

SANDRO RUBENS SOUZA FERREIRA

**REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR QUITOSANA-
FERRO(III)-RETICULADA UTILIZANDO SMARTPHONE NAS ANÁLISES COMO
UM EXPERIMENTO DIDÁTICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Química - ProfQui, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2023

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

Ferreira, Sandro Rubens Souza, 1974-

Remoção de fosfato de solução aquosa por quitosana-ferro(III)-
reticulada utilizando smartphone nas
análises como um experimento didático / Sandro Rubens Souza Ferreira. – Viçosa,
MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (85 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de
Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 74-85.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.004> Modo de acesso:
World Wide Web.

1. Quitosana - Adsorção. 2. Espectrofotometria.
3. Fósforo. 4. Química analítica - Estudo e ensino. I. Bellato, Carlos Roberto, 1963-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-
Graduação em Química em Rede Nacional. III. Título.

CDD 22. ed. 541.335

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


SANDRO RUBENS SOUZA FERREIRA

**REMOÇÃO DE FOSFATO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR QUITOSANA-
FERRO(III)-RETICULADA UTILIZANDO SMARTPHONE NAS ANÁLISES COMO
UM EXPERIMENTO DIDÁTICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Química - ProfQui, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 29 de novembro de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 SANDRO RUBENS SOUZA FERREIRA
Data: 23/02/2024 14:58:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sandro Rubens Souza Ferreira

Autor

Documento assinado digitalmente
 CARLOS ROBERTO BELLATO
Data: 23/02/2024 14:46:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Carlos Roberto Bellato

Orientador

À Aurenice Souza Ferreira, mãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre iluminou meus caminhos e esteve presente em todos os momentos de minha vida, me dando sabedoria, força e resiliência durante caminhada.

Aos meus pais, pelos ensinamentos e direcionamentos, esforços, dedicação e carinho que me ofereceram para que eu pudesse chegar até aqui.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

A pesquisa foi realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores do Programa de Mestrado profissional em Química- ProfQui, da Universidade Federal de Viçosa, pelos ensinamentos e sugestões que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao meu orientador, professor Doutor Carlos Roberto Bellato, pela paciência pelas orientações que me proporcionaram valiosas reflexões e contribuíram para a elaboração deste trabalho.

A inteligência! É uma questão de química orgânica, nada mais. Não somos mais responsáveis por sermos inteligentes do que por sermos estúpidos. (Paul Léautaud)

RESUMO

FERREIRA, Sandro Rubens Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Novembro de 2023. **Remoção de fosfato de solução aquosa por quitosana-ferro(III)-reticulada utilizando *smartphone* nas análises como um experimento didático.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

O fósforo é um nutriente essencial para qualquer organismo, mas o excesso produzido por efluentes de atividades industriais vem acidificando e degradando corpos d'água devido à eutrofização, gerando a destruição da vida aquática. Assim, torna-se necessário a remoção de fósforo (fosfato) dos efluentes antes de sua descarga nos corpos d'água. Vários métodos têm sido desenvolvidos para eliminar estes poluentes de águas residuárias. A adsorção tem sido considerada como uma técnica promissora, devido ao seu baixo custo e alta eficiência. Dentre os materiais alternativos utilizados para adsorção de fosfato encontra-se a quitosana, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o processo de adsorção de fósforo pelo método de batelada utilizando Quitosana-Ferro(III)-Reticulada (QTS-Fe(III)-R). Os experimentos de adsorção de fósforo em QTS-Fe(III)-R são propostos para serem utilizados como material didático para o ensino de química. Neste trabalho o fosforo foi quantificado por meio da aquisição de imagens digitais RGB, utilizando-se um *smartphone*. O aplicativo Color Grab foi responsável por fazer a decomposição das imagens em um modelo RGB. A quitosana comercial foi solubilizada em ácido acético formando um gel, sendo posteriormente gotejado por meio de uma bomba peristáltica em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ gerando as esferas. As esferas foram lavadas com água, reticuladas com glutaraldeído 2,5% (v/v) por 2 horas e em seguida complexadas com íons Fe(III). As esferas de QTS-Fe(III)-R foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV) e Difractometria de Raios-X (DRX). Estudos de capacidade de adsorção foram realizados pelo processo de batelada, utilizando-se soluções de fósforo em pH = 7,0 na concentração de 50 mg L⁻¹. A adsorção do fósforo foi realizada com uma dosagem do adsorvente de 5 g L⁻¹, avaliando-se os parâmetros: dosagem, pH, cinética e termodinâmico, isoterma, efeitos de íons interferentes e dessorção. O teor do fosfato foi determinado na solução pelo método espectrofotométrico do complexo de azul de molibdênio. Nas análises do fosfato quando empregado o *smartphone*, o canal R do modelo RGB apresentou a melhor resposta analítica. O pH ótimo de adsorção de fósforo pelas esferas

de QTS-Fe(III)-R foi 7,0. Obteve-se um tempo de 4 horas para atingir o equilíbrio de adsorção. O estudo de isoterma de adsorção foram feitos colocando 50 mg de esferas QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de soluções de fosfato em diferentes concentrações (1 e 160 mg L⁻¹ mg L⁻¹). O pH foi ajustado para 7,0 (pH ótimo) e o sistema mantido sob agitação por 6 horas em banho termostaticado a 25 °C. Este estudo de isoterma de adsorção foi realizado pela aplicação do modelo de Langmuir, que apresentou um bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,98$). A capacidade máxima de adsorção foi de 22,12 mg g⁻¹ e a constante de afinidade, b, de 0,047 L mg⁻¹. Os modelos cinéticos utilizados nesse trabalho foram: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Houve uma melhor correlação dos dados experimentais para o modelo pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$), sendo este o mais satisfatório para descrever os dados de cinética de adsorção.

A taxa de dessorção do fosfato pela QTS-Fe(III)-R foi avaliada através de três ciclos dessorção de 48 horas, utilizando-se solução extratora de HCl 0,1 mol L⁻¹. Observou-se que o HCl proporcionou no primeiro ciclo uma extração de 87% do fosfato. O emprego do HCl 0,1 mol L⁻¹ não proporcionou degradação da QTS-Fe(III)-R, mesmo após vários ciclos de dessorção. O que possibilita a reutilização da QTS-Fe(III)-R e a recuperação dos ânions fosfatos. A esferas de QTS-Fe(III)-R mostraram-se viáveis para serem aplicadas em processos de tratamento de água contendo fósforo, uma vez que apresenta boa capacidade de adsorção e podendo ser recuperado por dessorção.

Pode-se concluir também que as análises de fosfato obtidas pelo método proposto utilizando o smartphone quando comparado ao método espectrofotométrico de referência foram próximos, ou seja, obteve-se um erro percentual menor que 2,5%. Assim, o método proposto empregando o smartphone para análise de fosfato exibe vantagens por sua simplicidade de operação e baixo custo, podendo ser levado para análises em campo.

Este trabalho permite que o aluno do ensino médio crie hipóteses, organize e obtenha as explicações para entender o fenômeno ocorrido no processo de adsorção de fosfato pela QTS-Fe(III)-R. Assim, o experimento permite o desenvolvimento de habilidades e pensamentos relacionados ao processo de adsorção, compreender os resultados experimentais obtidos, bem como a importância da construção do conhecimento ambiental. O direcionamento ambiental dado pela retirada do fósforo do meio ambiente irá proporcionar aos alunos do ensino médio a aquisição de conhecimentos significativos acerca da importância da química e sua contribuição referente aos cuidados com o meio ambiente. O uso do aplicativo de celular Color Grab permitiu que os alunos tenham conhecimento de recurso tecnológico de baixo custo que possa ser utilizado como um espectrofotômetro portátil. Isso possibilitou a aplicação de uma técnica

analítica acessível numa aula experimental de química ambiental no ensino médio, sendo também uma alternativa viável para sua utilização em campo.

ABSTRACT

FERREIRA, Sandro Rubens Souza, M.Sc., Federal University of Viçosa, November 2023.
Removal of phosphate from aqueous solution by iron(III)-crossculated chitosan using smartphone in analysis as a teaching experiment. Advisor: Carlos Roberto Bellato.

Phosphorus is an essential nutrient for any organism, but the excess produced by effluents from industrial activities has been acidifying and degrading water bodies due to eutrophication, generating the destruction of aquatic life. Therefore, it is necessary to remove phosphorus (phosphate) from effluents before discharging them into water bodies. Several methods have been developed to eliminate these pollutants from wastewater. Adsorption has been considered a promising technique due to its low cost and high efficiency. Among the alternative materials used for phosphate adsorption is chitosan, which is obtained on an industrial scale by the alkaline deacetylation of chitin, one of the most abundant biopolymers in nature. The present work aimed to evaluate the phosphorus adsorption process by the batch method using Chitosan-Iron(III)-Crosslinked (QTS-Fe(III)-R)). Phosphorus adsorption experiments on QTS-Fe(III)-R are proposed to be used as teaching materials for teaching chemistry. In this work, phosphorus was quantified through the acquisition of RGB digital images, using a smartphone. The Color Grab application was responsible for decomposing the images into an RGB model. Commercial chitosan was solubilized in acetic acid, forming a gel, and then dripped using a peristaltic pump into a 0.5 mol L⁻¹ NaOH solution, generating the spheres. The spheres were washed with water, cross-linked with 2.5% (v/v) glutaraldehyde for 2 hours and then complexed with Fe(III) ions. The QTS-Fe(III)-R spheres were characterized by infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD). Adsorption capacity studies were carried out using the batch process, using phosphorus solutions at pH = 7.0 at concentrations of 50 mg L⁻¹ and 15 mg L⁻¹. Phosphorus adsorption was carried out with an adsorbent dosage of 5 g L⁻¹, evaluating the parameters: dosage, pH, kinetics and thermodynamics, isotherm, effects of interfering ions and desorption. The phosphate content was determined in the solution using the molybdenum blue complex spectrophotometric method. In the phosphate analyzes when using the smartphone, the R channel of the RGB model presented the best analytical response. The optimum pH for phosphorus adsorption by QTS-Fe(III)-R spheres was 7.0. A time of 4 hours was obtained to reach adsorption equilibrium. The adsorption isotherm study was carried out by placing 50 mg of QTS-Fe(III)-R spheres in contact with 10 mL of phosphate solutions

at different concentrations (1 at 160 mg L⁻¹). The pH was adjusted to 7.0 (optimal pH) and the system was kept under agitation for 6 hours in a thermostated bath at 25 °C. This adsorption isotherm study was carried out by applying the Langmuir model, which presented a good fit to the experimental data ($R^2 > 0.98$). The maximum adsorption capacity was 22.12 mg g⁻¹ and the affinity constant, b, was 0.047 L mg⁻¹. The kinetic models used in this work were: pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion. There was a better correlation of experimental data for the pseudo-second order model ($R^2 > 0.99$), which is the most satisfactory for describing the adsorption kinetics data. The rate of phosphate desorption by QTS-Fe(III)-R was evaluated through three desorption cycles of 48 hours, using 0.1 mol L⁻¹ HCl extracting solution. It was observed that HCl provided an extraction of 87% of phosphate in the first cycle. The use of 0.1 mol L⁻¹ HCl did not provide degradation of QTS-Fe(III)-R, even after several desorption cycles. This makes it possible to reuse QTS-Fe(III)-R and recover phosphate anions. QTS-Fe(III)-R spheres proved to be viable for application in water treatment processes containing phosphorus, as they have good adsorption capacity and can be recovered by desorption. It can also be concluded that the phosphate analyzes obtained by the proposed method using the smartphone when compared to the reference spectrophotometric method were close, that is, a percentage error of less than 2.5% was obtained. Thus, the proposed method using a smartphone for phosphate analysis has advantages due to its simplicity of operation and low cost, and can be used for field analysis.

This work allows high school students to create hypotheses, organize and obtain explanations to understand the phenomenon occurring in the phosphate adsorption process by QTS-Fe(III)-R. Thus, the experiment allowed the development of skills and thoughts related to the adsorption process, understanding the experimental results obtained, as well as the importance of building environmental knowledge. The environmental direction given by the removal of phosphorus from the environment will provide high school students with the acquisition of significant knowledge about the importance of chemistry and its contribution to caring for the environment. Using the Color Grab cell phone application allows students to learn about a low-cost technological resource that can be used as a portable spectrophotometer. This made it possible to apply an accessible analytical technique in an experimental environmental chemistry class in high school, and was also a viable alternative for its use in the field.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Quitosana	27
Figura 2. Esquema da síntese de esferas de quitosana QTS-Fe(III)-R.	35
Figura 3. Montagem do espectrofotômetro RGB: (A) Vista externa da caixa suporte para o smartphone, (B) Vista da parte interna, tampa superior e reservatório para amostra, (C) Vista interna com o posicionamento correto do reservatório de amostra	36
Figura 4. Interface do aplicativo Color Grab: (A) Interface durante as medidas, (B) e (C) configurações do aplicativo para realizar as medidas.....	37
Figura 5. Difractogramas de raios-X de amostras de QTS (quitosana Aldrich), QTS-R (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III))	42
Figura 6. Espectros de infravermelho das amostras de QTS, QTS-R e QTS-Fe(III)-R.	43
Figura 7. Efeito da variação da dosagem das esferas de QTS-Fe(III)-R na adsorção de fósforo de águas. Condições experimentais: 5 a 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo 50 mg L ⁻¹ ; pH 7,0; 12 hs; 25 °C	44
Figura 8. Efeito da variação do pH da solução de fósforo na adsorção pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo 50 mg L ⁻¹ ; pH 2,0 a 11,0; 12 hs; 25 °C	44
Figura 9. Avaliação da cinética de adsorção de fósforo pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo nas concentrações de 10,0; 30,0 e 50,0 mg L ⁻¹ ; pH 7,0; 6 hs; 25 °C	46
Figura 10. Regressão obtida pelos modelos cinéticos aplicados à adsorção de fósforo pelas esferas de QTS-Fe(III)-R, (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem, (C) difusão intrapartícula.....	47
Figura 11. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato e sulfato nas concentrações de 1,6; 16,0 e 48,0 mmol L ⁻¹ na adsorção de fósforo 1,6 mmol L ⁻¹ (50 mg L ⁻¹) pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução contendo fósforo e o íon interferente nas concentrações desejadas; pH 7,0; 6 hs; 25 °C	51
Figura 12. Avaliação da dessorção de fósforo das esferas de QTS-Fe(III)-R utilizando-se HCl, Ácido Cítrico e NaOH nas concentrações de 0,01; 0,1 e 1,0 mol L ⁻¹ . Condições experimentais:	

volume de 5 mL para as soluções extratoras em contato com 100 mg de esferas de esferas de QTS-Fe(III)-R saturada com fósforo; tempo utilizado: 6 horas; temperatura de 25 °C	53
Figura 13. Avaliação da reutilização das esferas de QTS-Fe(III)-R na adsorção de fósforo de águas, utilizando-se como dessorvente HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ . Condições experimentais: Adsorção – 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 20 mL de solução de fósforo 50 mg L ⁻¹ ; pH 7,0; 6hs; 25°C. Dessorção – 5 mL das soluções extratoras em contato com 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R; 6 hs; 25 °C.....	53
Figura 14. Espectro eletromagnético, destacando os componentes da região visível. Fonte: Harris, 2008.	55
Figura 15. Curva analítica para determinação de fósforo por meio de imagens RGB, utilizando-se o canal R.....	56
Figura 16. Provável estrutura da Quitosana-Fe(III)-R, onde X pode ser Cl ⁻ , H ₂ O ou mesmo PO ₄ ³⁻ (íon fosfato utilizado como adsorvato no experimento).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Designação dada a lagos e rios quanto ao estado trófico do meio	26
Tabela 2. Índices de cristalinidade da Quitosana, Quitosana-Reticulada e Quitosana-Ferro(III)-Reticulada	42
Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R (T = 298 K). 49	
Tabela 4. Parâmetros calculados a partir do modelo de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R.....	50
Tabela 5. Tipos de adsorventes e valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo obtido em estudos relatados por outros pesquisadores	51

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b	Constante de afinidade de Langmuir ($L\text{ mg}^{-1}$)
C	Camada limite de adsorção
C_e	Concentração de Equilíbrio em solução (mg L^{-1})
C_o	Concentração inicial (mg L^{-1})
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMA	Departamento de Meio Ambiente
I_A	Índice de cristalinidade das regiões amorfas
I_C	Índice de cristalinidade das regiões cristalinas
I_{CR}	Índice de cristalinidade relativa
K₁	Constante da taxa de adsorção pseudoprimeira ordem (min^{-1})
K₂	Constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)
K_d	Constante cinética da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1/2}$)
K_F	Constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(L\text{ mg}^{-1})^{1/n}$)
n	Parâmetro adimensional de Freundlich
P	Fósforo
q_e	Quantidade de íons em mg adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_{exp}	Quantidade de íons em mg adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio, obtido experimentalmente (mg g^{-1})
q_{máx}	Quantidade máxima de íons em mg adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de íons em mg adsorvido por g de adsorvente no tempo t (mg g^{-1})
QTS	Quitosana Aldrich
QTS-Fe(III)-R	Quitosana reticulada e complexada com íons Fe^{3+}
QTS-R	Quitosana reticulada
R²	Coefficiente de determinação
R_L	Parâmetro adimensional de equilíbrio
s	Índice de heterogeneidade do modelo matemático de sips
t^{1/2}	Raiz quadrada do tempo ($\text{min}^{1/2}$)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. O ensino de Química	20
3.2. Fósforo.....	24
3.3. Problema Ambiental	25
3.4. Quitosana.....	26
3.5. Adsorção.....	28
3.5.1. Cinética.....	28
3.5.2. Isoterma	30
3.5.3. Detecção colorimétrica por imagens digitais.....	32
4. EXPERIMENTAL	34
4.1. Reagentes e Soluções.....	34
4.2. Preparo das esferas de QTS-Fe(III)-R.....	34
4.3. Caracterização das esferas de QTS-Fe(III)-R.....	35
4.4. Análise de Fósforo	35
4.5. Confecção do espectrofotômetro RGB e detecção de fosfato por meio da obtenção das imagens digitais e padrões de cores como resposta analítica	36
4.6. Experimentos de adsorção	38
4.6.1. Efeito da dosagem e do pH.....	38
4.6.2. Os experimentos cinéticos	38
4.6.3. Isotermas de adsorção.....	38
4.6.4. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato e sulfato	38
4.6.5. Dessorção	39
4.6.6. Dessorção	39
4.6.7. Produto educacional	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. Caracterização da QTS-Fe(III)-R	41
5.2. Efeito da dosagem	43
5.3. Efeito do pH	44
5.4. Cinética de adsorção	45
5.5. Isotermas de adsorção.....	47

5.6. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato, sulfato e fosfato	48
5.7. Dessorção e ciclos de adsorção/dessorção	51
6. CONCEITOS DE QUÍMICA A SEREM TRABALHADOS COM OS ALUNOS DO ENSINO MÉDIO DURANTE OS EXPERIMENTOS	54
6.1 Construção da curva de calibração	54
6.2. Preparo das esferas de quitosana-ferro III e o processo de adsorção do fosfato nas amostras	56
6.3. Processo de complexação da glicosamina na molécula de quitosana por íons Fe^{3+}	57
6.4. Efeito do pH	59
6.5. Os experimentos cinéticos	59
6.6. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato e sulfato	60
6.7. Dessorção.....	61
7. ATIVIDADES CONTEXTUAIS QUE VERSAM SOBRE O EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO DO POLUENTE FOSFATO EM ÁGUA.....	63
8. CONCLUSÃO.....	67
9. BIBLIOGRAFIA	69

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia ocasiona mudanças importantes no modo de vida da sociedade, sobretudo na melhoria da qualidade de vida da população, o que leva à busca por novas demandas de recursos naturais, causando problemas de dimensões globais, sendo uma delas o aumento da poluição da água e do solo causados pelos resíduos gerados pelo ser humano (DMA, 2011, SHI *et al.*, 2020). Neste contexto, merece destaque a questão da preservação dos recursos hídricos e da necessidade de monitorar e controlar possíveis contaminações.

O excesso de fósforo produzido por efluentes de atividades industriais e agrícolas vem acidificando e degradando corpos d'água desencadeando processos de eutrofização (DITHMER *et al.*, 2016), o qual define-se como o enriquecimento das massas de água com nutrientes, sobretudo compostos de azoto e fósforo, que promovem o crescimento acelerado de algas e formas superiores de plantas, causando uma perturbação indesejável no equilíbrio dos organismos e dos ecossistemas hídricos afetados (NAGTIA, 2017).

Nos esgotos domésticos, o fósforo aparece na forma de compostos orgânicos, como por exemplo, as proteínas, e em compostos minerais, principalmente polifosfatos e ortofosfatos, que tem origem em produtos sintetizados. Os polifosfatos representam, principalmente, os despejos com detergentes sintéticos (LI *et al.*, 2020).

Em muitos casos, o fósforo é o nutriente limitante para o processo de eutrofização de corpos d'água, já que o nitrogênio pode ser capturado da atmosfera por meio de algas fixadoras de nitrogênio e assim encontrar-se disponível em águas superficiais (FERREIRA e MARQUES, 2009). Enquanto o fósforo pode ser introduzido nos cursos d'água por meio de fontes domésticas, agrícolas e industriais (NAGTIA *et al.*, 2017).

Para regularizar a concentração de fósforo permitida em águas residuais, foram impostas exigências nas quais são estabelecidas as condições e padrões de lançamentos de efluentes contendo fósforo e demais substâncias em corpos d'água receptores, além de outras demais providências, como pH, cor, turbidez, dentre outros, assim como apresentado na resolução do CONAMA 430/2011.

A fim de se atender a tais exigências, diversos métodos físicos, químicos e biológicos foram elaborados com o intuito de remover o fósforo presente em águas residuais, como por exemplo, membranas de osmose reversa, eletrocoagulação, filtração por substratos quimicamente reativos, auto mineralização, desnitrificação biológica, eletro-diálise e adsorção (PAN *et al.*, 2017; MOHARAMI *et al.*, 2013). O processo de adsorção envolve o contato de

uma fase líquida (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), possibilitando explorar a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas, podendo separar os componentes da solução (JIANG *et al.*, 2017).

Se por um lado, os adsorventes ajudam a reter produtos poluentes do meio ambiente, por outro, podem também ser objetos de estudo para o desenvolvimento do ensino de Química no Ensino Médio. Portanto, nesse trabalho foi desenvolvido experimentalmente uma técnica em laboratório e a posteriormente, transferida a alunos do Ensino Médio com o intuito de trabalhar os conceitos de preparação de soluções, estequiometria, forças de interação iônica, intra e intermolecular, potencial hidrogeniônico, cinética química, polimerização e elementos químicos (Rangel, Renato Nunes, 2006).

O estudo se baseará na confecção de um material adsorvente e sua experimentação com foco na remoção de fosfato de solução aquosa. A pesquisa irá fomentar a visão investigativa do aluno aos conceitos das Química Analítica e Físico-química. Portanto, o experimento e as técnicas aplicadas, irá melhorar consideravelmente o ensino-aprendizagem dos alunos, tanto em sala de aula, como em um laboratório.

O material utilizado como adsorvente neste trabalho é a quitosana, um copolímero que apresenta na sua estrutura polimérica grupos $-NH_2$ em cada unidade glicosídica e é preparado a partir da reação de desacetilação da quitina, matéria-prima extraída de exoesqueleto de crustáceos, isto é, de fácil obtenção e baixo custo (RODRIGUES *et al.*, 2023)

O experimento desenvolvido trabalha o processo de remoção de fosfato de solução aquosa por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada (QTS-Fe(III)-R), onde o teor do fosfato será determinado na solução pelo método espectrofotométrico do complexo de azul de molibdênio. O complexo de cor azul (fosfomolibdato de amônio) foi quantificada por meio da aquisição de imagens digitais RGB, utilizando-se um smartphone. O aplicativo *Color Grab* foi o responsável por fazer a decomposição das imagens em um modelo RGB (FRANCO, *et al.*, 2021).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral deste trabalho é utilizar o adsorvente Quitosana-Fe(III)-Reticulada (QTS-Fe(III)-R) na remoção de fosfato de solução aquosa no desenvolvimento de aula prática para o Ensino Médio e Superior.

São objetivos específicos deste projeto:

1. Construir equipamento de baixo custo (fotômetro) para determinação do teor fosfato, por meio de aquisição de imagens digitais RGB, utilizando-se um smartphone.
2. Caracterizar a quitosana obtida através da determinação da espectroscopia no infravermelho (IV) e análise de difração de raios X;
3. Preparar e avaliar as esferas quitosana com Fe(III) e reticular com glutaraldeído para diminuir a solubilidade do complexo em meio ácido;
4. Realizar estudos de pH, cinética, isotermas de adsorção e efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da adsorção de fósforo com a QTS-Fe(III)-R;
5. Avaliar a adsorção competitiva de íons na capacidade de adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R;
6. Determinar os parâmetros de dessorção do fósforo da QTS-Fe(III)-R pelo utilizando soluções de ácido cítrico, ácido clorídrico e hidróxido de sódio na faixa de concentração de 0,01 a 0,1 mol L⁻¹;
7. Avaliar a reutilização da QTS-Fe(III)-R na adsorção de fósforo mediante três ciclos de adsorção/dessorção.
8. Trabalhar com os alunos os conceitos teóricos envolvidos nos experimentos referente aos itens conceitos de preparação de soluções, estequiometria, forças de interação iônica, intra e intermolecular, potencial hidrogeniônico, cinética química, polimerização e elementos químicos.
9. Verificar se as atividades propostas contribuem para que o estudante possa adquirir conhecimentos da Química.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O ENSINO DE QUÍMICA

A organização do espaço escolar, assim como os materiais e métodos são fundamentais para que o processo de ensino e aprendizagem ocorra com maior fluidez. Além de exigir da equipe escolar a ampliação dos conhecimentos, de modo a saber determinar as tarefas, disponibilizá-las e aplicá-las de maneira interdisciplinar. Neste contexto, é importante entender o trabalho interdisciplinar como uma maneira de articulação dos diversos campos de conhecimentos e saberes que visam uma melhor compreensão dos fenômenos estudados.

Nunes e Ardoni (2010) evidenciaram que, muitas vezes, os alunos não conseguem aprender química justamente por não serem capazes de acompanhar e transpor os conteúdos, tornando-se desinteressados pelo tema. Isto demonstra que o ensino por vezes continua sendo feito de forma mecânica, não favorecendo o protagonismo questionador que sobre ele deve existir.

Dessa maneira, o ensino de Química deve ser ensinado de forma que o aluno possa aprender e apreender seus fundamentos e conceitos, uma vez que esses processos são bastante complexos, pois, exige abstração por parte dos alunos para que o estudo dos materiais e suas propriedades sejam assimilados por eles.

De acordo com Fernandes (2013), o professor deve promover interações entre os alunos e, para isso, ele deve propor atividades experimentais investigativas, que são as mais recomendadas na literatura, pois é através delas que os alunos poderão resolver os problemas apresentados a partir dos dados identificados ao longo do experimento.

No trâmite educacional, faz-se imprescindível o papel do mediador, ou seja, o professor, em que todo o conhecimento produzido e desenvolvido deve ser mediado por ele e disseminado entre os alunos e esses alunos entre si possam construir, juntamente, um aprendizado sólido e coerente através da experimentação (LABURÚ; ZOMPERO E BARROS, 2013).

A Química é a ciência que estuda a matéria e suas transformações. Por isso da necessidade de relacionar teoria e prática. Sem essa conexão o aprendizado do discente se torna medíocre. Considerando as dificuldades dos alunos em compreender conceitos básicos da disciplina, Liso *et al.*, (2012) afirmam que a matéria ministrada sem vinculação com o cotidiano e a sua realidade, compromete a aprendizagem significativa do discente. Outra dificuldade

apresentada no ensino de Química é a constante recorrência a modelos abstratos aliados a aulas meramente expositivas, que inibem uma aprendizagem efetiva.

Outro ponto importante de ser mencionado é a preparação dos professores para ensinar os conteúdos da físico-química, uma vez que, o professor como mediador da construção do conhecimento deve apresentar domínio e segurança ao abordar conceitos complexos. A esse respeito podemos citar os conteúdos como produto de solubilidade, forças intermoleculares, termodinâmica, potencial hidrogeniônico (pH) e hidroxiliônico (pOH), solvatação, estrutura molecular, dentre outros que fazem parte do ensino da físico-química.

Os Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (BRASIL, 2002, p. 87), substituídos pela Base Nacional Comum Curricular (BNCC), destacavam que [...] a Química pode ser um instrumento da formação humana que amplia os horizontes culturais e a autonomia no exercício da cidadania, se o conhecimento químico for promovido como um dos meios de interpretar o mundo e intervir na realidade, se for apresentado como ciência, com seus conceitos, métodos e linguagens próprios, e como construção histórica, relacionada ao desenvolvimento tecnológico [...].

A proposta para o ensino de Química se contrapõe à velha ênfase na memorização de informações, nomes, fórmulas e conhecimentos como fragmentos desligados da realidade dos alunos. Ao contrário, pretende que o aluno reconheça e compreenda, de forma integrada e significativa, as transformações químicas que ocorrem nos processos naturais e tecnológicos em diferentes contextos, encontrados na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, e suas relações com os sistemas produtivo, industrial e agrícola. O aprendizado de Química no ensino médio “[...] deve possibilitar ao aluno a compreensão tanto dos processos químicos em si quanto da construção de um conhecimento científico em estreita relação com as aplicações tecnológicas e suas implicações ambientais, sociais, políticas e econômicas (BRASIL, 2002, p. 87).

Assim como, valorizar os conhecimentos prévios dos alunos, para então, promover a busca pelo não-saber, de modo que possam socializar suas ideias, levantar e confirmar hipóteses, criar e utilizar-se de estratégias para que a aprendizagem ocorra.

Pesquisas recentes, como de Cher *et al.*, (2018) e Assai *et al.*, (2018), mostram que o ensino da química ainda se faz baseado em torno de atividades que buscam a memorização de informações relacionadas a ela, fazendo com que o aprendizado seja muito limitado, contribuindo assim para a desmotivação do aluno com a disciplina

Diante da constatação de que é necessário buscar estratégias e metodologias diferenciadas para a aprendizagem de Química, o desafio é desenvolver e propor um projeto

ensino em que os estudantes possam ser conduzidos a uma aprendizagem significativa e que possa despertar a curiosidade e a motivação pelo conhecimento.

Segundo Vygotsky, os conceitos/categorias de maior relevância no processo de ensino e aprendizagem são as interações professor-aluno e/ou aluno-aluno e a mediação. Isso significa que as relações interpessoais professor-aluno, devem ser trabalhadas pedagogicamente de tal forma que possibilite criar um ambiente harmônico em sala de aula, antes da abordagem epistemológica, propriamente dita.

Essas teorias (Vygotsky e Davídov) auxiliam o professor no planejamento e desenvolvimento do seu trabalho na medida em que propõe a organização do ensino voltado para a formação de conceitos, a ligação entre a análise de conteúdo e os motivos dos alunos, assim como a organização de situações de interação e colaboração mútua em função do desenvolvimento de ações mentais. (D105 – grifo nosso).

De acordo com D105, é possível constatar a relação direta que o autor faz da importância da interação no processo de desenvolvimento de ações mentais humanas. Essa relação também está presente nas interpretações de Oliveira (1993), ao ressaltar que a ideia sócia histórica de Vygotsky não está apenas relacionada ao coletivo, mas sim, a um processo cultural no qual o indivíduo pode ser moldado a partir das interações com o meio, assim como ele, também inserido nesse contexto, pode causar mudanças nesse meio cultural do qual o indivíduo faz parte.

Oliveira (1993), ainda, destaca que a passagem do interpsicológico para o intrapsicológico - que é o processo de internalização - depende das relações interpessoais mediadas a partir de símbolos, ou seja, para se entender o desenvolvimento das ações mentais, faz-se necessário considerar todo o processo interpsicológico até o intrapsicológico.

Bonfim, Solino e Gehlen (2019) ressaltam que a introdução das metodologias tradicionais no ensino das ciências da natureza tem sido assunto de debate em diversas universidades do Brasil, em destaque para o ensino de Química. Uma possibilidade de desenvolver uma melhor compreensão do conteúdo pelos alunos, é o uso da experimentação nas aulas de Química, que segundo Machado e Mól (2007), auxilia na consolidação do conhecimento e no desenvolvimento cognitivo do aluno, trazendo benefícios no processo de ensino e aprendizagem de Química. Para os autores, a vivência de situações reais é extremamente importante para a compreensão e correlação dos diversos temas e conceitos.

Nesta mesma linha de pensamento, os Parâmetros Curriculares Nacionais PCN, 2002c) ressaltam que:

A Química ensinada no Ensino Médio deve ser compreendida como uma Ciência que, historicamente, construiu seus conhecimentos a partir da compreensão e interpretação de fenômenos relacionados às propriedades da matéria e das substâncias. Sob esta visão, os PCN orientam que seus conteúdos sejam abordados contemplando o tripé: transformações químicas; materiais e suas propriedades; e modelos explicativos. (BRASIL, 2002c)

Dentre os diversos recursos pedagógicos disponíveis aos professores, destaca-se a experimentação, que contempla diversas habilidades, principalmente as cognitivas (HODSON, apud SUART, 2014, p. 71). Nesta mesma linha de raciocínio, a experimentação no ensino pode ser entendida como uma atividade que permite a articulação entre fenômenos e teorias. Desta forma, o aprender ciências deve ser sempre uma relação constante entre o fazer e o pensar (SANTOS; MALDANER, 2011).

As atividades caracterizadas como científicas são marcadas no contexto da observação, da experimentação, da racionalidade e da comprovação. Em outras palavras, os métodos científicos são racionais e demandam pela utilização da validação entre o científico e o senso comum.

Assim, é importante que as atividades experimentais estejam presentes adequadamente em sala de aula, uma vez que aplicado de forma correta, essas estratégias podem possibilitar que os alunos consigam relacionar os conteúdos e conhecimentos adquiridos na sala com os vivenciados na prática, desse modo, eles podem ser estimulados a produzir, questionar investigar ao longo dessas atividades (GUIMARÃES, 2009).

Atualmente o ensino de Química no país se encontra mais bem estruturado, tendo sido compreendida a relação Química-natureza, destacando-se a abordagem prática e contextualizada visando a construção do pensamento científico adequado de uma linguagem própria e de modelos diversificados que melhorem a aprendizagem do educando (LIMA, 2012).

Neste sentido, é importante alicerçar os propósitos da Educação e produzir conhecimentos que sejam capazes de levar a compreensão de fenômenos químicos e o desenvolvimento e a análise de instrumentos desenvolvidos pela investigação e experimentação é fundamental para a formulação de novas questões.

Para Reginaldo, Sheid e Güllich (2012, p.10) a experimentação “é uma aproximação do mundo real (contexto, cotidiano e teoria), analisando os fenômenos, integrando e interagindo

para produzir conceitos”. Entende-se que o papel do professor é mediar o processo de ensino aprendizagem, considerando que as práticas experimentais precisam ser problematizadas, conforme salientam Bueno e Kovaliczn (2008, p. 3):

As atividades experimentais devem ser desenvolvidas: [...] a partir de questões investigativas que tenham consonância com aspectos da vida dos alunos e que se constituam em problemas reais e desafiadores, realizando-se a verdadeira práxis, com o objetivo de ir além da observação direta das evidências e da manipulação dos materiais de laboratório. A atividade experimental deve oferecer condições para que os alunos possam levantar e testar suas ideias e suposições sobre os fenômenos científicos que ocorrem no seu entorno (BUENO; KOVALICZN, 2008, p.3)

Quando a atividade experimental é desenvolvida pelos professores como estratégia de ensino, ela evidencia a capacidade de corporificar as formulações teóricas da ciência, objetivando melhorar a aprendizagem dos alunos (SILVA *et al*, 2010).

Assim, como todas as ciências da matéria, a química desenvolve aspectos experimentais, descritivos e explicativos, entende-se desse modo, para que a metodologia de ensino experimental possa ser trabalhada em sala de aula na Educação Básica, é preciso vislumbrar a construção de espaços de discussões a respeito das atividades experimentais.

Essa abordagem metodológica promove amplamente a problematização, desperta a curiosidade, estimula a investigação e pode obter resultados positivos em relação ao ensino de Química.

3.2. FÓSFORO

O fósforo (P) é um elemento essencial à vida e tem uma distribuição muito irregular na natureza. A legislação brasileira não considera o fósforo como um poluente, porém diversos estudos demonstram este potencial. O fósforo em excesso no ambiente pode provocar diversos impactos negativos, com especial referência à qualidade das águas (PAN *et al.*, 2017).

O fósforo presente numa massa de água pode ter sua concentração influenciada pela retenção do fósforo nos sedimentos dos cursos d’água, podendo-se obter uma alta concentração de fósforo nos sedimentos em relação à concentração de fósforo presente na água (LI *et al.*, 2020). Dentre os responsáveis pelo excesso de fósforo nos cursos d’água, se encontram os efluentes domésticos, industriais e agroindustriais.

A suinocultura é uma atividade agrícola considerada pelos órgãos ambientais como potencialmente causadora de degradação ambiental. O uso da água residuária de suinocultura na fertirrigação de culturas para melhorar as condições do solo tem aumentado, contudo, um dos elementos que constituem a água residuária é o fósforo que, quando em excesso, pode comprometer a qualidade do ambiente, como um poluente da água (KLEIN & AGNE, 2012).

Nos efluentes domésticos encontram-se grandes quantidades de ortofosfatos provenientes de detergentes, além dos fosfatos orgânicos formados principalmente por processos biológicos (excreções humanas e restos alimentares). Nos efluentes industriais encontram-se o setor agroindustrial e o setor da indústria papelreira as quais apresentam fósforo na sua composição química. No caso do setor papelreiro, por exemplo, é produzido em média 60 g de fósforo/tonelada de produção de papel por ano, o que equivale à emissão de 200 toneladas de fósforo/ano para os ecossistemas hídricos. Nos fertilizantes agrícolas aplica-se ortofosfatos, sendo estes arrastados para as águas superficiais, por escoamento superficial derivado da precipitação, e para as águas subterrâneas, por percolação da água da chuva através dos solos (CATELA, 2012).

3.3. PROBLEMA AMBIENTAL

O fósforo, juntamente com o nitrogênio, é um dos nutrientes mais importantes e responsáveis pela eutrofização de águas naturais (DITHMER *et al.*, 2016; NAGTIA *et al.*, 2017). A eutrofização das massas hídricas tem como consequência a proliferação de micro e macroalgas, causadoras de cor e turvação da água. O crescimento das macroalgas irá ocupar grande parte da área da superfície da água impedindo a penetração da energia luminosa nas camadas inferiores do corpo d'água, causando a morte das algas situadas nestas regiões e consequentemente, diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido nesta mesma região. Como as algas possuem um curto ciclo de vida, fornecem ao meio aquático uma grande quantidade de material orgânico, provocando o crescimento de organismos decompositores aeróbicos, que, ao realizarem a decomposição, consomem todo o oxigênio dissolvido na água. Esse consumo provoca a morte de todos os seres aeróbios, peixes, por exemplo, contribuindo ainda mais para o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser decomposta. Como não há mais oxigênio, os organismos decompositores que se desenvolvem são anaeróbios, como por exemplo, as microalgas (CATELA, 2012; NAGTIA *et al.*, 2017).

Algumas destas microalgas são, na realidade, crescimentos acentuados de cianobactérias, as quais podem liberar substâncias de elevada toxicidade para o meio hídrico,

colocando em risco a biodiversidade do ecossistema e a utilização dessa massa hídrica para consumo humano e animal (CATELA, 2012).

Segundo SANTOS & FLORENCIO (2001) e CATELA (2012), o nível trófico, ou seja, o nível em que se encontra a concentração dos nutrientes nos ecossistemas hídricos pode ser expresso através das concentrações de fósforo total e clorofila-a medidas na superfície da água, para então serem classificados como Oligotrófico, Mesotrófico e Eutrófico, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Designação dada a lagos e rios quanto ao estado trófico do meio (CATELA, 2012).

Designação do Ecossistema Hídrico	Concentração de fósforo (mg/m ³)
Oligotrófico	<10
Mesotrófico	10 – 35
Eutrófico	>35

Para avaliar tais estados tróficos são utilizados modelos matemáticos simplificados baseados no balanço da massa de fósforo para lagos e reservatórios tropicais, além de considerarem as variáveis independentes como carga de fósforo por área, tempo de residência hidráulica e profundidade média do reservatório, podendo aplicar equações empíricas por meio de uma regressão linear. As principais vantagens da utilização dos modelos simplificados estão associadas à simplicidade e facilidade de sua aplicação. Estes modelos tornaram-se apropriados para previsões da qualidade da água por descreverem o comportamento médio de um corpo d'água em um período de tempo longo, em geral de um ano (SANTOS & FLORENCIO, 2001).

3.4. QUITOSANA

A quitosana (Figura 1) é obtida a partir da desacetilação da quitina, um polissacarídeo biodegradável e de baixa toxidez, largamente encontrada em invertebrados marinhos, terrestres e em fungos, sendo o segundo biopolímero mais abundante presente na natureza. É composta pelas unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, as quais são unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (RODRIGUES *et al.*, 2023).

Este biopolímero apresenta importantes propriedades biológicas e antibacterianas. É insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, sendo solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e fórmico são os mais usados na solubilização do biopolímero (GONSALVES, 2011).

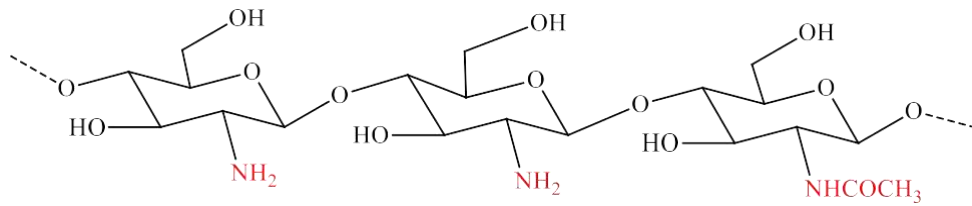


Figura 1. Estrutura da Quitosana.

Os grupos amino são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela ligação do cátion metálico por um mecanismo de quelação. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos como o fósforo, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004; MARQUES NETO, *et al.*, 2019).

Outra característica importante da quitosana está na possibilidade de modificações estruturais de modo a obter diversas formas de interação química e resistência mecânica. Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana tanto fisicamente como quimicamente. Estas alterações são usadas para melhorar o tamanho dos poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade da quitosana (VAKILI *et al.*, 2018; NGAH, 2006).

A quitosana é amplamente estudada para remoção de metais de soluções aquosas e efluentes, devido a características importantes como baixo custo, não toxicidade, biodegradabilidade e pela existência dos grupos aminos e hidroxilas importantes para adsorção (VAKILI *et al.*, 2018). A versatilidade de trabalho para a quitosana permite a produção de materiais em diferentes formas como filmes (MARQUES NETO *et al.*, 2019), esferas (KEKES *et al.*, 2021) e nanopartículas (SAROJINI *et al.*, 2023)

Segundo DIAS (2008), a produção de esferas de quitosana juntamente com a sua funcionalização propiciam a obtenção de um material com elevada capacidade de adsorção de íons metálicos, como tem sido demonstrado em diversas pesquisas, onde diferentes métodos descrevendo o processo de preparação de microesferas de quitosana têm sido publicados, tais como atomização, emulsão e inversão de fase. As microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos e apresentam também cinética de adsorção mais rápida e maior facilidade de manuseio e operação (LEITE, 2005).

Para conferir propriedades funcionais adicionais ou simplesmente melhorar atributos já característicos do biopolímero, muitos dos métodos disponíveis na literatura promovem a

reticulação das cadeias poliméricas, estratégia que confere à quitosana modificada propriedades atraentes, tais como, maior resistência à dissolução em meio ácido, geração de estruturas poliméricas densas ou porosas e redução da reatividade química do material preparado (GONSALVES, 2011). Além da reticulação, a estrutura química da quitosana permite a complexação com diversos metais, principalmente, com os de transição. Complexos de quitosana com metais 3d, como Cu, Ni e Fe, têm sido investigados utilizando diferentes técnicas experimentais e modelos teóricos (VAKILI *et al.*, 2018; KLEPKA, *et al.*, 2008).

3.5. ADSORÇÃO

3.5.1. Cinética

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (SPINELLI, 2005; JIANG *et al.*, 2017).

A adsorção é um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema. É classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da força adsorbato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorbato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente (VIEIRA 2004).

Deste modo, em um sistema adsorbato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética são importantes para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (VIEIRA *et al.*, 2004).

Basicamente, o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção e, 3) etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita (adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente). A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao

processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula as etapas determinantes na velocidade de adsorção (JUSTI *et al.*, 2006).

A velocidade de adsorção seria determinada em função da etapa mais lenta que governa todo o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida comparada com os outros dois processos. O transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim, a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente (SPINELLI *et al.* 2005; JIANG *et al.*, 2017).

A fim de estabelecer um tempo de equilíbrio para a adsorção máxima, diferentes modelos matemáticos têm sido empregados para explicar a cinética de adsorção, como a pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (DEBRASSI, 2011).

Segundo TOLEDO (2013), os modelos matemáticos de cinética podem ser expressos como pseudo-primeira ordem também conhecida como a equação cinética de Lagergren (1), pseudo-segunda ordem (2) e a difusão intrapartícula de Weber e Morris (3).

$$\text{Log}\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = \text{Log}q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (2)$$

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (3)$$

onde q_t e q_e (mg g^{-1}) são as quantidades de fósforo adsorvidas por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente, K_1 (min^{-1}) é a constante para adsorção de primeira ordem, K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante para adsorção de segunda ordem, K_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C é a constante de adsorção que representa o coeficiente linear quando se plota o gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

O modelo de pseudo-primeira ordem, sugere que não há partilha ou troca de elétrons entre metal e adsorvente, caracterizando o processo de adsorção entre adsorvente e adsorvato como uma fisiossorção, ou adsorção física por forças de Van der Waals (TOLEDO, 2013). Já o modelo de pseudo-segunda ordem evidencia a quimissorção ou adsorção química como a etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução (FÁVERE, 2010).

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída em equilíbrio, entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de

adsorção ou de equilíbrio (BARROS *et al.*, 2000; JUNIOR *et al.*, 2003), que indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato (JUSTI *et al.* 2006).

3.5.2. Isoterma

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, sendo esta definida como a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante (ELIZABETH, 2010). Os modelos matemáticos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, apontando o possível mecanismo de adsorção, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI, 2011).

Para interpretação dos dados experimentais foram empregados os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, sendo estas obtidas através da relação entre a quantidade de fósforo adsorvido (q_e , mg g⁻¹) e a concentração de fósforo no equilíbrio (C_e , mg L⁻¹).

O modelo de Langmuir é baseado nas hipóteses de que a adsorção ocorre em uma monocamada, onde todos os sítios de adsorção são equivalentes com superfície uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos (BONIOLO, 2010), assume também que não há interação entre os íons adsorvidos na superfície do material adsorvente e que os sítios de adsorção são idênticos (TOLEDO, 2013). Este modelo foi desenvolvido presumindo que o adsorvente possui um número limitado de sítios disponíveis em sua superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que estes sítios estejam ocupados (ELIZABETH, 2010).

Segundo TOLEDO (2013), a isoterma de Langmuir pode ser expressa de acordo com a equação 4:

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (4)$$

onde q_{max} (mg g⁻¹) e b (L mg⁻¹) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mg g⁻¹) e C_e a concentração de equilíbrio, em mg L⁻¹.

A característica essencial de uma isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação chamado parâmetro adimensional de equilíbrio (RL), o qual é definido pela equação 5:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (5)$$

onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) e b a constante de Langmuir. O parâmetro (R_L) indica se o modelo isotérmico é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 1$) (TOLEDO, 2011; VUCUROVIC, 2012).

Em algumas situações, a isoterma de Freundlich proporciona melhores ajustes dos dados experimentais, pois descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada (FÁVERE, 2010). Este modelo considera que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície (DEBRASSI, 2011) e que também considera um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto, baseando-se no conceito de que os íons são infinitamente acumulados na superfície heterogênea do adsorvente (BONIOLO, 2010).

Segundo TOLEDO (2013), a isoterma de Freundlich pode ser expressa pela equação 6:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

Quando $0 < 1/n < 1$, a adsorção é favorável, quando $1/n = 1$, a adsorção é irreversível e é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios, já quando $1/n > 1$, a adsorção é desfavorável (GAO, 2013; DEBRASSI, 2011).

Segundo SHINZATO (2009), a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips, representado pela equação 7:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}}(bC_e)^s}{1+(bC_e)^s} \quad (7)$$

onde $q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorção que reflete a área ocupada por uma monocamada de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}), b é a constante que relaciona a média da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente (L mg^{-1}) e s é o índice de heterogeneidade, que varia de 0 até 1.

O modelo de Langmuir-Freundlich tem sido aplicado para tratar estudos de adsorção em superfícies heterogêneas. O limite $s = 1$ corresponde a um sistema homogêneo, enquanto s

< 1 se refere ao aumento da heterogeneidade. Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (TOLEDO, 2013; DEBRASSI, 2011).

3.5.3. Detecção colorimétrica por imagens digitais

O uso de imagens digitais vem sendo amplamente empregado em análise química, apresentando resultados com boa exatidão e precisão e as análises realizadas em um curto intervalo de tempo (Lopez-Molinero *et al.*, 2010; Apyari *et al* 2017; Fernandes *et al.*, 2020)

Em determinações quantitativas utilizando-se imagens digitais realiza-se a reação entre o analito e um agente cromógeno, sendo o produto formado com uma determinada intensidade de cor é capturado utilizando-se uma câmera fotográfica de um *smartphone*, *scanner* ou *webcams* (Zhang *et al.*, 2016; Capitán-Vallvey *et al* 2015). O *smartphone* devido a sua disponibilidade e apresentar uma câmara de alta resolução, tem sido muito utilizado como um instrumento para quantificação de analitos em determinações colorimétricas (Zhang *et al.*, 2016; Hangqian *et al.*, 2022). O *smartphone* em uma análise quantitativa colorimétrica irá converter a intensidade da cor da área da imagem capturada em um valor numérico de forma instantânea (He *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2019). A imagem digital é formada por pequenos pontos chamados de *pixel*, sendo que se obtém uma maior resolução quando a área da imagem contém maior o número de *pixel* Gonzales *et al.*, 2009.

As imagens digitais coloridas são representadas em determinados formato padronizados de cores pelos diferentes modelos existentes, tais como HLS (do inglês hue, lightness e saturation), HSV (do inglês hue, saturation, value) e RGB (do inglês red, green e blue) (Gonzales *et al.*, 2009). O modelo RGB se assemelha ao processo de detecção utilizado pelo olho humano, sendo que possuem sensores sintonizados nas cores vermelho, verde e azul. Este modelo vem sendo bastante utilizado em métodos analíticos que empregam a determinação de cores utilizando imagens digitais (Lopez-Molinero *et al.*, 2010). Portanto, o modelo de cores RGB processa a imagem digital utilizando as cores primárias vermelho, verde e azul, tomando como base que todas as outras cores são combinações dessas três em um sistema aditivo. Esse modelo é chamado de aditivo, pois faz uso da luz transmitida para exibir as cores. A combinação linear dessas três cores primárias produz todo o espectro visível (Paciornik *et al.*, 2006).

O sistema de cores RGB usa uma representação de 8 bits (1 byte) para cada componente de cor, dando a cada *pixel* um total de 24 bits. Este sistema combina valores das

cores vermelho, verde e azul que variam de 0 a 255, ou seja, um total de 256 variações de cores em cada canal, totalizando mais de 16 milhões de combinações únicas de cores (256^3) e uma ampla gama de cores diferentes (Levkowitz *et al.*, 1993; Palus *et al.*, 1998).

A utilização de uma câmera fotográfica de um smartphone para captura de imagem digitais tem proporcionado uma coleta rápida com boa estabilidade de fundo, alta sensibilidade e linearidade, demonstrando sua adequação para ser aplicado na química analítica (Franco *et al.*, 2021). A intensidade de cor obtida pela imagem digital é proporcional à concentração de um determinado analito em uma amostra. Assim, a determinação da concentração do analito na amostra é obtida correlacionando os valores das componentes do sistema de cores RGB da imagem associada com a concentração do analito na amostra.

4. EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza produzida com um sistema Milli-Q[®]. A solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de fósforo, foi preparada dissolvendo-se 4,3937 g de KH₂PO₄ (previamente seco em estufa a 120 °C por duas horas) em 1000 mL de uma solução de H₂SO₄ 0,0236 mol L⁻¹. A solução reativa utilizada para fornecer coloração ao fósforo por meio de uma complexação (equação 10 e 11) foi preparada por meio de duas soluções. A primeira foi preparada dissolvendo-se 0,500 g de subcarbonato de bismuto em 100 mL de água deionizada a qual se adicionou lentamente 69,40 mL de H₂SO₄ concentrado, transferindo-o posteriormente a um balão de 500 mL. A segunda solução foi preparada dissolvendo-se 10,000 g de molibdato de amônio em 150 mL de água deionizada, sendo a mesma adicionada à primeira solução. Após a mistura das duas soluções, completou-se o volume do balão com água deionizada.

4.2. PREPARO DAS ESFERAS DE QTS-FE(III)-R

As esferas foram preparadas segundo MARQUES NETO (2013), onde 2 g de quitosana (Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 50 mL de ácido acético 5% (m/v). O gel formado foi gotejado em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ através de uma bureta de 50 mL, onde o fluxo de gotejamento foi controlado de modo a obter as esferas de quitosana a partir do contato das gotas do gel com a solução alcalina. As esferas foram lavadas com água deionizada até a água de lavagem apresentar pH = 7,0. O polímero em forma de esferas permaneceu em contato com a solução de glutaraldeído 2,5% (v/v) por 24 h para que ocorresse a reticulação do material e em seguida promoveu-se sua complexação com íons Fe³⁺. Após esta etapa, o complexo QTS-Fe(III)-R foi lavado com água deionizada com a finalidade de retirar o excesso de Fe(III) não complexado que estava na superfície do polímero. A etapa final da síntese consistiu na secagem das esferas em estufa por 18 h a 45 °C. Na Figura 2 pode-se observar o esquema da síntese e o formato das esferas de quitosana após o preparo.

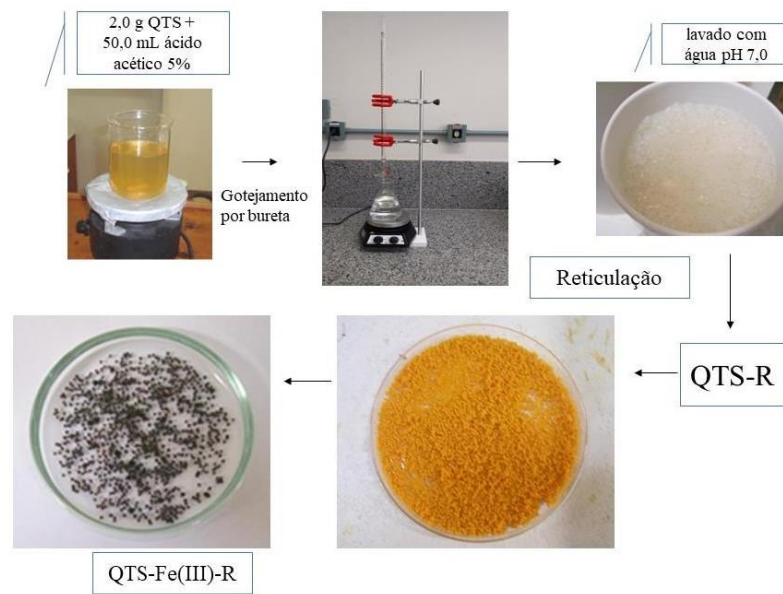


Figura 2. Esquema da síntese de esferas de quitosana QTS-Fe(III)-R.

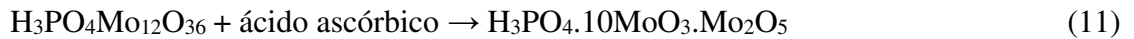
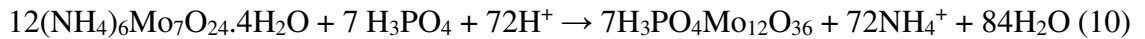
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE QTS-FE(III)-R

Amostras de Quitosana comercial, Quitosana-Reticulada e Quitosana-Fe(III)-Reticulada foram caracterizadas por técnicas complementares de espectroscopia no infravermelho e difração de Raios X. As análises por Espectroscopia no Infravermelho (IV) foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de difração de raios X foram realizadas em um X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e radiação $\text{Co } -k\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de 10-40° (2 θ).

4.4. ANÁLISE DE FÓSFORO

Um espectrofotômetro RGB montado com um smartphone foi empregado para medir a concentração do fósforo. Para esta análise, foi adotado a metodologia descrita por BRAGA & DEFELIPO (1974), segundo o qual pode obter uma ótima linearidade para concentrações de fósforo entre 0,08 a 2,00 mg L^{-1} . O método consiste em adicionar 5,00 mL da amostra em um balão de 50,00 mL juntamente de 5,00 mL da solução reativa, obtendo-se como produto o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ (Equação 10) e 2,00 mL da solução de ácido ascórbico 2% (m/v) (Equação 11), obtendo-se como produto o $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$ também chamado de

azul de molibdênio. O volume do balão foi completado com água deionizada. Após 20 minutos 3 mL foi transferida para o espectrofotômetro RGB, construído através de materiais de baixo custo e fácil acesso, com o auxílio de um smartphone. Em seguida foi coletada as imagens das soluções e conseqüentemente, a determinação da concentração de fosfato.



4.5. CONFECÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO RGB E DETECÇÃO DE FOSFATO POR MEIO DA OBTENÇÃO DAS IMAGENS DIGITAIS E PADRÕES DE CORES COMO RESPOSTA ANALÍTICA

No que diz respeito à necessidade de garantir a reprodutibilidade da aquisição da imagem digital para evitar efeitos de luz externa, foi construído um acessório utilizando a própria caixa do celular (12 x 7 x 6 cm) (Figura 3). Para a análise quantitativa de fosfato, imagens digitais de solução padrão de fosfato foram obtidas com um smartphone, com o flash da câmara ligado, colocando em posição fixa sobre a solução padrão de fosfato dentro de uma caixa com bloqueio de luz (caixa do celular) (Figura 3). Esta caixa foi pintada internamente de preto, para minimizar os efeitos de sombra ou reflexo causados pela luz externa, já que os componentes RGB de uma imagem são proporcionais à quantidade de luz **incidente** (PALUS, 1998).



Figura 3. Montagem do espectrofotômetro RGB: (A) Vista externa da caixa suporte para o smartphone, (B) Vista da parte interna, tampa superior e reservatório para amostra, (C) Vista interna com o posicionamento correto do reservatório de amostra.

Um aplicativo para smartphone gratuito de análise de imagens digitais chamado “Color Grab”, instalado no aparelho foi utilizado para captura e processamento de imagem. Após a captura de imagem da solução padrão de fosfato, os valores de R, G e B foram utilizados

para correlacionar intensidades de cor no sistema RGB com a presença de fosfato. Na Figura 4 estão representadas as imagens do aplicativo durante as medidas (Figura 4 (A)) e as configurações do aplicativo para realizar as medidas (Figura 4 (B)-(C)). O primeiro círculo de azul é o botão que abre a câmera no aplicativo. O app fornece um número inteiro de RGB que é a abreviatura de um sistema de cores aditivas em que o Vermelho (Red), o Verde (Green) e o Azul (Blue) são combinados de várias maneiras, de modo a reproduzir um largo espectro cromático para a cor de cada objeto ao qual apontemos a câmera do Smartphone. Os valores de RGB aparecem na tela (Figura 4 (A)), bastando apenas que coloquemos as configurações fornecidas, conforme pode ser verificado na Figura 4 (B)-(C).

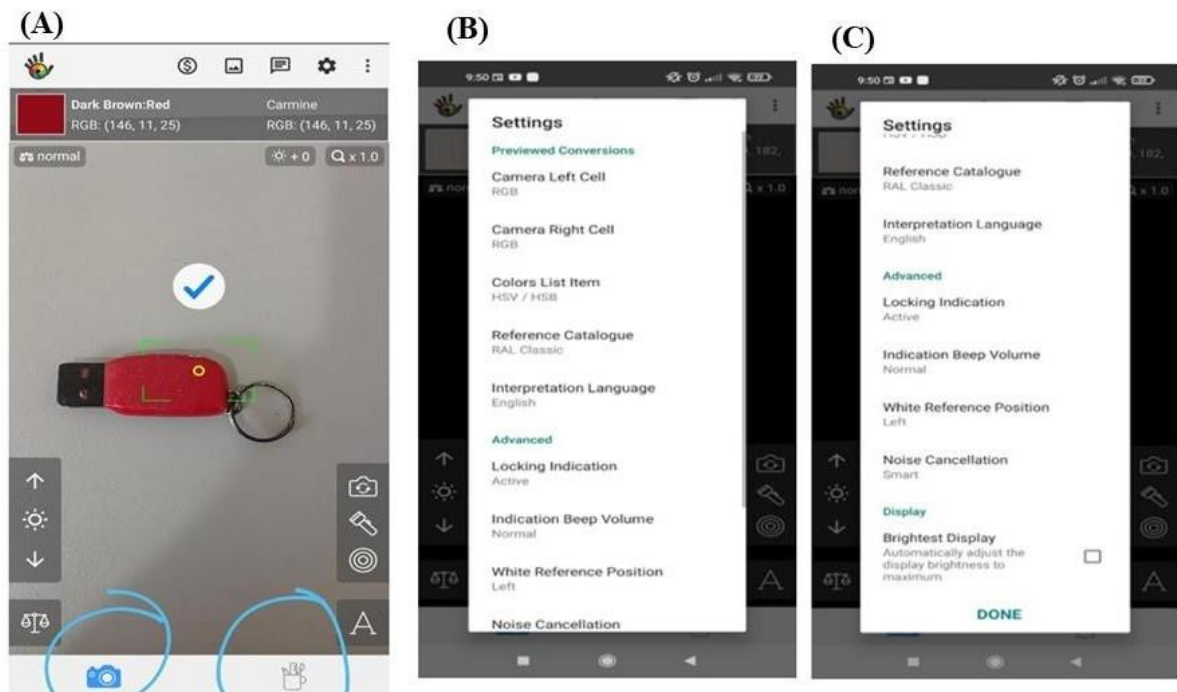


Figura 4. Interface do aplicativo Color Grab: (A) Interface durante as medidas, (B) e (C) configurações do aplicativo para realizar as medidas.

Como sinal analítico, será utilizado a conversão dos valores RGB via escala logarítmica, utilizando a Equação 12. Essa estratégia é utilizada com o intuito de reduzir erros decorrentes da aquisição de imagens quando há pequenas variação de brilho (JOÃO, *et al.*, 2019

$$I = \log \frac{I_m}{I_0} \quad (12)$$

onde I_m é o valor médio da intensidade de cor do canal R, G e B da amostra e I_0 é o valor médio da intensidade de cor do branco.

4.6. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.6.1. Efeito da dosagem e do pH

Utilizando-se 10,0 mL da solução de fósforo na concentração de 50 mg L⁻¹ e sob um sistema de agitação em um banho termostatizado a 25 °C por um período de 12 horas, pôde-se avaliar a dosagem das esferas de QTS-Fe(III)-R em (g L⁻¹) e o pH da solução do adsorvato. A dosagem do adsorvente variou de 0,5 a 10,0 g L⁻¹, e o pH da solução do adsorvato variou de 2 a 11, os valores de pH foram obtidos com soluções diluídas de HCl e NaOH.

4.6.2. Os experimentos cinéticos

A cinética de adsorção foi realizada em batelada sob agitação em um sistema termostatizado a 25 °C. Neste experimento, utilizaram-se 50 mg do adsorvente que permaneceram em contato com 10 mL de soluções de fósforo em pH 7,0 nas concentrações de 10, 30 e 50 (mg L⁻¹). O tempo de contato variou entre 0 a 12 hs.

4.6.3. Isotermas de adsorção

Para obter as isotermas de adsorção, os testes foram realizados em batelada utilizando-se 50 mg do adsorvente e 10 mL de soluções de fósforo nas concentrações de 1 a 160 (mg L⁻¹), ajustando-se o pH para 7,0. As soluções foram mantidas sob agitação constante, num sistema termostatizado com temperatura fixa em um tempo de 6 hs. Neste estudo utilizaram-se temperaturas entre 25 a 45 °C.

4.6.4. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato e sulfato

Os íons cloreto, nitrato e sulfato podem competir com o fósforo nos sítios de adsorção da QTS-Fe(III)-R, sendo estes comumente encontrados em águas naturais. Neste estudo avaliou-se a capacidade de adsorção do fósforo frente à interferência de outros íons utilizando-se uma dosagem do adsorvente de 5,0 g L⁻¹ e soluções em pH 7,0 contendo fósforo em 1,6 mmol L⁻¹ (50 mg L⁻¹) e os interferentes nas concentrações de 1,6; 16,0 e 48,0 (mmol L⁻¹) para cada íon, sendo a concentração de 1,6 mmol L⁻¹ naturalmente encontrado em águas naturais.

No preparo das soluções dos sais foram utilizados NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄. As amostras foram mantidas sob agitação em um banho termostatizado a 25 °C em um tempo de estudo de 6 hs.

4.6.5. Dessorção

Para avaliar a dessorção foi necessário a saturação de 100 mg do adsorvente utilizando-se 20 mL das soluções de fósforo 50 mg L⁻¹ em pH 7,0. Após a saturação, lavou-se o material adsorvente a fim de retirar o excesso de fósforo não adsorvido. Em seguida, adicionaram-se 5 mL da solução dessorvedora ao adsorvente mantendo-o em contato com a solução por 6 hs em um banho termostatizado a 25 °C. As soluções dessorvedoras utilizadas foram NaOH, HCl e Ácido cítrico nas concentrações de 0,01; 0,10 e 1,00 mol L⁻¹.

4.6.6. Dessorção

A fim de avaliar a capacidade de reutilização do material adsorvente, realizaram-se 3 ciclos de adsorção/dessorção aplicando-se em cada ciclo uma adsorção e três dessorções consecutivas. Realizou-se a adsorção com 20 mL da solução de fósforo na concentração de 50 mg L⁻¹ em pH 7,0 e mantido sob agitação em um banho termostatizado a 25 °C por um período de 6 hs. Realizaram-se as dessorções com 5,0 mL dos melhores dessorventes na concentração ideal estabelecida e mantido sob agitação em um banho termostatizado a 25 °C por um período de 6 hs. As soluções dessorvedoras utilizadas foram NaOH e HCl nas concentrações de 0,10 mol L⁻¹.

4.6.7. Produto educacional

Como produto educacional, foi elaborada uma proposta metodológica utilizando uma cartilha de orientações para os professores, visando complementar a prática de ensino docente, de modo que possa buscar diferentes maneiras de ensinar a partir do uso do laboratório de química.

A partir das atividades realizadas no laboratório, foi desenvolvido o Produto Educacional destinado aos professores da educação básica do Ensino Médio que lecionam Química e áreas afins, como Biologia e Física. A proposta é oferecer sugestões e orientações metodológicas e pedagógicas para que o professor possa desenvolver o experimento com os

estudantes nas aulas de Química. Além disso, o material desenvolvido contribui para a formação continuada de professores.

Partindo desse princípio, o produto educacional é composto pela prática experimental a ser desenvolvida e associada aos conceitos teóricos referente a preparação de soluções, estequiometria, forças de interação iônica, intra e intermolecular, potencial hidrogeniônico, cinética química, polimerização e elementos químicos.

Desta forma, o produto didático pedagógico elaborado, irá contribuir para uma prática pedagógica direcionada para a aprendizagem dos estudantes. Além de permitir que os estudantes do Ensino Médio possam observar, questionar, problematizar e confirmar suas hipóteses, promovendo assim, uma compreensão mais aprofundada, significativa e contextualizada dos conceitos químicos, favorecendo uma aproximação entre os estudos científicos abordados e a realidade a qual estão inseridos.

À vista disso, espera-se que o material elaborado possa favorecer os professores e contribuir para o desenvolvimento das atividades em sala de aula de maneira favorável e prazerosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QTS-FE(III)-R

Foram realizadas as análises de Raios-X e Infravermelho das amostras de Quitosana comercial Aldrich (QTS), Quitosana Reticulada (QTS-R) e da Quitosana Reticulada e complexada com Fe(III) (QTS-Fe(III)-R).

No difratograma da Figura 5, observa-se para quitosana comercial dois picos característicos de 2θ entre 10 e 25°. Picos entre 9 e 13° são referentes a porção amorfa da estrutura da quitosana devido a presença aleatória de grupos amino (-NH₂) e o pico na região de (2θ) entre 15 e 25° relacionado com a porção cristalina da estrutura do biopolímero, resultado do empacotamento da cadeia polimérica e de suas interações intercadeias (ZHANG, 2005). Segundo ANTONINO (2007), a finalidade do uso de difração de raios X é apropriada para a determinação dos índices de cristalinidade da quitosana. O índice de cristalinidade relativo (ICR) pode ser determinado com o emprego da equação 13:

$$I_{CR} = \frac{I_C - I_A}{I_C} \times 100 \quad (13)$$

onde I_C e I_A são as intensidades dos sinais das regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Com base na Tabela 2, observa-se que para a QTS, o baixo valor de cristalinidade encontrado refere-se a um elevado grau de desacetilação da mesma, já que segundo MACHADO *et al.*, (2024), a relação entre o grau de desacetilação e o índice de cristalinidade relativo é inverso, quanto maior o índice de cristalinidade menor será o grau de desacetilação, encontrando em seu trabalho um índice de cristalinidade de 52,4% e um grau de desacetilação de 95,40%.

Ao avaliar a QTS-R, nota-se que apresentou baixa cristalinidade em relação à QTS. Isso se deve ao aumento de rigidez da cadeia polimérica devido à diminuição dos graus de liberdades do arranjo tridimensional da mesma causado pela reticulação (JUNIOR & MANSUR, 2008).

O difratograma da quitosana reticulada e complexada com Fe(III) apresentou índice de cristalinidade menor que os anteriores. Segundo PAULINO, (2008) e WEBSTER, (2007), as interações entre biopolímeros como a quitosana e íons metálicos como por exemplo Cr(VI), Ni(II), Fe(II) e Fe(III) afetam a cristalinidade, resultando na formação de novas fases cristalinas através de novas ligações covalentes entre o biopolímero e os íons ou moléculas orgânicas.

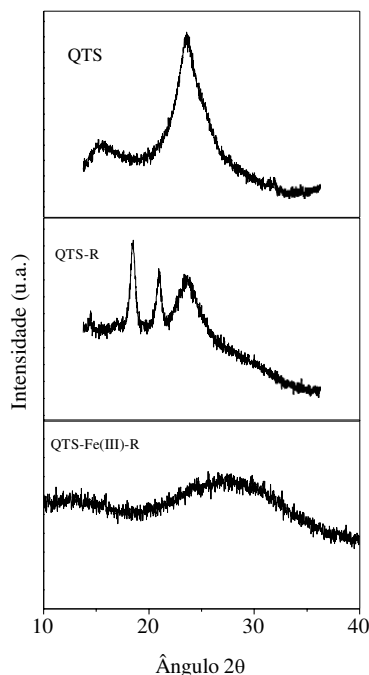


Figura 5. Difratogramas de raios-X de amostras de QTS (quitosana Aldrich), QTS-R (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III)).

Tabela 2. Índices de cristalinidade da Quitosana, Quitosana-Reticulada e Quitosana-Ferro(III)-Reticulada.

Amostras	IA	IC	%ICR
QTS	1252	2294	45,4
QTS-R	1327	1702	22,0
QTS-Fe(III)-R	745	826	9,8

Os espectros apresentados na Figura 6, têm em comum para os três materiais QTS, QTS-R e QTS-Fe(III)-R, bandas próximas a 3300 cm^{-1} relativa ao estiramento axial dos grupamentos O-H da quitosana; 2850 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento axial de C-H de carbono alifático; 1650 cm^{-1} é referente às carbonilas do grupo N-acetil remanescentes da quitina (ZHOU *et al.*, 2014); 1550 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} correspondente à presença de amina primária; 1150 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico C-O-C definida por ligação glicosídica β -1-4 na cadeia polimérica; 1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} associadas ao álcool e éter e na região de 559 cm^{-1} se encontram vibrações de deformação C-H (VALASQUES JUNIOR *et al.*, 2014).

Ao avaliar o espectro da quitosana reticulada, observa-se uma banda em 1690 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=N originado na reticulação, além da diminuição da banda em 1550 cm^{-1} referente à diminuição dos grupos N-H da quitosana. No caso do polímero QTS-

Fe(III)-R observa-se o aparecimento de uma banda em 460 cm^{-1} , sendo esta relativa ao estiramento da ligação Fe-O (ZARATE-TRIVI *et al.*, 2015).

5.2. EFEITO DA DOSAGEM

Ao avaliar a dosagem do polímero QTS-Fe(III)-R numa faixa de $0,5$ a 10 g L^{-1} , observou-se que a adsorção aumenta com o aumento da dosagem do adsorvente, porém, ao atingir a dosagem de 5 g L^{-1} (Figura 7) percebe-se que o acréscimo de doses elevadas não provoca diferenças significativas na remoção de fósforo da solução. Segundo GUPTA *et al.*, (2020), este fato provavelmente está relacionado à diminuição do gradiente de concentração dos íons, sendo este a força motriz da difusão dos mesmos, pois o aumento na dosagem aumenta a quantidade de sítios ativos, fazendo com que os íons em solução sejam repartidos por entre os sítios do adsorvente, proporcionando diminuição do gradiente de concentração e consequentemente uma diminuição do transporte difusivo dos íons metálicos para o adsorvente. Também pode ser explicado pela possibilidade de aglomeração do material adsorvente, ocorrendo uma interação entre as partículas dos biossorventes adjacentes, impossibilitando a adsorção pelos sítios ativos neste local.

Como a diferença entre a porcentagem de adsorção para as dosagens de 5 g L^{-1} e 7 g L^{-1} foi de apenas de 5% , preferiu-se trabalhar com 5 g L^{-1} de QTS-Fe(III)-R por ser mais viável em termos econômicos.

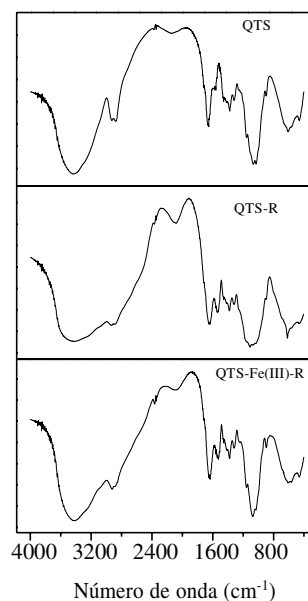


Figura 6. Espectros de infravermelho das amostras de QTS, QTS-R e QTS-Fe(III)-R.

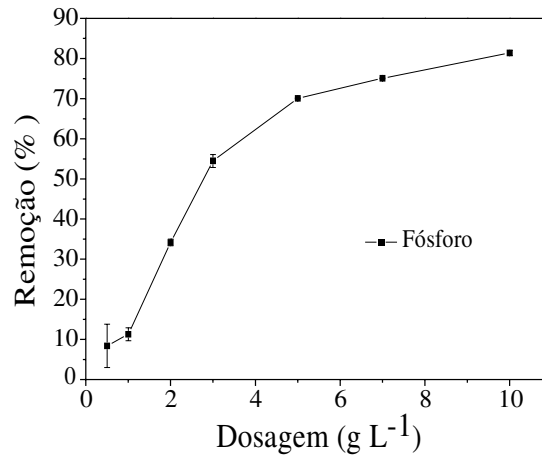


Figura 7. Efeito da variação da dosagem das esferas de QTS-Fe(III)-R na adsorção de fósforo de águas. Condições experimentais: 5 a 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo 50 mg L⁻¹; pH 7,0; 12 hs; 25 °C.

5.3. EFEITO DO PH

A eficiência da adsorção depende da carga estrutural do adsorvente bem como das espécies químicas em solução. Esses fatores são dependentes do pH da solução, uma vez que a concentração de íons H⁺ ou OH⁻ podem gerar cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente mediante a protonação ou desprotonação de grupos funcionais.

Neste trabalho foram realizados ensaios de adsorção de fósforo em diferentes valores de pH e em um intervalo de 2 a 11, com objetivo de verificar a eficiência da QTS-Fe(III)-R. Os resultados são mostrados na Figura 8.

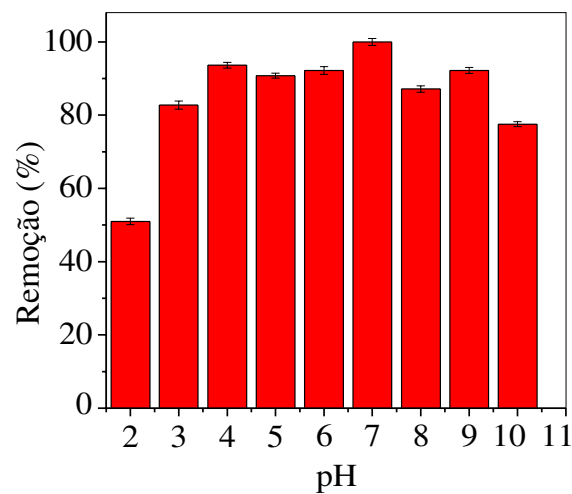


Figura 8. Efeito da variação do pH da solução de fósforo na adsorção pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo 50 mg L⁻¹; pH 2,0 a 11,0; 12 hs; 25 °C.

Pode-se notar que o processo de adsorção de fósforo pelo adsorvente apresenta baixa eficiência em meio extremamente ácido (pH 2,0) e moderada eficiência em valores básicos (pH 11,0), sendo os melhores resultados obtidos entre 7 e 8.

De acordo com KONG *et al.*, (2023), o comportamento de pH observado para a adsorção de fósforo é devido à existência em solução aquosa de diferentes formas aniônicas como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} ($\text{pK}_1=2,15$, $\text{pK}_2=7,20$ e $\text{pK}_3=12,33$), que dependem da concentração de fósforo e do pH da solução.

Para o valor de pH igual a 2,0, o adsorvente encontra-se carregado positivamente devido à protonação dos grupos amino, porém, o ácido fosfórico se encontra em maior concentração do que sua forma desprotonada, uma vez que o pK_1 é igual a 2,15, resultando em uma melhor adsorção somente para valores de pH superiores a 2,0. À medida que o pH aumenta, ocorre a formação de espécies desprotonadas de fósforo na forma dos oxianions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} que são adsorvidos pelo sítio de adsorção positivo gerado pelo ferro complexado pela quitosana.

Em valores de pH mais altos, a adsorção é prejudicada por dois fatores, o primeiro é a desprotonação dos grupos funcionais amino e hidroxila gerando cargas estruturais negativas no polímero que repelem os oxianions do fósforo; o segundo é a competição entre as hidroxilas do meio pelos sítios de adsorção (MARQUES NETO, 2013).

Portanto, neste trabalho todos os estudos realizados com a QTS-Fe(III)-R foram feitos em pH 7,0, por este ser o pH ótimo de adsorção, mas como neste valor de pH a adsorção do fósforo se encontra próximo dos valores de adsorção obtidos na faixa de pH de 3,0 a 10, conclui-se que o adsorvente também pode ser utilizado nestes valores.

5.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Utilizando-se o pH ótimo de adsorção (pH = 7,0), foi realizado o estudo cinético a fim de se determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Através da Figura 9, pode-se observar um progresso rápido na remoção de fósforo nas primeiras horas, sendo o equilíbrio atingido em 4 horas de contato da solução com o adsorvente, fato este observado para todas as concentrações.

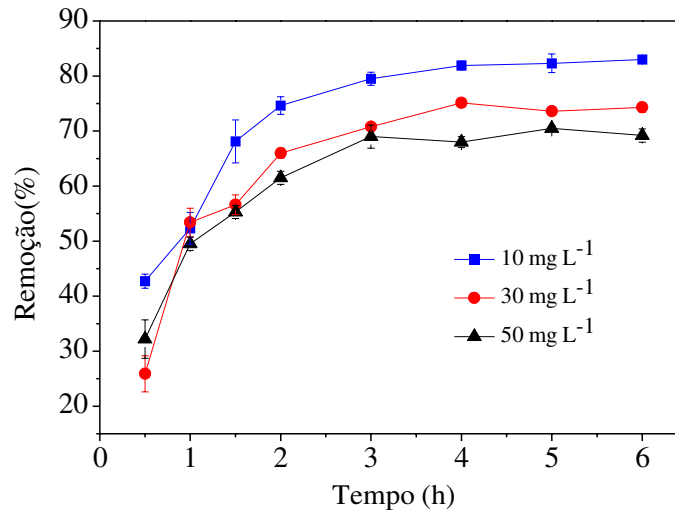


Figura 9. Avaliação da cinética de adsorção de fósforo pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução de fósforo nas concentrações de 10,0; 30,0 e 50,0 mg L⁻¹; pH 7,0; 6 hs; 25 °C.

Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, utilizaram-se as formas linearizadas dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula, definidos pelas equações 1, 2 e 3 respectivamente, sendo que a aplicabilidade destes modelos foi avaliada pela correlação dos dados cinéticos.

A avaliação de cada modelo cinético para o fósforo é apresentada na Tabela 3. Os gráficos das regressões obtidas em cada modelo são apresentados na Figura 10. Observa-se pelo gráfico uma melhor correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 10(B)), o qual obteve um coeficiente de correlação R^2 entre 0,975 e 0,994.

Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante, a qual envolve a partilha de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato e forças de valência que são forças repulsivas que surgem quando as partículas se aproximam umas das outras e suas nuvens eletrônicas se superpõem (TOOR & JIN 2012).

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula (Figura 10(C)) foram observadas na duas regiões lineares, que ao serem comparadas com o gráfico da Figura 8, pôde-se constatar que a primeira região foi obtida em duas horas de estudo e a segunda região obtida a partir do valor da primeira regressão até a condição de equilíbrio, obtendo-se dessa forma dois valores para a constante de difusão intrapartícula. A primeira região linear do modelo é controlada pela taxa de difusão intrapartícula, a qual demonstra uma fase gradual de adsorção, já a segunda região é referente à diminuição da difusão, estando a adsorção próxima da sua condição de equilíbrio. De acordo WANG *et al.*, (2022), quanto maior for o valor de C maior será o efeito

da camada limite. Pelos valores de C obtidos, observa-se que, nos primeiros 120 minutos de contato entre a solução e o adsorvente (intervalo de tempo onde foi aplicada a primeira regressão), o efeito da camada limite é menor, ou seja, menor é a resistência à difusão dos íons na superfície do adsorvente. O segundo valor de C é maior, indicando que de 120 minutos até atingir o equilíbrio da adsorção aumenta-se a resistência à difusão dos íons nos poros do adsorvente.

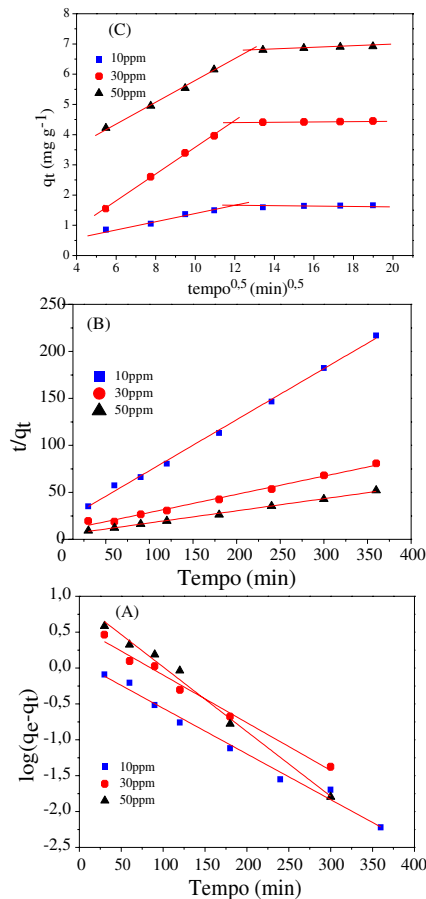


Figura 10. Regressão obtida pelos modelos cinéticos aplicados à adsorção de fósforo pelas esferas de QTS-Fe(III)-R, (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem, (C) difusão intrapartícula.

5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Neste trabalho avaliaram-se as isotermas de adsorção do fósforo pelo polímero QTS-Fe(III)-R utilizando-se temperaturas entre 25 e 45 °C. Os dados foram ajustados pela regressão não linear aplicada aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Na Tabela 4, observa-se que as estimativas dos parâmetros de Langmuir e Freundlich mostraram boa aplicabilidade de ambos os modelos para adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R. Pelo modelo de Langmuir, o fator de separação adimensional (R_L) calculado para as cinco

isotermas estudadas se encontra entre zero e um ($1 < R_L < 0$) indicando uma adsorção favorável. Já pelo modelo de Freundlich, os valores de n para as cinco isotermas estudadas se encontram entre 1 e 10, indicando também uma adsorção favorável. Além destes, observa-se também uma ótima correlação pelos valores de R^2 que se encontra entre 0,96 e 0,99.

De modo geral, ambos os modelos podem ser utilizados para explicar a adsorção de fósforo pelo polímero QTS-Fe(III)-R. Com base nisso, aplicou-se o modelo combinado Langmuir-Freundlich e ao avaliar os resultados na Tabela 4, observou-se que os coeficientes de correlação (R^2) foram maiores que os apresentados pelos outros modelos. Este modelo, que é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, também conhecido como modelo Sips, é normalmente utilizado quando se tem sólidos heterogêneos. A heterogeneidade da superfície do adsorvente foi confirmada pelos valores de $s < 1$, o que prediz que a adsorção ocorre em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. Os valores de b apresentados ($b < 0,106$), indicam que a formação do complexo adsorvente-adsorvato é bastante favorável (TOLEDO, 2013; SHINZATO, 2009).

O valor da capacidade máxima de adsorção do fósforo reportado nas cinco isotermas estudadas, variaram entre 12,6802 e 14,5112 pelo modelo de Langmuir e entre 17,6136 e 22,1290 mg g^{-1} para o modelo SIPS, sendo este valor próximo a alguns trabalhos relatados na literatura, que se encontram na Tabela 5, indicando que este bioadsorvente é um bom material para a aplicação na remoção de fósforo em águas residuais.

5.6. EFEITO DA INTERFERÊNCIA DOS ÍONS CLORETO, NITRATO, SULFATO E FOSFATO

Este estudo foi realizado com a finalidade de avaliar a adsorção de fósforo por esferas de QTS-Fe(III)-R na presença de ânions como cloreto, nitrato e sulfato. Segundo MARTIN (2013), em seu estudo foram observadas as presenças dos ânions sulfato, cloreto e nitrato em amostras de águas residuais, nas concentrações de 189 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} e 150 mg L^{-1} , respectivamente, o que justifica o uso de tais ânions no estudo de competição.

Na Figura 11, observa-se que o cloreto e o nitrato competem menos que o sulfato pelos sítios de adsorção da QTS-Fe(III)-R, porém em maiores concentrações a interferência aumentava. A competição foi mais significativa para o sulfato devido à sua maior densidade de carga, favorecendo dessa forma a interação com os sítios de adsorção gerados pelo ferro complexado na estrutura do polímero (TOLEDO, 2011).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R (T = 298 K).

C _o (mg L ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão Intrapartícula					
		K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K _{d1} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C	R ₁ ²	K _{d2} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C	R ₂ ²
10	1,66	1,47 x 10 ⁻⁰²	1,14	0,973	1,59 x 10 ⁻⁰²	1,84	0,994	0,122	0,162	0,929	1,20 x 10 ⁻⁰²	1,438	0,691
30	4,46	1,53 x 10 ⁻⁰²	3,71	0,968	4,17 x 10 ⁻⁰³	5,16	0,975	0,442	0,844	0,996	6,92 x 10 ⁻⁰³	4,312	0,762
50	7,07	2,08 x 10 ⁻⁰²	8,30	0,978	3,76 x 10 ⁻⁰³	7,76	0,992	0,349	2,279	0,989	2,18 x 10 ⁻⁰²	6,514	0,917

Tabela 4. Parâmetros calculados a partir do modelo de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de fósforo pela QTS-Fe(III)-R.

Modelo de Isoterma	Temperatura (K)				
	298	303	308	313	318
Langmuir					
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	14,5112	14,0262	13,8282	13,4878	12,6802
b (L mg ⁻¹)	0,0477	0,0465	0,0462	0,0510	0,0532
R ²	0,9852	0,9936	0,9793	0,9900	0,9732
Freundlich					
$k_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	1,9922	2,0437	2,0386	1,9702	1,9604
n	2,4817	2,5885	2,5976	2,5761	2,6803
R ²	0,9912	0,9845	0,9862	0,9885	0,9800
Langmuir- Freundlich					
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	22,1290	17,6136	19,3939	19,0933	17,6806
b (L mg ⁻¹)	0,0232	0,0516	0,0422	0,0223	0,0387
s	0,6300	0,7449	0,6962	0,6060	0,6620
R ²	0,9955	0,9964	0,9948	0,9926	0,9873

Tabela 5. Tipos de adsorventes e valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo obtido em estudos relatados por outros pesquisadores.

Adsorvente	Q máx (mg g ⁻¹)	Referência
Quitosana funcionalizada com amina quartenária	20,10	Mackay <i>et al.</i> , 2022
Quitosana biochar – Fe(III)	19,24	Palansooriya <i>et al.</i> , 2021
Quitosana calcita	21,36	Pap <i>et al.</i> , 2020
Quitosana La(III)-bentonita	23,52	Xua <i>et al.</i> , 2020
Quitosa-Ferro(III)-Reticulada	22,13	Este estudo

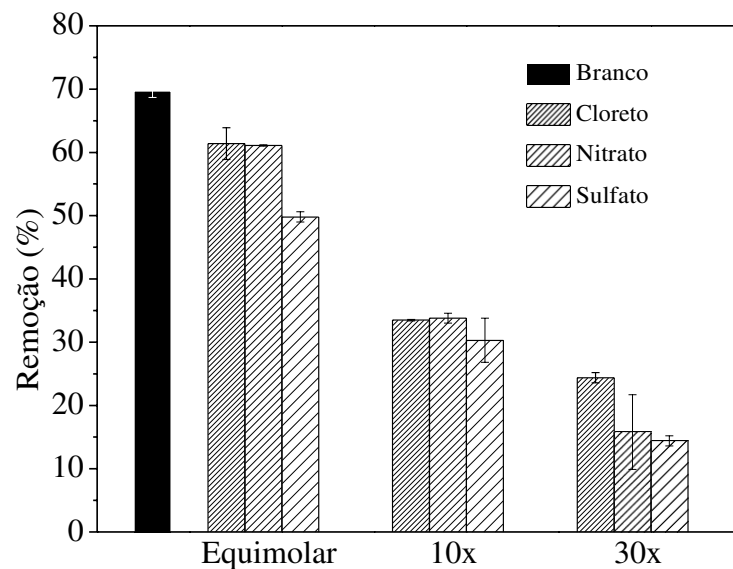


Figura 11. Efeito da interferência dos íons cloreto, nitrato e sulfato nas concentrações de 1,6; 16,0 e 48,0 mmol L⁻¹ na adsorção de fósforo 1,6 mmol L⁻¹ (50 mg L⁻¹) pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. Condições experimentais: 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 10 mL de solução contendo fósforo e o íon interferente nas concentrações desejadas; pH 7,0; 6 hs; 25 °C.

5.7. DESSORÇÃO E CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

A recuperação do íon adsorvido, assim como a regeneração do adsorvente, é importante para a reciclagem no processo de adsorção. Deste modo, avaliou-se a capacidade de recuperação do fósforo adsorvido nas esferas de QTS-Fe(III)-R através do estudo de dessorção. Primeiramente, fez-se a saturação do adsorvente em solução de fósforo 50 mg L⁻¹ com

posterior dessorção com os extratores ácido cítrico, ácido clorídrico e hidróxido de sódio nas concentrações 1,0; 0,1 e 0,01 mol L⁻¹.

Conforme mostrado na Figura 12, observa-se que os melhores dessorventes foram HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol L⁻¹, visto que o HCl e o NaOH 1,0 mol L⁻¹ apresentou uma pequena diferença em relação à 0,1 mol L⁻¹, o que ocasionaria um gasto excessivo de reagente.

A fim de avaliar a capacidade de recuperação das esferas de QTS-Fe(III)-R, foram realizadas 3 ciclos de adsorção/dessorção sendo que em cada ciclo, 100 mg de esferas foram saturadas com 20 mL de uma solução de fósforo 50 mg L⁻¹, em pH 7,0 sendo posteriormente submetidas a três dessorções consecutivas utilizando-se 5 mL do **eluente** escolhido, sendo neste caso, o HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Tanto a adsorção como a dessorção foram realizadas em um tempo de estudo de 6 horas.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 13, nas primeiras três dessorções totalizando-se 18 horas, conseguiu-se uma remoção máxima de 87,16% de fósforo pelo dessorvente HCl 0,1 mol L⁻¹ e de 98,0% com o dessorvente NaOH 0,1 mol L⁻¹. Observou-se que, para os dois dessorventes, duas dessorções foram suficientes para a recuperação do adsorvente, não havendo uma diferença significativa entre a segunda e terceira dessorção.

Após a dessorção, a massa do biossorvente foi submetido a outros dois ciclos de adsorção/dessorção, apresentando uma eficiência de adsorção de 93,94±2,39 % e 88,85±2,11 % para a segunda e terceira adsorção utilizando-se como dessorvente o HCl e 52,14±1,61 e 34,51±2,03 % para a segunda e terceira adsorção utilizando-se como dessorvente o NaOH, o que justifica o reaproveitamento do biossorvente mediante a utilização de HCl 0,1 mol L⁻¹ em sua dessorção. Tal resultado apresentado possivelmente está relacionado à precipitação do ferro presente no material adsorvente mediante utilização do NaOH 0,1 mol L⁻¹ o qual apresentou uma coloração escura no adsorvente, inativando os sítios de adsorção gerados pela presença do ferro. Porém, ao aplicar no material adsorvente uma solução contendo HCl 0,1 mol L⁻¹, observou-se uma coloração vermelho intenso, indicando a presença do ferro na sua forma ionizada, o que favorece a sua interação com os ânions a serem adsorvidos.

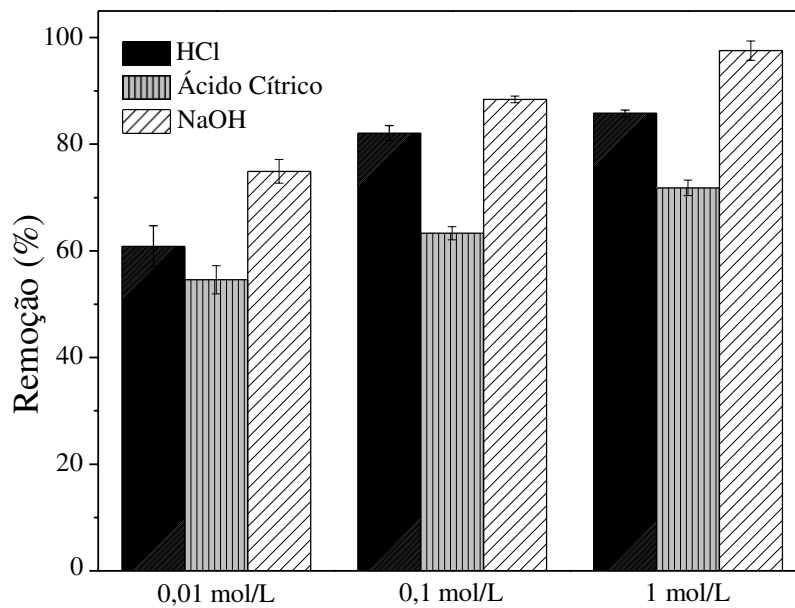


Figura 12. Avaliação da dessorção de fósforo das esferas de QTS-Fe(III)-R utilizando-se HCl, Ácido Cítrico e NaOH nas concentrações de 0,01; 0,1 e 1,0 mol L⁻¹. Condições experimentais: volume de 5 mL para as soluções extratoras em contato com 100 mg de esferas de esferas de QTS-Fe(III)-R saturada com fósforo; tempo utilizado: 6 horas; temperatura de 25 °C.

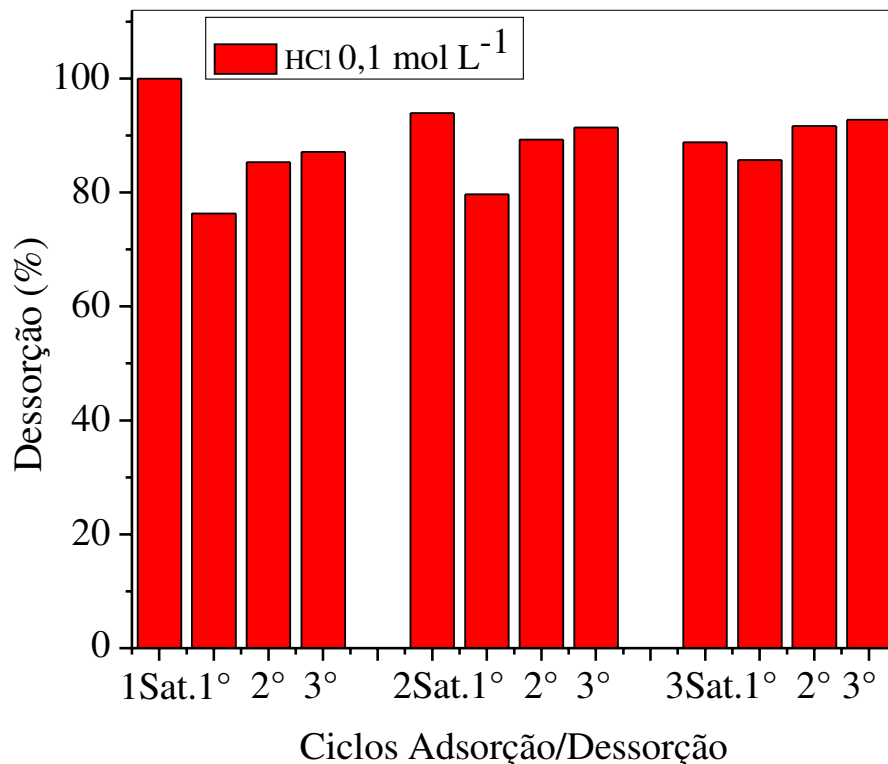


Figura 13. Avaliação da reutilização das esferas de QTS-Fe(III)-R na adsorção de fósforo de águas, utilizando-se como dessorvente HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Condições experimentais: Adsorção – 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R em contato com 20 mL de solução de fósforo 50 mg L⁻¹; pH 7,0; 6hs; 25°C. Dessorção – 5 mL das soluções extratoras em contato com 100 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R; 6 hs; 25 °C.

6. CONCEITOS DE QUÍMICA A SEREM TRABALHADOS COM OS ALUNOS DO ENSINO MÉDIO DURANTE OS EXPERIMENTOS

A seguir, apresentamos como produto educacional, uma atividade experimental proposta para os professores de Química que atuam no Ensino Médio, de modo que estes possam explorar epistemologicamente, conceitos da Química analítica, como a construção de uma **curva de calibração**, seguindo os conceitos de Pimentel, Maria Fernanda, and B. Barros Neto (1996), e também, da Físico-química, tais como preparação de soluções, estequiometria, forças de interação iônica, intra e intermolecular, potencial hidrogeniônico, cinética química, polimerização e elementos químicos (Rangel, Renato Nunes, 2006) no laboratório, concomitantemente, com os estudantes.

O trabalho é intitulado “Propostas para o ensino de Química por meio da experimentação” contendo alguns conceitos químicos e materiais os quais foram utilizados na pesquisa de mestrado.

De acordo com o experimento de adsorção e dessorção utilizando o copolímero Quitosana-Ferro (III)-Reticulada, mencionados na pesquisa, propõe-se como uma sequência didática, algumas atividades para serem trabalhadas em laboratório nas escolas, tendo como público-alvo, as séries 2º e 3º anos do Ensino Médio.

6.1 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Inicia-se o processo para a construção da curva de calibração com a preparação de 9 soluções do analito (fosfato) por meio de uma solução estoque preparada anteriormente na concentração de 1.000,0 mg L⁻¹ de diidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), contudo, estas soluções devem ser preparadas por diluição de um certo volume coletado da solução estoque.

Estas soluções são submetidas a uma adição de uma solução cromatizante, o molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄) para colorir a solução incolor de fosfato. Esta solução cromatizante é conhecida como solução reativa 725 para análise de fósforo, na presença de certo volume de uma solução de ácido ascórbico. Estas soluções, portanto, serão utilizadas após análise no espectrofotômetro para a construção da curva de calibração.

De acordo com Pimentel, Maria Fernanda, and B. Barros Neto (1996), a curva de calibração, a qual deve ser utilizada para a determinação da concentração do analito, nesse caso,

o fosfato, é uma expressão matemática denominada equação da reta (Rufino, M. D. S. M., *et al.*, 2007) do tipo:

$y = ax + b$; portanto, temos que

y = O valor da absorbância (A);

x = A concentração de fósforo nas amostras (mg L^{-1});

a = O coeficiente angular (inclinação da reta) e,

b = O coeficiente linear (ponto no qual intercepta o eixo de y no plano cartesiano).

De acordo com Moreira, *et al.*, (2016), a espectrofotometria e os métodos espectrofotométricos são processos analíticos relacionados às medidas das interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, com o objetivo de identificar um componente (analito) presente em uma amostra.

Assim, o instrumento espectrofotômetro, mede o conjunto de radiações eletromagnéticas, denominado espectro magnético; suas determinações espectrofotométricas da quantidade de matéria normalmente se baseiam na absorção da radiação ultravioleta, do visível ou do infravermelho por uma solução (SKOOG *et al.*, 2009).

O professor de Química na sua escola, então, poderá trabalhar, juntamente com o professor de matemática, interdisciplinarmente, aplicando a lei de Lambert-beer associada aos conceitos de geometria analítica, nesse caso, o estudo da reta através da regressão linear simples, desenvolvida nas aulas de matemática, de acordo com a BNCC.

Veja o exemplo a seguir:

A Figura 14 abaixo, ilustra os intervalos específicos de cada comprimento de onda, com base na proporção de elementos acordo com suas características espectroscópicas.

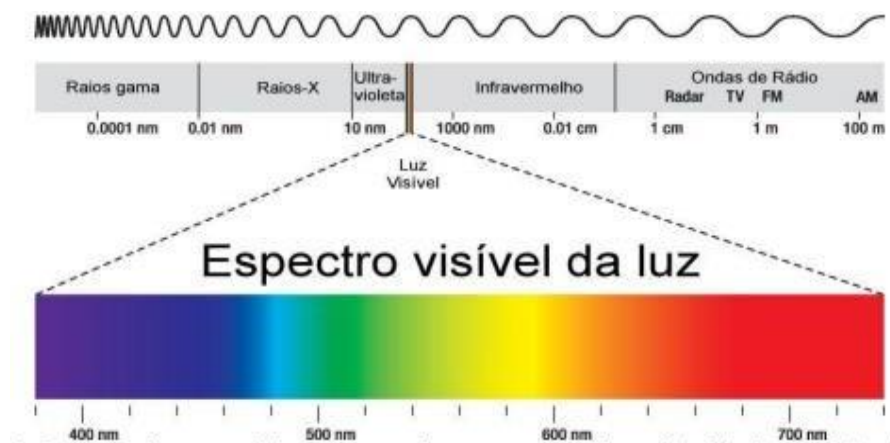


Figura 14. Espectro eletromagnético, destacando os componentes da região visível. Fonte: Harris, 2008.

Sugere-se que o professor, juntamente com seus alunos, realize para leitura no espectrofotômetro, no mínimo de 9 diluições do mesmo analito. Para cada uma dessas diluições, extrair uma alíquota de 2 mL e transferir para a cubeta (TGP) e realizar as leituras.

Veja a seguir o gráfico (Figura 15) que demonstra a construção da curva de calibração utilizada em nossa pesquisa, na determinação da concentração de fósforo.

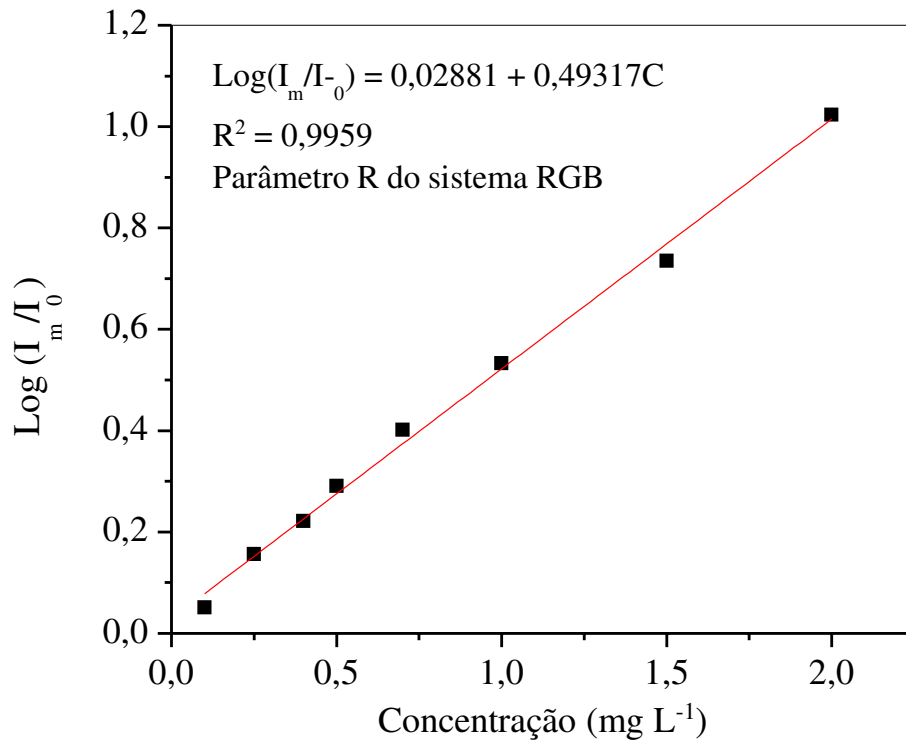


Figura 15. Curva analítica para determinação de fósforo por meio de imagens RGB, utilizando-se o canal R.

Após este procedimento, o professor poderá propor para os alunos, a preparação da solução desconhecida (problema) do mesmo analito. Feito isso, estes deverão diluir esta solução, e retirar, 2 mL de cada uma dessas soluções e transferi-los, por vez, para a cubeta (TGP) e realizar as leituras em RGB, onde obterão a concentração das amostras, substituindo os valores obtidos de absorbância, em y, na equação, e conseqüentemente, obter os valores de x (concentração em mg L⁻¹).

6.2. PREPARO DAS ESFERAS DE QUITOSANA-FERRO III E O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO FOSFATO NAS AMOSTRAS

Nesta etapa da atividade experimental, o professor poderá abordar os conceitos de mecanismos das reações orgânicas, como os ataques nucleofílicos e eletrofílicos, à respeito

deste experimento, o ataque nucleofílico dos grupos amino (-NH₂) pertencentes a molécula da quitosana aos grupos aldoxilas (-COH) presentes na molécula do pentanodial (este conceito deve ser abordado no 3º ano do Ensino Médio, de acordo com a BNCC). As estruturas do polímero quitosana e do copolímero QTS-Fe(III)-R estão representados, respectivamente, no esquema a seguir (Figura 16).

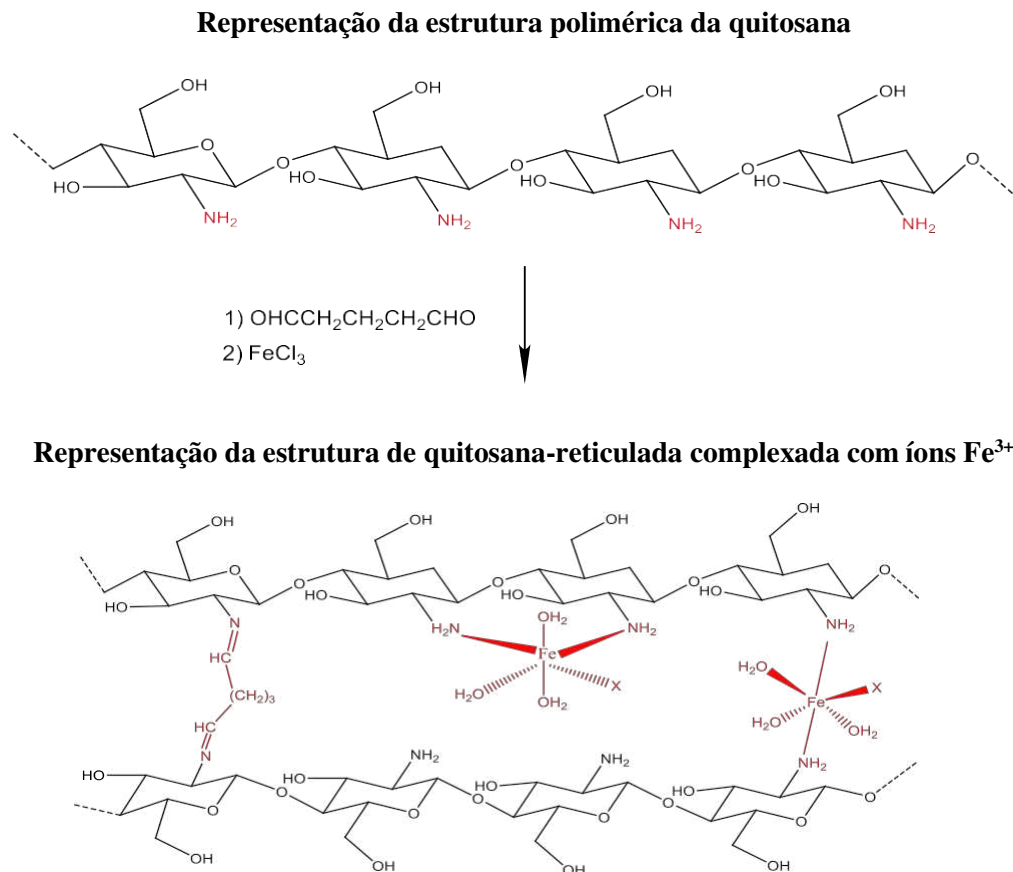


Figura 16. Provável estrutura da Quitosana-Fe(III)-R, onde X pode ser Cl⁻, H₂O ou mesmo PO₄³⁻ (íon fosfato utilizado como adsorvato no experimento) (OLIVEIRA, 2004).

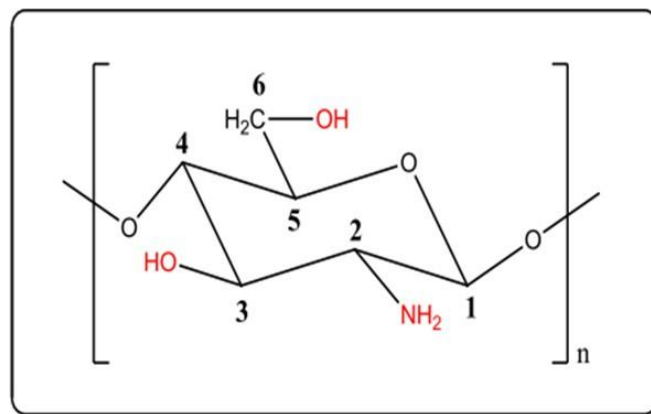
O esquema, acima, descreve as reações cruzadas ocorridas entre as moléculas do pentanodial (OHCCH₂CH₂CH₂CHO) com grupos amino na molécula da quitosana, onde ocorre a adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila do agente bifuncional (pentanodial) de acordo com Gonsalves, Arlan de Assis, *et al.* (2011).

6.3. PROCESSO DE COMPLEXAÇÃO DA GLICOSAMINA NA MOLÉCULA DE QUITOSANA POR ÍONS FE³⁺

Neste momento, à priori, o professor deverá demonstrar para os alunos como ocorre a formação do co-polímero quitosana. Este conceito trata-se do processo de **polimerização**, que

também deverá ser abordado no 3º ano do Ensino Médio. O **polímero** é uma macromolécula formada por unidades menores que se repetem ao longo de toda a estrutura molecular, denominadas **meros**.

As estruturas formadas por um único mero e consideradas, separadamente, denominam-se monômeros (Canevarolo Jr, Sebastião V.,2002). A Figura 1 já citada acima, demonstra a estrutura do monômero glicosamina (unidade monomérica formadora do polímero quitosa) Veja:



Ocorre que no grupo amina ($-\text{NH}_2$) o átomo de nitrogênio por ser muito eletronegativo, consegue atrair para si, outros grupos, como exemplo o íon H^+ (cátion hidrônio), derivado de **ácidos** (este é um conceito que é abordado no 1º ano do Ensino Médio, conceito de Arrhenius de Ácidos e Bases, onde ácidos são grupos de substâncias que em contato com água, que produzem um único cátion denominado hidrônio (H^+), e bases são grupos de substâncias que em contato com água, fornecem um único ânion denominado hidroxila (OH^-), (SILVA, Leonardo A. *et al.*, 2014)); esse processo se denomina protonação. Portanto, ao ser protonado, o grupo amina passando a $-\text{NH}_3^+$, consegue atrair grupos aniônicos de carga negativa (AZEVEDO, VVCea, *et al.*, 2007).

No caso da complexação por íons Fe^{3+} , ocorre uma interação eletrostática íon-molécula, formada pelo íon ferro e o nitrogênio (forte nucleófilo) do grupo amina; essas interações ocorrem ao longo da interface do co-polímero quitosana, resultando em regiões adsorventes de íons de carga negativa, os ânions (ver Figura 16).

Em nossa pesquisa, o processo de adsorção do co-polímero Quitosana-ferro(III)-Reticulada ocorreu com íons fosfato (PO_4^{3-}), portanto, de carga negativa.

A seguir, o professor poderá quantificar os seus estudos baseando nos testes de adsorção e desorção, bem como os estudos cinéticos, a interferência de alguns íons de carga

negativa, a importância do pH do meio e o estado de equilíbrio da dissolução, utilizados em nossa pesquisa.

6.4. EFEITO DO PH

De acordo com o comportamento de pH observado para a adsorção de fosfato (PO_4^{3-}) é devido à existência em solução aquosa de diferentes formas aniônicas como **1**- H_2PO_4^- , **2**- HPO_4^{2-} e **3**- PO_4^{3-} ($\text{pK}_1=2,15$, $\text{pK}_2=7,20$ e $\text{pK}_3=12,33$), que dependem da concentração de fosfato e do pH da solução. Neste experimento, o professor poderá explicar a importância do processo de diluição dos ácidos, dos potenciais da constante de ionização (pK_a), ou seja, quanto maior a constante de ionização do ácido, maior o pK_a , e portanto, maior será a concentração de íons H^+ dispersos na solução, causadores do processo de protonação ou desprotonação, de acordo com a **Lei da diluição de Ostwald**:

Se $\alpha > 5\%$, então, $\mathbf{K_a = Cn.\alpha^2 / 1-\alpha}$ e;

Se $\leq 5\%$, então, $\mathbf{K_a = Cn.\alpha^2}$,

sendo que α representa o grau de ionização do ácido. Dessa forma, para o ácido dissolvido em água, têm-se:

$\alpha = \text{número de moléculas ionizadas} / \text{número de moléculas dissolvidas}$

Assim, o potencial da constante de ionização será determinado por

$\text{pK}_a = - \log K_a$

6.5. OS EXPERIMENTOS CINÉTICOS

O conceito de cinética química se baseia no estudo da velocidade de processamento de uma reação química e a influência de alguns fatores sobre ela, tais como temperatura, concentração de reagentes, pressão, luz (em reações de fotólise) e catalisadores na alteração dessa velocidade (DE ASSIS MARTORANO, Simone Alves, 2009). Assim, com a agitação do sistema, aumenta-se a energia cinética das partículas do adsorvato e do adsorvente, proporcionando um aumento dos choques efetivos entre essas partículas, conseqüentemente, aumentando a velocidade de adsorção do fósforo pela esferas de Quitosana-ferro-III-Reticulada. Verifica-se, também, que o aumento da concentração do adsorvato, provoca um

aumento da velocidade de adsorção, fenômeno no qual pode ser explicado através da Lei da velocidade ou Lei da ação das massas de Guldberg e waage. Nesse caso, temos:

Considerando a reação: $x\text{Adsorvato} + y\text{Adsorvente} \leftrightarrow \text{complexo}$

$V(\text{adsorção}) = K.[\text{adsorvato}]^x. [\text{adsorvente}]^y$, onde:

V = velocidade de adsorção;

K = constante da velocidade de adsorção;

$[\text{adsorvato}]$ = concentração do adsorvato;

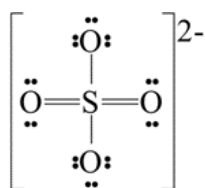
$[\text{adsorvente}]$ = concentração do adsorvente;

x = coeficiente estequiométrico do adsorvato;

y = coeficiente estequiométrico do adsorvente.

6.6. EFEITO DA INTERFERÊNCIA DOS ÍONS CLORETO, NITRATO E SULFATO

No preparo das soluções dos sais foram utilizados **NaCl**, **NaNO₃** e **Na₂SO₄**. A escolha destes sais foi feito por serem eletrólitos fortes, portanto, muito solúveis em água, conforme ressaltam em seus estudos Alves-Junior e Carlos Alberto (2021). As amostras foram mantidas sob agitação em um banho termostatizado a 25 °C em um tempo de estudo de 6 hs. No estudo da interferência dos íons no processo de adsorção, o professor poderá abordar para os alunos, o conteúdo **forças intermoleculares** e **ligação covalente**, ao demonstrar a importância da densidade de carga do íon quanto à força de atração eletrostática. A estrutura das espécies iônicas, abaixo, demonstra que apenas o íon cloreto Cl⁻ está de acordo com a **terça do octeto** (os átomos ao se ligarem, adquirem na camada de valência 2 ou 8 elétrons para se estabilizarem), haja vista que o átomo de cloro situa-se no 2º período do quadro periódico, período limite em que os elementos químicos obedecem, criteriosamente a regra do octeto. Sendo os demais íons, sulfato (SO₄²⁻) e nitrato (NO₃⁻), apresentando seus elementos centrais, enxofre (S) e nitrogênio (N), respectivamente, se estabilizando com mais de 8 elétrons na camada de valência (expansão do octeto):



o íon apresenta duas regiões de interação eletrostática.

íon fosfato na formação do ácido fosfórico (H_3PO_4) e por ser um íon derivado do ácido clorídrico (HCl), um ácido forte, o número de cargas positivas H^+ , torna-se maior no processo de interação iônica, admitindo-se uma mesma concentração para as espécies desorvedoras (DOS SANTOS QUEIROZ, 2009).

7. ATIVIDADES CONTEXTUAIS QUE VERSAM SOBRE O EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO DO POLUENTE FOSFATO EM ÁGUA

As questões contidas nessa atividade conduzem ao aprofundamento de alguns conceitos pertinentes, envolvendo a Físico-química e a Química analítica. A elaboração dessa atividade visa atingir uma melhor compreensão dos alunos aos fenômenos ocorrentes no cotidiano de um laboratório de análise.

Baseado no experimento do processo de adsorção e desorção do íon fosfato, responda as questões a seguir.

1 - De acordo com a lei de Lambert-Beer, por que houve a necessidade de colorir a solução de fosfato (analito) com uma solução cromatizante azul? Justifique sua resposta.

R = A lei de Lambert-beer se baseia no processo de absorção e transmissão de espectros. Assim, a solução cromatizante, denominada reativo 725, refere-se ao comprimento de onda 725 nm dentro da faixa do vermelho (espectro luminoso dentro da faixa do visível), pois a absorção do espectro pela solução ocorre na cor complementar. Desse modo, todas as soluções incolores devem ser coloridas com um reagente específico para serem analisadas no espectrofotômetro.

2 - A análise da amostra de uma substância W em solução aquosa, no espectrofotômetro a partir de uma curva de calibração: $Y = 0,2258X + 0,0621$, demonstrou absorvância de 0,1485. Com base no experimento sobre análise de fosfato e seu conhecimento em espectrofotometria, determine a concentração dessa amostra em mg L^{-1} (p.p.m) e classifique o ambiente no qual a amostra foi coletada, como poluído ou não poluído, a partir do seguinte parâmetro:

- se a concentração da solução de $W \geq 0,25 \text{ mg L}^{-1}$, ambiente poluído;
- se a concentração da solução de $W < 0,25 \text{ mg L}^{-1}$, ambiente não poluído.

R = Sendo a equação da reta: $Y = 0,2258X + 0,0621$, a curva de calibração do analito W, então y refere-se à absorvância e x a concentração da solução W, respectivamente. Portanto, teremos:

$$Y = 0,2258X + 0,0621$$

$$0,1485 = 0,2258X + 0,0621$$

$$0,2258X = 0,1485 - 0,0621$$

$$X \sim 0,3826 \text{ mg L}^{-1}$$

De acordo com o parâmetro, o ambiente será classificado como poluído.

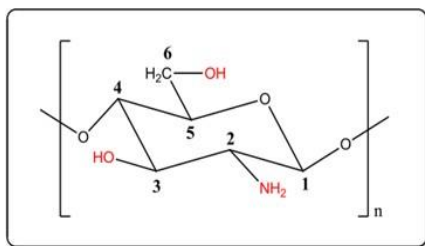
3 - A curva de calibração é uma equação da reta construída a partir de dados das concentrações da solução conhecida do analito x absorvância em um processo denominado regressão linear simples. Os pontos que constituem a curva, quanto mais alinhados estiverem, maior é a confiança na leitura dos dados. Dessa forma, qual fator poderá determinar esse grau de confiança da equação da reta? Justifique sua resposta.

R = A confiança nos dados obtidos a partir da curva de calibração passa pelo fator denominado **coeficiente de determinação (R^2)**, assim, quanto mais próximo do valor de 0,9999 ele estiver, isto é, próximo a 100%, maior a confiança nos dados obtidos.

4 - Escreva a estrutura do monômero presente no polímero quitosana e explique a importância do grupo amino no processo de reticulação com a molécula do pentanodial.

R =

Este é o monômero denominado glucosamida.



O grupo amino ($-NH_2$) presente nessa estrutura, possibilita ataques nucleofílicos aos grupos aldoxílas ($-COH$) pertencentes à molécula do pentanodial, liberando, assim, uma molécula de água em cada ataque e causando uma resistência do polímero quitosana em ambientes com pH muito baixo.

5 - Como polímero adsorvente, a Quitosana-ferro III-Reticulada consegue adsorver partículas de carga negativa. Explique este fenômeno com base nas forças de interação.

R = Após o processo de complexação com solução de cloreto de ferro III, a quitosana, na sua região de interface, apresenta regiões com carga positiva, devido a interação dos íons ferro com o grupo amino, assim, esta região conseguirá, por atração eletrostática, atrair íons de carga oposta, no caso, íons de carga negativa.

6 - De acordo com o experimento sobre a adsorção de fosfato, explique como o pH do meio influencia o processo de remoção deste poluente em água.

R = O pH do meio determina a concentração de íons H^+ e OH^- , partículas estas que podem interferir no processo de adsorção, uma vez que poderá haver, protonação por parte dos íons H^+ aos grupos amino ou desprotonação devido aos íons OH^- competirem com os íons fosfato (PO_4^{3-}) por atração eletrostática, na região de interface do adsorvente.

7 - Comente esta afirmação: “a respeito da adsorção de fosfato na água, o aumento da dosagem do co-polímero Quitosana-ferro III-Reticulada, aumenta sua capacidade adsorvente.”

R = Com os estudos sobre equilíbrio químico, ocorre um **deslocamento do equilíbrio** sempre que há um aumento da concentração de algum componente deste equilíbrio, nesse caso, o aumento da dosagem (concentração) provoca um aumento da adsorção do adsorvato (fosfato) na água.

8 - Suponha uma amostra de mistura de soluções de sais, tais como nitrato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio e diidrogenofosfato de potássio, apresentando concentrações iguais. Utilizando uma certa quantidade do adsorvente Quitosana-ferro III-Reticulada, como seria a competição desses íons no processo de adsorção? Qual a relação entre os gradientes de concentração desses íons e o processo de adsorção?

R = O adsorvente QTS-ferroIII-R adsorveria mais partículas de fosfato, em segundo lugar, as partículas de sulfato e poucas partículas de cloreto e nitrato, uma vez que, o processo de adsorção está relacionado diretamente à densidade de cargas do adsorvato. Das quais podemos observar: PO_4^{3-} (fosfato), SO_4^{2-} (sulfato), NO_3^- (nitrato) e Cl^- (cloreto). Portanto, a competição no processo de adsorção seria mais intensa entre os íons fosfato e sulfato.

9 - Após o uso como adsorvente em solução de fosfato, a Quitosana ferro III-reticulada pode ser reutilizada? Havendo essa possibilidade, descreva o processo para recuperá-la.

R = O processo para recuperar o co-polímero QTS-ferroIII-R, denomina-se **dessorção**, segundo os estudos com esse polímero, conclui-se que podemos recuperar este adsorvente com uma solução de ácido clorídrico (HCl) à $0,1\text{mol.L}^{-1}$. Em um recipiente contendo 100 mg de esferas de QTS-ferroIII-R, adiciona-se 5mL de uma solução aquosa de HCl à $0,01\text{mol.L}^{-1}$.

10 - Quais fatores contribuem para aumentar a velocidade de adsorção das partículas aniônicas através do adsorvente Quitosana-ferro III-Reticulada? Explique a influência de cada um deles no processo.

R= São estes os fatores que contribuem para aumentar a velocidade de adsorção das partículas aniônicas através da QTS-ferroIII-R:

Temperatura: O aumento da temperatura aumenta a energia cinética das partículas, aumentando as colisões efetivas entre as partículas do adsorvente e o adsorvato, conseqüentemente, aumentando a velocidade de adsorção;

Concentração: O aumento da concentração das partículas reagentes (adsorvente e adsorvato), aumenta a probabilidade de colisões efetivas entre essas partículas, portanto, aumenta a velocidade de adsorção.

Potencial hidrogeniônico(pH): A diminuição do pH do meio provoca um aumento da concentração dos H^+ que podem protonar os grupos amino pertencentes à estrutura de interface do co-polímero QTS-ferroIII-R, aumentando a região de carga positiva, conseqüentemente, aumentando a velocidade de adsorção.

8. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção de fósforo pelas esferas de QTS-Fe(III)-R é dependente de diversos fatores, como o pH, o tempo de equilíbrio e quantidade de adsorvente. A dosagem utilizada nos experimentos foi de 5 g L^{-1} e o pH 7,0 foi escolhido por ser o pH ótimo de adsorção e próximo ao encontrado em águas naturais. O estudo do tempo de adsorção de fósforo pelo adsorvente mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 360 minutos.

A capacidade de adsorção máxima utilizando o modelo combinado Langmuir-Freundlich, mostrou uma capacidade de adsorção de $22,13 \text{ mg g}^{-1}$ a 25 °C . Analisando os parâmetros R_L e n , de Langmuir e Freundlich, respectivamente, concluiu-se que o processo adsorptivo é favorável para ambos os modelos e aplicando-se os modelos cinéticos pôde-se observar pelo ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem, que o fenômeno envolve quimiossorção. Quando avaliado a competição de outros íons em uma concentração equimolar ao do fósforo, observou-se que somente o sulfato compete significativamente pelo sítio de adsorção, possuindo o cloreto e o nitrato maior interferência quando em altas concentrações.

Pode-se concluir que a Quitosana-Ferro(III)-Reticulada pode ser recuperada por dessorção com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e reutilizada na adsorção de fósforo. Pode-se concluir que a Quitosana-Ferro(III)-Reticulada pode ser recuperada por dessorção com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e reutilizada na adsorção de fósforo. De acordo com a BNCC de 2017 (SILVA, 2018), o experimento desenvolvido nessa pesquisa e sugerido para os professores do Ensino Médio trabalhem na disciplina Química nos laboratórios de suas escolas com os alunos das séries 2º e 3º anos, aborda as competências específicas 1 e 3 das Ciências da Natureza, à saber, respectivamente:

- Analisar fenômenos naturais e processos tecnológicos, com base nas relações entre matéria e energia, para propor ações individuais e coletivas que aperfeiçoem processos produtivos, minimizem impactos socioambientais e melhorem as condições de vida em âmbito local, regional e/ou global.
- Analisar situações-problema e avaliar aplicações do conhecimento científico e tecnológico e suas implicações no mundo, utilizando procedimentos e linguagens próprios das Ciências da Natureza, para propor soluções que considerem demandas locais, regionais e/ou globais, e comunicar suas descobertas e conclusões a públicos

variados, em diversos contextos e por meio de diferentes mídias e tecnologias digitais de informação e comunicação (TDIC).

Com as seguintes habilidades:

(EM13CNT101) Analisar e representar as transformações e conservações em sistemas que envolvam quantidade de matéria, de energia e de movimento para realizar previsões em situações cotidianas e processos produtivos que priorizem o uso racional dos recursos naturais.

(EM13CNT104) Avaliar potenciais prejuízos de diferentes materiais e produtos à saúde e ao ambiente, considerando sua composição, toxicidade e reatividade, como também o nível de exposição a eles, posicionando-se criticamente e propondo soluções individuais e/ou coletivas para o uso adequado desses materiais e produtos.

(EM13CNT301) Construir questões, elaborar hipóteses, previsões e estimativas, empregar instrumentos de medição e representar e interpretar modelos explicativos, dados e/ou resultados experimentais para construir, avaliar e justificar conclusões no enfrentamento de situações-problema sob uma perspectiva científica.

(EM13CNT302) Comunicar, para públicos variados, em diversos contextos, resultados de análises, pesquisas e/ou experimentos – interpretando gráficos, tabelas, símbolos, códigos, sistemas de classificação e equações, elaborando textos e utilizando diferentes mídias e tecnologias digitais de informação e comunicação (TDIC) –, de modo a promover debates em torno de temas científicos e/ou tecnológicos de relevância sociocultural.

(EM13CNT303) Interpretar textos de divulgação científica que tratem de temáticas das Ciências da Natureza, disponíveis em diferentes mídias, considerando a apresentação dos dados, a consistência dos argumentos e a coerência das conclusões, visando construir estratégias de seleção de fontes confiáveis de informações.

(EM13CNT307) Analisar as propriedades específicas dos materiais para avaliar a adequação de seu uso em diferentes aplicações (industriais, cotidianas, arquitetônicas ou tecnológicas) e/ou propor soluções seguras e sustentáveis.

9. BIBLIOGRAFIA

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**, Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, João Pessoa – PB, 2007, 89p.

ALIJÓ, Pedro Henrique Rodrigues. **CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAISS ASSIMÉTRICOS VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN MODIFICADA**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

APYARI, V. V. M. V. Gorbunova, A.I. Isachenko, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, **Use of household color-recording devices in quantitative** Chemical analysis, J. Anal. Chem. (2017).

ASSAI, N. D. S.; GALVÃO, J. C. R.; DELAMUTA, B. H.; BERNADELLI, M. S. **Funções químicas no 9º ano: proposta de sequência didática e uno químico**. Revista Valore, v. 3, p. 454-465, 2018.

AZEVEDO, VVCea, *et al.* **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais**. Revista eletrônica de Materiais e processos 2.3 (2007): 27-34.

BARROS, A. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 107 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2001.

BONIOLO, M. R. *et al.* **Biomassa residual para remoção de íons uranilo**, Quimica Nova, v.33, No.3, p.547-551, 2010.

BONFIM, Valéria, Ana Paula SOLINO, e Simoni Tormöhlen GEHLEN. **Vygotsky na pesquisa em educação em ciências no Brasil: um panorama histórico**”. Revista Electrónica de Enseñanza delas Ciencias 18 (1). 2019.

BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. **Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e planta**, Revista Ceres, v.21, No.113, p.73-85, 1974.

BRASIL. Resolução CNE/CES n.8, de 11 de março de 2002c. **Estabelece as diretrizes curriculares para os cursos de bacharelado e licenciatura em química.** Disponível em: Acesso em: <http://portal.mec.gov.br/cne/arquivos/pdf/CES08-2002.pdf> Acesso em 3.fev.2023.

BUENO, R. S. M.; KOVALICZN, R. A. **O Ensino de Ciências e as Dificuldades das Atividades,** 2008. Disponível em: <<http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/pde/arquivos/23-4.pdf>>. Acesso em 08 de junho de 2023.

CANEVAROLO Jr, Sebastião V. **Ciência dos polímeros.** *Artiber editora, São Paulo* 24 (2002).

CAO, Y. Y. Liu, F. Li, S. Guo, Y. Shui, H. Xue, L. Wang, **Portable colorimetric detection of copper ion in drinking water via red beet pigment and smartphone,** *Microchem. J.* 150 (2019) 104176.

ALVES-JUNIOR, Carlos Alberto. **Solubilidade de cloreto de sódio e seus sais substitutos para utilização na indústria de alimentos.** 2021.

CATELA, B. M. A. **Estudo da adsorção de fosfatos em colunas de leito fixo contendo cinzas volantes de biomassa - efeito do TRH e da carga de P,** Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia), Faculdade de Ciência e Tecnologia, Lisboa, Portugal, 73p. 2012.

CAPITÁN-VALLVEY, L.F. N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, **Recent developments in Computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review,** *Anal. Chim. Acta.* 899 (2015) 23-56.

CHEN, N. *et al.* **Preparation and characterization of lanthanum(III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution,** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* v.43, p.783–789, 2012.

CHER, G. G.; OLIVEIRA, T. A. L.; SCAPIN, A. L.; SILVEIRA, M. P. **Estudo dos polímeros em uma perspectiva CTSA:** desenvolvendo valores por meio do tema “química dos plásticos”. *Revista Valore,* v. 3, p. 14-25, 2018.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 357, de 17 de março de 2005.

DE ASSIS MARTORANO, Simone Alves. **As concepções de ciência dos livros didáticos de química, dirigidos ao ensino médio, no tratamento da cinética química no período de 1929 a 2004.** *Investigações em ensino de Ciências*, v. 14, n. 3, p. 341-355, 2009.

DEBRASSI, A. *et al.* **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados,** *Quimica Nova*, v.34, No.5, p.764-770, 2011.

DIAS, F.S. *et al.* **Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana,** *Química Nova*, v.31, No.1, p.160-163, 2008.

DITHMER, L. *et al.* Responses in sediment phosphorus and lanthanum concentrations and composition across 10 lakes following applications of lanthanum modified bentonite. **Water Research**, v. 97, p. 101–110, 2016.

DMA - Departamento de Meio Ambiente – FIESP. **Informações básicas sobre áreas contaminadas.** 1ªed. 32p. 2011.

DOS SANTOS QUEIROZ, Ariadne. **Contribuições do ensino de ligação iônica baseado em modelagem ao desenvolvimento da capacidade de visualização.** 2009.

ELIZABETH, T. *et al.* **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética,** *Quimica Nova*, v.33, No.2, p.358-363, 2010.

FAGUNDES *et al.* **Adsorção de arsênio(V) pela quitosana Ferro-III-Reticulada,** *Quim. Nova*, v.31, No.6, p.1305-1309, 2008.

FÁVERE, V. T. *et al.* **Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa,** *Quimica Nova*, v.33, No.7, p.1476-1481, 2010.

FERREIRA, T. F. & MARQUES, D. M. L. M. **Aplicação de Phoslock® para Remoção de Fósforo e Controle de Cianobactérias Tóxicas,** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.14 No.2, p.73-82, 2009.

FERNANDES, L.S. **A experimentação no ensino de química.** Recife, 22 de maio de 2013.

FERNANDES, G.M., W.R. Silva, D.N. Barreto, R.S. Lamarca, P.C.F. Lima Gomes, J. Flávio da S Petrucci, A.D. Batista, **Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry - A review**, Anal. Chim. Acta. (2020).

FRANCO, A. P. **Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura com zeólita**. Tese (Doutorado em Química), Curitiba –PR, Brasil, 186p. 2009.

FRANCO, M. O. K. *et al.* **A color reaction for the determination of Cu²⁺ in distilled beverages employing digital imaging**. Analytica Chimica Acta, v. 1177, p. 338844, 2021.

FRANCO, M. de O.K. W.T. Suarez, V.B. dos Santos, I.S. Resque, **A novel digital image method for determination of reducing sugars in aged and non-aged cachaças employing a smartphone**, Food Chem. 338 (2021) 127800.

GAO, Z. P. *et al.* **Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin**, Journal of Food Engineering, v.116, pág.195–201, 2013.

GONSALVES, A. A. *et al.* **Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana**, Quimica Nova, v.34, No.7, p.1215-1223, 2011.

GONZALES, R.C. R.E. Woods, S.L. Eddins, **Digital Image Processing Using MATLAB®**, 4th ed., Washington, 2009.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review**, Separation and Purification Technology, v.38, p.43-74, 2004.

GUIMARÃES, **Experimentação no Ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo à Aprendizagem Significativa**. Vol. 31, N° 3, p.148, 2009.

GUPTA, SARTHAK, S. SIREESHA, I. SREEDHAR, CHETAN M. PATEL, K.L. ANITHA, **Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents**. Journal of Water Process Engineering, 38 (2020) 101561.

HANGQIAN, L. F. TENG YUE, T. QIAO-GUO, J. MA, **Development of a versatile smartphone based environmental analyzer (vSEA) and its application in on- site nutrient detection**, Science of The Total Environment, Sci. Total Environ. 838 (2022)

HE, J. G. Xiao, X. Chen, Y. Qiao, D. Xu, Z. Lu, **A thermoresponsive microfluidic system integrating a shape memory polymer-modified textile and a paper- based colorimetric sensor for the detection of glucose in human sweat**, RSC Adv. 9 (2019) 23957-23963.

JIANG, C. *et al.* **Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite**, Journal of Colloid and Interface Science, v.402, p.246–252, 2013.

JIANG, D. *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by calcium-silicate composites-novel adsorbents made from waste glass and shells. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 8210–821, 2017.

JOÃO, A. F. *et al.* Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. **Microchemical Journal**. v. 146, p. 1134-1139, 2019.

JUNIOR, A. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. Tese de Doutorado (Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

JUNIOR, E. S. C. Jr & MANSUR, H. S. M. **Preparação e caracterização de blendas de Quitosana/poliálcool vinílico reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido**, Química Nova, v.31, p.1460-1466, 2008.

JUSTI, K. C. Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana – equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa. **Tese de Doutorado (Química Analítica)**, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

KEKES, T. *et al.* Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ β -cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9. p. 105581, 2021.

KLEIN, C. & AGNE, S. A. A. **Fósforo: de nutriente à poluente**, Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v.8, No.8, p.1713-1721, 2012.

KLEPKA, M.T. *et al.* **Local Atomic Structure and Magnetic Ordering of Iron in Fe-Chitosan Complexes**, Biomacromolecules, v.9, p.1586–1594, 2008.

KONG, HAO, JIARUI WANG, GENGTAO ZHANG, FENG SHEN, QIAN LI, ZHIPING HUANG, **Synthesis of three-dimensional porous lanthanum modified attapulgite chitosan**

hydrogel bead for phosphate removal: Performance, mechanism, cost-benefit analysis.

Separation and Purification Technology 320 (2023) 124098.

LABURÚ, CARLOS EDUARDO; ZOMPERO, ANDREIA DE FREITAS; BARROS, MARCELO ALVES **Vygotsky e múltiplas representações: leituras convergentes para o ensino de ciências**". Caderno Brasileiro de Ensino de Física 30 (1). <https://doi.org/10.5007/2175-7941.2013v30n1p7>. 2013.

LEITE, F.M. *et al.* **Adsorção de Cd(II) de soluções aquosas com microesferas de N-Carboximetil-Quitosana**, Revista Iberoamericana de Polímeros, v.6, No.3, p.213-236, 2005.

LEVKOWITZ, H. G.T. HERMAN, GLHS: **A Generalized Lightness, Hue, and Saturation Color Model**, CVGIP Graph. Model. Image Process. 55 (1993) 271-285.

LI, H. *et al.* **Performance study of vertical flow constructed wetlands for phosphorus removal with water quenched slag as a substrate**, Ecological Engineering, v.53, p.39-45, 2013.

LI, S. *et al.* Effect of ferric chloride on phosphorus immobilization and speciation in Dianchi Lake sediments. **Ecotoxicology. Environmental. Safety**, v. 197, p. 110637, 2020.

LIMA, I.S. *et al.* **O Emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno**. Química Nova. v.29, No.3, p.501-506, 2006.

LIMA, J. O. G. **Perspectivas de novas metodologias no Ensino de Química**. Espaço Acadêmico, v.12, n.136, p. 95-101, 2012.

LISO, M. R. J., GUADIX, M. A. S., & TORRES, E M. **Química cotidiana para la alfabetización científica: ¿realidad o utopía?**. Educación Química, v.13, n.4, 259- 266, 2002.

LOPEZ-MOLINERO, D. LINAN, D. SIPIERA, R. FALCON, **Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics**, Microchem. J. 96 (2010) 380-385.

MACKAY, SAMANTHA E., FRANÇOIS MALHERBE , DANIEL S. ELDRIDGE. **Quaternary amine functionalized chitosan for enhanced adsorption of low concentration phosphate to remediate environmental eutrophication**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 653 (2022) 129984.

MACHADO, SINARA SILVA NEVES, **Insect residues as an alternative and promising source for the extraction of chitin and chitosan**. *International Journal of Biological Macromolecules* 254 (2024) 127773.

MARTIN, B. D. *et al.* **The impact of contactor scale on a ferric nanoparticle adsorbent process for the removal of phosphorus from municipal wastewater**, *Chemical Engineering Journal* v.215–216, p.209-215, 2013.

MACHADO, P. F. L.; MÓL, G. S. **Experimentando Química com Segurança**. *Química Nova na Escola*, Nº 27, p. 57-60, 2008.

MOHARAMI, S. & JALALI, M. **Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents**, *Chemical Engineering Journal*, v.223, p.328–339, 2013.

MARQUES NETO, J. O. *et al.* **Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water**, *J. Braz. Chem. Soc.*, v.24, No.1, p.121-132, 2013.

MARQUES NETO, *et al.* **Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal**. *Chemosphere*, v. 218, p. 391–401, 2019.

MOREIRA, Alex Ferreira, SRB dos Santos, and AG Costa Junior. **Construção e caracterização de um fotômetro destinado ao uso de aulas experimentais de química sobre a lei de Beer-Lambert**. *Holos* 2 (2016): 142-151.

NGATIA, L.W. *et al.* **Potential phosphorus eutrophication mitigation strategy: biochar carbon composition, thermal stability and pH influence phosphorus sorption**. *Chemosphere*, v. 180, p. 201–211, 2017.

NGAH, W.W.S. *et al.* **Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads**, *Adsorption*, v.12, p.249-257, 2006.

NUNES, A. S., ADORNI, D. S. **O ensino de química nas escolas da rede pública de ensino fundamental e médio do município de Itapetinga-BA: O olhar dos alunos**. In: ENCONTRO DIALÓGICO TRANSDISCIPLINAR, Vitória da Conquista. Anais [...]. Bahia: UESB, 2010.

OLIVEIRA, M. K. de. **Vygotsky: aprendizado e desenvolvimento um processo sócio histórico**. São Paulo: Scipione. (Série pensamento e ação no magistério). 1993.

OLIVEIRA, A. F. **Estudo da adsorção de As(III) em Gibbsita: Uma nova abordagem através dos cálculos do funcional de densidade**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2004.

PALANSOORIYA, KUMUDUNI NIROSHIKA, SOK KIM, AVANTHI DESHANI IGALAVITHANA, YOHEY HASHIMOTO, YOON-E. CHOI, RAJ MUKHOPADHYAY, BINOY SARKAR, YONG SIK OK. **Fe(III) loaded chitosan-biochar composite fibers for the removal of phosphate from water**, Journal of Hazardous Materials 415 (2021) 125464.

PAULINO, A. T. *et al.* **Removal of Pb(II), Cu(II), and Fe(III) from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent**, Reactive & Functional Polymers, v.68, p.634–642, 2008.

PAN, M. *et al.* **Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites**. RSC Advances, v. 7, p. 4492450, 2017.

PACIORNIK, S. A. V. Yallouz, R.C. Campos, D. Gannerman, **Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests**, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 156-161.

PALUS, H. **Representations of colour images in different colour spaces**, in: **Colour Image Process**. Handb., Springer, 1998: pp. 67-90.

PAP, SABOLC CAROLINE KIRK, BARBARA BREMNER, MAJA TURK SEKULIC, LISA SHEARER, STUART W. GIBB, Mark A. Taggart. **Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluente**. Water Research 173 (2020) 115573.

PRATT, C. *et al.* **Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater**, Biotechnology, v.23, p.890–896, 2012.

QUEVEDO, C. M. G.& PAGANINI, W. S. **Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública**, Ciência & Saúde Coletiva, v.16, No.8, p.3529-3539, 2011.

RANGEL, Renato Nunes. **Práticas de físico-química**. Editora Blucher, 2006.

REGINALDO, C. C.; SHEID, N. J.; GÜLLICH, R. I. C. **O Ensino de Ciências e a Experimentação. In: IX Seminário de Pesquisa em Educação da Região Sul (ANPEDSUL).** Caxias do Sul, 2012.

RESENDE, M. O. O. *et al.* **Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável,** Instituto de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, 2003.

RODRIGUES, L. A. & SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado,** *Quim. Nova*, v.32, No.5, p.1206-1211, 2009.

RODRIGUES, P. R. *et al.* Improving chitosan performance in the simultaneous adsorption of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons by oligo(β -pinene) incorporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 302, p. 302, 2023.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente,** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2008, 68p.

RUFINO, M. D. S. M., *et al.* **Metodologia científica:** determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. (2007).

SANTOS, K. P. & FLORENCIO L. **Aplicação de modelo simplificado para avaliação do estado trófico no reservatório de Duas Unas, Pernambuco-Brasil,** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 9p. 2001.

SANTOS, W. L. P.; MALDANER, O. A. (Orgs.). **Ensino de química em foco.** Ijuí: Unijuí, 2011.

SAROJINI, G. *et al.* **Bio-fabrication of porous magnetic Chitosan/Fe₃O₄ nanocomposite using Azolla pinnata for removal of chromium – Parametric effects, surface characterization and kinetics.** *Environmental Research*, v. 218. p. 114822, 2023.

SHINZATO, M. C. *et al.* **Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do paraná,** *Quimica Nova*, v.32, No.8, p.1989-1994, 2009.

SHI, W. *et al.* **Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching.** *Science of the Total Environment*, v. 701, p. 134424, 2020.

SILVA, R.C. *et al.* **Adsorção de Cr(VI) em esferas reticuladas de quitosana – novas correlações cinéticas e termodinâmicas utilizando microcalorimetria isotérmica contínua,** *Química Nova*, v.33, No.4, p.880-884, 2010.

SILVA, R. R.; MACHADO, L. P. F.; TUNES, E. Experimentar sem medo de errar. In: SANTOS, W.L.; MALDANER, O. A.: (Org.). **Ensino de Química em foco.** Ijuí (RS): Unijuí, 2010. p. 231-261.

SILVA, Leonardo A. *et al.* **Obstáculos epistemológicos no ensino-aprendizagem de química geral e inorgânica no ensino superior: resgate da definição ácido-base de Arrhenius e crítica ao ensino das “funções inorgânicas”.** *Química nova na escola*, v. 36, n. 4, p. 261-268, 2014.

SILVA, MONICA RIBEIRO DA. **A BNCC da reforma do ensino médio: o resgate de um empoeirado discurso.** *Educação em revista* 34 (2018).

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos da Química Analítica.** São Paulo: Cengage, 2015.

SU-LIN, X. & WEN-BIN, Z. **Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake,** *International Journal of Sediment Research*, v.26, No.2, p.230–238, 2011.

SUART, R. C. A experimentação no ensino de química: conhecimentos e caminhos. In: SANTANA, E.; SILVA, E. (Org.). **Tópicos em Ensino de Química.** São Carlos: Pedro & João Editores, 2014.

SPINELLI, V. *et al.* Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, p. 218–223, 2005.

TOLEDO, T. V. *et al.* **Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro,** *Química Nova*, v.34, No.4, p.561-567, 2011.

TOLEDO, T. V. *et al.* **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico,** *Química Nova*, v.36, No.3, p.419-425, 2013.

TOOR, M. & JIN, B. **Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye**, *Chemical Engineering Journal*, v.187, p.79-88, 2012.

VAKILI, M. *et al.* Novel crosslinked chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium in acidic solution. **Chemical Engineering Journal**, 347, 782–790, 2018.

VALASQUES JUNIOR, GILDOMAR L., FLÁVIA O. DE LIMA, ELISANGELA F. BOFFO, JENER D.G. SANTOS, BRUNO C. DA SILVA, SANDRA A. DE ASSIS, **Extraction optimization and antinociceptive activity of (1→3)-b-d-glucan from *Rhodotorula mucilaginosa***. *Carbohydrate Polymers* 105 (2014) 293–299.

VIEIRA, R. Remoção e Recuperação de Íons Hg (II) Utilizando Quitosana Natural e Reticulada. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

VUCUROVIC, V. M. *et al.* **Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies**, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.43, pág.108–111, 2012.

Xua, Xiaohui Yu Chenga, Xiao Wub, Peidong Fana, Rui Song. **La(III)-bentonite/chitosan composite: A new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies**. *Applied Clay Science* 190 (2020) 105547.

WANG, Z. *et al.* **Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of Hg(II) from aqueous solutions using buckwheat hulls from Jiaodong of China**, *Food Chemistry*, v.136, pág.1508–1514, 2013.

WANG, JIANLONG, XUAN GUO. **Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications**. *Chemosphere* 309 (2022) 136732.

WEBSTER, A. *et al.* **Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative**, *Carbohydrate Research*, v.342, p.1189–1201, 2007.

YAMAURA, M. *et al.* **Caracterização das partículas magnéticas de quitosana.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 18° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2008.

ZANGH, L.*et al.* **Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber,** Chemical Engineering Journal, v.185-186, p.160-167, 2012.

ZARATE-TRIVI, D. G. *et al.* **The effect of CNT functionalization on electrical and relaxation phenomena in MWCNT/chitosan composites.** *Mater. Chem. Phys. J.* **155**, 252–261 (2015).

ZHANG, Y. *et al* X. **Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction,** Carbohydrate Research, v.340, p.1914–1917, 2005.

ZHANG, D., Q. Liu, **Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical detection,** Biosens. Bioelectron. 75 (2016) 273-284.

ZHOU, Z., LIN, S., YUE, T. & LEE, T. **Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles.** *J. Food Eng.* **126**, 133–141 (2014).