÃO



a) Diretamente na solução de glifosato



b) Contida em membrana de diálise



c) Sob a forma de filme seco



d) Coluna empacotada

Figura 11 Formas testadas da nanocelulose. Fonte: autoria própria.

Após esses primeiros testes, a nanocelulose foi então modificada, por adição de grupos amino. Para isso, passou por tempos determinados em soluções seguindo metodologia anteriormente descrita (GOVEIA *et al*, 2010). Em suma, o sistema passou por etapas de funcionalização com tetraetilortosilicato e aminopropiltriétoxissilano.

Com a nanocelulose modificada foram feitos apenas dois dos testes anteriores: 1) usando uma coluna em tubo de vidro e perfundindo a solução de glifosato e 2) com filmes secos. Ambos foram conduzidos exatamente como feito com a nanocelulose não-modificada e também em duplicatas. Em todos esses primeiros ensaios de formas de apresentação dos materiais, retiraram-se apenas duas amostras da solução contendo glifosato: a amostra inicial, onde não houve nenhuma interação da solução com os materiais e amostra após 24 horas de contato com os materiais.

Depois se optou por seguir os ensaios de cinética apenas com os filmes secos, que ficaram novamente em contato com 100 mL de solução de Glifosato 5 mg.L⁻¹. Desta vez procedeu-se com o sistema de análise em batelada com a retirada de alíquotas de 8 mL a cada tempo pré-definido de interação (0, 30, 60, 180, 360, 720 e 1440 minutos), como representado na Figura 12. Todo o ensaio ocorreu sob agitação lenta (50 RPM em mesa agitadora) e temperatura de 25 °C. As alíquotas do estudo cinético por 24 horas foram reservadas em tubos de ensaio e as reações de quantificação foram feitas simultaneamente ao final, reagindo o glifosato restante em solução com a ninidrina e o molibdato de sódio à temperatura de 100 °C. Esses ensaios foram repetidos mais duas vezes (triplicatas) para garantir a confiabilidade dos resultados, apresentando os valores médios dos experimentos junto com a estimativa do erro (\pm desvio padrão) e saber a dispersão dos valores experimentais. A média (μ) e o desvio padrão (DP) foram calculados conforme as equações.

$$\mu = \frac{\text{Somatório dos valores lidos}}{\text{número de leituras}}$$

Equação 1 Cálculo das médias das leituras do Glifosato restante em solução nos ensaios de cinética realizados em triplicata.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Equação 2 Cálculo dos desvios padrão para cada conjunto de triplicatas obtido das leituras do glifosato restante nas soluções em função do tempo de reação.

Onde

Σ é o símbolo para o somatório de todos os termos, é a soma das diferenças descritas nos parênteses;

X_i é o valor de X na posição i do conjunto de dados;

μ é a média aritmética da triplicata dos dados;

n é a quantidade de dados, neste caso equivale a 3, pois os ensaios foram em triplicata.

Para entender como se deram as interações entre o glifosato (adsorvato) e os materiais de estudo (adsorventes), realizamos os cálculos de equilíbrio e cinética de adsorção, conforme ensaio descrito na Figura 12, com retirada de amostras em tempos pré-definidos.



Figura 12 Sistema de análise em batelada, por imersão das membranas de nanocelulose em solução contendo glifosato, visando os estudos cinéticos. Fonte: autoria própria.

Os valores de glifosato adsorvido por grama de nanocelulose e nanocelulose modificada foram calculados para cada tempo em que foram retiradas as alíquotas (qt). O valor de glifosato adsorvido por grama das nanoceluloses no ponto de equilíbrio (qe) para os dois materiais de nanocelulose também foram calculados. Foram consideradas as alíquotas retiradas de 8 mL, ajustando-se o volume da solução (Vsol). Nas equações a seguir temos o detalhamento do cálculo desses valores:

$$qt = \frac{[]_{inicial} \left(\frac{mg}{L} \right) * Vsol. (L) - []_{tx} \left(\frac{mg}{L} \right) * Vsol. (L)}{massa do adsorvente (g)}$$

Equação 3 Cálculo das quantidades de Glifosato (mg) adsorvido por quantidade das nanoceluloses (g), feito para cada tempo que se retiraram alíquotas.

Onde:

[] inicial: concentração inicial do glifosato em solução;

Vsol.: Volume de solução. Inicialmente 0,1 L, porém alterava-se a cada alíquota retirada;

[] tx: concentração do glifosato em solução em cada tempo x;

Massa do adsorvente: massas em grama das nanoceluloses. Para esse trabalho 0,05 g.

$$qe = \frac{[]_{inicial} \left(\frac{mg}{L} \right) * Vsol. (L) - []_{te} \left(\frac{mg}{L} \right) * Vsol. (L)}{massa do adsorvente (g)}$$

Equação 4 Cálculo do total de glifosato (mg) adsorvido no ponto de equilíbrio da reação.

Onde:

[] te: concentração do glifosato em solução no tempo em que se deu o equilíbrio;

Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram plotados, segundo descrito na literatura: $\ln(qe-qt)$ versus tempo e (t/qt) versus tempo, respectivamente, e trouxeram informações sobre os tipos de ligação entre as nanoceluloses e o glifosato.

O modelo de Weber e Morris foi obtido pelo gráfico qt versus $t^{0.5}$ e a partir dele foi possível entender onde as interações ocorriam com maior prevalência: nos poros ou na superfície das nanoceluloses. O último modelo calculado foi o de Elovich, obtido pelo gráfico formado com os valores de qt versus $\ln(t)$, com esse modelo foi possível calcularmos as taxas de adsorção do glifosato nas nanoceluloses (velocidade com que as interações ocorrem) e as constantes de dessorção (valor de glifosato que pode ser dessorvido, em mg de glifosato por g de adsorvente).

As concentrações do glifosato removido foram calculadas pela diferença entre as concentrações iniciais (quando $t = 0$) e as concentrações determinadas nas alíquotas retiradas nos diferentes intervalos de tempo. O cálculo do percentual de glifosato removido foi realizado conforme equação:

$$\% \text{ de Glifosato Removido} = \frac{\text{Conc. inicial} - \text{Conc. restante em solução em cada alíquota}}{\text{Concentração inicial}} \times 100$$

Equação 5 Cálculos realizados para obter o percentual de remoção do glifosato em solução para as nanoceluloses e suas formas de interação testadas.

3.2 Determinações do Glifosato

A metodologia escolhida foi a descrita por Bhaskara e Nagaraja (2006), com alterações, que consiste na substituição do banho-maria por bloco digestor a 100 °C. A escolha se deve ao fato de ser um procedimento rápido, simples, com custos reduzidos, com boa sensibilidade e reprodutibilidade. Resumidamente a metodologia consiste em reação prévia do glifosato com ninidrina tendo como produtos compostos de coloração arroxeada que podem ser quantificados por espectrofotometria UV-VIS. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR3900. A cor é estável por 10 h e o comprimento de onda com maior absorção é 570 nm. Para as determinações do glifosato, desenvolveu-se uma curva de calibração com seis soluções padrão de glifosato, nas concentrações de 0,25 / 0,5 / 2,5 / 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹, faixa em que o comportamento da curva Absorbância X Concentração de glifosato foi linear. Aos padrões de glifosato adicionou-se ninidrina (reagente responsável pela cor desenvolvida), molibdato de sódio (catalisador) e aqueceu-se, padronizando-se o tempo de reação para 30 minutos. A coloração arroxeada foi proporcional à concentração de Glifosato presente em solução. Foi usado bloco digestor a 100°C ao invés do banho-maria proposto pelos autores da técnica, com a intenção de manter a temperatura estável e diminuir o contratempo dos tubos baterem no fundo do béquer e/ou quebrarem. Na Figura 13 vemos as reações envolvidas na determinação do glifosato.

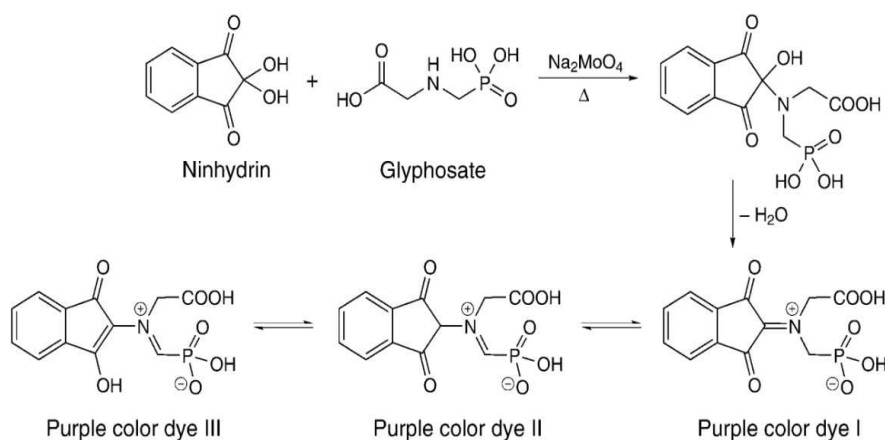


Figura 13 Representação da reação entre o Glifosato e a Ninidrina, na presença do molibdato de sódio, tendo como produtos compostos de coloração arroxeados. Fonte: Bhaskara e Nagaraja (2006).

Para verificar a sensibilidade do método, sua precisão e repetibilidade, calcularam-se os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e do desvio padrão relativo (%DPR), conforme as equações representadas a seguir. Para ambos os limites foram lidas 30 amostras de brancos analíticos, onde nossas amostras foram água ultrapura, a qual se adiciona os reagentes e segue-se toda a metodologia de análise. O desvio padrão relativo é uma medida estatística que descreve a distribuição dos dados no que diz respeito à média e o resultado é expresso como uma percentagem. Para obtermos o %DPR usamos as leituras de 7 amostras padrão 5mg.L^{-1} de glifosato. A concentração de 5mg.L^{-1} foi escolhida por ser a mesma utilizada em todos os testes deste trabalho.

$$LD = \frac{3,3 \times \text{Desvio padrão do branco}}{\text{inclinação de reta de calibração}}$$

Equação 6 Cálculo do limite de detecção do método de determinação do Glifosato.

$$LQ = \frac{10 \times \text{Desvio padrão do branco}}{\text{inclinação de reta de calibração}}$$

Equação 7 Cálculo do limite de quantificação do método de determinação do Glifosato.

$$\%DPR = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Média das 7 leituras}} * 100$$

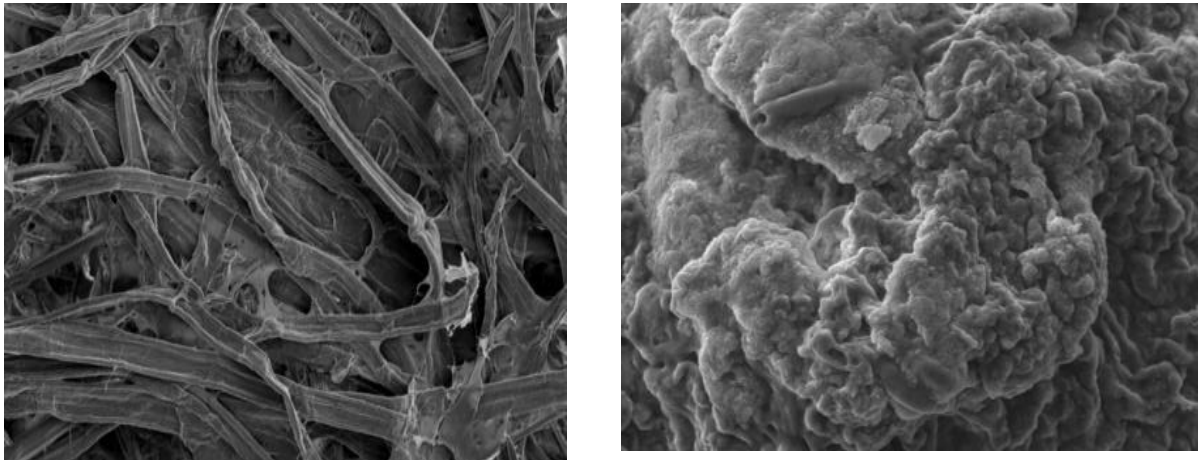
Equação 8 Cálculo do Desvio Padrão relativo às leituras de sete padrões de glifosato (%)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

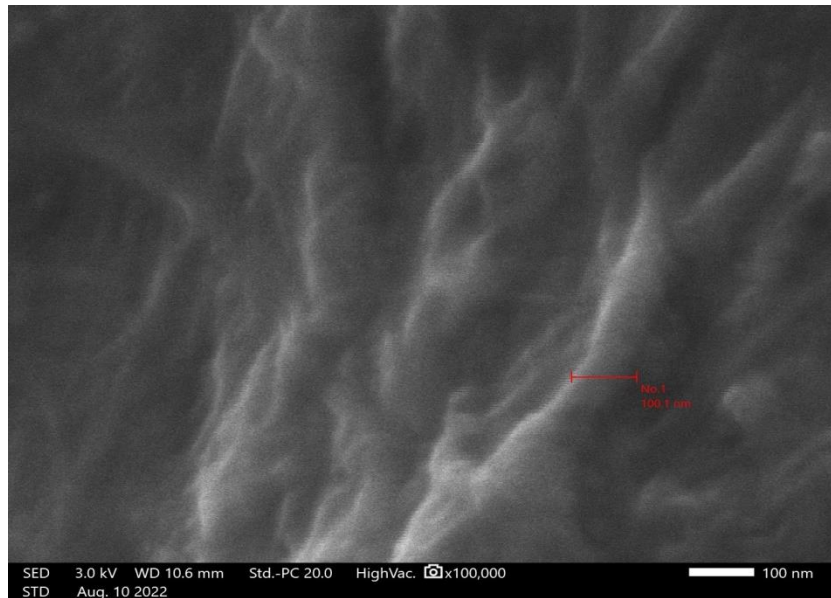
4.1 Nanocelulose e Nanocelulose modificada: resultados gerais de caracterização

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura encontram-se na Figura 14. Nas fotos é possível visualizar a diferença no arranjo das fibrilas da nanocelulose com e sem modificação. Em um mesmo aumento (1000x) a nanocelulose modificada parece ter um maior emaranhado de fibrilas e um arranjo espacial mais complexo, apresentando maior rugosidade e relevos aparentes, embora o arranjo que vemos na nanocelulose já contar com um grande número de fibrilas formando uma teia densa.

A foto com aumento de 100.000 X indica que as fibrilas da nanocelulose possuem espessura menor que 100 nm e, portanto, com a microscopia de varredura, podemos comprovar que os materiais são classificados como sendo nanomateriais.



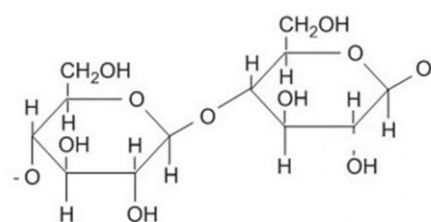
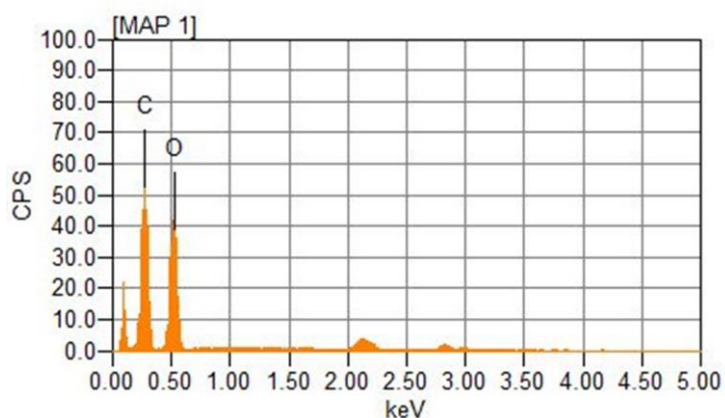
Nanocelulose (à esquerda) e Nanocelulose Modificada (à direita) (1000x).



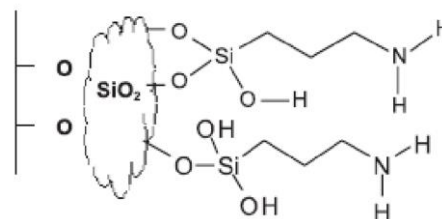
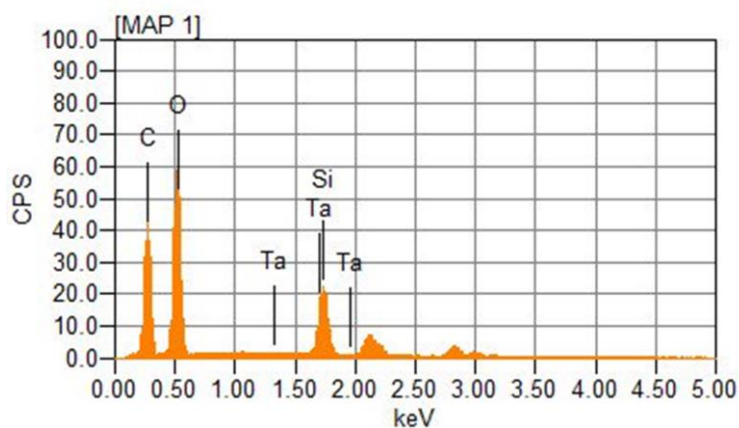
Nanocelulose (100.000x, com barra de 100 nm)

Figura 14 Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos materiais de estudo: nanocelulose, nanocelulose modificada. Fonte: autoria própria.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) nos auxilia a comprovar a constituição química dos materiais e o sucesso da organomodificação é a, os resultados encontram-se na Figura 15, trata-se de uma análise semiquantitativa com boa confiabilidade para amostras planas e finas, como é o caso dos filmes de nanocelulose e de nanocelulose modificada.



NANOCELULOSE



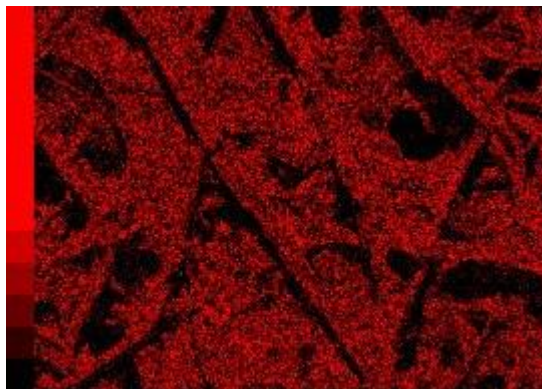
NANOCELULOSE MODIFICADA

Figura 15 Resultados percentuais da Análise de Espectroscopia de Análise Dispersiva para o filme de Nanocelulose e de Nanocelulose Modificada. Fonte: Orsi, 2022 adaptado.

Na Figura 15 os gráficos foram convertidos e os resultados já estão com valores percentuais de cada elemento químico identificado na superfície dos materiais. Vemos que nessa análise os principais elementos identificados na nanocelulose foram o carbono e o oxigênio, nessa ordem. Já na nanocelulose modificada foi possível observar também a presença do silício e um valor maior para o percentual de oxigênio, isso porque na organomodificação da nanocelulose é incluído o 3- aminopropiltriétoxissilano à molécula original, o que aumenta a quantidade de oxigênio e o silício e o nitrogênio passam a integrar a nova molécula. Ao lado dos gráficos está a estrutura dos materiais para ajudar nessa análise dos resultados. No gráfico da nanocelulose modificada é indicada a presença de tálio (Ta), o que provavelmente se trata de algum ruído analítico. O nitrogênio não é percebido pelo MEV, isso é comum nessa técnica analítica devido sua massa atômica pequena. Porém, a presença foi confirmada pela análise de FTIR (Figura 17) e também pelo fato da nanocelulose modificada reagir com a ninidrina, sendo necessária a subtração de sua interferência dos valores lidos do glifosato.

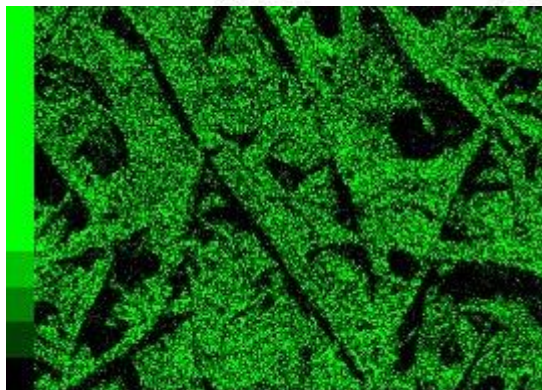
O MEV também gerou imagens utilizando filtros coloridos capazes de identificar os elétrons retroespalhados (de maior energia) que indicaram as presenças de carbono, oxigênio e silício nas amostras. Os resultados estão na Figura 16 e são condizentes com o esperado: a presença de átomos de carbono, nas primeiras imagens destacados em vermelho, e do oxigênio, colorido em verde. O carbono e o oxigênio foram identificados em ambas as nanoceluloses, com uma densidade maior desses elementos na nanocelulose modificada. A presença de silício, colorido de amarelo, um pouco mais espalhado no filme de nanocelulose modificada e a ausência dele na nanocelulose não-modificada.

NANOCELULOSE



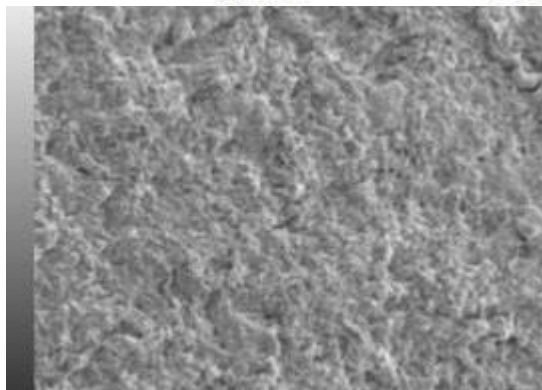
0.1 mm

C K



0.1 mm

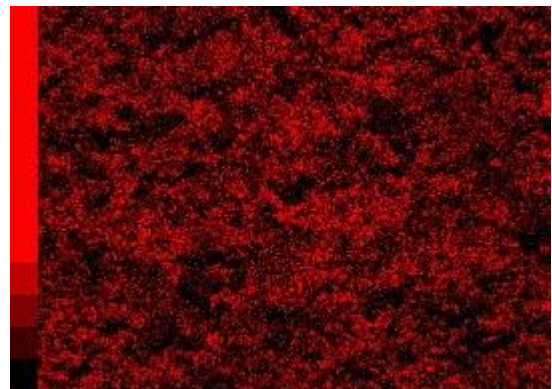
O K



0.1 mm

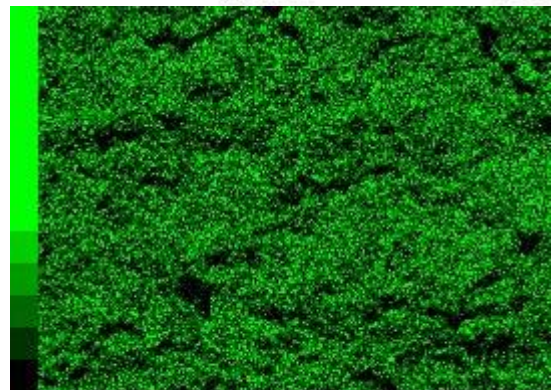
Si K

NANOCELULOSE MODIFICADA



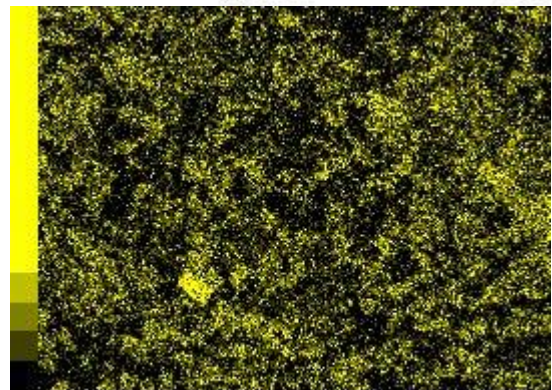
0.1 mm

C K



0.1 mm

O K

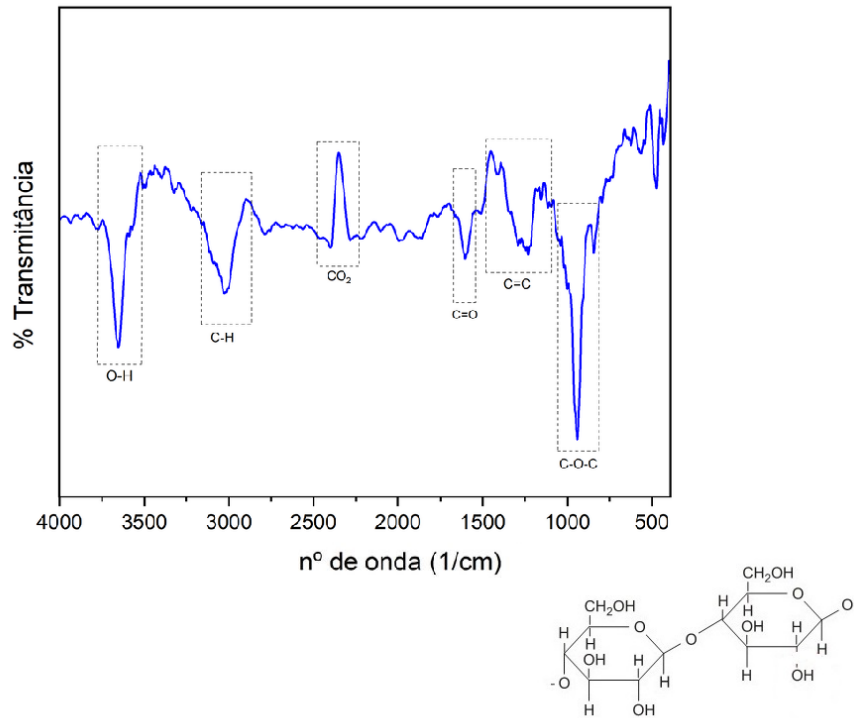


0.1 mm

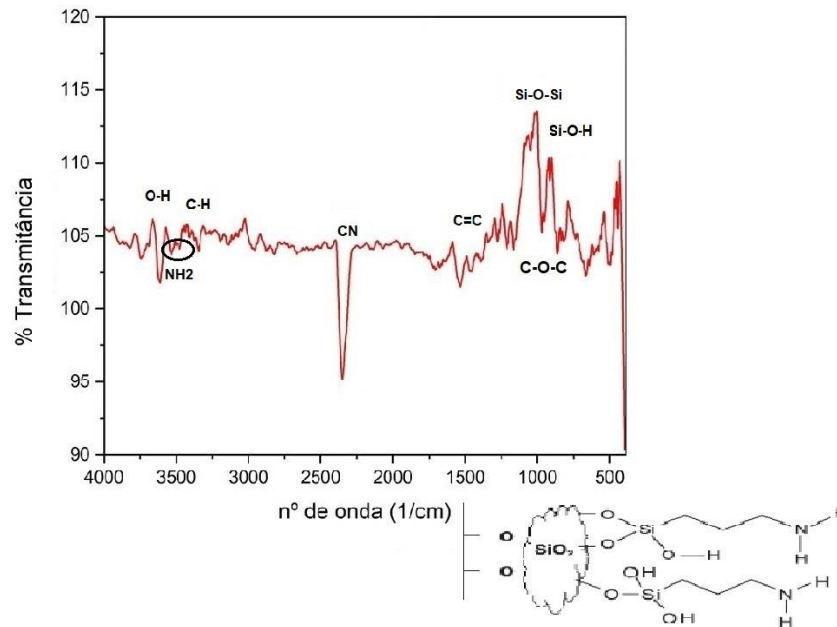
Si K

Figura 16 Imagens de MEV com filtro de cor para identificação da presença de Carbono, Oxigênio e Silício. À esquerda: nanocelulose e à direita: nanocelulose modificada. Fonte: Orsi, 2022 adaptado.

Além do MEV foi realizada análise dos materiais em FTIR para um maior detalhamento quanto às ligações químicas presentes nas estruturas dos filmes. Os resultados estão representados na Figura 17.



NANOCELULOSE



NANOCELULOSE MODIFICADA

Figura 17 Análise de FTIR das nanoceluloses. Fonte: Orsi, 2022 adaptado.

A leitura das bandas observadas nas análises de FTIR indicam as presenças de ligações específicas. Encontram-se destacados na Figura 17 os grupamentos de maior relevância que pôde ser observado para cada uma das nanoceluloses. Na nanocelulose não-modificada, além dos grupos esperados foi possível verificar alguns grupos que podem ser atribuídos à presença residual de lignina proveniente da polpa de eucalipto, matéria-prima da nanocelulose., são eles: C=C entre 1440 e 1100 cm^{-1} (BRAZ, 2020) e C=O em 1600 cm^{-1} (BUFALINO, 2014). Além disso, um pico bem característico a 2340-2400 cm^{-1} indica O=C=O (LIAL *et al*, 2002), o mais provável é que o gás carbônico atmosférico tenha sido adsorvido ao filme de nanocelulose.

Os demais picos identificados comprovam as ligações esperadas na estrutura da nanocelulose: O-H entre 3220, 3500 cm^{-1} (BRAZ, 2020), C-H em 2900 cm^{-1} (BUFALINO, 2014; BRAZ, 2020) e C-O-C próximo a 1000 cm^{-1} (BRAZ, 2020).

No segundo gráfico da Figura 17 temos os resultados dos picos observados na amostra de nanocelulose modificada, já num primeiro momento consegue-se ver que o pico referente ao O=C=O não está presente, portanto não temos o CO₂ adsorvido à nanocelulose modificada. Embora também não se observe o pico da ligação C=O ainda encontram-se indícios de lignina residual, visto que a ligação C=C foi identificada. Nos demais picos que se repetem estão as ligações O-H, C-H e C-O-C todas indicando a estrutura original da nanocelulose que manteve-se após a organomodificação com acoplamento do 3- aminopropiltrióxissilano.

Os picos novos identificados apenas na análise FTIR da nanocelulose modificada comprovam o sucesso da reação. Em 964 cm^{-1} verifica-se o pico referente à ligação Si-O-H (DAVARPANA; KIASAT, 2013) presente na estrutura adicionada à original. Entre 1020 – 1090 tem-se pico que é atribuído à ligação Si-O-Si (AVERICHKIN *et al*, 2016) que são as responsáveis pelo acoplamento do 3- aminopropiltrióxissilano aos grupos O⁻ da nanocelulose. O estiramento duplo entre 3300 e 3500 cm^{-1} é também observado, comprovando a incorporação do grupo NH₂ à nanocelulose. O estiramento acentuado para baixo próximo a 2250 cm^{-1} é característico da ligação tripla entre Carbono o Nitrogênio, uma justificativa é a possível desidratação do filme da nanocelulose modificada. (DONALD *et al.*, 2010)

4.2 Determinações do Glifosato

A curva de calibração foi construída pelo próprio espectrofotômetro Hach DR3900, apresentou um coeficiente de determinação linear de 0,9908 e a seguinte equação da reta: $C = -2,003 + 15,505A$, onde C é a concentração de glifosato, -2,003 é o coeficiente linear, 15,505 é o coeficiente angular e A é a absorbância lida em 570 nm. Na Figura 18 temos a representação da curva.

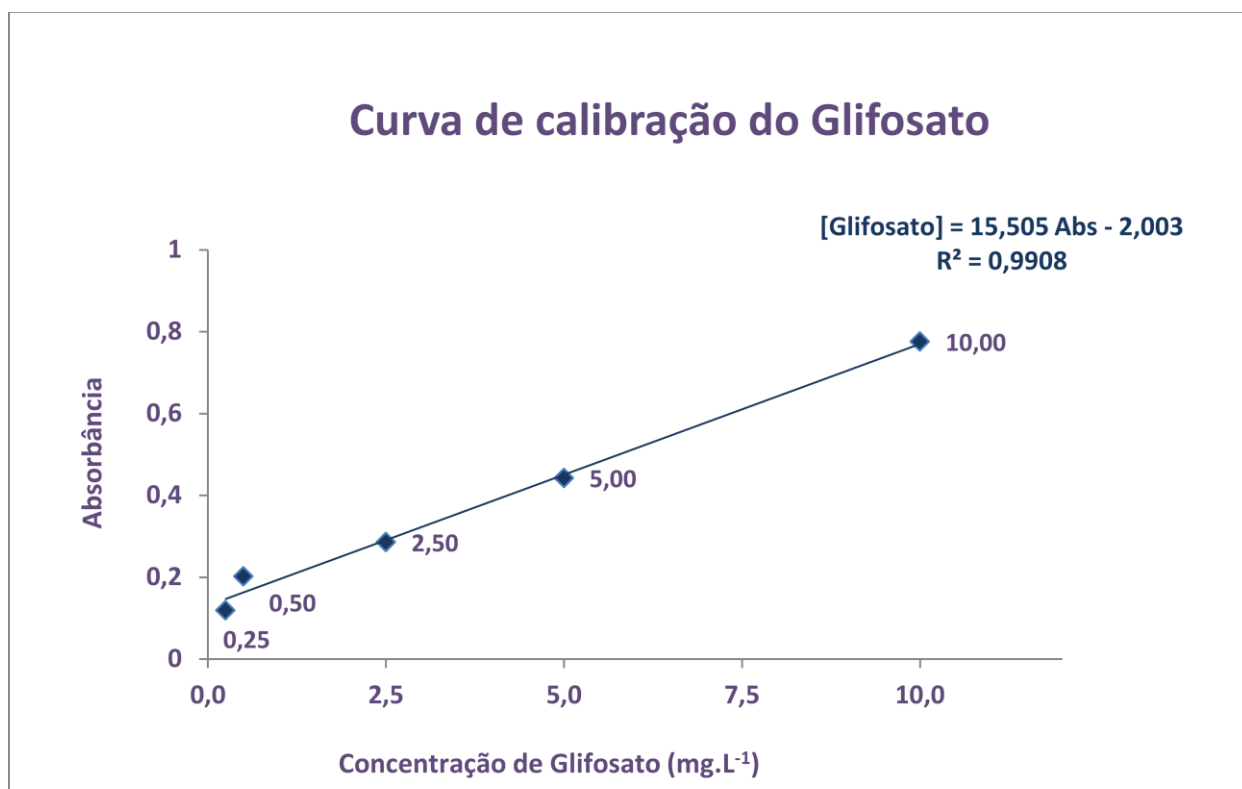


Figura 18 Curva de Calibração Glifosato com as concentrações das soluções-padrão.

Fonte: Autoria própria.

Optou-se pelo método de determinação por espectrofotometria UV-VIS por ser uma alternativa simples, rápida, com custos baixos, boa sensibilidade e reprodutibilidade. Além disso, o espectrofotômetro Hach utilizado é de fácil manuseio. Bhaskara e Nagaraja (2006) conseguiram validar esse método com ótimos valores de referência: Limite de Detecção (**LD**): 0,04 mg.L⁻¹, Limite de Quantificação (**LQ**): 0,11 mg.L⁻¹ e Desvio Padrão Relativo para a média de sete determinações de um padrão (**DPR**): 1,74%. Para o nosso

trabalho, também calculamos esses parâmetros e obtivemos valores de LD e LQ ainda menores: 0,004 e 0,013 mg.L⁻¹ respectivamente. O valor do DPR ficou acima da referência: 3,41 % para nossas sete determinações do padrão de 5mg.L⁻¹, mas o resultado ainda está dentro do aceitado para a maioria dos trabalhos e para a ANVISA que é DPR até 5%. (BRASIL, MS/ ANVISA, 2003)

Na tabela 1 temos a comparação entre os valores de referência encontrados no trabalho mais completo com a validação da referida metodologia (Bhaskara e Nagaraja, 2006) e os calculados para LD, LQ e DPR.

Tabela 1 Valores comparativos de Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Desvio Padrão Relativo.

Fonte: Autoria própria.

| | | Fonte |
|--|--------------|---------------------------|
| Limite de Detecção mg.L ⁻¹ | 0,04 | Bhaskara e Nagaraja, 2006 |
| Limite de Detecção mg.L ⁻¹ | <u>0,004</u> | Este trabalho |
| Limite de Quantificação mg.L ⁻¹ | 0,11 | Bhaskara e Nagaraja, 2006 |
| Limite de Quantificação mg.L ⁻¹ | <u>0,013</u> | Este trabalho |
| Desvio Padrão Relativo % | 1,74 | Bhaskara e Nagaraja, 2006 |
| Desvio Padrão Relativo % | <u>3,41</u> | Este trabalho |

Outros trabalhos utilizaram o mesmo método de análise para o glifosato e corroboram a eficácia dele. Ainda em 1989 Thompson *et al* em solos, sedimentos e folhagens e o LD que obteve foi de 0,01 µg.g⁻¹ de solo e 0,1 µg.g⁻¹ de folhagem. Rissouli *et al* (2017) e Carneiro *et al*, 2015 com concentrações altas entre 1 e 35 mg.L⁻¹ de glifosato e obtiveram linearidade mesmo com valores mais altos do que os primeiros trabalhos publicados com utilização dessa metodologia. Xu *et al* (2018) também procurou validar essa metodologia e obteve ótima sensibilidade com LD = 0,0024 mg.L⁻¹ e linearidade entre os valores 0,017 e 16,9, chama atenção o fato de que o limite inferior para

a curva de calibração de Xu et al é menor que o limite de detecção calculado por Bhaskara e Nagaraja em 2006.

4.3 Nanocelulose e Nanocelulose modificada: Remoção do Glifosato

Nos testes preliminares de adsorção com a nanocelulose, utilizando-se uma solução aquosa 3% contida em membrana de diálise, a concentração do Glifosato em solução manteve-se estável por 24 horas, ou seja, não houve remoção do glifosato em solução. Então um novo teste, pelo mesmo período de tempo, com a nanocelulose em contato direto com o glifosato em solução aquosa, os resultados indicaram que houve adsorção do glifosato, 9% da quantidade inicial foi removida. Prosseguiu-se com novas formas de verificar a capacidade da nanocelulose em adsorver o glifosato: em coluna empacotada, perfundindo solução de glifosato (com o auxílio de uma bomba peristáltica) e sob a forma de filme seco, os percentuais de remoção do glifosato mantiveram-se praticamente os mesmos do teste com a nanocelulose diretamente dispersa em solução: 8,9 e 9%, respectivamente.

A nanocelulose apresentou maior capacidade de remoção do glifosato quando dispersa em solução e sob a forma de filme seco, com valores praticamente iguais. Pelos resultados obtidos, pode-se observar que a membrana de diálise interferiu na interação entre a nanocelulose e o glifosato, impossibilitando a remoção do glifosato da solução. Acredita-se que a membrana (SERVAPOR MWCO, tamanho dos poros 0,25 nm) não foi capaz de promover a difusão do glifosato para que o mesmo interagisse com a nanocelulose contida na membrana, devido à dimensão de seus poros.

Após a organomodificação com acoplamento de grupos amino, a nanocelulose modificada apresentou um inconveniente: observamos que as alíquotas da solução de glifosato em função do tempo de contato com a nanocelulose modificada apresentaram concentrações maiores que a inicial. Para minimizar essa interferência, a cada teste realizado também foi feito um “branco analítico”, onde a nanocelulose modificada ficou em contato com água ultrapura. Então, os valores de glifosato restante em solução foram corrigidos com esse branco analítico. Para entendermos melhor a interferência observada na determinação do glifosato quando em contato com a nanocelulose modificada, voltamos à Figura 13 (equações das reações entre o glifosato e a ninidrina) e à Figura 10 (reações de incorporação do grupo amino à nanocelulose) e percebemos que a ninidrina se liga ao

glifosato justamente pelo seu grupo amino e, portanto o mesmo deve ocorrer com a nanocelulose modificada. O material, após acoplamento dos grupos amino, passou a reagir com a ninidrina, em presença do molibdato de sódio, produzindo compostos coloridos similares aos quantificados na determinação do glifosato. Apesar desse contratempo os resultados mostram que a modificação foi exitosa e aumentou a capacidade de adsorção do material.

A nanocelulose modificada mostrou-se melhor para a remoção do glifosato quando comparada a não-modificada, apresentando remoção de 26,9 % quando colocada em coluna de vidro e 27,9 % quando utilizado sob a forma de filme seco. Na Tabela 2 estão resumidos os resultados dos percentuais (%) de remoção após 24 horas de contato com os materiais.

Tabela 2 Percentual de remoção do Glifosato.

Fonte: A autoria própria.

| % de remoção do Glifosato, após 24 hs | |
|--|---|
| Material (50mg) | % Glifosato removido ((Ci-Cf/Ci)*100)) |
| Nanocelulose dispersa na solução | 9 % |
| Nanocelulose em membrana de diálise | 0 % |
| Nanocelulose em coluna | 9 % |
| <u>Nanocelulose, filme seco</u> | <u>9 %</u> |
| Nanocelulose modificada em coluna | 27 % |
| <u>Nanocelulose modificada, filme seco</u> | <u>28 %</u> |

Obs:

Concentrações iniciais: 5 mgL⁻¹ de Glifosato / Volume inicial da solução de glifosato: 100 mL
/ Sublinhados os materiais escolhidos para novos testes.

As duas formas testadas da nanocelulose modificada tiveram desempenho praticamente igual (em coluna ou filme seco) quanto à adsorção do glifosato, porém o teste com filme seco foi ligeiramente melhor. Visto que a obtenção e a aplicabilidade dos filmes

secos ser simples e que é possível utilizá-los para a manipulação de um fármaco (proposta deste trabalho), optou-se por continuar os testes apenas com os filmes, para as duas nanoceluloses.

Em todos os testes a concentração inicial de glifosato foi de 5 mg.L^{-1} e a massa dos materiais usados foi de aproximadamente 50 mg. Esses testes quanto à forma de apresentação dos materiais foram feitos em duplicata e os valores dos percentuais de glifosato removido foram iguais dentro das duplicatas quando arredondamos os resultados para uma casa decimal.

Com base nos resultados apresentados pelos materiais em suas diferentes apresentações, novos testes foram feitos, dessa vez retirando-se alíquotas em função do tempo. Escolhemos as formas de apresentação da nanocelulose e da nanocelulose modificada que apresentaram melhores percentuais de remoção do glifosato e melhores formas de manipulação: os filmes secos. Na Figura 19 podemos ver como esses filmes se comportaram quanto à adsorção do glifosato. Podemos verificar que o fim da reação se deu em 720 min (12hs) para ambos os filmes. Como esses experimentos de batelada com acompanhamento temporal foram realizados em triplicata, os resultados são apresentados com os erros (desvios padrão) associados às medidas.

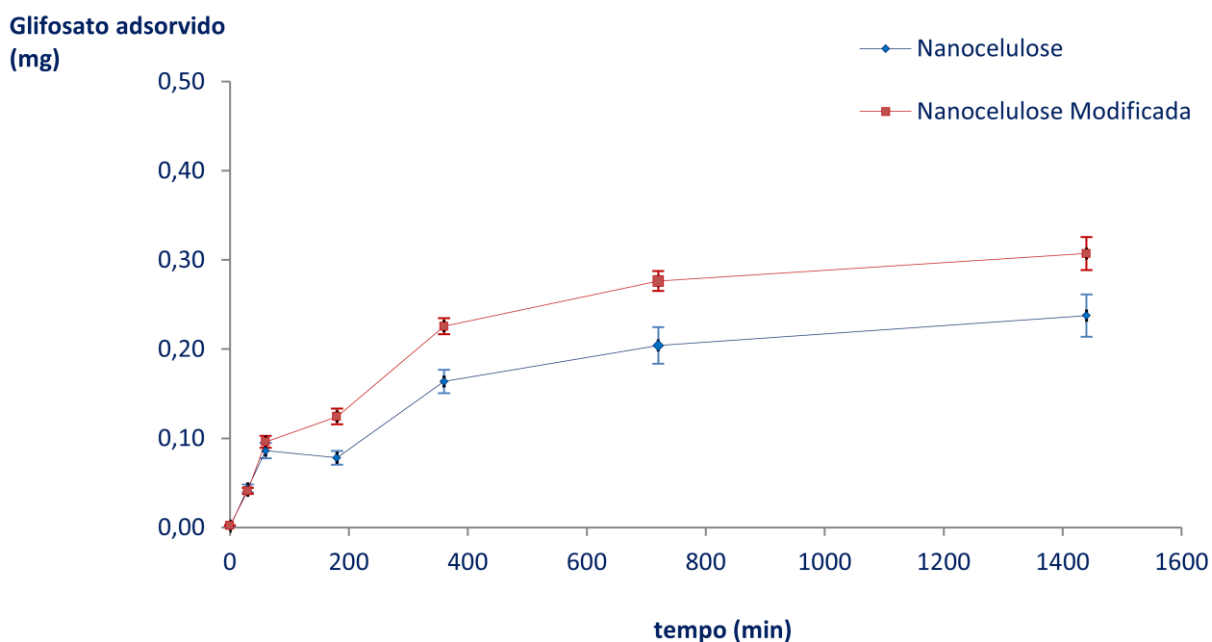


Figura 19 Gráfico da massa de glifosato adsorvido em função do tempo de contato com os materiais testados: Nanocelulose e Nanocelulose Modificada (média das 3 leituras e a barra de erro / desvio padrão).
Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 19 com os resultados de glifosato adsorvido em função do tempo de reação, temos que os erros associados às triplicatas são pequenos quando expressos como desvio padrão (DP), mas isso ocorre também, pois os valores de glifosato adsorvidos são baixos, principalmente os da nanocelulose. Os DP para os ensaios com a nanocelulose foram, em média, 0,02. Porém quando calculamos os %DPR das triplicatas para cada tempo temos valores perto de 10% de variação. Já a nanocelulose modificada (que teve valores maiores de glifosato adsorvido) a média dos valores de DP é maior: 0,05, porém o %DPR médio é menor, foi de 10% para 5,9 %. Portanto a variação entre as triplicatas foi maior nos ensaios com a nanocelulose não-modificada, mas para ambos os materiais a variabilidade foi moderada. As linhas ligando cada ponto amostral ajudam a evidenciar o comportamento que é comum aos dois materiais de nanocelulose: vemos um primeiro momento de adsorção acelerada (0, 30 e 60 min), uma queda no ponto $t = 180$ min, depois uma adsorção um pouco mais lenta e a estabilidade em 1440 min.

No gráfico da Figura 19 e na tabela que deu origem ao gráfico, tem-se que a nanocelulose apresenta uma velocidade de remoção muito acentuada até 60 minutos. Na primeira hora de reação deve ocorrer a fisiossorção do glifosato e a partir daí a quimissorção, onde o valor de glifosato adsorvido quase quadruplica. Já a nanocelulose modificada tem uma maior velocidade de remoção do glifosato nas primeiras 6 horas de reação, onde 70% de todo o glifosato removido já estava ligado à nanocelulose modificada.

Na única publicação sobre a interação entre a nanocelulose e o glifosato (um experimento teórico de modelos preditivos com base em cálculos matemáticos e comportamentos físico-químicos esperados) os resultados mostraram grande potencial de remoção do glifosato pela nanocelulose. Esse potencial é explicado pela presença de grupos funcionais e características físicas favoráveis (DE AGUIAR, 2021). Os resultados que obtivemos mostram que a capacidade de remoção do intoxicante, nas condições experimentais, foi de 9% para a nanocelulose e 28% para a nanocelulose modificada, porém o percentual de remoção não é um bom indicador da capacidade adsorptiva dos materiais, pois não considera a quantidade inicial de glifosato, ou seja, valores menores de concentração e de volume de solução levariam a percentuais maiores.

Os trabalhos experimentais disponíveis trazem resultados de remoção do glifosato com finalidade ambiental e utilizando biomaterial menos processado, como palha de milho, biocarvão de bagaço de cana, sabugo de milho etc. Esses materiais nas formas testadas nos trabalhos publicados são inapropriados para manipulação de um fármaco, por possuírem baixa densidade sendo necessário um grande volume de material, também por

poderem apresentar interferentes e contaminantes etc. Cada trabalho utilizou uma concentração de Glifosato, volume de solução e massa de adsorvente diferente, para trazer uma padronização e possibilitar alguma comparação entre os resultados, optamos por calcular a massa de glifosato removida da solução por quantidade de adsorvente (**qt**), expresso em mg de Glifosato Adsorvido / g de Adsorvente. Na tabela 3 estão reunidos esses resultados de remoção do glifosato por meio de alguns desses materiais e os tempos em que cada reação finalizou, destacados os melhores resultados de adsorção e menor tempo de reação.

Tabela 3 Comparação entre os Adsorventes da literatura e deste trabalho (qt / tempo final de reação)

| MATERIAL | qt (mg.g⁻¹) | t (min) | FONTE |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------|
| PALHA DE MILHO | 0,25 | 240 | Maraschin,2019 |
| CARVÃO ATIVADO DE SABUGO DE MILHO | 0,48 | 60 | Marcelino, 2020 |
| BIOCARVÃO DE SABUGO DE MILHO | 1,49 | 60 | Marcelino, 2020 |
| NANOCELULOSE | 0,81 | 720 | Este trabalho |
| NANOCELULOSE MODIFICADA | 2,72 | 720 | Este trabalho |

Tabela 3 observam-se os valores de adsorção referentes a trabalhos experimentais e com adsorventes que tenham correlação com a nanocelulose para possibilitar uma comparação adequada. Porém as diferentes bases de dados disponíveis trazem inúmeros trabalhos de remoção do glifosato com muitos adsorventes testados experimentalmente e utilizando-se modelos computacionais. Uma publicação recente (NAGHDI, 2023) traz resultados impressionantes na remoção do glifosato em água, utilizando material poroso de compostos organo-metálicos modificados. Partindo de soluções padrão na mesma concentração deste trabalho (5mg.L⁻¹), ao final de 24 horas, a quantidade máxima de glifosato adsorvido chegou a 440 mg.g⁻¹ no material modificado com melhor resultado. A cinética de adsorção revelou que as interações se deram por trocas de elétrons (quimiossorção) quase exclusivamente, pois os coeficientes de correlação de pseudossegunda ordem eram próximos de 1 e os de pseudoprimeira ordem eram muito baixos. Este é um exemplo dentre outros trabalhos publicados nessa mesma linha de

materiais organo-metálicos para descontaminação de produtos orgânicos. Porém materiais organo-metálicos não são boas opções para o desenvolvimento de fármacos, devido à toxicidade do material.

Outros materiais comumente utilizados nos estudos de remoção de glifosato são o alginato de sódio, a quitosana e a quitina. Em testes usando membranas de quitosana, de alginato e uma combinação dos dois materiais a quitosana apresentou melhor valor de adsorção ($q_e = 10,28 \text{ mg.g}^{-1}$) e tempo de estabilidade da reação em 4 hs, as linearizações dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem apresentaram R^2 acima de 0,9 porém com prevalência das interações explicadas pelos fenômenos de quimiossorção. (CARNEIRO, 2015)

Rissouli *et al* (2017) avaliou a eficácia da quitina e da quitosana para remoção do glifosato e usou uma concentração inicial de 10 mg.L^{-1} e volume de 10mL da solução de glifosato. Quanto aos adsorventes foi utilizada uma massa de 16 mg e os resultados foram de 77 e 92% de remoção do glifosato pra a quitina e a quitosana, respectivamente. Calculando-se os valores de glifosato adsorvido no equilíbrio por massa (g) dos adsorventes temos $q_e = 4,8$ e $5,7 \text{ mg.g}^{-1}$ para a quitina e quitosana, nessa ordem.

Ao olhar para os percentuais de remoção do glifosato acabamos com a impressão falsa de que as nanoceluloses não teriam grande potencial para serem usadas em casos de intoxicação, porém analisando a Tabela 3 chegamos à conclusão de que a nanocelulose é um bom adsorvente do glifosato e a nanocelulose modificada é o melhor dentre os materiais correlatos e já testados. Isto porque os valores de quantidade de glifosato adsorvido no equilíbrio por miligrama do adsorvente, o qt , elimina as interferências causadas pelo volume de solução, concentração do glifosato etc. Os tempos em que as reações das nanoceluloses com o glifosato finalizam são mais lentos, o que aparentemente pode ser ruim, mas também podem indicar que processos de quimiossorção, que tendem a ocorrer num segundo momento de interação e com ligações entre o intoxicante e o material adsortivo mais efetivas e estáveis, estejam ocorrendo. As nanocelulose, principalmente a nanocelulose modificada apresenta comportamento ideal para usos em casos de intoxicações crônicas e agudas por glifosato. No caso de intoxicação aguda é indicado sua utilização o quanto antes pós uma ingestão de glifosato.

4.4 Nanocelulose e Nanocelulose modificada: detalhamento das interações de adsorção com o Glifosato

Para avançar no entendimento das interações entre o glifosato e as nanoceluloses, trabalhou-se com alguns modelos de comportamento cinético: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Weber e Morris e Elovich.

Os cálculos de massa de glifosato (mg) adsorvida no equilíbrio e das taxas de glifosato adsorvido por grama de adsorvente (q_e : $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) nos ajudam a evidenciar qual dos adsorventes foi mais eficaz.

Com a construção dos gráficos que modelam as cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, calculam-se os coeficientes de determinação para cada modelo linear. Utilizando os gráficos dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a nanocelulose e a nanocelulose modificada, Figuras 20, 21, 22 e 23 também foi possível calcular as constantes da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (K1) e pseudossegunda ordem (K2), demonstradas na Tabela 4.

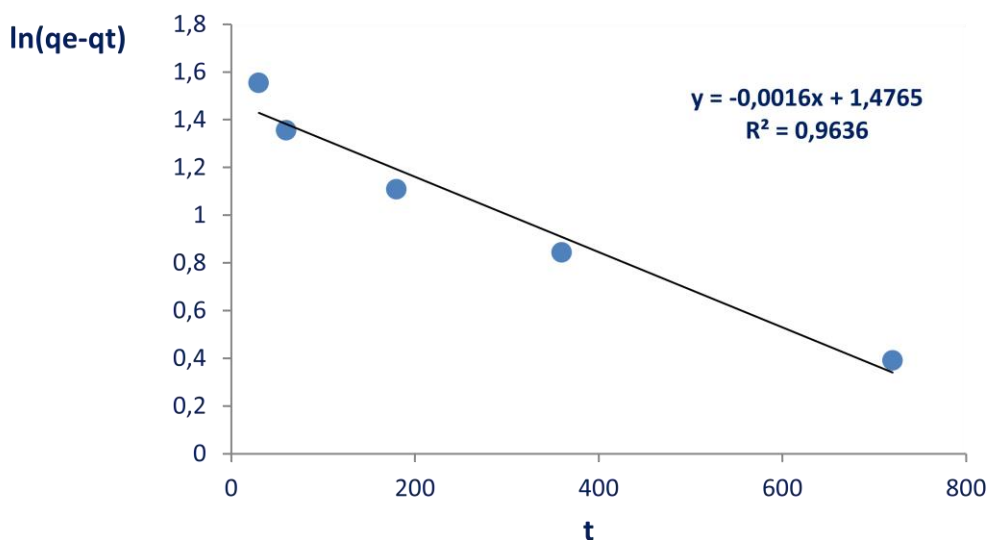


Figura 20 Gráfico do modelo de pseudoprimeira ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose

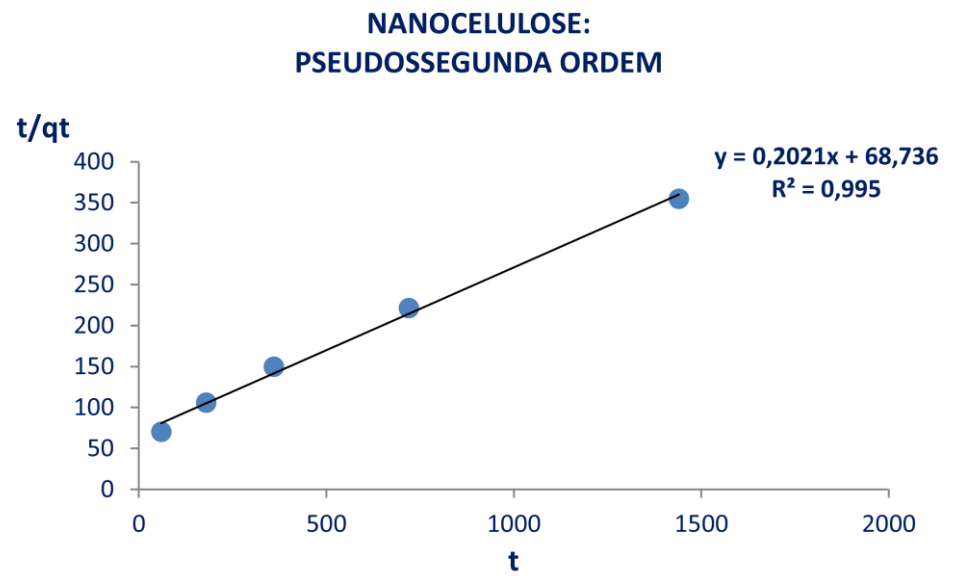


Figura 21 Gráfico do modelo de pseudossegunda ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose

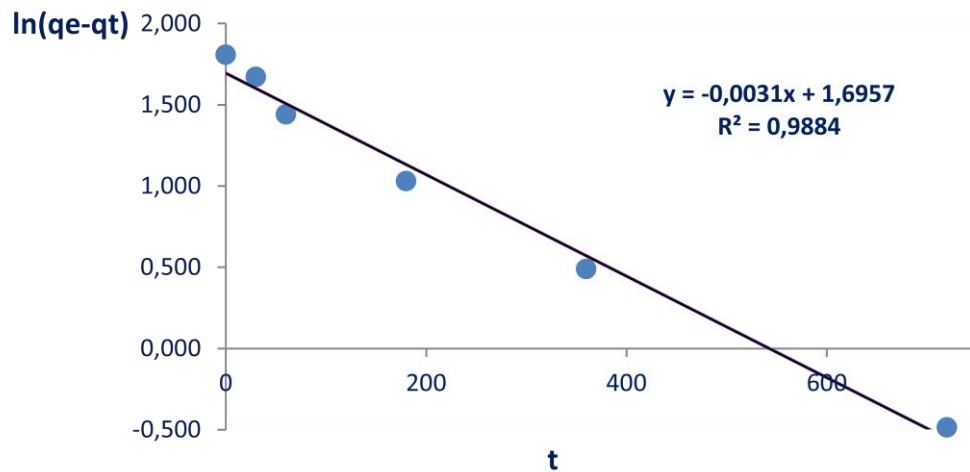


Figura 22 Gráfico do modelo de pseudoprimeira ordem da Adsorção do Glifosato na nanocelulose modificada

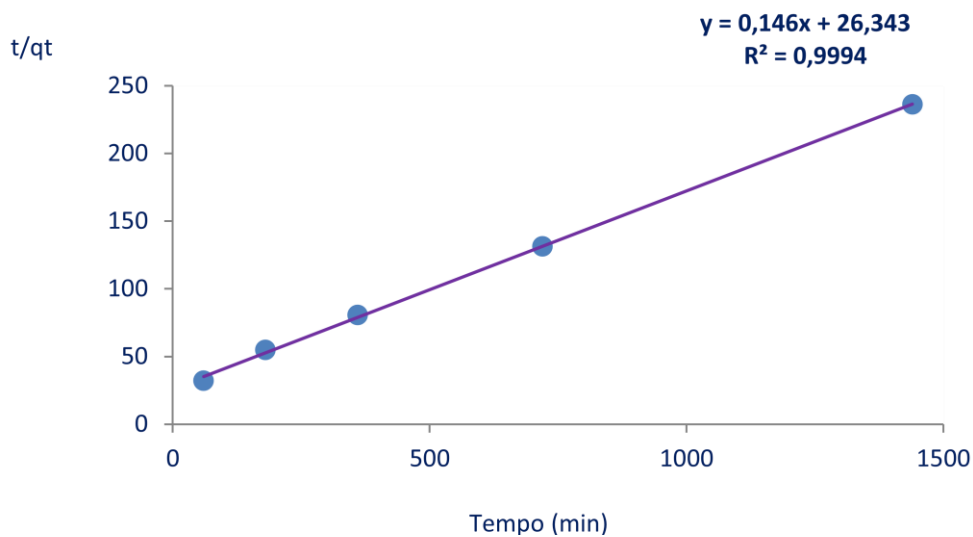


Figura 23 Gráfico do Modelo de pseudosegunda ordem da Adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada

Tabela 4 Valores calculados de acordo com os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem das Nanoceluloses: modificada e não-modificada. Fonte: Autoria própria.

| Cálculos | Nanocelulose | Nanocelulose Modificada |
|---|--------------|-------------------------|
| Glifosato adsorvido no equilíbrio (mg) | 0,24 | 0,30 |
| q_e experimental ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 4,7 | 6,1 |
| q_e pseudosegunda ordem ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 4,9 | 6,8 |
| Pseudoprimeira ordem (R^2) | 0,96 | 0,99 |
| Pseudosegunda ordem (R^2) | 0,99 | 1 |
| Cte da taxa de adsorção K_1 ($\text{gmg}\cdot\text{lmin}^{-1}$) | 0,002 | 0,003 |
| Cte da taxa de adsorção K_2 ($\text{gmg}\cdot\text{lmin}^{-1}$) | 0,001 | 0,001 |

Quando observamos a Tabela 4, temos que todos os valores de coeficientes de determinação (R^2) foram maiores que 0,9, e isso indica que os dois modelos lineares se ajustam bem aos dados e são capazes de explicar de forma estatisticamente eficaz o que observamos. Os modelos de pseudossegunda ordem para os dois materiais possuem R^2 acima de 0,99 e são ainda melhores que os coeficientes de determinação dos modelos de pseudossegunda ordem. Os resultados apontam que as interações físicas e químicas ocorrem com os dois materiais, prevalecendo as interações químicas de pseudossegunda ordem.

O modelo de pseudoprimeira ordem considera que as interações entre as espécies se dá pela ocupação dos sítios desocupados do adsorvente, ou seja, as interações são mais fracas por se tratarem de ligações do tipo físico-químicas (interações de fisiossorção). Já no modelo de pseudossegunda ordem, a adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície e as ligações são químicas, ou seja, mais efetivas envolvendo troca ou doação de elétrons entre o adsorvato e adsorvente. Nesse tipo de adsorção as trocas ocorrem em sítios de ligação específicos e formam, inicialmente, uma única camada. Porém, pode ocorrer a formação de outras camadas por fisiossorção. (SCHWANTES, 2016) Os resultados obtidos apontam que isso é o que ocorre com ambas nanoceluloses.

A cinética de adsorção é definida como a taxa (velocidade) de remoção do adsorvato na fase fluida, no caso, da solução líquida para as nanoceluloses. Aplicando seus conceitos e modelos pode-se entender como se dão as interações adsorvente / adsorvato. (NASCIMENTO *et al*, 2014) Essas interações podem se ocorrer em três principais processos:

- a) Transferência de massa externa: as moléculas da fase fluida, onde se encontra o adsorvato, são transferidas para a superfície mais externa do adsorvente. Uma camada do fluido envolve a partícula. (NASCIMENTO *et al*, 2014)
- b) Difusão no poro: as moléculas do adsorvato ocupam os poros existentes no adsorvente. (NASCIMENTO *et al*, 2014)
- c) Difusão na superfície: há difusão das moléculas do adsorvato por toda a extensão da superfície e do interior dos poros. (NASCIMENTO *et al*, 2014)

Ainda segundo Nascimento *et al* (2014) a difusão nos poros ocorre apenas quando o adsorvente é esférico e de tamanho uniforme, ou seja, não se aplica a esse trabalho.

A modificação química e estrutural promovida na organomodificação da nanocelulose potencializou tanto os processos de quimiossorção, pois aumentou o R^2 da

pseudossegunda ordem, de 0,99 para 1. Quanto às interações por fisiossorção presume-se que também ocorreram com mais intensidade, pois o ajuste da reta (R^2 do modelo de pseudossegunda ordem) aumentou de 0,96 para 0,99.

As observações obtidas pelos modelos são condizentes com o que se observa nas imagens de microscopia apresentadas na Figura 15: uma complexidade muito maior no arranjo estrutural da nanocelulose modificada quando comparada à nanocelulose não modificada. Acredita-se que essa complexidade aumenta os sítios ativos para interações físico-químicas promovidas pelos espaços “vazios” e por cargas induzidas e/ou temporárias. Além disso, a nanocelulose modificada agora apresenta mais um grupo funcional, o amino, passível de interação química com o glifosato.

Aguiar Filho et al (2021) buscou compreender as interações entre a celulose e o glifosato, por meio de cálculos usando a teoria de densidade funcional, o potencial eletrostático molecular e a análise das fronteiras dos orbitais moleculares. Em seus resultados verificou que a adsorção do glifosato na celulose ocorre de forma espontânea e que os grupos funcionais do glifosato mais relevantes para adsorção são COO^- e OH^- da celulose.

Já no caso da nanocelulose modificada as interações mais importantes ocorreram com o grupo amino quando protonado ($-\text{NH}_3^+$), pois em modelagem matemática para avaliar as interações entre glifosato e quitosana essa foi a conclusão. Na Figura 24 pode-se observar que a estrutura química da quitosana difere quanto aos grupos funcionais da celulose apenas por possuir o grupo amino. (FARIA, 2019)

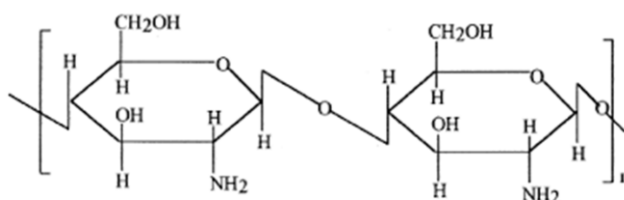


Figura 24 Estrutura química da quitosana. Fonte: Autoria própria.

Outros dois modelos de cinética de adsorção foram plotados para avançar no entendimento das interações nanoceluloses/ glifosato: o modelo de Weber e Morris para verificar como ocorre a difusão intrapartícula e o modelo de Elovich para entender a taxa

de adsorção inicial na superfície das nanoceluloses e também o quanto de glifosato é passível de dessorção. Os gráficos estão representados nas figuras 25, 26, 28 e 29.

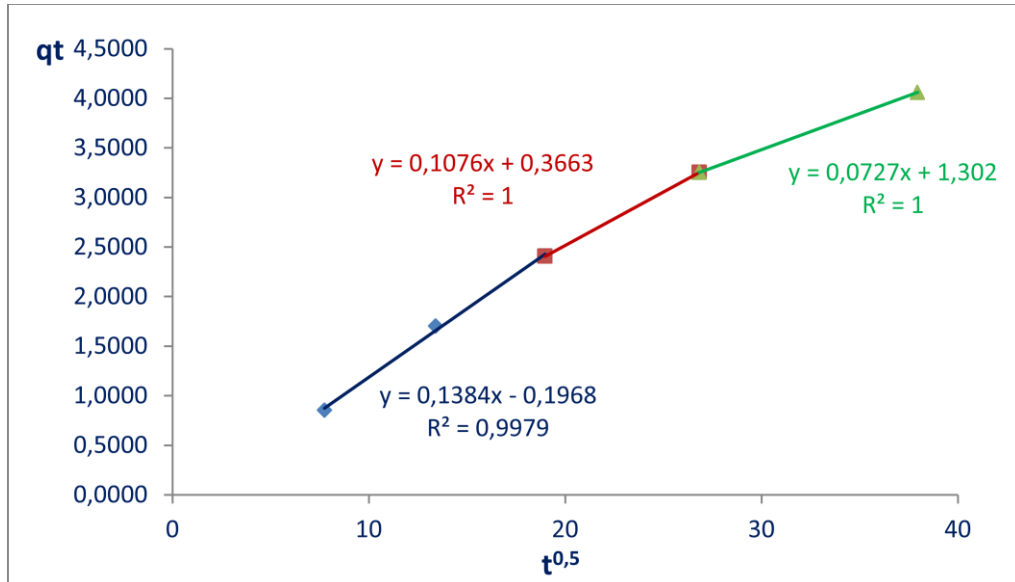


Figura 25 Gráfico do Modelo Weber e Morris para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose.

Fonte: Autoria própria.

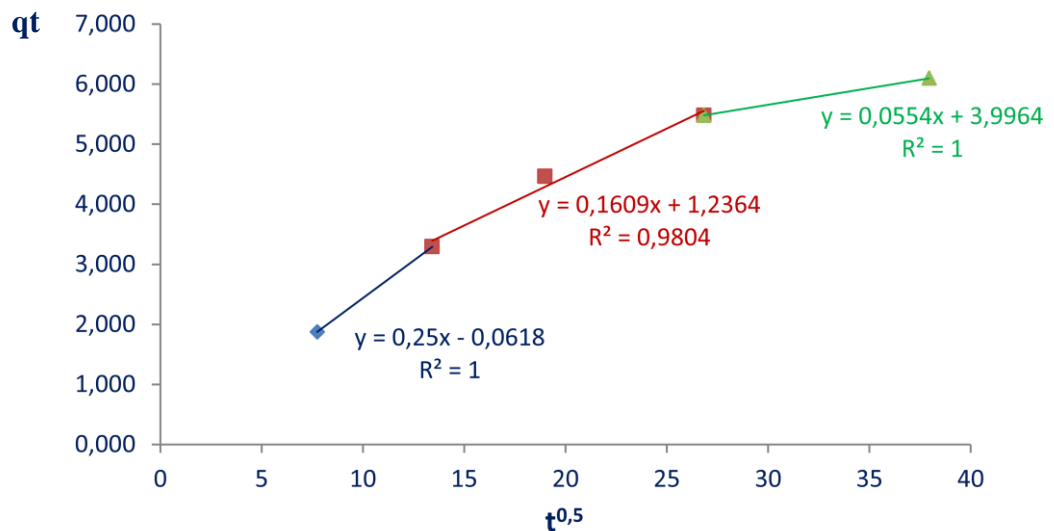


Figura 26 Gráfico do modelo de Weber e Morris para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada. Fonte: Autoria própria.

Nos modelos de Weber e Morris ao observar as retas formadas pelos primeiros pontos dos gráficos 19 e 20 (estágios iniciais de adsorção, referente às retas azuis), um coeficiente linear igual à zero indicaria que difusões intraporo estariam controlando o processo adsorptivo. (NASCIMENTO *et al*, 2014) Os resultados que encontramos são diferentes de zero: 0,2 e 0,06 para a nanocelulose e nanocelulose modificada respectivamente, portanto as difusões intrafilme estão ocorrendo. Isso já era esperado visto que as nanoceluloses tem formato de filme formado por nanofibrilas em formato de filetes. Na figura 27 está representado como ocorrem essas difusões entre as partículas do adsorvente e do adsorvato, as partículas adsorvidas na superfície (destacadas em laranja) são, segundo os modelos de Weber e Morris, os que ocorrem nas nanoceluloses estudadas.

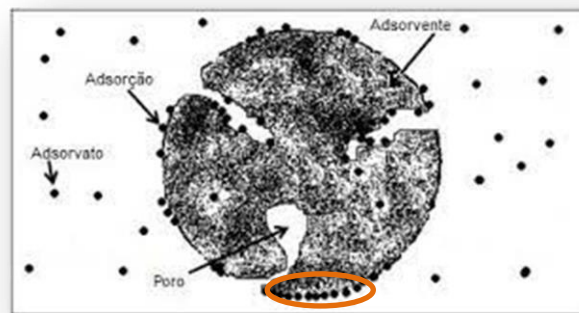


Figura 27 Esquematização dos processos de adsorção intraporo e intrafilme.

Fonte: adaptado de Motanher, Oliveira e Rollemberg (2007).

Com a aplicação desse modelo também é possível determinar as etapas de limitação de velocidade de todo o processo de adsorção. (TAN *et al*, 2023) Os resultados para as duas nanoceluloses indicam três etapas, com diferentes velocidades de interação, definidas pelos coeficientes angulares que são, nesse modelo, os coeficientes de difusão intrapartícula (K_d) de cada reta dos gráficos das Figuras 28 e 29. Na sequência das retas (1^a: azul, 2^a: vermelha e 3^a: verde) é possível verificar, nos dois materiais, um decréscimo da velocidade das interações entre as nanoceluloses e o glifosato.

Nanocelulose: $K_{d1} = 0,14 > K_{d2} = 0,11 > K_{d3} = 0,07$.

Nanocelulose Modificada: $K_{d1} = 0,25 > K_{d2} = 0,16 > K_{d3} = 0,05$.

As velocidades de difusão diminuem nos dois casos estudados. A queda nas velocidades da primeira para a segunda etapa é mais acentuada também para a nanocelulose modificada, o que pode indicar uma grande adsorção na superfície externa.

Para cada uma das etapas com velocidade bem diferentes, temos:

1. RETAS AZUIS: difusão do glifosato na superfície externa das nanoceluloses;
2. RETAS VERMELHAS: o glifosato difunde-se pelos vazios e para a superfície interna;
3. RETAS VERDES: último estágio de adsorção. Aproxima-se do equilíbrio, onde a adsorção e a dessorção ocorrem simultaneamente e de forma equilibrada. (TAN *et al*, 2023)

Outra informação que o modelo nos traz é que quão maior o coeficiente linear de cada segmento de reta, maior a espessura do filme. Nos gráficos temos que os valores aumentam em cada segmento de reta, ou seja, a espessura do filme estaria se tornando maior com o passar do tempo e isso é o esperado visto que as difusões estão ocorrendo e o glifosato está se acumulando na superfície do filme. E este aumento da espessura do filme também é mais expressivo na nanocelulose modificada, variando de 0,06 para 3,99. Com a nanocelulose essa variação foi de 0,2 para 1,3. Esses valores evidenciam que o glifosato se difunde mais intensamente na superfície da nanocelulose modificada e provoca um grande espessamento do filme. Na equação da reta descrita a seguir temos o resumo dessa análise acima:

$$qt = Kd \cdot t^{0,5} + C$$

Equação 9 Representação da equação da reta obtida pelo modelo de Weber e Morris.

Onde:

qt: quantidade de glifosato adsorvido (mg) por quantidade de nanocelulose (g) em cada tempo;

Kd: coeficiente de difusão intrapartícula;

C: constante que se relaciona a resistência à difusão (seu valor dá uma ideia da espessura da camada limite do filme formado).

As figuras 28 e 29 nos trazem os gráficos dos modelos de Elovich para as cinéticas de adsorção do glifosato nas nanoceluloses.

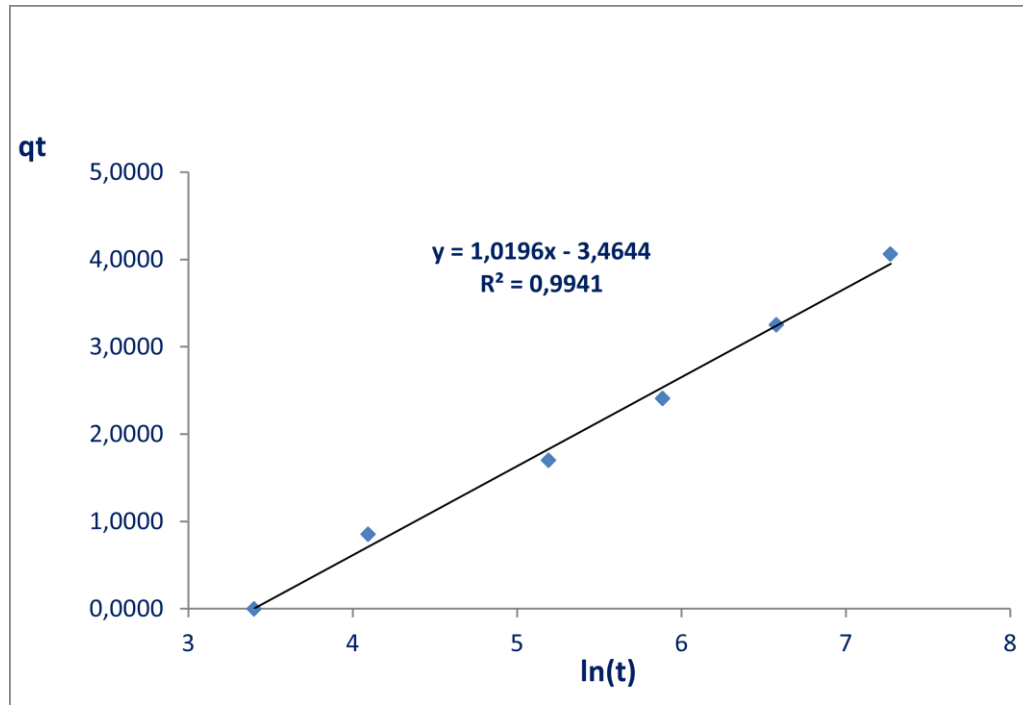


Figura 28 Gráfico do Modelo de Elovich para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose.

Fonte: Autoria própria.

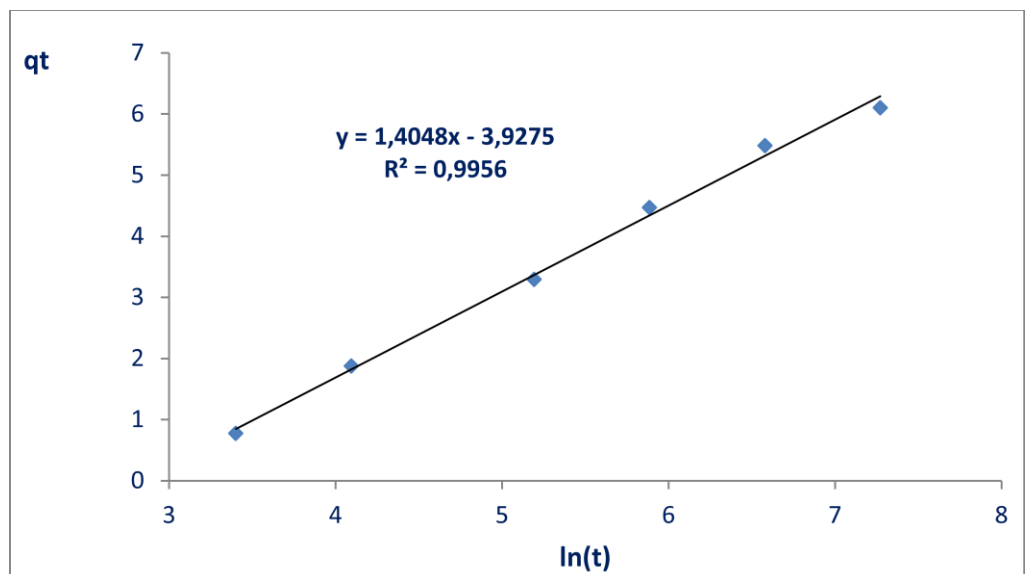


Figura 29 Gráfico do modelo de Elovich para a adsorção do Glifosato na Nanocelulose Modificada.

Fonte: Autoria própria.

A partir da equação da reta nos gráficos do modelo de Elovich é possível calcular as constantes de taxa de adsorção inicial (α) e a constante de dessorção (β). α refere-se à velocidade de adsorção e é expressa em $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, já β é a constante de dessorção e indica a quantidade de glifosato é passível de sofrer dessorção (mg.g^{-1}). Na Tabela 5 encontram-se os valores de α e β calculados a partir da reta de linearização de Elovich, dada pela seguinte fórmula:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Equação 10 Representação da equação da reta obtida pelo modelo de Elovich.

Onde:

qt: quantidade de glifosato adsorvido (mg) por quantidade de nanocelulose (g) em cada tempo;

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

β : constante de dessorção (mg.g^{-1});

t: tempo.

Tabela 5 Valores de taxa de adsorção (alfa) e constante de dessorção (beta), calculada a partir do gráfico do modelo de Elovich. Fonte: Autoria própria.

| <i>Material</i> | α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) | β (mg.g^{-1}) | R^2 | Fonte |
|---|--|-----------------------------------|--------|---------------|
| Nanocelulose | 0,03 | 0,98 | 0,9941 | Este trabalho |
| Nanocelulose modificada | 0,09 | 0,71 | 0,9956 | Este trabalho |
| Nitrato de níquel e alumínio, com camada dupla de hidróxido. | 0,00156 | 0,11 | 0,94 | Khenif, 2010 |
| Fibra alcalina fraca (FFA1) | 0,003 | 114,4 | 0,991 | Zhou, 2014 |

Os valores calculados para α e β mais uma vez indicam um melhor desempenho da nanocelulose modificada quando comparada à nanocelulose não-modificada, pois a taxa de adsorção triplica (de $0,03 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para $0,09 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e a constante de dessorção diminui (de $0,98 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,71 \text{ mg.g}^{-1}$). E quando comparados com trabalhos disponíveis na literatura temos que as taxas de adsorção inicial para as duas nanoceluloses são muito melhores, a adsorção ocorre na faixa de 10x mais rápida, e as constantes de dessorção são maiores do que do nitrato de níquel e alumínio, porém muito menores do que a fibra alcalina. Considerando os dois materiais desse trabalho, os modelos de Elovich demonstram que a adsorção da nanocelulose modificada é mais rápida e mais estável.

A celulose, na forma de espuma porosa expandida e associada ao álcool polivinílico e ao grafite, foi utilizada para remoção de azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) em solução aquosa. Nessa publicação deste ano, foram verificadas as influências das concentrações do corante e do pH e da temperatura sobre as reações de adsorção. Ensaio cinéticos também foram realizados e os resultados indicaram a prevalência de quimiossorção, assim como o presente trabalho. A quantidade máxima de adsorção teórica calculada foi 123 mg.g^{-1} . Com o modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris) o trabalho concluiu que as interações na superfície mais externa, na camada interna e no equilíbrio ocorrem de forma similar à observada nesse estudo. (TAN *et al*, 2023)

Para além dos bons resultados obtidos quanto à adsorção do glifosato nas nanoceluloses, pode-se pensar em alguns outros potenciais farmacológicos da nanocelulose, Banerjee e colaboradores (2018) concluíram que nanocristais de celulose tem a capacidade, após manipulação, de formar organogéis. Esses organogéis podem melhorar a absorção de farmacêuticos pouco solúveis em água e serem trabalhados para que ocorra a liberação controlada do fármaco.

5. CONCLUSÕES

A membrana de diálise, inicialmente, impossibilitou a interação dos materiais com o glifosato. Os filmes secos das nanoceluloses são as melhores formas dentre as testadas, quando consideramos o potencial de remoção do glifosato e apresentam melhor aplicabilidade e manuseio.

Os resultados obtidos com as nanoceluloses indicam potenciais de remoção de 9% e 27% e capacidades adsorptivas, calculadas por meio dos ensaios cinéticos, expressas em *qe* elevadas de 4,7 e 6,1 mgGlifosato/gNanocelulose, para a nanocelulose não-modificada e modificada respectivamente. A organomodificação realizada melhorou a capacidade adsorptiva do material e a ativação das cargas dos filmes em soluções químicas poderia potencializar ainda mais a remoção do contaminante.

A nanocelulose modificada é um excelente material para a adsorção do glifosato e tem alto potencial para ser utilizado como fármaco em casos de intoxicação por via oral, aguda ou crônica. Visto que a única modificação funcional realizada na molécula da nanocelulose aumentou de forma considerável a interação dela com o glifosato. É um material atóxico, abundante, com baixo custo de aquisição e a matéria-prima é na maioria das vezes considerada como resíduo.

Ambas membranas obtidas nesse trabalho podem ser utilizadas na remoção do glifosato em diferentes situações: contaminação de águas, solos, efluentes etc, além de em casos de intoxicação por via oral. A nanocelulose modificada é, dos dois materiais avaliados, o melhor para promover a remoção / desintoxicação por glifosato.

Esse trabalho traz avanços, pois evidencia que a nanocelulose é um material passível de melhoramento por adição de grupos.

6. REFERÊNCIAS

1. AGUIAR FILHO, S. Q. *et al.* Interacton of glyphosate in matrices of cellulose and diethylaminoethyl cellulose biopolymers: theoretical viewpoint of the adsorption process. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, p. 272, 2021.
2. ALVER JR., C. **Aplicação das técnicas de radiação na caracterização dos materiais**. 1ª. ed. Natal: EDUFRN, 2008.
3. AMARANTE JÚNIOR, O. de P.; SANTOS, T., C., R., dos. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002.
4. ANVISA. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA. Primeiro ciclo do Relatório 2017 – 2020, Brasília, 2019.
5. ANVISA. Nota Técnica nº 12: Apresenta as conclusões da reavaliação do Glifosato após a consolidação das contribuições da Consulta Pública nº 613, de 28 de fevereiro de 2019 e as recomendações para proposição de Resolução da Diretoria Colegiada (RDC), 2020.
6. ANVISA. RDC nº 235: Dispõe sobre a manutenção do ingrediente ativo Glifosato em produtos agrotóxicos no País, determina medidas de mitigação de riscos à saúde e alterações no registro decorrentes da sua reavaliação toxicológica, 2020.
7. ANVISA. PL 2.699/02: Anvisa continuará a denunciar riscos. Publicado em 04/07/2022, disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2018/pl-6299-02-anvisa-continuara-a-denunciar-riscos>. Brasília, 2022.
8. BAER, K. N.; MARCEL, B. J. Glyphosate. In: **ENCYCLOPEDIA OF TOXICOLOGY: Third Edition**, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00148-2>
9. BANERJEE, M. *et al.* Pharmaceutical crystallization in surface-modified nanocellulose organogels. **Journal of Materials Chemistry B**, v.6, n. 44, p. 7317 – 7328, 2018.
10. BATISTA-GALLEP, T.B. *et al.* Efeitos de nanopartículas comerciais de óxido de ferro (Fe₂O₃): citotoxicidade, genotoxicidade e estresse oxidativos. **Química Nova**, v. 41, n. 9, 974-981, 2018.
11. BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, B. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations

and environmental water samples. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, n. 11, p. 2686 – 2693, 2006.

12. BINDELL, J. F. Scanning Electron Microscopy. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. 1^a. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

13. BRASIL DE FATO. 2022. Brasil usa agrotóxicos proibidos na União Europeia. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2022/01/13/brasil-usa-agrotoxicos-proibidos-na-uniao-europeia>. Consultado em 19 de junho de 2022.

14. BRASIL. MS / ANVISA - Resolução - RE nº 899 - "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos" de 29 de maio de 2003.

15. BRASIL. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos (SCTIE), Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 5, de 18 de fevereiro de 2019. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 fev. 2019. P.51.

16. BRAZ, W. F. **Síntese, funcionalização e caracterização de nanocelulose e estudo da sua aplicação na adsorção de cátions metálico**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais) – PUC – Rio, 2020.

17. BRODKORB, A. *et al.* INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion. **Nature Protocols**, v. 14, p. 991-1014, 2019.

18. BRUCE, A. B.; BORLU, Y.; GLENNA, L.L. Assessing the scientific support for U.S. EPA pesticide regulatory policy governing active and inert ingredients. **Journal of Environmental Studies and Sciences**, v. 13, p. 1-13, 2022.

19. BRUNDLE, C. R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. 1^a. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

20. BUFALINO, Lina. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia**. Dissertação (Doutorado em Ciência e tecnologia da madeira) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

21. CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. da S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê Abrasco: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

22. CARNEIRO, T.A. *et al.* Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 353-360, 2015b.

23. COSTA, M. P. M da; RABELO, K.; FERREIRA, I. L. de M.; CRUZ, M. T. de M. Sodium alginate/chitosan/glyphosate superabsorbent bio-foam as a release system for herbicide. **Appl. Polym. Sci.** v. 139, n. 11, e51776, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.51776>
24. DE AGUIAR, S.Q. *et al.* Interaction of glyphosate in matrices of cellulose and diethylaminoethyl cellulose biopolymers: theoretical viewpoint of the adsorption process. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, Article number: 272, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04894-y>
25. DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, JAMES R. VYVYAN, “**Introdução a Espectroscopia**”, Tradução da 4ª ed. Americana, Editora Cengage Learning, 2010.
26. ENGLAND. **British crop protection council, in The Pesticide Manual: Incorporating the agrochemicals handbook**; 10 ed, Surrey: Tomlin, 1994.
27. EXAME, 2019. Glifosato deixa de ser considerado “extremamente tóxico no Brasil”. <https://exame.com/brasil/glifosato-deixa-de-ser-considerado-extremamente-toxico-no-brasil/>. Consultado em 18 de junho de 2020.
28. FARIA, R.R. **Modelagem molecular de quitosana e glifosato e análise de suas interações**. 2019. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2019.
29. FATIBELLO-FILHO, O. *et al.* Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 879-884, jul/ago, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000400022>
30. FREITAS, A. B.; GARIBOTTI, V. Caracterização das notificações de intoxicações exógenas por agrotóxicos no Rio Grande do Sul, 2011-2018. **Epidemiologia e Serviços de Saúde** v. 29, n. 5, 2020.
31. GIRADI, E. P., Brasil potência agrícola: dinâmicas recentes, projetos, edições e ideias (2006-2029), **Confins [Online]**, n. 54, 2022, disponível em: <http://journals.openedition.org/confins/44608>.
32. GOVEIA, D. **Metais em sistemas aquáticos: biodisponibilidade e influência da matéria orgânica**. 1. ed. Curitiba: Appris, 2019. 157 p.
33. GOVEIA, D. *et al.* Preparação de membranas de acetato de celulose organomodificadas para adsorção dos íons Cu(II), Cd (II), Mn(II) e Ni(II). **Química Nova**, v. 33, n. 5, 1135-1140, 2010.

34. GOVERNO DO PARANÁ (Secretaria da Saúde), Material técnico – Intoxicações agudas por agrotóxico, Atendimento inicial do paciente intoxicado, 2018.
35. GRIGORI, P.; LAVOR, T. **Revista Repórter Brasil**. Sem fiscalização agrotóxico vira arma para violência doméstica. Data da publicação 13/01/2021. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2021/01/sem-fiscalizacao-agrotoxico-vira-arma-para-violencia-domestica/>
36. HESS, S. C.; NODARI, R. O. Campeão de vendas, cientificamente o glifosato é um agrotóxico perigoso. EXTENSIO UFSC. **Revista eletrônica de extensão**, v.17, n.35, p. 02-18, 2020.
37. HO, Y.; McKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water research**, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.
38. HUBER, J. W.; CALABRESE, K. L. Derivatization of Aminophosphonic Acids for HPLC Analysis. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 8, n. 11, p. 1989-2001, 1985. DOI: [10.1080/01483918508074111](https://doi.org/10.1080/01483918508074111)
39. INCA Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. Nota Técnica acerca do posicionamento do Instituto Nacional de Câncer sobre o projeto de lei nº 6.299/2002. Rio de Janeiro, 2018.
40. JAYASUMANA, E. G.; GUNATILAKE, S.; SENANAYAKE, P. Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka? *Int. Journal Environ. Res. Public Health*, v. 11, p. 2125-2147, 2014.
40. KATZUNG, Bertram G. Farmacologia básica e clínica. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014. p.991.
41. KHENIFI, A. *et al.* Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂Al₂(OH)₆ layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 362 – 371, 2010.
42. LAZZERI, T. Agrotóxicos: Brasil libera quantidade até cinco mil vezes maior do que Europa. *Repórter Brasil*, 2017. Publicado em 27/11/2017, disponível em <https://reporterbrasil.org.br/2017/11/agrotoxicos-alimentos-brasil-estudo/>
43. LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2nd. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
44. LIAO, L.F; *et al.* FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate and formate on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry**, v.106, n.43, p.11240-11245, 2002.

45. LUZ, Adriana **Dervanoski da. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** Doutorado em engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
46. MACHADO, G. C. **Agronegócio Brasileiro: importância e complexidade do setor.** Data de publicação: 14/06/2021. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniao-cepea/agronegocio-brasileiro-importancia-e-complexidade-do-setor.aspx>
47. MAGALHÃES, W. L. E. *et al.* EMBRAPA. Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. Colombo, PR, 2017.
48. MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. **Cellulose** v. 24, p. 1171, 2017.
49. MARASCHIN, L. **Remoção do herbicida glifosato através de processos físico-químicos em bioadsorvente agroindustrial.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, 2019.
50. MARCELINO, N. V. A. **Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial de remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2020.
51. MATTOS, M. L. T. *et al.* Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.12, n. 1, p.145-154, 2002.
52. MENCK, V. F.; SERAFIM, M. P.; OLIVEIRA, J. M. Intoxicação do(a) trabalhador(a) rural por agrotóxicos: (sub)notificação e (in)visibilidade nas políticas públicas de 2001 a 2015. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, SP, v. 26, 2019. DOI: 10.20396/san.v26i0.8651513.
53. MESNAGE, R. *et al.* Major pesticide are more toxic to human cells than their declared active principles. **Biomed Research International**, p. 1-8, 2014.
54. MESNAGE, R.; RENNEY, G.; SÉRALINI, G.E.; WARD, M.; ANTONIOU, M. N. Multiomics reveal non-alcoholic fatty liver disease in rats following chronic exposure to an ultra-low dose of Roundup herbicide. **Scientific Reports**, v.7, n. 39328, 2017.
55. MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. (2007). Utilization of Agroresidues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A.

- (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, p. 51-78.
56. NASCIMENTO, R. F. do. *et al.* **Adsorção – aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
57. NEVES, P. D. M. *et al.* Intoxicação por agrotóxicos agrícolas no estado de Goiás, Brasil, de 2005-2015: análise dos registros nos sistemas de informação. **Ciência e saúde coletiva**. v. 25, n. 7, p. 2743-2754, 2020.
58. NUNES, T. F. G. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de celulose**. Universidade de Coimbra. Coimbra, p. 105. 2014.
59. OLIVEIRA, D. M. Glifosato nas portarias de potabilidade da água dos dez países mais consumidores de agrotóxicos. **Revista interdisciplinar de estudos em saúde da UNIARP**, v. 10, p. 43–51, 2021.
60. ORSI, B.L. **Estudo cinético e de adsorção de íons metálicos em nanofibrilas de celulose**. Dissertação de mestrado em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2022.
61. PASSARINI, L. M. Z. G. Estatística aplicada à química: dez dúvidas comuns. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 888-892, 2011.
62. RUTHS, J. C.; SIMCH, F. B. de L.; Vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos: revisão de escopo. **Reserch, Society and Development**, v.10, n.2, 2021.
63. SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate’s suppression of cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbiome: pathways to modern diseases. **Entropy**, v. 15, p. 1416 – 1463, 2013a.
64. SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: celiac sprue and gluten intolerance. **Interdiscip. Toxicol.**, v. 6, n. 4, p. 159 – 184, 2013b.
65. SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, path ways to modern diseases III: manganese, neurological diseases and associated pathologies. **Surg. Neurol. Int.** v. 6, 45-70, 2015.
66. SILVA, G. R. *et al.* Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos. **Quim. Nova**, v. 35, n. 10, p. 2083-2091, 2012.
67. SCHMITT, G. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control, 2009. Disponível em: <http://corrosion.org/wco_media/whitepaper.pdf>.
68. SCHWANTES, D. **Preparo de biomassas vegetais modificadas quimicamente e aplicação em adsortivos de Cd(II), Pb(II) e Cr(III)**. Tese de Doutorado em Agronomia – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2016.

69. SUHAS GUPTA, V.K. *et al.* Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.
70. TAN, X. *et al.* Characterization of cellulose/polyvinyl alcohol/expanded graphite 3D porous foam and adsorption of methylene blue. **Journal of Natural fibers**, v. 20, n. 1, 2190189, 2023.
71. TAVARES, D. C. G. *et al.* Utilização de agrotóxicos no Brasil e sua correlação com intoxicações. **Sistemas e Gestão**, v. 15, n. 1, 2020.
72. TEIXEIRA, G. B.; ANDRADE, G. R. S. Tiolada e Nanopartículas de Ouro. *In*: 14º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos, 2017.
73. THOMPSON, D. G. *et al.* Liquid Chromatographic Method for Quantitation of Glyphosate and Metabolite Residues in Organic and Mineral Soils, Stream Sediments, and Hardwood Foliage, **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, v. 72, p. 355–360, 1989. <https://doi.org/10.1093/jaoac/72.2.355>
74. VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS-FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2008.
75. VON EHRENSTEIN, O. S.; LING, C.; CUI, X.; COCKBURN, M.; *et al.* Prenatal and infant exposure to ambient pesticides and autismo spectrum disorder in children: population based case-control study. **The British Medical Journal**, v. 364, p. 1962-1971, 2019.
76. XU, M. L. *et al.* Indirect glyphosate detection based on ninhydrin reaction and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.** p. 78-82. 2018.
77. ZHUO, C. R.; LI, G. P.; JIANG, D. G. Study on behavior of alkalescent fiber FFA-1 adsorbing glyphosate from production wastewater of glyphosate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 69 – 73, 2014.