

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Gislaine Kummer

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES DE NANOFIBRAS DE
QUITOSANA/NYLON 6 E TANINO/NYLON 6 POR FORCESPINNING
PARA REMOÇÃO DE CROMO EM MEIO AQUOSO**

Santa Maria, RS
2017

Gislaine Kummer

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES DE NANOFIBRAS DE
QUITOSANA/NYLON 6 E TANINO/NYLON 6 POR FORCESPINNING PARA
REMOÇÃO DE CROMO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

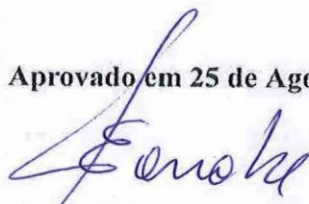
Santa Maria, RS
2017

Gislaine Kummer

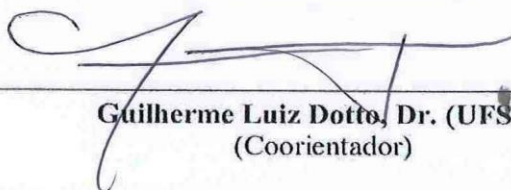
**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES DE NANOFIBRAS DE
QUITOSANA/NYLON 6 E TANINO/NYLON 6 POR FORCESPINNING PARA
REMOÇÃO DE CROMO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

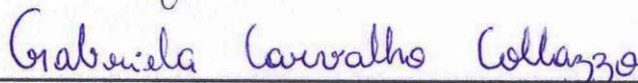
Aprovado em 25 de Agosto de 2017



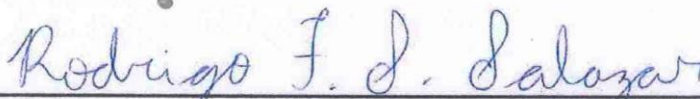
Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Coorientador)



Gabriela Carvalho Collazzo, Dr. (UFSM) - Parecer



Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, Dr. (UNICRUZ) - Parecer

Santa Maria, RS
2017

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força recebida durante a realização deste trabalho e por ter me dado coragem para enfrentar todas as dificuldades e assim alcançar os objetivos no decorrer do curso.

Ao meu pai (*in memóriam*) e minha mãe, que foram responsáveis por tornar possível meu estudo e formação profissional.

A minha família irmãs e sobrinhas, pelo apoio e compreensão em todos os momentos em que precisei.

A Luciele Pedroso pela ajuda e companheirismo em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe e meu coorientador Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto pela paciência, assistência e confiança na realização deste trabalho, fundamental para meu aprendizado. Meus sinceros agradecimentos.

A Mariana Moro Bassaco pela atenção e apoio nas leituras das análises.

Ao Dr. André Luiz Missio e as alunas de iniciação científica Camila Schonhart e Mariana Gomes Fernandes pela ajuda nos experimentos.

Ao LAPAM (Laboratório de Processos Ambientais) pela estrutura e realização dos experimentos.

A todos amigos, colegas, professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Quem acredita sempre alcança!”*

Renato Russo

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES DE NANOFIBRAS DE QUITOSANA/NYLON 6 E TANINO/NYLON 6 POR FORCESPINNING PARA REMOÇÃO DE CROMO EM MEIO AQUOSO

AUTORA: Gislaine Kummer

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

COORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Os novos materiais de nanofibras com quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 foram preparadas pelo método Forcespinning e utilizadas como adsorvente para remoção de cromo VI a partir de soluções aquosas. Os resultados mostraram que, em condições experimentais ótimas, as nanofibras podem ter uma taxa de produção similar para ambas de $3,5 \text{ g h}^{-1}$. As nanofibras apresentaram diâmetro que variam entre 100 nm a 800 nm. A adsorção de cromo VI foi favorecida a um pH de 3 (nanofibras de quitosana/nylon 6) e de 2 (nanofibras tanino/nylon 6) e uma temperatura de 328 K. Os modelos mais adequados para representar os dados cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem (nanofibras de quitosana/nylon 6) e o modelo de Elovich (nanofibras de tanino/nylon 6). As isotermas de equilíbrio para ambas as nanofibras foram representadas pelo modelo de Langmuir, onde as capacidades máximas de adsorção foram de $23,9 \text{ mg g}^{-1}$ para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de $62,7 \text{ mg g}^{-1}$ para as nanofibras de tanino/nylon 6. Os parâmetros termodinâmicos demonstram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Desta forma, as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 apresentam um grande potencial como adsorventes devido a grande capacidade de adsorção de cromo VI, sendo produzida a partir de uma técnica centrífuga.

Palavras-chave: Cromo VI. Quitosana. Tanino. Forcespinning. Nanofibras

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ADSORBENTS OF CHITOSAN/NYLON 6 AND TANNIN/NYLON 6 NANOFIBERS BY FORCESPINNING FOR REMOVAL OF CHROMIUM IN AQUEOUS MEDIUM

AUTHOR: Gislaine Kummer

ADVISOR: Prof. Dr. Prof. Dr. Eduardo Hironitsu Tanabe

CO- ADVISOR: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

New nanofiber materials composed of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 were prepared by the Forcespinning method and were used as adsorbents for the removal of chromium VI from aqueous solutions. Under optimum experimental conditions, the nanofibers showed similar production rates of 3.5 g h^{-1} . The diameters of the nanofibers ranged from 100 to 800 nm. The adsorption of chromium VI was favored at pH 3 (chitosan/nylon 6 nanofibers) and pH 2 (tannin/nylon 6 nanofibers) and a temperature of 328 K. The most suitable models for description of the kinetic data were the pseudo-second order model (chitosan/nylon 6 nanofibers) and the Elovich model (tannin/nylon 6 nanofibers). For both nanofibers, the equilibrium isotherms could be fitted by the Langmuir model. The maximum adsorption capacities were 23.9 and 62.7 mg g^{-1} for the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers, respectively. The thermodynamic parameters showed that the adsorption was spontaneous, favorable, and endothermic. The findings indicated that these nanofibers produced using a centrifugal technique offer excellent potential as adsorbents, with high adsorption capacities for chromium VI.

Keywords: Chromium VI; Chitosan; Tannin; Forcespinning; Nanofibers

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVOS.....	11
1.1.2 Objetivo Geral.....	11
1.1.3 Objetivos Específicos.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 CROMO VI.....	13
2.2 ADSORÇÃO.....	14
2.2.1 Cinética de Adsorção.....	15
2.2.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem.....	15
2.2.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem.....	15
2.2.1.3 Modelo de Elovich.....	16
2.2.2 Isotermas de Adsorção.....	16
2.2.2.1 Isoterma de Freundlich	16
2.2.2.2 Isoterma de Langmuir.....	17
2.2.3 Termodinâmica de adsorção.....	17
2.3 MATERIAIS ADSORVENTES.....	18
2.3.1 Nanofibras.....	18
2.3.2 Quitosana.....	19
2.3.3 Tanino.....	21
2.4 FORCESPINNING.....	23
3 ARTIGO.....	25
4 CONCLUSÕES.....	49
5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
APÊNDICE.....	59

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente pelos metais pesados tem sido um problema ambiental grave e duradouro. Altas concentrações de todos os tipos de metais pesados são liberados principalmente nos recursos hídricos, representando uma séria ameaça aos ecossistemas e a saúde humana (FEI; LU; LI, 2016; LEE et al., 2016). Por possuírem características tóxicas, serem persistentes, bioacumuláveis e não degradáveis no meio ambiente, os metais pesados devem passar por tratamento para a sua remoção antes de serem lançados (LIU et al., 2013). Empregado em diversas atividades industriais o cromo VI, é um metal tóxico e não biodegradável, que mesmo em baixas concentrações pode causar efeitos nocivos à saúde humana e meio ambiente (KUMAR; EHSAN; BARAKAT, 2014; PADMAVATHY; MADHU; HASEENA, 2016).

Alguns métodos de tratamento são utilizados para a remoção de cromo VI de efluentes aquosos, como precipitação química, a filtração por membranas, a troca iônica e a osmose reversa (AMALRAJ et al., 2016). Porém, é observado que estes métodos necessitam de alta energia e custo operacional elevado, produzindo grandes volumes de resíduos (BHAUMIK et al., 2013). Por ser versátil, ter uma alta eficiência, simples operação e uma grande diversidade de adsorventes, a adsorção destaca-se entre esses métodos de tratamento (ZHOU et al., 2016).

Diferentes tipos de nanofibras foram produzidas para adsorção de metais pesados como Pb (II), Cu (II), Cd (II), Ag (I), Fe (II), Th (IV), U (VI) e Ni (II), (SUN et al., 2016; KAMPALANONWAT; SUPAPHOL, 2014; ABOLFAZL; ALI, 2014). As nanofibras produzidas com diferentes frações mássicas de biopolímeros tem sido utilizadas como adsorventes na remoção de metais pesados, pois possuem elevada capacidade de adsorção, grande área superficial específica e estrutura porosa (RAZZAZ et al., 2016). Biopolímeros como a quitosana derivada dos exoesqueletos de insetos, crustáceos e camarões e o tanino extraído de folhas e cascas de plantas são atóxicos, biodegradáveis, encontrados de forma abundante no meio ambiente e de baixo custo (AGRAWAL; STRIJKERS; NICOLAY, 2010; MORISADA et al., 2011). A associação desses biopolímeros com outros materiais para a produção de nanofibras é vista como promissora para adsorção de metais, pois estes biopolímeros apresentam em sua estrutura grupos funcionais que, em meio ácido, são protonados favorecendo a adsorção de espécies e elementos catiônicos (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016; SHUKLA et al., 2013).

Atualmente o Forc spinning é o método de produção de nanofibras que vem ganhando destaque, por apresentar um aumento do rendimento, facilidade de produção e ampla variação

de solventes (PADRON et al., 2013), em relação ao método tradicional Electrospinning que mesmo sendo um método simples e eficiente (LIU; CHANG; DU, 2016) apresenta uso de uma alta tensão de fonte de energia (> 10 kV), limitação do uso do solvente e uma ampla distribuição de diâmetro de fibra (MCEACHIN; LOZANO, 2011).

Por demonstrarem potencial de adsorção em relação aos metais pesados e serem amigáveis ao meio ambiente (NTHUMBI et al., 2012; MORI et al., 2014) foram utilizados neste trabalho a quitosana e o tanino, dois biopolímeros de baixo custo e abundantes na natureza, para a confecção de nanofibras pelo método Forcespinning.

Assim, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver adsorventes de nanofibras com quitosana/nylon 6 com tanino/nylon 6 via tecnologia Forcespinning, para remoção de cromo VI em soluções aquosas. Primeiramente foram determinadas as melhores proporções mássicas de biopolímero/nylon 6. Após as nanofibras obtidas com a melhor proporção mássicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG). Por fim, foram realizados estudos da cinética, do equilíbrio, e da termodinâmica de adsorção do cromo VI pela aplicação das nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6.

1.1 OBJETIVO GERAL

1.1.2 Objetivo Geral

Desenvolver nanofibras de quitosana/nylon 6 e nanofibras de tanino/nylon 6 via tecnologia Forcespinning, para ser usado como adsorventes de íons de cromo VI em soluções aquosas.

1.1.3 Objetivos Específicos

- Produzir nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6, testando diferentes proporções mássicas dos biopolímeros nas soluções;
- Testar a capacidade de adsorção das nanofibras de quitosana e tanino em solução de cromo VI;
- Caracterizar as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6;
- Testar a influência do pH na adsorção de cromo VI;

- Obter as curvas cinéticas de adsorção: Modelo de Pseudo-Primeira ordem, Modelo de Pseudo-Segunda ordem e Modelo de Elovich;
- Obter as isotermas de adsorção: Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich;
- Obter os Parâmetros Termodinâmicos;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CROMO VI

O cromo é um metal que possui importante papel em produtos e processos industriais, sendo amplamente utilizado na metalurgia na produção de aço inoxidável, ferro e ligas não ferrosas, fabricação de tintas, indústria farmacêutica, mineração, corantes têxteis, pigmentos, curtimento de couro e conservantes de madeira. Ao longo desses processos industriais são gerados grande volume de águas residuais contendo cromo que, quando indevidamente descartado no meio ambiente, causam efeitos adversos sobre o ecossistema e a saúde humana (MARKIEWICZ et al., 2015; LIU et al., 2017).

O cromo pode existir em vários estados de oxidação, variando de cromo II a cromo VI (DHAL et al., 2013). O cromo III, encontrado no meio ambiente, possui uma solubilidade muito baixa, é a forma menos móvel e tóxica, sendo encontrado principalmente ligado a matéria orgânica no solo (PUZON et al., 2008; SHANKER; VENKATESWARLU, 2011). Devido a vários processos industriais é oxidado e transformado em cromo VI, sendo descartado como resíduos industriais (PRADHAN et al., 2017).

No meio ambiente o cromo VI é considerado a forma mais tóxico por ser altamente móvel, solúvel e, conseqüentemente, mais biodisponível, podendo ser absorvidos por plantas e facilmente ser lixiviado para as camadas mais profundas do solo, poluindo o lençol freático (DHAL et al., 2013). A alta toxicidade do cromo VI é devido ao seu potencial de oxidação e fácil difusão através da membrana celular, o que pode causar danos no DNA (MARKIEWICZ et al., 2015). A exposição ao cromo VI, a curto e longo prazo pode causar náuseas, diarreia, danos no fígado e nos rins, dermatite, hemorragia interna e nasais, problemas respiratórios, insuficiência cardíaca e reprodutiva, deterioração óssea ou de órgãos e qualquer tipo de cancro (LI et al., 2014; OWLAD et al., 2009; XU; WANG; LI, 2012). A exposição dos olhos pode causar danos permanentes (MOHAN; PITTMAN JR, 2006).

O cromo VI é altamente tóxico para humanos, plantas e animais. Portanto, a alta concentração de cromo VI deve ser reduzida a níveis aceitáveis antes de se descarregar no meio ambiente (LI et al., 2012). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a concentração de Cromo na água potável é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Para além deste limite, a remoção é portanto necessária (GUIDELINES FOR DRINKING WATER QUALITY, FOURTH EDITION, WORLD HEALTH ORGANIZATION, GENEVA, 2011). No Brasil, a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do meio Ambiente (CONAMA 2011) dispõe sobre as

condições e padrões de lançamento de efluentes e fixa os padrões de qualidade e lançamento de efluentes industriais contendo metais. Os valores de cromo III e cromo VI são fixados, respectivamente em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Para minimizar os efeitos causados pelo cromo VI no meio ambiente e saúde humana diversas técnicas de tratamento podem ser aplicadas como troca iônica, osmose reversa, eletrocoagulação, precipitação química, filtração por membranas entre outros (WU et al., 2011). Porém a maioria destas técnicas possuem algumas limitações, são economicamente caras e exigem alto consumo de energia e reagentes, remoção incompleta de metal, enquanto contaminam as águas subterrâneas por causa da geração/disposição de lodo tóxico/resíduos secundários (DHAL et al., 2013).

Dentre estes métodos, a precipitação química é a mais econômica, porém, com baixa eficiência para soluções diluídas. As trocas iônicas e a osmose reversa costumam ser efetivas, mas com um alto custo de operação e manutenção estando sujeitas a incrustações. Em particular, a adsorção é considerada simples, econômica, utilizando-se de materiais de baixo custo como adsorventes naturais, rejeitos agrícolas, materiais argilosos e biomassa (JUANG; SHAO, 2002). Quando as concentrações de metais pesados são inferiores a 100 mg L^{-1} , o método mais adequado e eficaz para a remoção de metais pesados tem sido a adsorção (ALGUACIL et al., 2008; HUANG; LIAO; SHI, 2010)

2.2 ADSORÇÃO

A Adsorção ocorre quando um ou mais constituintes que estão presentes em uma solução aquosa (adsorbato) se aderem a uma superfície sólida (adsorvente), nesse processo o adsorbato presente na fase líquida é atraído para a zona interfacial do adsorvente pela existência de forças atrativas, onde as condições termodinâmicas, afinidade entre adsorvente e adsorbato, superfície do adsorvente determinam uma melhor adsorção (RUTHVEN, 1984). O mecanismo de adsorção ocorre basicamente em três etapas. Primeiramente ocorre a transferência de massa do adsorbato, que está na solução, para a superfície do adsorvente. Posteriormente ocorre a sua difusão para os sítios de adsorção. Por último a adsorção propriamente dita (MCKAY, 1996).

O mecanismo de adsorção pode ser de ordem física ou química. Na adsorção física, a interação entre adsorbato e adsorvente ocorre através de forças de van der Waals ou interações dipolo-dipolo, com valores de entalpia de adsorção na faixa de 20 kJ mol^{-1} . Na adsorção química ou quimiossorção, o adsorbato se une ao adsorvente através de ligações

químicas covalentes e se acomodam em sítios com o maior número de coordenação. A entalpia da adsorção química é muito maior do que na adsorção física, com valores na ordem de 200 kJ mol^{-1} (CRINI; BADOT, 2008)

A adsorção oferece vantagens significativas, como baixo custo de investimento, simplicidade no projeto, facilidade de operação e eficiência, menor uso de energia, em comparação a outros métodos (OWLAD et al., 2009). Vários estudos recentes têm sido focados no desenvolvimento de adsorventes eficientes em termos de custo e eficiência. Os biosorventes tem recebido cada vez mais atenção, por serem facilmente disponíveis em grande quantidade a um custo barato, podendo ser modificados de várias maneiras para aumentar a seletividade e a eficiência da adsorção, tornando o processo de adsorção mais amigável ao meio ambiente (CHEN et al., 2015; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2009).

2.2.1 Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos são essenciais no processo de adsorção, pois a cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (CRINI; BADOT, 2008).

2.2.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, é expressa de acordo com a Equação 1 (QIU et al. 2009):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

onde q_t e q_1 são as capacidades de adsorção no instante “t” e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade.

2.2.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem conecta na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de natureza química, é expressa de acordo com a Equação 2 (QIU et al. 2009):

$$q_t = t / ((1/K_2 q_2^2) + (t/q_2)) \quad (2)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade, q_2 corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida no instante de tempo t (mg g^{-1}).

2.2.1.3 Modelo de Elovich

No modelo de Elovich os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, é representado na Equação 3 (WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t) \quad (3)$$

onde “a” é a velocidade inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e “b” a constante de dessorção de Elovich (g mg^{-1}).

2.2.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção de um adsorvente, no estado de equilíbrio. Uma isoterma de adsorção é a relação entre a concentração de adsorbato no seio da solução e nas partículas do adsorvente, mantidas todas as outras condições constantes (temperatura, pH, força iônica, entre outros) (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

2.2.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich está relacionada às superfícies heterogêneas cujos sítios de energia não são específicos, não assumindo uma capacidade de adsorção em monocamadas. A equação de Freundlich prediz que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumentará tanto quanto aumentar a concentração do adsorbato na solução (FREUNDLISH, 1906). A isoterma de Freundlich está representada na Equação 4:

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), K_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n_F}, $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

2.2.2.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada. Este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia (LANGMUIR, 1918). A equação de Langmuir é representada pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + (k_l C_e)} \quad (5)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

O valor de R_L refere-se a classificação da isoterma em diferentes tipos: isoterma desfavorável, quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$ e favorável se $0 < R_L < 1$. Já quando o resultado de R_L for igual a zero, se trata de uma adsorção irreversível (MAHMOUD et al., 2016).

2.2.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 6), entalpia de adsorção (ΔH) (Equação 7) e entropia de adsorção (ΔS) (Equação 8). Estes valores indicam se o processo é espontâneo e, endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (ELWAKEEL, 2009).

$$\Delta G^0 = -RT \ln (\rho K_e) \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln(\rho K_e) = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (8)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio ($L g^{-1}$), T é a temperatura (K), R é $8,31 \times 10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1}$ e ρ é a densidade da solução ($g L^{-1}$).

2.3 MATERIAIS ADSORVENTES

2.3.1 Nanofibras

Os nanomateriais são estruturas nanométricas (10^{-9} m ou 1 nanômetro) produzidas de materiais orgânicos ou inorgânicos que possuem alta afinidade para adsorver substâncias. Devido à sua alta porosidade, tamanho reduzido e superfície ativa, os nanomateriais não só são capazes de adsorver contaminantes com tamanho molecular, hidrofobicidade e comportamento de especiação, além de permitir que o processo de fabricação consuma matérias-primas de forma eficiente sem liberar sua carga útil tóxica (PACHECO et al., 2006)

As nanofibras são uma classe importante de materiais que encontraram aplicação em diversas áreas como filtração, engenharia de tecidos, roupas de proteção, separadores de bateria e armazenamento de energia (WITKOWSKA et al., 2017). As nanofibras podem satisfazer a procura de materiais utilizados como adsorventes para uma vasta gama de aplicações. Além disso, as nanofibras compostas de polímero obtidas possuíam uma área superficial elevada e boa porosidade e estabilidade dimensional, tornando-as mais materiais adsorventes promissores (LIU et al., 2017).

Nos últimos anos, adsorventes como as nanofibras foram amplamente utilizados para a adsorção de íons metálicos pesados devido à sua ampla área de superfície específica, estrutura de poros regulares, regeneração simples, produção fácil, além disso, para aumentar a capacidade de adsorção, a superfície de adsorvente de nanofibra poderia ser bem definida pelos grupos funcionais (ABOLFAZL; ALI, 2014). Haider e Park (2009) desenvolveram nanofibras de quitosana (~235 nm de diâmetro) para adsorção de Cu (II) e Pb (II). Aluigi et al. (2011) produziram nanofibras a base de queratina para adsorção de íons de cobre (II).

Nanofibras de poliacrilonitrilo aminado (APAN) foram desenvolvidas e modificadas para melhor adsorção de Ag (I), Cu (II), Pb (II) e Fe (II) a partir de solução aquosa nos estudos de Kampalananwat e Supaphol (2014). Aliabadi et al. (2013) prepararam nanofibras de poli (óxido de etileno) (PEO) /quitosana que foram capazes de remover Pb (II), Co (II) e Ni (II) a partir de soluções aquosas. Abolfazl e Ali (2014) produziram uma nanofibra composta de poliacrilonitrilo (PAN) para adsorção de íons de Th (IV), U (VI), Cd (II), Ni (II).

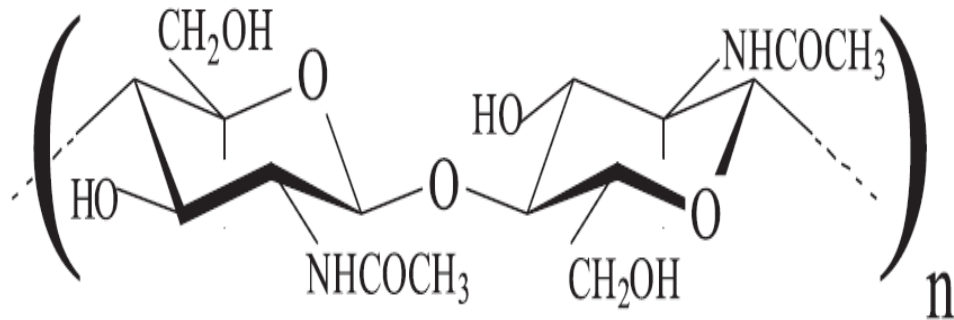
A utilização de nanofibras é uma alternativa atrativa aos métodos tradicionais de separação devido à sua alta área de superfície, o que leva a alta taxa de adsorção e capacidade em comparação com outros tipos de materiais, como resinas, espumas e fibras convencionais (SAEED et al., 2008).

2.3.2 Quitosana

A quitosana é um biopolímero natural, obtido em escala industrial a partir da desacetilação da quitina. A quitina que é o segundo biopolímero mais abundante da natureza após a celulose, que é extraída de conchas de crustáceos, como camarões, caranguejos, fungos, insetos e outros crustáceos (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

O processo de desacetilação da quitina, ocorre pela reação de hidrólise ácida ou básica, sendo a básica a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. Ao passar pelo processo de desacetilação, os grupamentos acetamido (-NHCOCH₃) da quitina são transformados parcialmente em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica (SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2004). A Figura 1 ilustra a estrutura química da quitina

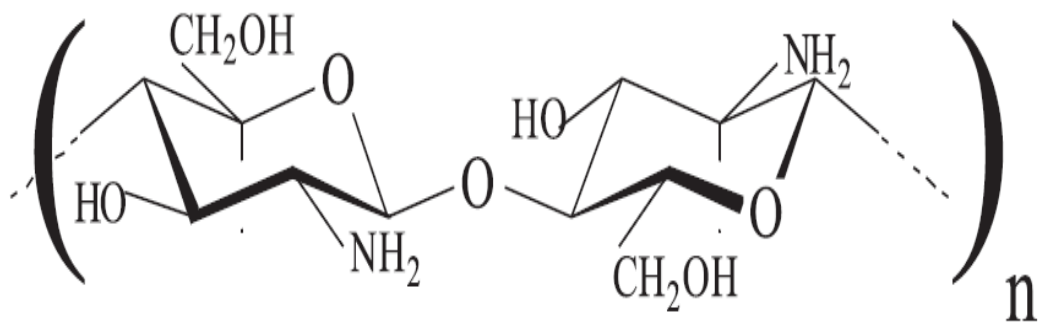
Figura 1: Estrutura química da quitina



Fonte: (BATTIST; FILHO, 2008).

Os grupos amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) distribuídos na matriz polimérica possuem uma forte reatividade, conferindo a quitosana alta afinidade por íons metálicos, servindo de sítios ativos de coordenação e interação eletrostática (WU et al., 2001). Estes grupos são os responsáveis pela ligação do metal catiônico por um mecanismo de quelação, porém em meio ácido esses grupos são facilmente protonados, causando uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004). Na Figura 2 está representada a estrutura química da quitosana.

Figura 2: Estrutura química da quitosana.



Fonte: (BATTIST; FILHO, 2008).

A quitosana possui uma grande variedade de aplicações na área da biomedicina, cosméticos, processamento de alimentos, e remoção de materiais metálicos e corantes de águas residuárias (KLEPKA et al., 2008). Suas propriedades como hidroflicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, e propriedades de adsorção, fazem deste material um eficiente adsorvente para remover metais pesados, devido seu caráter

policatiônico e à presença dos grupos amino e hidroxilo que podem servir com sítios ativos (WU; TSENG; JUANG, 2001; MAJETI; KUMAR, 2000; GUIBAL 2004).

Muitos estudos se concentraram na busca de adsorventes baratos, disponíveis localmente e efetivos. Entre estes, a quitosana é um adsorvedor eficaz, ecológico e de baixo custo (VIEIRA et al., 2014). O uso da quitosana como biossorvente justifica-se por seu baixo custo em relação ao carbono comercial ativado, disponibilidade na natureza podendo ser facilmente encontrada e o seu excelente comportamento de quelação (capacidade de ligar fortemente os poluentes, em especial os íons de metais pesados) (CRINI; BADOT, 2008).

A quitosana e suas modificações receberam grande atenção nas últimas décadas devido ao seu excelente comportamento de adsorção em relação a vários metais pesados como Ni(II), Cd(II), Cu(II), Hg(II), Mn(VII) e Cr(VI) (WU et al., 2017) e corantes como Ponceau 4R e Reactive Black 5 (DOTTO et al., 2017)

A quitosana é um biopolímero muito versátil, pois pode ser utilizado de diferentes formas (solúvel em água, forma sólida, forma de gel, fibras, etc.) para a adsorção e recuperação de metais e também no desenvolvimento de novos materiais a serem aplicados na área da medicina, agricultura e eletrônica (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

2.3.3 Tanino

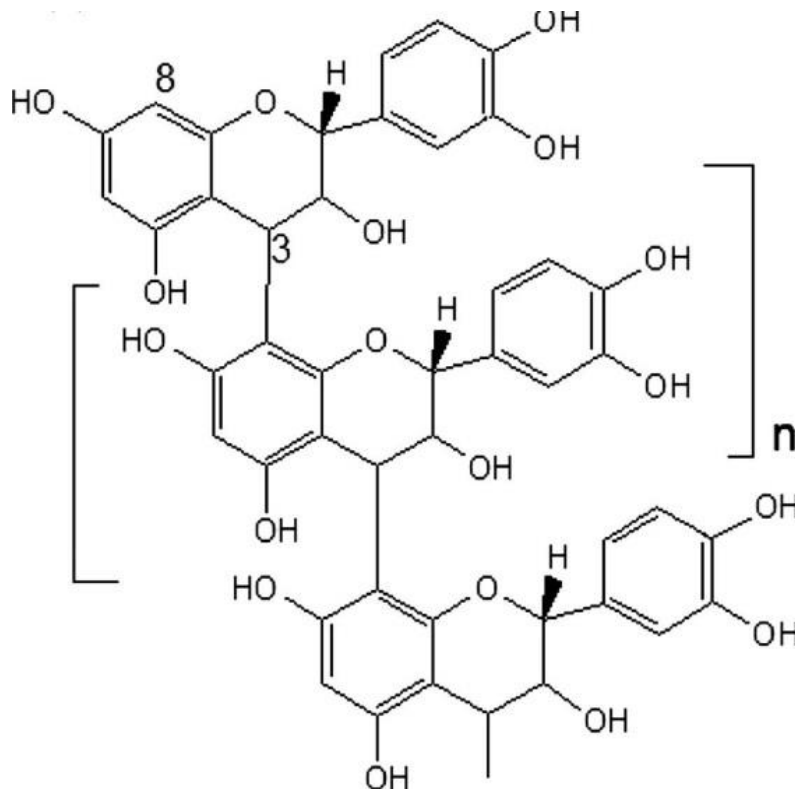
Os taninos são polímeros naturais de baixo custo, biodegradáveis e não tóxicos, são polifenóis de origem vegetal, extraídos geralmente de plantas superiores, principalmente presentes em tecidos moles (folhas, agulhas ou casca), abundante no meio ambiente (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016). As matérias-primas de tanino mais comuns são a casca de mimosa (*Acacia mearnsii*, ou *mollissima*), quebracho madeira (*Schinopsis balansae* e *Schinopsis lorentzii*), casca de pinheiro (*Pinus radiata*) e folha de gambier (*Uncaria gambir*). No entanto, várias árvores e arbustos contêm quantidades significativas de taninos (PIZZI, 2008).

Os taninos são tradicionalmente utilizados como agentes de curtimento na indústria do couro, em adesivos, aplicações médicas, cosméticas, farmacêuticas, industriais e alimentos (KHANBABAEI; REE, 2001). Normalmente, é feita uma distinção entre taninos hidrolisáveis, que sofrem hidrólise em presença de ácidos ou enzimas, e taninos condensados, que tendem a polimerizar. O primeiro pertence ao grupo do ácido gálico enquanto o último pertence ao grupo dos flavanóides, sendo quimicamente e economicamente mais interessantes para a preparação de resinas, adesivos e outras aplicações (PIZZI, 2008; CHABAANE et al., 2011).

Não existem condições universais para a extração de taninos de fontes vegetais. O rendimento e a composição dos extratos dependem da fonte, do tipo de solvente, do tempo de extração, da temperatura, da relação sólido-líquido e da preparação da amostra, comumente moída, usada em estado fresco, congelado ou seco (ARBENZ; AVEROUS, 2005).

Os taninos apresentam excelente afinidade de quelação em relação a muitos íons metálicos, bem como mostram uma capacidade muito adsorvente para a remoção de corantes catiônicos, devido ao alto teor de múltiplos grupos de poli-hidroxifenol em suas moléculas (PEI et al., 2017). Na Figura 3 está representada a estrutura do tanino condensado.

Figura 3: Estruturas de um tanino condensado.



Fonte: (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016)

O uso de taninos para adsorção foi relatado por vários pesquisadores, Xu et al. (2017) preparou nanocompósito à base de tanino e nanocelulose para adsorção de íons de Cu (II), Pb (II) e Cr (VI) mostrando grande eficiência. Os géis de tanino demonstraram grande afinidade por metais pesados tóxicos em condições aquosas, como zinco e Níquel além de corantes como verde brilhante (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016; AKTER et al., 2016). Wang et al. (2017) desenvolveu um biosorvente com tanino e óxido de grafeno para remoção de íons de Au (III), Pd (II) e Ag (I). O uso de tanino justifica-se por ser uma alternativa potencial para

a remoção de metais pesados de soluções aquosas, ser extraídos de plantas e conter uma forte capacidade quelante em relação a muitos ions de metais pesados (HUANG; LIAO; SHI, 2010).

2.4 FORCESPINNING

Atualmente, um dos métodos usados para produção nanofibras é o Electrospinning. A técnica, na aplicação de uma alta voltagem entre um capilar metálico (agulha), conectada a uma seringa, que contém a solução polimérica e um coletor eletricamente aterrado. Quando o campo elétrico supera a tensão superficial da solução, esta forma um jato polimérico, que se torna mais fino em consequência da evaporação do solvente, ocorrendo a formação das fibras, no entanto possui desvantagens pelo uso de alta tensão, baixo rendimento de fibras, uso de solventes com propriedades dielétricas (WITKOWSKA, 2017).

Outro método que vem ganhando destaque é Forcespinning é uma tecnologia que usa força centrífuga para produzir fibras em escala micro e nano de diferentes tipos de fusão e soluções, e permite a produção de nanofibras a partir de uma série de materiais com importantes aplicações tecnológicas (RIAHI, 2017). Este método usa força centrífuga em vez do campo elétrico para produzir as nanofibras, a solução polimérica, aquecida acima da temperatura de fusão, é alimentada continuamente na cavidade do equipamento, que rotaciona a altas velocidade (até 20.000 rpm), a força centrífuga conduz a solução polimérica derretida através de orifícios sendo ejetado para o coletor, solidificando-se e formando a nanofibra (SARKAR ET AL., 2010). A Figura 4 demonstra o processos de fabricação das nanofibras.

Figura 4: Processo de fabricação de nanofibras utilizando o método de Forcespinning.



Fonte: FibeRio® Technology Corporation.

O método no Forcespinning vem se tornando mais visível devido à facilidade de utilização e vantagens sobre outros métodos, é um processo simples e apresenta algumas vantagens quando comparada com outros métodos de fabricação de nanofibras: a técnica não requer alta tensão de campos elétricos, o equipamento é fácil e simples de manusear, as nanofibras podem ser fabricadas numa estrutura 3D alinhada, as taxas de produção são mais elevadas, acima de 1 g min^{-1} em escala laboratorial, sendo que este rendimento é muito maior que a escala laboratorial do eletrospinning, que o mesmo opera a uma taxa de $0,1\text{ g h}^{-1}$, o processo é facilmente aplicável a solução polimérica que não necessitam de propriedades dielétricas, podendo ser usado uma grande variedade de materiais como poliamida, politereftalato de etileno, ácido polilático, poliácridonitrilo, policaprolactona, polióxido de etileno (RIAHI, 2017; JARUSUWANNAPOOM et al., 2005; WITKOWSKA et al., 2017; BADROSSAMAY et al., 2010).

Os parâmetros fundamentais do forcespinning como velocidade rotacional da fiação, sistema de coleta, temperatura, orifícios da fiação devem ser ajustados para o controle da geometria e morfologia da produção das nanofibras (SARKAR ET AL., 2010).

3 ARTIGO

Desenvolvimento de adsorventes de nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 por Forcespinning para remoção de cromo em meio aquoso

G. Kummer¹, E. H. Tanabe¹, G. L. Dotto¹, D. A. Bertuol¹, C. Schonhart¹, M. G. Fernandes¹, A. L. Missio²

¹Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM.

²Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM.

Resumo

Os novos materiais de nanofibras com quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 foram preparadas pelo método Forcespinning e utilizadas como adsorvente para remover cromo VI a partir de soluções aquosas. Os resultados mostraram que em condições experimentais ótimas, as nanofibras podem ter uma taxa de produção similar para ambas de 3,5 g h⁻¹. As nanofibras apresentaram diâmetro que variam entre 100 nm a 800 nm. A adsorção de cromo VI foi favorecida a um pH de 3 (nanofibras de quitosana/nylon 6) e de 2 (nanofibras tanino/nylon 6) e uma temperatura de 328 K. Os modelos mais adequados para representar os dados cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem (nanofibras de quitosana/nylon 6) e o modelo de Elovich (nanofibras de tanino/nylon 6). As isotermas de equilíbrio para ambas as nanofibras foram representadas pelo modelo de Langmuir, onde as capacidades máximas de adsorção foram de 23,9 mg g⁻¹ para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de 62,7 mg g⁻¹ para as nanofibras de tanino/nylon 6. Os parâmetros de termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Desta forma, as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 apresentam um grande potencial como adsorventes devido a grande capacidade de adsorção de cromo VI, sendo produzida a partir de uma técnica centrífuga.

Keywords: Cromo VI; Quitosana; Tanino; Forcespinning; Nanofibras

1. Introdução

O cromo VI é um metal tóxico e não biodegradável, que tende a acumular-se nos ecossistemas [1]. Mesmo em baixas concentrações, o cromo VI é altamente tóxico tendo potencial de atuar como um agente mutagênico, cancerígeno e teratogênico, ainda podendo causar outros efeitos deletérios à saúde humana e ao meio ambiente [2, 3, 4]. É empregado em diversas atividades industriais como metalurgia, acabamento de metais, fabricação de aço, formulação de tintas, galvanoplastia, curtimento de couro, pigmentos, vernizes, soldagem, fabricação de corantes, têxtil [5, 6].

A remoção de cromo VI de soluções aquosas podem ser realizadas utilizando a precipitação química, a filtração por membranas, a troca iônica e a osmose reversa [7-9]. Contudo a maior parte desses métodos produzem grandes volumes de resíduos, necessitam de alta energia e custo operacional elevado limitando o seu uso na prática [10-12]. Entre estes métodos, a adsorção destaca-se por ter alta eficiência, versatilidade, simples operação e diversidade de adsorventes termicamente e quimicamente estáveis [13-16].

Um dos adsorventes que tem sido amplamente utilizados na remoção de metais pesados são as nanofibras com biopolímeros. Estes materiais apresentam características desejáveis com grande área superficial, estrutura porosa e elevada capacidade de adsorção [17, 18], sendo aplicados na adsorção de metais como Pb (II), Cu (II), Cd (II), Ag (I), Fe (II), Th (IV), U (VI) e Ni (II) [19-21].

A quitosana derivada dos exoesqueletos de insetos, crustáceos e camarões e o tanino extraído de folhas e cascas de plantas são biopolímeros, não tóxico, biodegradáveis, encontrados de forma abundante no meio ambiente e de baixo custo [22-23]. A associação dos biopolímeros com outros materiais tem demonstrado grande potencial para adsorção de metais pesados [24-27].

A aplicação desses biopolímeros para produção de nanofibras é vista como promissora para a adsorção de metais, visto que a quitosana contém em sua estrutura os grupos amina (-NH₂) e hidroxila (-OH), [28], enquanto o tanino possui em sua estrutura um elevado teor de hidroxilos fenólicos [29, 30], que em meio ácido são protonados favorecendo a adsorção dos metais pesados [31].

O método tradicionalmente utilizado para a produção de nanofibras é o Electrospinning [32], por ser um método simples e eficiente [33]. Porém apresenta desvantagens como baixo rendimento de fibras, uso de uma alta tensão de fonte de energia (> 10 kV), limitação do uso do solvente dentro de um determinado intervalo de constante

dielétrica e uma ampla distribuição de diâmetro de fibra [34, 35]. Outro método que ganha destaque atualmente é o Forcespinning®, que utiliza força centrífuga ao invés de força eletrostática, conferindo um aumento do rendimento, facilidade de produção e ampla variação de solventes [36, 37].

Diferentes tipos de nanofibras estão sendo produzidas através do método Electrospinning para a adsorção de cromo VI. Taha et al. [38] preparou membranas de nanofibras composta de acetato de celulose/sílica funcionalizada com NH₂ apresentando diâmetro de fibras de 100-500 nm e foram capazes de adsorver 19,45 mg g⁻¹ de cromo VI. Liu et al. [39] produziram nanofibras de PAN/FeCl₂ com diâmetros de cerca de 153 nm a 206 nm. Ren et al. [40] produziram nanofibras de α-Fe₂O₃ com capacidade de adsorção de 16,17 mg g⁻¹ de cromo VI. Neste trabalho foram utilizados a quitosana e o tanino, dois biopolímeros de baixo custo e abundantes na natureza, para a confecção de nanofibras pelo método Forcespinning, por demonstrarem potencial de aplicação na adsorção de metais pesados e por serem amigavelmente ecológicos [41, 42].

Diante deste contexto o objetivo do trabalho foi desenvolver adsorventes de nanofibras com quitosana/nylon 6 com tanino/nylon 6 via tecnologia Forcespinning®, para remoção de cromo VI em soluções aquosas. Primeiramente foram determinadas as melhores proporções mássicas de biopolímero/nylon 6. Após as nanofibras obtidas com a melhor proporção mássicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG). Por fim, foram realizados estudos da cinética, do equilíbrio, e da termodinâmica de adsorção do cromo VI pela aplicação das nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6.

2. Experimental

2.1. Materiais

A quitosana em pó (grau de desacetilação 85 ± 3%, o peso molecular 150 ± 7 kDa e tamanho de partícula 72 ± 8 μm) foi obtido a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) [43]. Tanino em pó cedido pelo Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Santa Maria. Nylon 6 (5 mm de peletes) foi adquirido a partir de Sigma-Aldrich (EUA). Os reagentes de grau analítico, empregados foram o ácido fórmico (98%) (Neon, Brasil), NaOH (99%) (Cromoline, Brasil) e HCl (37%) (Synth, Brasil). A

solução aquosa contendo íons de cromo VI foi obtida através da dissolução do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (99% Merck, Alemanha) em água destilada.

2.2. Preparação das nanofibras

As soluções de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 foram realizadas a partir da dissolução do ácido fórmico e os polímeros (biopolímeros/nylon 6), utilizando um agitador magnético a temperatura de 313 K por aproximadamente 6 horas de agitação [44]. A quantidade de solução polimérica por batelada foi de 10 g, sendo testadas diferentes frações mássicas de biopolímero/nylon 6 ($0,5 \text{ g}_{\text{biopolímero}} / 2 \text{ g}_{\text{nylon 6}}$; $1 \text{ g}_{\text{biopolímero}} / 1,5 \text{ g}_{\text{nylon 6}}$) enquanto a fração de ácido fórmico manteve-se em 7,5 g por batelada.

As nanofibras foram produzidas com o equipamento de Forcespinning® (Fiberio, L1000, EUA). A feira do equipamento foi preenchida pela solução polimérica e conectadas com agulhas de 30 G ½” em cada extremidade da feira (Figura 1). As condições de operação do equipamento foram de uma rotação de 10000 rpm, temperatura de 298 K e tempo de 10 minutos. As condições experimentais foram determinadas por testes preliminares e de acordo com informações fornecidas pela fabricante.

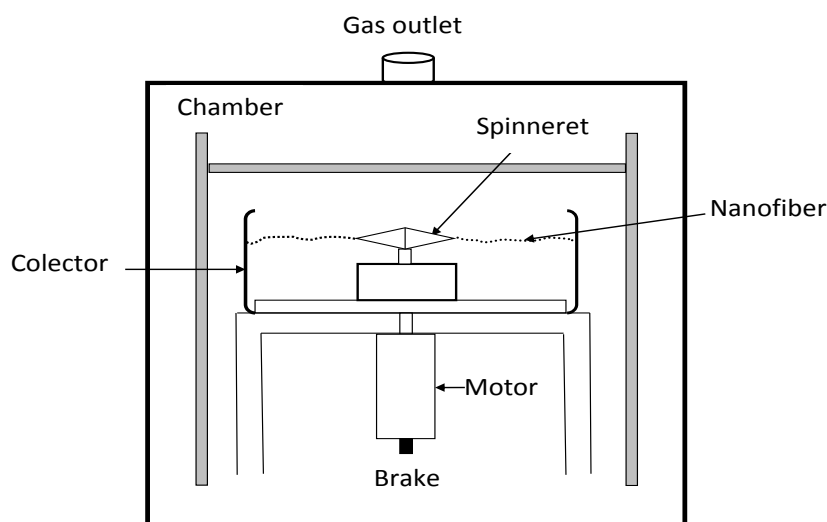


Figura 1- Equipamento de Forcespinning®

Fonte: Próprio autor

2.3. Caracterização de nanofibras

A morfologia, a homogeneidade e orientação das nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando

tensão de aceleração de 5 kV (Tescan, VEJA-3G, República Checa) [45]. O diâmetro médio das nanofibras foram determinadas pelas micrografias utilizando o software Imagem J. (imagem de NIH, EUA) [46]. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 21) foi empregada para caracterizar os grupos funcionais das nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 [47]. A análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) (TGA-50 Shimadzu) foram realizadas utilizando o cadinho de platina com amostras de 5-10mg de nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até uma temperatura de 800 °C sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹) [48]

2.4. Experimentos de adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram realizados com 50 mL de solução de cromo VI e 50 mg de massa de nanofibras em um agitador com termostato com rotação de 175 rpm (Marconi, MA 093, Brasil).

Inicialmente, para avaliar a capacidade de adsorção e remoção das nanofibras para diferentes frações mássicas de biopolímeros/nylon 6, foram utilizadas uma solução de cromo VI com concentração de 30 mg L⁻¹, agitando-se por 4h a 298 K. A partir das frações mássicas que apresentaram as melhores taxas de adsorção e remoção, foram investigados o efeito do pH (2-9) (ajustando as soluções com NaOH 0,1M e HCl 1M), para uma solução de cromo VI de 30mg L⁻¹ e agitação de 4h a 298 K. A partir do melhor pH de adsorção de cromo (VI), foram construídas as curvas cinéticas (tempo de contato 0 a 240 min; concentração inicial de cromo VI de 30mg L⁻¹, 50mg L⁻¹ e 100mg L⁻¹; temperatura de 298 K).

Por fim, para as curvas de equilíbrio, foram utilizadas diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K) e concentrações iniciais (30, 50, 70, 100, 150 e 200 mg L⁻¹), com melhor pH e agitação de 4h a 298 K.

Após os experimentos as amostras foram filtradas e a solução aquosa foi quantificada pelo equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Agilent Technologies, modelo 200 Séries AA).

A porcentagem de remoção de cromo VI (R%) e a capacidade de adsorção (q_e) foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

em que, C_0 é a concentração inicial do cromo VI na solução aquosa (mg L^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio do cromo VI na solução aquosa (mg L^{-1}), m representa a quantidade de adsorvente (g) e V é o volume da solução de (L).

2.5. Modelos cinéticos

Para investigar a cinética de adsorção do cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon6 e tanino/nylon6 foram utilizados os modelos de Pseudo-first order (PFO) (Eq. 3) [49], Pseudo-second order (PSO) (Eq. 4) [50] e Elovich (Eq. 5) [51], respectivamente:

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = t / ((1/K_2 q_2^2) + (t/q_2)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t) \quad (5)$$

onde k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade dos modelos de PFO e PSO, q_1 e q_2 (mg g^{-1}) são os valores teóricos para a capacidade de adsorção, “a” é a velocidade inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e “b” a constante de desorção de Elovich (g mg^{-1}).

2.6. Análise de equilíbrio e termodinâmica

Para representar as curvas de equilíbrio da adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon6 e tanino/nylon6 foram usados os modelos de Freundlich (Eq. 6) [52] e Langmuir (Eq. 7) [53], respectivamente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + (K_L C_e)) \quad (7)$$

onde K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n_F}, $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade, q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir.

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/ nylon 6 e tanino/ nylon 6 foram investigados a partir dos valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹) [54], variação da entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) [55] e variação da entropia (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) [56], estimados pelas equações 8, 9 e 10, respectivamente:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (9)$$

$$\ln(\rho K_e) = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (10)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio (L g⁻¹) (baseado nos parâmetros do modelo isotérmico de melhor ajuste), T é a temperatura (K), R é 8,31x10⁻³ kJ mol⁻¹ K⁻¹ e ρ é a densidade da solução (g L⁻¹).

Os parâmetros dos modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos foram determinados por regressão não linear utilizando software Statistic 9.1 (Statsoft, EUA). A estimativa foi baseada na minimização da função de mínimos quadrados pelo método de Quasi-Newton. A qualidade de ajuste foi medida através do coeficiente de determinação (R^2) e do erro relativo médio (ARE).

3. Resultados e discussão

3.1. Capacidade de adsorção e remoção de cromo VI em diferentes proporções biopolímero/nylon 6

A Figura 2 mostra a capacidade de adsorção e remoção de cromo VI das nanofibras produzidas via tecnologia Forc spinning com diferentes frações mássicas de biopolímero/nylon 6 (0,5 g_{biopolímero} / 2 g_{nylon 6}; 1g_{biopolímero} / 1,5 g_{nylon 6}). Para ambas as nanofibras produzidas verificou-se que os valores da capacidade de adsorção e remoção são similares, porém as nanofibras com menor fração mássica de biopolímero/nylon 6, obtiveram taxa de produção mais elevadas, similares, de 3,5 g h⁻¹. O aumento das frações mássicas de biopolímero/nylon 6 de 0,5 g_{biopolímero} / 2 g_{nylon 6} para 1g_{biopolímero} / 1,5 g_{nylon 6} reduziu a taxa de

produção para ambas as nanofibras para $2,3 \text{ g h}^{-1}$. Ghani et al. [44], testaram diferentes frações mássicas de biopolímero em suas nanofibras, pelo método Electrospinning, obtendo melhores resultados de diâmetro e produção a partir da utilização da menor proporção mássica. Os autores observaram também que o diâmetro da nanofibra crescia com o aumento do teor de biopolímero na solução e a estrutura das nanofibras eram defeituosas. Nos estudos de Zhang et al. [57] o diâmetro da fibra diminuiu gradualmente com o aumento do teor de biopolímero enquanto as fibras se tornavam cada vez mais não uniformes. Quando o teor de biopolímeros estava acima de 30% em peso de fiação de nanofibra tornou-se impossível. Conforme os testes, ambas as proporções tiveram capacidade de adsorção e remoção similares, sendo escolhida a solução polimérica que contém biopolímero/nylon 6 ($0,5 \text{ g}_{\text{biopolímero}} / 2 \text{ g}_{\text{nylon 6}}$) como mais apropriada por ter maior taxa de produção para a fabricação das nanofibras e posterior caracterização, estudo do pH, cinética, equilíbrio e termodinâmica das mesmas.

Uma outra constatação na Figura 2 que as nanofibras de tanino/nylon 6 obtiveram maior capacidade de adsorção e remoção de cromo VI em relação as nanofibras de quitosana/nylon 6. Isso se deve ao fato do tanino conter em sua estrutura uma grande quantidade de múltiplos grupos hidroxifenólicos, portanto, favorecendo a interação com outras espécies químicas, possuindo forte capacidade quelante em relação a muitos íons de metais pesados [42, 58, 59, 60].

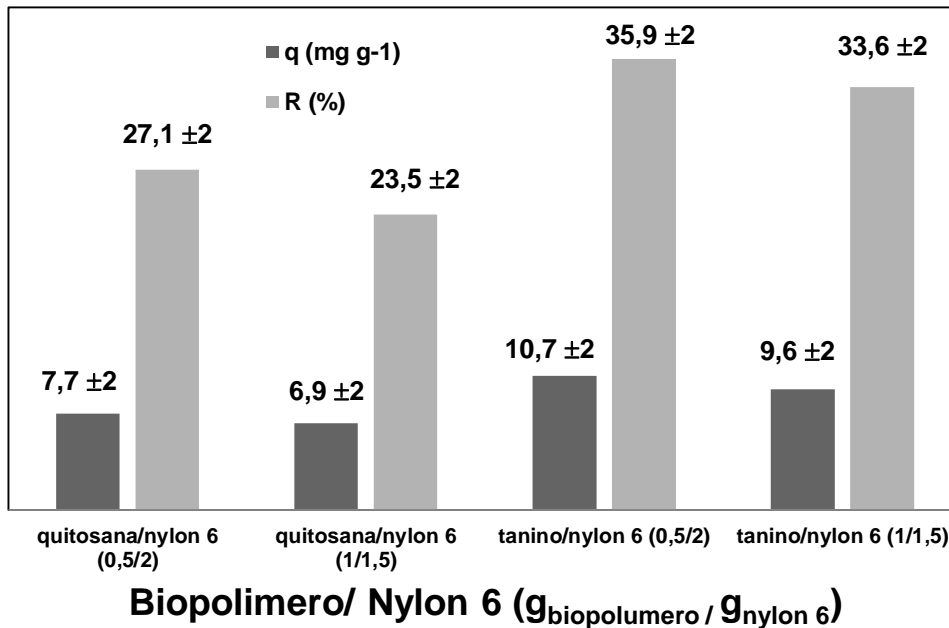


Figura 2- Capacidade de adsorção e remoção de cromo VI, razão biopolímero/ nylon 6 ($g_{\text{biopolímero}} / g_{\text{nylon 6}}$)

3.2. Caracterização das nanofibras quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6

A Figura 3 mostra as imagens do MEV das nanofibras de biopolímero/nylon 6 na melhor condição ($0,5 g_{\text{biopolímero}} / 2 g_{\text{nylon 6}}$). Ambas nanofibras apresentaram uma superfície lisa e homogênea sem a formação de grânulos ao longo de sua estrutura, exibindo diâmetros para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 que variaram de 100 nm a 800 nm. Características semelhantes foram encontradas na literatura [42], [61] evidenciando que as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 produzidas via tecnologia Forc spinning apresentam apropriada morfologia.

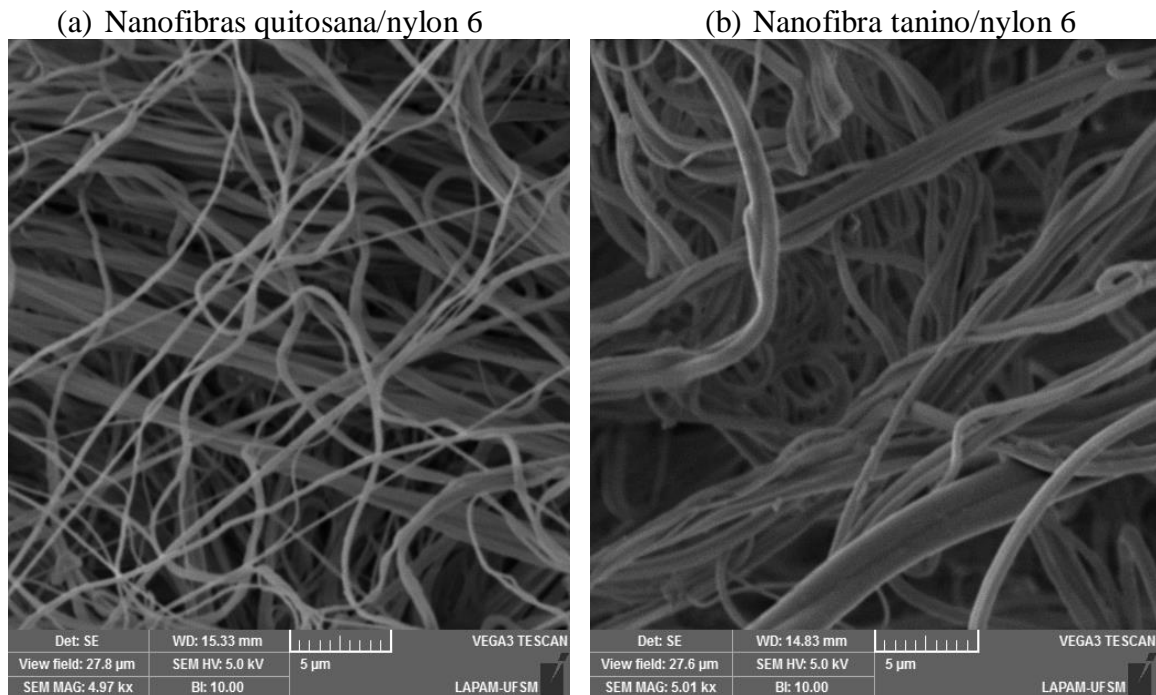


Figura 3- Imagem do MEV das nanofibras de quitosana/nylon 6 (a) e tanino/nylon 6 (b), produzidas via tecnologia Forc spinning®.

As curvas TGA e DTG das nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 estão representadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. As nanofibras confeccionadas apenas com nylon 6 apresentam uma temperatura inicial de degradação ~ 400°C [62]. A adição de biopolímeros fez com que a temperatura de degradação da nanofibra de quitosana/nylon 6 diminuisse ficando na faixa de 350 e 380° C, valores semelhante ao encontrado nos estudos de Nirmala et al. [62] com variações mássicas de quitosana/nylon 6. As nanofibras de tanino/nylon 6 apresentaram uma temperatura de inicial degradação na faxia de 380 a 420° C, temperatura maior que encontrada na literatura [63, 64] e em relação as nanofibras de quitosana/nylon 6.

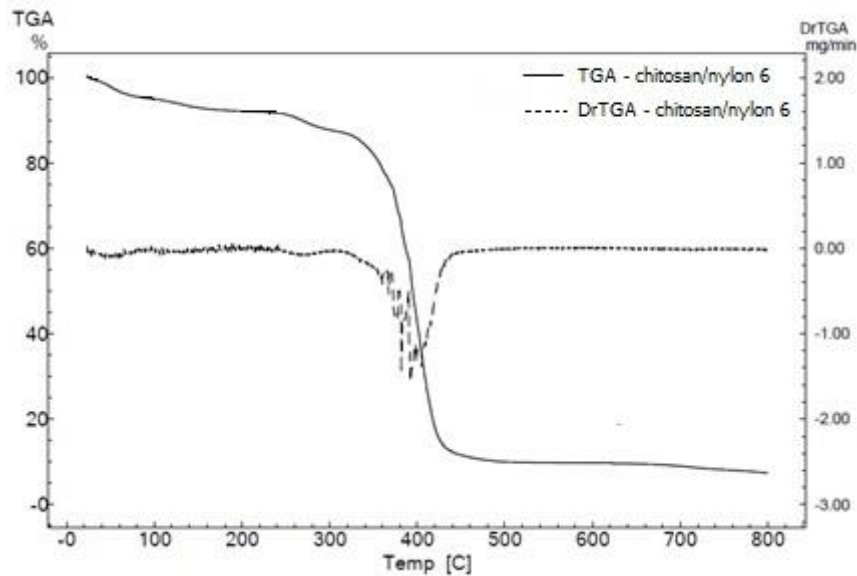


Figura 4- A análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) da nanofibras de quitosana/ nylon 6.

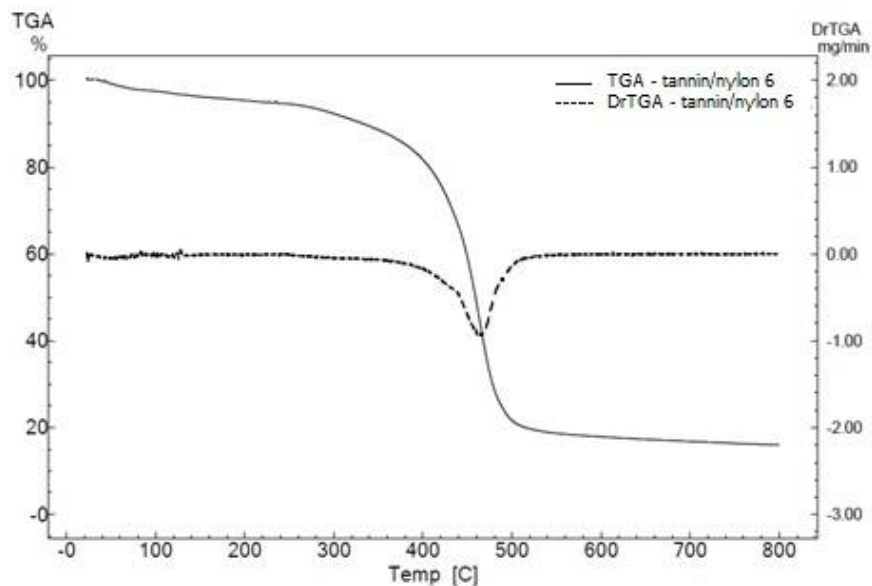


Figura 5- A análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) da nanofibras de tanino/ nylon 6.

As interações entre biopolímero/nylon 6 foram investigadas pela técnica de espectroscopia FT-IR. As bandas de transmitância características da interação entre quitosana/nylon 6 e tanino/nylon6 estão representadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Pode-se observar que os resultados são semelhantes, possuindo bandas de transmitância similares para ambas nanofibras.

A faixa de absorção entre 3400 e 3500 cm^{-1} é atribuída ao alongamento de grupos O-H (nanofibra de quitosana/nylon 6 e nanofibra tanino/nylon 6), que se sobrepõe com os grupos N-H (nanofibra de quitosana/nylon 6) [65]. A mesma região é característico dos alongamentos –OH do grupo fenólico do tanino [66]. A banda de transmitância a 2900 cm^{-1} indica os grupos de estiramento CH_2 (nanofibra quitosana/nylon 6) e as bandas de adsorção de 1560 e 1650 cm^{-1} indicou a presença de NH_2 para a nanofibra quitosana/nylon 6 e $\text{C}=\text{O}$ para a nanofibra de tanino/nylon 6 [29, 67, 68]. Os picos a 1315 e 1037 cm^{-1} no espectro do tanino pertencem ao grupo fenol [69].

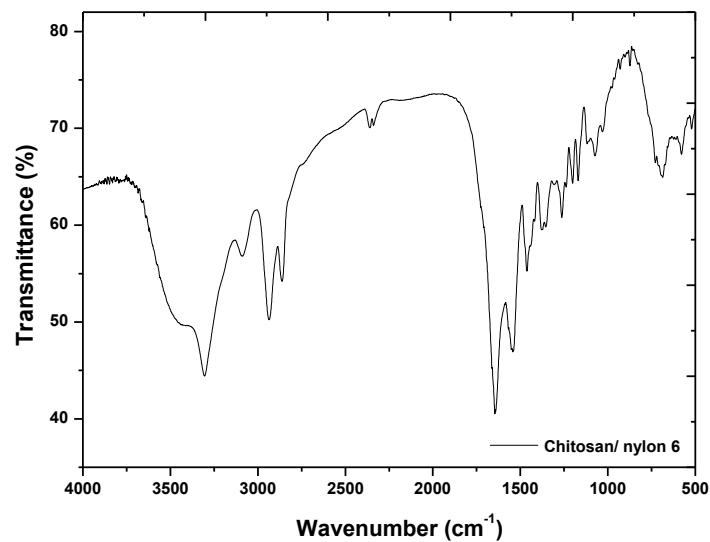


Figura 6- Espectro FT-IR de nanofibras de quitosana/nylon 6.

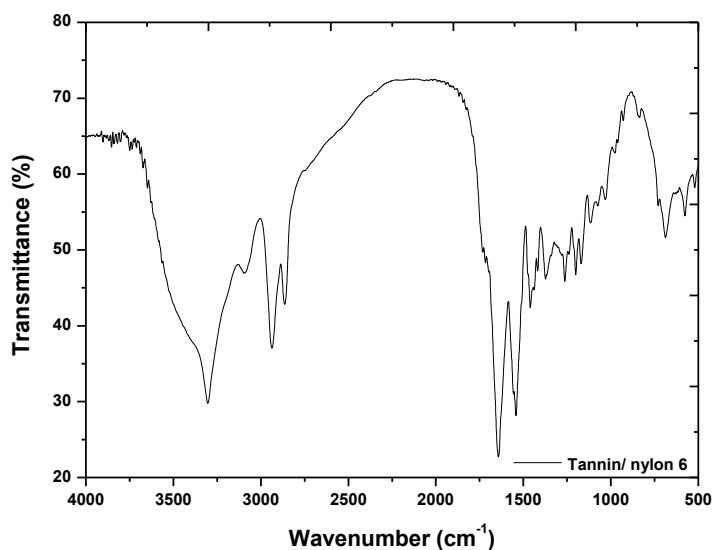


Figura 7- Espectro FT-IR de nanofibras de tanino/nylon 6.

3.3 Efeito pH na adsorção de cromo IV

O efeito do pH na capacidade de adsorção e remoção de cromo VI utilizando nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 está representada na Figura 8. É possível observar que, para ambas nanofibras, a capacidade de adsorção e remoção é favorecida com a diminuição do pH na solução. Para as nanofibras de quitosana/nylon 6 quando o pH diminuiu de 9 para 3 a capacidade de adsorção e remoção aumentou de 4,3 mg g⁻¹ e 16,8% para 6,4 mg g⁻¹ e 26,4%, tornando-se o pH 3 o ideal (Figura 8 (a)). Para as nanofibras de tanino/nylon 6, a capacidade de adsorção e remoção de cromo VI aumentou de 1,5 mg g⁻¹ e 6,2% para 12,0 mg g⁻¹ e 49,6% quando o pH diminuiu de 9 para 2, sendo o pH ideal de 2 (Figura 8 (b)). Beheshti et al. [70] que utilizou nanofibras de quitosana / MWCNT / Fe₃O₄ para adsorção de cromo VI, também encontrou maiores valores de capacidade de adsorção para baixos valores de pH (2-7). Li et al. [71] encontrou maiores valores de capacidade de adsorção de cromo VI, usando argila ativada com tanino imobilizado, com menores valores de pH (1-7).

O cromo VI em soluções aquosas existe nas formas de ânions HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, H₂CrO₄ e Cr₂O₇²⁻, dependendo do pH e concentração em que se encontram, a um pH variando de 2-6 e concentração abaixo de 1g L⁻¹ ocorre predomínio da forma HCrO₄⁻ [72] e podem ser adsorvidos por adsorventes carregados positivamente através de atração eletrostática [73].

Os baixos valores de pH influenciam diretamente as cargas da superfície das nanofibras de quitosana/nylon 6 que tem em sua estrutura os grupos funcionais -OH e NH₂

enquanto as nanofibras de tanino/ nylon 6 possuem grupos hidroxilos fenólicos. Em meio ácido seus grupos funcionais ficam protonados, carregando positivamente a superfície das nanofibras, ligando-se aos ânions HCrO_4^- (forma predominante), aumentando a capacidade de adsorção e remoção [30, 61, 74, 75].

Desta maneira, o restante dos experimentos foram conduzidos com pH 3 para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e pH 2 para as nanofibras de tanino/nylon 6.

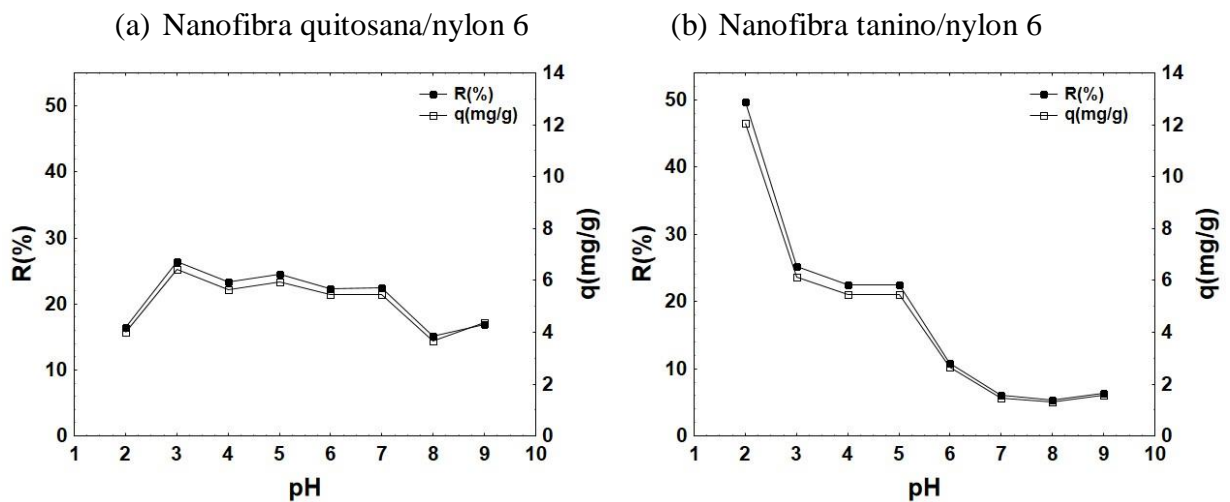


Figura 8 - Efeito do pH na capacidade de adsorção e remoção de cromo VI utilizando nanofibras de quitosana/nylon 6 (a) e tanino/nylon 6 (b). ($T=298\text{ K}$, $C_0= 30\text{ mg L}^{-1}$, massa adsorvente 50 mg, $t= 4\text{h}$, 175 rpm, $V= 50\text{mL}$)

3.4 Cinética de adsorção

As curvas cinéticas de adsorção para cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 estão representadas na Figura 9. A nanofibra de quitosana/nylon 6 apresentou maior taxa de adsorção nos primeiros 30 minutos, diminuindo com o passar do tempo e atingindo o equilíbrio após 240 minutos. Para a nanofibra de tanino/nylon 6 a maior taxa de adsorção foi até os 40 minutos, após este tempo a taxa foi diminuindo, porém não atingiu o equilíbrio até 240 minutos. A maior capacidade de adsorção do cromo VI foi observada na nanofibra de tanino/nylon 6 em relação a nanofibra de quitosana/nylon 6, já observado no item 3.1.

Os resultados com os valores dos parâmetros cinéticos para adsorção de cromo VI de concentrações 30, 50 e 100 mg L^{-1} pela nanofibra de quitosana/nylon 6 e nanofibras de tanino/nylon 6 estão apresentados na Tabela 1. Os resultados mostram que o modelo de

pseudo-segunda ordem (Figura 9 (a)) para nanofibras de quitosana/nylon 6 e o modelo de Elovich (Figura 9 (b)) para as nanofibras de tanino/nylon 6, foram os modelos que melhor descreveram os dados experimentais obtidos na adsorção do cromo VI. Os critérios de escolha dos modelos foram a partir dos maiores valores para o coeficiente de determinação (R^2) e menores valores para o erro médio relativo (ARE).

No modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção com as nanofibras de quitosana/nylon 6 observou que com o aumento da concentração inicial de cromo VI aumentou os valores da capacidade de adsorção (q_2) e diminuiu os valores da velocidade de adsorção (K_2). O aumento de q_2 com aumento da concentração é devido à maior taxa de adsorção e a utilização de todos os locais ativos disponíveis para adsorção em concentrações maiores diminuindo gradualmente a velocidade de adsorção [76]. O mesmo ocorre para o modelo de Elovich que descreve a cinética das nanofibras de tanino/nylon 6.

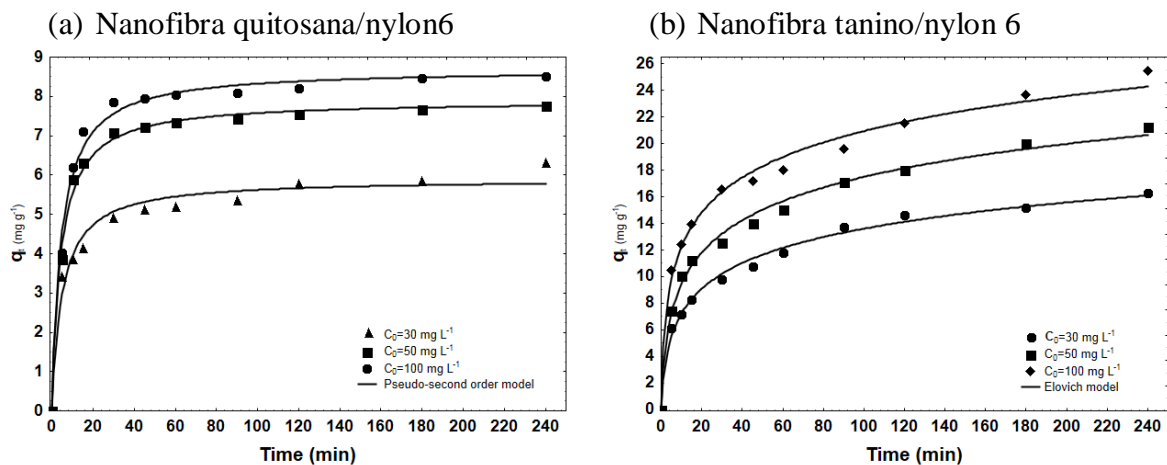


Figura 9- Curva cinética de adsorção de como VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 (a) e tanino/nylon 6 (b) (pH= 3 (quitosana/nylon 6) e 2 (tanino/nylon 6), T=298 K, $C_0= 30, 50, 100 \text{ mg L}^{-1}$, 175 rpm, massa adsorvente 50mg, V= 50 mL)

Tabela 1- Parâmetros cinéticos para adsorção de cromo VI pela nanofibras quitosana/nylon 6 e nanofibras de tanino/nylon 6

Modelos	Concentração					
	30	50	100	30	50	100
	Nanofibra quitosana/nylon 6			Nanofibra tanino/nylon 6		
Modelo PFO						
q_1 (mg g ⁻¹)	5,5	7,5	8,2	14,2	17,8	20,8
k_1 (min ⁻¹)	0,1327	0,1434	0,1369	0,0528	0,0608	0,082
R^2	0,9249	0,9928	0,9957	0,8874	0,8749	0,8642
ARE (%)	8,09	2,29	0,09	13,32	13,31	12,07
Modelo PSO						
q_2 (mg g ⁻¹)	5,9	7,9	8,7	15,8	20,1	23,2
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0344	0,0297	0,0255	0,0045	0,0039	0,0044
h_0	1,2	1,86	1,93	1,12	1,57	2,37
R^2	0,9746	0,9934	0,9901	0,9552	0,9498	0,9397
ARE (%)	4,54	2,3	2,99	7,82	8,58	7,83
Modelo ELOVICH						
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	16,38	60,44	51,23	3,3	4,61	9,08
b (g mg ⁻¹)	1,3848	1,1828	1,0433	0,3497	0,2778	0,2614
R^2	0,9961	0,955	0,9452	0,9931	0,9935	0,9906
ARE (%)	1,63	6,46	7,19	0,09	2,97	0,09

3,5 Isotermas de adsorção

Os modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir foram utilizados para descrever as curvas isotérmicas. A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros isotérmicos para adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon 6 e nanofibras de tanino/nylon 6. A partir da avaliação dos altos valores do coeficiente de determinação (R^2) e baixos valores para o erro médio relativo (ARE), os dois modelos se ajustaram satisfatoriamente os dados experimentais de adsorção para ambas as nanofibras. O modelo de Langmuir foi o escolhido para descrever as curvas isotermas para posterior cálculo dos parâmetros termodinâmicos [54]. O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese física de que a capacidade máxima de adsorção consiste em uma adsorção em monocamada, onde a energia de adsorção é distribuída de forma homogênea em toda a superfície de cobertura a uma temperatura constante [67, 77].

As isotermas apresentaram um comportamento do tipo L de acordo com a classificação IUPAC [78]. Em baixas concentrações de equilíbrio as isotermas apresentam um

segmento inclinado indicando maior capacidade de adsorção. Em altas concentrações de equilíbrio as isotermas tende a formar um platô apresentando baixa capacidade de adsorção tendendo a não mais mudar, indicando que as nanofibras possuem vários sítios ativos para a adsorção de cromo VI, existindo uma grande afinidade entre o metal a e superfície das nanofibras.

A Figura 10 mostra as curvas isotérmicas de adsorção do cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 e nanofibra tanino/nylon 6 representadas pelo modelo de Langmuir. No modelo de Langmuir o valor de R_L , variou entre 0 e 1, indicando que a natureza do processos de adsorção de cromo VI foi do tipo favorável para ambas as nanofibras. O aumento da temperatura de 298 até 328 K favoreceu a capacidade de adsorção de cromo VI por ambas as nanofibras. De acordo com Li et al. [71] o aumento da temperatura ampliou o tamanho do poro e/ou ativa a superfície adsorvente, aumentando a frequência de colisões entre as moléculas ativadas. Isto tornou sua mobilidade maior em direção à superfície adsorvente e o consequente aumento da penetração.

A máxima capacidade de adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/ nylon 6 nas condições experimentais estudadas foi de $23,9 \text{ mg g}^{-1}$ e de $62,7 \text{ mg g}^{-1}$ para as nanofibras de tanino/nylon 6. Os valores de q_m foram maiores utilizando-se as nanofibras de tanino/nylon 6, mostrando maior capacidade de adsorver cromo VI.

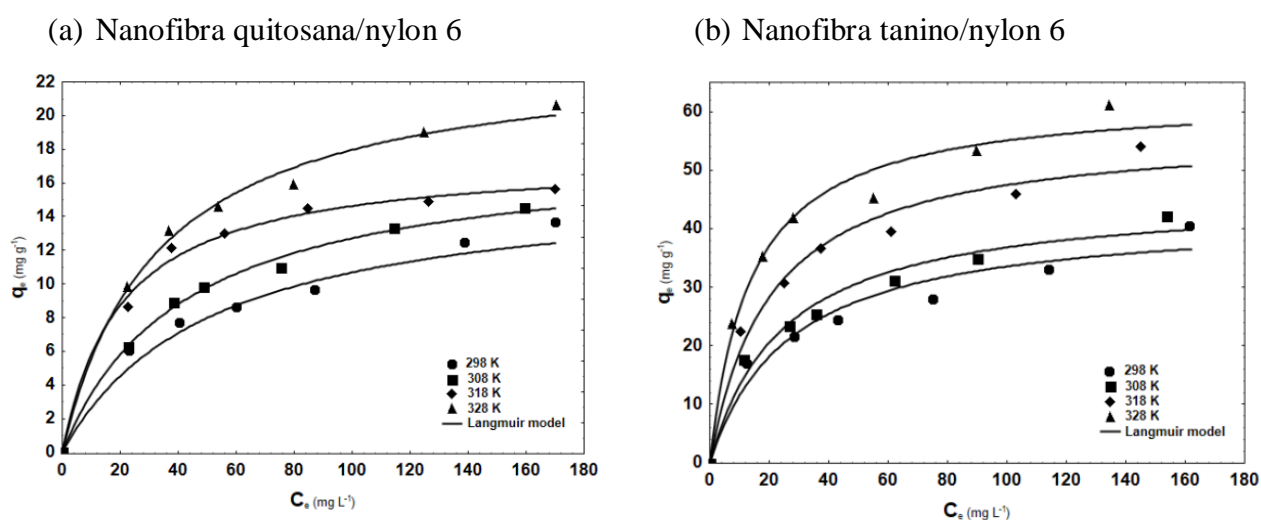


Figura 10 – Curvas isotérmicas de adsorção de cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon6 (a) e tanino/nylon 6 (b) (pH=3 (quitosana/nylon 6) e 2 (tanino/nylon6); T=298, 308, 318 e 328 K; $c_0= 30, 50, 70, 100, 150$ e 200 mg L^{-1} ; 175 rpm; massa adsorvente= 50mg; V= 50 mL)

Tabela 2 - Parâmetros isotérmicos para adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon 6 e nanofibras de tanino/nylon 6

Modelo Isoterma	Temperatura (K)			
	298	308	318	328
Nanofibra quitosana/nylon 6				
Modelo Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	1,61	2,09	4,75	3,79
1/n _F	0,414	0,386	0,239	0,332
R ²	0,9961	0,9925	0,979	0,9952
ARE (%)	2,23	0,14	0,13	2,78
Modelo Langmuir				
q _m (mg g ⁻¹)	16,9	18,1	17,6	23,9
K _L (L mg ⁻¹)	0,0194	0,0236	0,0492	0,0303
R _L (C ₀ = 200 mg L ⁻¹)	0,205	0,1749	0,0923	0,1416
R ²	0,9805	0,996	0,9943	0,9939
ARE (%)	5,5	1,94	2,54	2,43
Nanofibra tanino/nylon 6				
Modelo Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	6,72	7,8	11,08	14,87
1/n _F	0,344	0,334	0,314	0,287
R ²	0,9908	0,9998	0,9952	0,9908
ARE (%)	3,17	0,58	2,4	4,06
Modelo Langmuir				
q _m (mg g ⁻¹)	42,6	45,9	57,1	62,7
K _L (L mg ⁻¹)	0,037	0,0405	0,0491	0,0722
R _L (C ₀ = 200 mg L ⁻¹)	0,1189	0,11	0,0925	0,0648
R ²	0,9541	0,9778	0,9786	0,9805
ARE (%)	7,95	5,97	0,13	4,21

A capacidade máxima de adsorção de cromo (VI) pelas nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon6 foi comparada com a capacidade de outros adsorventes, os quais foram apresentados na Tabela 3. Conforme mostrado, a capacidade de adsorção de cromo (VI) na pelas nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon6 foram comparáveis e similares a muitos adsorventes correspondentes na literatura. Podendo assim, as nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon6 serem uma boa alternativa para adsorção de cromo (VI) por serem produzidas juntamente com biopolímeros renováveis, abundante e de baixo custo, e por utilizar o método Forc spinning que tem uma maior produção em relação ao método Electrospinning.

Tabela 3- Capacidade de adsorção das nanofibras de quitosana/nylon6 e tanino/nylon6 e outros adsorventes em relação ao cromo VI.

Adsorventes	Metal	pH	T (K)	C_0 (mg L ⁻¹)	m (g L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Quitosana/nylon 6	Cr (VI)	3	328	30-200	1	23,9	Neste trabalho
Tanino/nylon 6	Cr (VI)	2	328	30-200	1	62,7	Neste trabalho
Quitosana/ MWCNT/ Fe ₃ O ₄	Cr (VI)	2	318	20-1000	0,5	361	70
TA-AC	Cr (VI)	2,5	330	60-300	6	24,09	71
LDHs	Cr (VI)	7	283	100-500	2	277,7	76
Carbano/AlOOH	Cr (VI)	2	303	10-100	2	25,64	1
FCA/SiO ₂	Cr (VI)	1	303	100	0,5	19,45	38
Nanofibras de α -Fe ₂ O ₃		3	298	10-100	2	16,17	40
MOFs		7	318	10-40	0,5	48	77

3.6 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção de cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6 estão apresentados na Tabela 4. Os valores negativos de ΔG^0 mostraram a natureza espontânea e favorável da adsorção de cromo VI para ambas nanofibras. A temperatura de 328 K foram encontrados os maiores valores negativos para ΔG^0 para ambas as nanofibras tornando mais favorável a adsorção a essa temperatura. Os valores positivos de ΔH^0 indicaram a natureza endotérmica da adsorção de cromo VI utilizando ambas as nanofibras, favorecendo a adsorção com o aumento da temperatura, os valores alcançados por ΔH^0 indicaram que as interações físicas estão envolvidas no processo de adsorção. Os valores positivos de ΔS^0 sugere o aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção de cromo VI. As mesmas características dos parâmetros termodinâmicos foram encontradas em estudo realizado por Aliabadi et al. [67] para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Ni (II) com nanofibras de PEO/ quitosana e para Beheshti et al. [70] para adsorção de cromo VI usando nanofibra composto de quitosana/MWCNT/Fe₃O₄.

Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 e tanino/nylon 6

Nanofibra	Temperatura (k)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Quitosana/nylon 6	298	-14.35	24.92	0.13
	308	-15.50		
	318	-17.85		
	328	-17.92		
Tanino/nylon 6	298	-18.23	28.53	0.16
	308	-19.25		
	318	-20.95		
	328	-22.91		

4. Conclusões

O presente trabalho desenvolveu adsorventes de nanofibras com quitosana/nylon 6 com tanino/nylon 6 via tecnologia Forcespinning®, para remoção de cromo VI em soluções aquosas. Os resultados mostraram que as nanofibras com quitosana/nylon 6 e com tanino/nylon 6 possuem diâmetro que variam entre 100 nm a 800 nm e uma taxa de produção similar para ambas de 3,5 g h⁻¹.

Os resultados experimentais indicam que a adsorção de cromo VI foi favorecida a um pH de 3 para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de 2 para tanino/nylon 6 e uma temperatura de 328 K para ambas as nanofibras. Os modelos que foram mais adequados para representar os dados cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem (nanofibras de quitosana/nylon 6) e o modelo de Elovich (nanofibras de tanino/nylon 6). As isotermas de equilíbrio para ambas as nanofibras foram representadas pelo modelo de Langmuir, onde as capacidades máximas de adsorção foram de 23,9 mg g⁻¹ para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de 62,7 mg g⁻¹ para as nanofibras de tanino/nylon 6.

Os parâmetros de termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Assim, as nanofibras podem ser utilizadas com adsorventes por possuírem grande capacidade de adsorção de cromo VI comparado a outros adsorventes, com o

diferencial de ser produzido juntamente com biopolímeros e por uma técnica centrífuga com altas taxas de produção.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Kumar, M. Ehsan, M. A. Barakat, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4202.
- [2] I. Zongo J.-P. Leclerc, H. A. Maiga, J. Wetheb, F. Lapique, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 159.
- [3] K.S.Padmavathy, G.Madhu, P.V. Haseena, *Procedia Technology* 24 (2016) 585.
- [4] L. Li, Y. Li, L. Cao, C. Yang, *Carbohydr. Polym.* 125 (2015) 206.
- [5] W. Jiang, M. Pelaez, D. D. Dionysiou, M. H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O'Shea, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 527–533.
- [6] J. Yang, M. Yu, W. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 414.
- [7] A. Amalraj, M. K. Selvi, A. Rajeswari, E. J. S. Christy, A. Pius, *Journal of Water Process Engineering* 13 (2016) 88.
- [8] D.K.L. Harijan, V. Chandra, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 3006–3012.
- [9] C. Tan, Z. Zeyu, X. Sai, W. Hongtao, L. Wenjing, *Bioresource Technol.* 190 (2015) 388
- [10] M. Bhaumik, K. Setshedi, A. Maity, M. S. Onyango, *Sep. Purif. Technol.* 110 (2013) 11.
- [11] S. W. Won, P. Kotte, W. Wei, A. Lim, Y.-S. Yun, *Bioresource Technol.* 160 (2014) 203.
- [12] M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interfac.* 166 (2011) 36.
- [13] I. Ali, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5073.
- [14] J. Zhou, Y. Wang, J. Wang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Colloid Interf. Sci.* 462 (2016) 200.
- [15] V. K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, *J. Colloid Interf. Sci.* 342 (2010) 135.
- [16] S. Mishra, N. Verma, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 346.
- [17] A. Razzaz, S. Ghorban, L. Hosayni, M. Irani, M. Aliabadi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 333.
- [18] J. Wang, C. Luo, G. Qi, K. Pan, B. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 245.

- [19] B. Sun, X. Li, R. Zhao, M. Yin, Z. Wang, Z. Jiang, C. Wang, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 62 (2016) 219.
- [20] P. Kampalananwat, P. Supaphol, Energy Procedia 56 (2014) 142.
- [21] A. Dastbaz, A. Reza. Keshtkar, Appl. Surf. Sci. 293 (2014) 336.
- [22] P. Agrawal, G. J. Strijkers, K. Nicolay, Adv. Drug Deliver. Rev. 62 (2010) 42.
- [23] S. Morisada , T. Rin, T. Ogata, Y.-H. Kim, Y. Nakano, Water Res. 45 (2011) 4028.
- [24] M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, X. Chen, J. Luo, J. Alloy. Compd. 647 (2015) 892.
- [25] M.R. Lasheen , I. Y. E. -Sherif , M. E. Tawfik , S.T. E.-Wakeel, M.F. E.-Shahat, Mater. Res. Bull. 80 (2016) 344.
- [26] G. Tondi, C.W. Oo, A. Pizzi, A. Trosa, M.F. Thevenon, Ind. Crop. Prod. 29 (2009) 336–340.
- [27] P. M. Kunnambath, S. Thirumalaisamy, J. Chem. 2015 (2015) Article ID 498359, 9 p.
- [28] E. Salehi, P. Daraei, A. A. Shamsabadi, Carbohydr. Polym. 152 (2016) 419.
- [29] Y. Nakano, K. Takeshita, T. Tsutsumi, Wat. Res. 35 (2001) 496.
- [30] H. A. M. Bacelo, S. C.R. Santos, C. M.S. Botelho, Chem. Eng. J. 303 (2016) 575.
- [31] S. K. Shukla, A. K. Mishra, O. A. Arotiba, B. B. Mamba, Int. J. Biol. Macromol. 59 (2013) 46.
- [32] D. F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, Carbohydr. Polym. 115 (2015) 16.
- [33] J. Liu, M. –J. Chang, H. –L. Du, Mater. Lett. 183 (2016) 318
- [34] Z. McEachin, K. Lozano, J. Appl. Polym. Sci. 126 (2012) 473.
- [35] R. Nayak, R. Padhye, I. L. Kyratzis, Y. B. Truong, L. Arnold, Text. Res. J. 82 (2011) 129.
- [36] F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, Carbohydr. Polym. 115 (2015) 16.
- [37] S. Padron, A. Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano, J. Appl. Phys. 113 (2013) 024318.
- [38] A. A. Taha, Y.-N. Wu, H. Wang, F. Li, J. Environ. Manage. 112 (2012) 10.
- [39] F. Liu, X. Wang, B.-Y. Chen, S. Zhou, C.-T. Chang, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 70 (2017) 401.

- [40] T. Ren, P. He, W. Niu, Y. Wu, L. Ai, X. Gou, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013) 155.
- [41] R. M. Nthumbi, J. C. Ngila, B. Moodley, A. Kindness, L. Petrik, *Phys. Chem. Earth* 50–52 (2012) 243.
- [42] C. L. S. O. Mori, N. A. Passos, J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, F. A. Mori, A. G. Carvalho, A. S. Fonseca, G. H. D. Tonoli, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 298.
- [43] J. M. Moura, B. S. Farias, D. A. S. Rodrigues, C. M. Moura, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470.
- [44] M. Ghani, A. A. Gharehaghaji, M. Arami, N. Takhtkuse, B. Rezaei, *Journal of Nanotechnology* 2014 (2014) 12 p.
- [45] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, A. D. Romig Jr., C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [46] X. Li, N. Anton, C. Arpagaus, F. Belleteix, T. F. Vandamme, *J. Control. Release* 147 (2010) 304.
- [47] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Jhon Wiley & Sons, New York, 2007.
- [48] F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 16.
- [49] S. Lagergren, *K. Svenska Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1.
- [50] Y.S. Ho, G. Mckay, *Process Saf. Environ.* 76 (1998) 183.
- [51] H. Qiu, L. L. Pan, Q. J. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, *Journal of Zhejiang University Science A* 10 (2009) 716.
- [52] H. Freundlich, *J. Phys. Chem-US* 57 (1906) 38.
- [53] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361.
- [54] Y. Liu, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1981.
- [55] X. Zhou, H. Liu, J. Hao, *Ads. Sci. Technol.* 30 (2012) 647–649.
- [56] I. Anastopoulos, G. Z. Kyzas, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 174.
- [57] H. Zhang, S. Li, C. J. B. White, X. Ning, H. Nie, L. Zhu, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5739.
- [58] J. H. Chen, X. Sun, W. Weng, H. X. Guo, S. R. Hu, Y. S. He, F. M. Li, W. B. Wu, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 19.

- [59] Damodaran, S., Amino acids, peptides and proteins. *Food Chem.* 347 (1996).
- [60] X. Huang, X. Liao, B. Shi, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 33.
- [61] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, E.L. Foletto, E.C. Lima, F.A. Pavan, *Journal of Cleaner Production* 144 (2017) 120.
- [62] R. Nirmala, R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. E.-Newehy, H. Y. Kim, *Colloid. Surface. B.* 83 (2011) 173.
- [63] J. S. Martín, J. B. Heredia, A. D. Regaña, M. A. R. González, F. R. Alonso, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 575.
- [64] Z. Wang, X. Li, H. Liang, J. Ning, Z. Zhou, G. Li, *Materials Science and Engineering C* 79 (2017) 227.
- [65] S. Adibzadeh, S. Bazgir, A. A. Katbab, *Iran. Polym. J.* 23 (2014) 645.
- [66] M. Ozacar, I. A. Sengil, H. Türkmenler, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 32.
- [67] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M. J. Parnian, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 237.
- [68] U. Habiba, A. M. Afifi, A. Salleh, B. C. Ang, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 182.
- [69] J.M. G. Galvez, M. Fechtal, B. Riedl, *Thermochim. Acta* 274 (1996) 149.
- [70] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 557.
- [71] W. Li, Y. Tang, Y. Zeng, Z. Tong, D. Liang, W. Cui, *Chem. Eng. J.* 193–194 (2012) 88
- [72] L. V. A. Gurgel, J. C. P. Melo, J. C. Lena, L. F. Gil, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 3214.
- [73] D. Mohan, C. U. Pittman Jr, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762.
- [74] B. Markiewicz, I. Komorowicz, A. Sajnog, M. Belter, D. Baralkiewicz, *Talanta* 132 (2015) 814.
- [75] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603.
- [76] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R. K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 52.
- [77] A. Maleki, B. Hayati, M. Naghizadeh, S. W. Joo, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 211.
- [78] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J. P. Olivier, F. R. Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho desenvolveu adsorventes de nanofibras com quitosana/nylon 6 com tanino/nylon 6 via tecnologia Forcespinning®, para remoção de cromo VI em soluções aquosas. Os resultados mostraram que as nanofibras com quitosana/nylon 6 e com tanino/nylon 6 possuem diâmetro que variam entre 100 nm a 800 nm e uma taxa de produção similar para ambas de 3,5 g h⁻¹.

Os resultados experimentais indicam que a adsorção de cromo VI foi favorecida a um pH de 3 para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de 2 para tanino/nylon 6 e uma temperatura de 328 K para ambas as nanofibras. Os modelos que foram mais adequados para representar os dados cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem (nanofibras de quitosana/nylon 6) e o modelo de Elovich (nanofibras de tanino/nylon 6). As isotermas de equilíbrio para ambas as nanofibras foram representadas pelo modelo de Langmuir, onde as capacidades máximas de adsorção foram de 23,9 mg g⁻¹ para as nanofibras de quitosana/nylon 6 e de 62,7 mg g⁻¹ para as nanofibras de tanino/nylon 6.

Os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Assim, as nanofibras podem ser utilizadas com adsorventes por possuírem grande capacidade de adsorção de cromo VI comparado a outros adsorventes, com o diferencial de ser produzido juntamente com biopolímeros e por uma técnica centrífuga com altas taxas de produção.

De maneira geral, nanofibras desenvolvidas a partir de biopolímeros mostrou-se uma alternativa promissora para remoção de cromo VI, tendo em vista que estes bioplímeros são abundantes e de baixo custo quando comparados aos adsorventes tradicionais, favorecendo assim sua aplicação.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Aumentar as frações mássicas de biopolímeros
- Testar diferentes biopolímeros para a fabricação de nanofibras
- Testar diferentes parâmetros do forspinnig (velocidade rotacional, distância do coletor, orifícios da fieira)
- Testar adsorção de diferentes íons metálicos com nanofibras de biopolímeros
- Testar a dessorção e regeneração das nanofibras

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLFAZL, D.; ALI, R. K. **Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solution by anovel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbentprepared by electrospinning.** Applied Surface Science 293 (2014) 336–344.

AGRAWAL, P.; STRIJKERS, G. J.; NICOLAY, K. **Chitosan-based systems for molecular imaging.** Advanced Drug Delivery Reviews 62 (2010) 42–58.

AKTER, N.; HOSSAIN, M. D. A.; HASSAN, M. J.; AMIN, M. K.; ELIAS, M.; RAHMAN, M. M.; ASIRI A. M.; SIDDIQUEY, I. A.; HASNAT, M. A. **Amine modified tannin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye.** Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 1231–1241.

ALGUACIL, F. J.; ALONSO, M.; LOPEZ, F.; DELGADO, A. L. **Uphill permeation of Cr(VI) using Hostarex A327 as ionophore by membrane-solvent extraction processing.** Chemosphere 72 (2008) 684–689.

ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J.; PIRI, H.; MOHAMMAD JAVAD PARNIAN, M. J. **Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution.** Chemical Engineering Journal 220 (2013) 237–243.

ALUIGI, A.; TONETTI, C.; VINEIS, C.; TONIN, C.; MAZZUCHETTI, G. **Adsorption of copper(II) ions by keratin/PA6 blend nanofibres.** European Polymer Journal 47 (2011) 1756-1764.

AMALRAJ, A.; SELVI, M. K.; RAJESWARI, A.; CHRISTY, E. J. S.; PIUS, A. **Efficient removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using threonine doped polypyrrole nanocomposite.** Journal of Water Process Engineering 13 (2016) 88–99.

ARBENZ, A.; AVEROUS, L. **Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures.** Green Chem., 17 (2015) 2626-2646.

BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. **Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review.** Chemical Engineering Journal. 303 (2016) 575-587.

BADROSSAMAY, M.R.; MCLLWEE, H. A.; GOSS J. A.; PARKER, K. K. **Nanofiber Assembly by Rotary Jet- Spinning**. *Nano letters*, 2010, 10(6), 2257-2261.

BATTISTI, M. V.; FILHO, S. P. C. **Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosebergii***. *Química Nova* (on line) V. 31, nº 18. P 2014-2019, 2008.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. **Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review**. *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 26–38.

BHAUMIK, M.; SETSHEDI, K.; MAITY, A.; ONYANGO, M. S. **Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite**. *Separation and Purification Technology* 110 (2013) 11–19.

CHABAANE, L.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; KRATI, M. E.; CERVERA, M.L.; GUARDIA, M. **Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water**. *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 310–317.

CHEN, J. H.; SUN, X.; WENG, W.; GUO, H. X.; HU, S. R.; HE, Y. S.; LI, F. M.; WU, W. B. **Recovery and investigation of Cu(II) ions by tannin immobilized porous membrane adsorbent from aqueous solution**. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 19–27.

CRINI, G.; BADOT, P. M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.

DHAL, B.; THATOI, H.N.; DAS, N.N.; PANDEY, B.D. **Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review**. *Journal of Hazardous Materials* 250–251 (2013) 272–291.

DOTTO, G.L.; SANTOS, J. M. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; LIMA, E. C.; PAVAN. **Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning[®] technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions**. *Journal of Cleaner Production*. 144 (2017) 120-129.

ELWAKEEL K.Z. **Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins**. *Journal of Hazardous Materials*. 167 (2009) 383–392.

FEI, W.; LU, X.;, LI, X. Y. **Selective removals of heavy metals (Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery.** Journal of Hazardous Materials 308 (2016) 75–83.

FREUNDLISH, H. **Over the Adsorption in Solution.** Journal of Physical Chemistry. 57 (1906) 385-470.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** Journal of Environmental Management 92 (2011) 407-418.

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

HAIDER, S.; PARK, S. Y. **Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution.** Journal of Membrane Science 328 (2009) 90–96.

HUANG, X.; LIAO, X.; SHI, B. **Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT–SiO₂) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 33–39.

JARUSUWANNAPOOM, T.; HONGROJJANAWIWAT, W.; JITJAICHAM S.; WANNATONG, L.; NITHITANAKUL, M.; PATTAMAPROM, C.; KOOMBHONGSE, P.; RANGKUPAN, R.; SUPAPHOL, P. **Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers.** European Polymer Journal 41 (2005) 409–421.

JUANG, R. S.; SHAO, H. J. **A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan.** Water Research 36 (2002) 2999-3008.

KAMPALANONWAT, P.; SUPAPHOL, P. **The Study of Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Aminated Polyacrylonitrile Nanofiber Mats.** Energy Procedia. 56 (2014) 142-151.

KHANBABAEE, K.; REE, T. V. **Tannins: Classification and Definition.** Natural Product Reports. 18 (2001) 641 – 649.

KLEPKA, M. T.; NEDELKO, N.; GRENECHE, J.M.; JABLONSKA, K.L.; DEMCHENKO, I. N.; WANIEWSKA, A. S.; RODRIGUES, C. A.; DEBRASSI, A.; BORDINI, C. **Local Atomic Structure and Magnetic Ordering of Iron in Fe-Chitosan Complexes.** *Biomacromolecules* 9 (2008) 1586 - 1594.

KUMAR, R.; EHSAN, M.; BARAKAT, M. A. **Synthesis and characterization of carbon/AlOOH composite for adsorption of chromium(VI) from synthetic wastewater.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 4202–4206.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.

LEE, C. G.; CANÇÃO, M. K.; RYU, J. C.; PARQUE, C.; CHOI, J. W.; LEE, S. H. **Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent.** *Chemosphere* 153 (2016) 1-9.

LI, C. J.; ZHANG, S. S.; WANG, J. N.; LIU, T. Y. **Preparation of polyamides 6 (PA6)/Chitosan@Fe₃O₄ composite nanofibers by electrospinning and pyrolysis and their Cr(VI)-removal performance.** *Catalysis Today* 224 (2014) 94–103.

LI, W.; TANG, Y.; ZENG, Y.; TONG, Z.; LIANG, D.; CUI, W. **Adsorption behavior of Cr(VI) ions on tannin-immobilized activated clay.** *Chemical Engineering Journal* 193–194 (2012) 88–95.

LIU, F.; WANG, X.; CHEN, B. Y.; ZHOU, S.; CHANG, C. T. **Removal of Cr(VI) using polyacrylonitrile/ferrous chloride composite nanofibers.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017) 401–410.

LIU, J.; CHANG, M. J.; DU, H. L. **Facile preparation of cross-linked porous poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning.** *Materials Letters* 183 (2016) 318–321.

LIU, T.; YANG, X.; WANG, Z. L.; YAN, X. **Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers.** *Water Research* 47 (2013) 6691-6700.

MAHMOUD, M; NABIL, G; EL-MALLAH, N; BASSIOUNY, H; KUMAR, S; ABDEL-FATTAH, T. M. **Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of**

reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 37, p. 156–167, 2016.

MAJETI, N. V.; KUMAR, R. **A review of chitin and chitosan applications.** Reactive & Functional Polymers 46 (2000) 1–27.

MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARALKIEWICZ, D. **Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS – technique establishing metrological traceability: A review since 2000.** Talanta 132 (2015) 814–828.

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química: Edigrafos, S.A.** Spain, 1998.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater.** Florida: CRC Press, 1996.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water.** Journal of Hazardous Materials 137 (2006) 762–811.

MORI, C. L. S. O.; PASSOS, N. A.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H.C.; MORI, F. A.; CARVALHO, A. G.; FONSECA, A. S.; TONOLI, G. H. D. **Electrospinning de bio-nanofibras de zeína / tanino.** Industrial Crops and Products 52 (2014) 298–304.

MORISADA, S.; RIN, T.; OGATA, T.; KIM, Y. H.; NAKANO, Y. **Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel.** Water Research 45 (2011) 4028–4034.

NGAH, W. S.; TEONG L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.** Carbohydrate Polymers 83 (2011) 1446–1456.

NTHUMBI, R. M.; NGILA, J. C.; MOODLEY, B.; KINDNESS, A.; PETRIK, L. **Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water.** Physics and Chemistry of the Earth 50–52 (2012) 243–251.

OMS 2011. Guidelines for drinking water quality, Fourth edition, WHO, Geneva, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf.

OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. A. W.; BAROUTIAN, S. **Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review.** *Water, Air, and Soil Pollution* 200 (2009) 59-77.

PACHECO, S.; MEDINA, M.; VALENCIA, F.; TAPIA, J. **Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles.** *Journal of Environmental Engineering* 132 (2006) 342-349.

PADMAVATHY K. S., MADHU, G.; HASEENA. P.V. **A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles.** *Procedia Technology* 24 (2016) 585 – 594.

PADRON, S.; FUENTES, A.; CARUNTU, D.; LOZANO, K. **Experimental study of nanofiber production through forspinning.** *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 024318 (2013).

PEI,Y.; CHU, S.; CHEN, Y.; LI, Z.; ZHAO, J.; LIU, S.; WU, X.; LIU, J.; ZHENG, X.; TANG, K. **Tannin-immobilized cellulose hydrogel fabricated by a homogeneous reaction as a potential adsorbent for removing cationic organic dye from aqueous solution.** *International Journal of Biological Macromolecules.* 103 (2017) 254-260.

PIZZI, A. **Tannins: Major Sources, Properties and Applications.** *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.* (2008) 179–199.

PUZON, G. J.; TOKALA, R. K.; ZHANG, H.; YONGE, D.; PEYTON, B. M.; XUN, L. **Mobility and recalcitrance of organo–chromium(III) complexes.** *Chemosphere* 70 (2008) 2054–2059.

QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. **Critical review in adsorption kinetic models.** *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10 (2009) 716-724.

RIAHI, D. N.; **Modeling and computation of nonlinear rotating polymeric jets during forspinning process.** *International Journal of Non-Linear Mechanics.* 92 (2017) 1-7.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons. New York, 1984.

SAEED, K.; HAIDER, S.; OH, T. J.; PARK, S. Y. **Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption.** *Journal of Membrane Science* 32 (2008) 400-405.

SARKAR, K.; GOMEZ, C.; ZAMBRANO, S.; RAMIREZ, M.; HOYOS, E.; VASQUEZ, H.; LOZANO, K.; **Electrospinning to Forcespinning (TM).** *Materials Today*, 13 (2010), 12-14.

SHANKER, A.K., VENKATESWARLU, B. **Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action.** *Encyclopedia of Environmental Health*, p. 650–659, 2011.

SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. **Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review.** *International Journal of Biological Macromolecules* 59 (2013) 46– 58.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion.** *Reactive and Functional Polymers* 61 (2004) 347-352.

SUN, B.; LI, X.; ZHAO, R.; YIN, M.; WANG, Z.; JIANG, Z. WANG, C. **Hierarchical aminated PAN/ γ -AlOOH electrospun composite nanofibers and their heavy metal ion adsorption performance.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 62 (2016) 219–227.

VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3387–3393.

WANG, Z.; LI, X.; LIANG, H.; NING, J.; ZHOU, Z.; LI, G. **Equilibrium, kinetics and mechanism of Au³⁺, Pd²⁺ and Ag⁺ ions adsorption from aqueous solutions by graphene oxide functionalized persimmon tannin.** *Materials Science and Engineering C* 79 (2017) 227–236.

WITKOWSKA, E.; SZYMBORSKI, T.; KAMINSKA, A.; WALUK, J. **Polymer mat prepared via Forcespinning™ as a SERS platform for immobilization and detection of bacteria from blood plasma.** *Materials Science and Engineering: C* 71 (2017) 345-350.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R.S. **Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization.** *Journal of Hazardous Materials* B81 (2001) 167–177.

WU, S. P.; DAI, X. Z.; KAN, J. R.; SHILONG, F. D.; ZHU, M. Y. **Fabrication of carboxymethyl chitosan–hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater.** Chinese Chemical Letters. 28 (2017) 625-632.

XU, G. R.; WANG, J. N.; LI, C. J. **Preparation of hierarchically nanofibrous membrane and its high adaptability in hexavalent chromium removal from water.** Chemical Engineering Journal 198–199 (2012) 310–317.

XU, Q.; WANG, Y.; JIN, L.; WANG, Y.; QIN, M. **Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose.** Journal of Hazardous Materials 339 (2017) 91–99.

ZHOU, J.; WANG, Y.; WANG, J.; QIAO, W.; LONG, D.; LING, L. **Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres.** Journal of Colloid and Interface Science 462 (2016) 200–207.

APÊNDICE – ARTIGO EM INGLÊS**Development of adsorbents of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers by Forcespinning for removal of chromium in aqueous medium**

G. Kummer¹, E. H. Tanabe¹, G. L. Dotto¹, D. A. Bertuol¹, C. Schonhart¹, M. G. Fernandes¹, A. L. Missio²

¹Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria (UFSM)

²Department of Forest Sciences, Federal University of Santa Maria (UFSM)

Abstract

New nanofiber materials composed of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 were prepared by the Forcespinning[®] method and were used as adsorbents for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. Under optimum experimental conditions, the nanofibers showed similar production rates of 3.5 g h⁻¹. The diameters of the nanofibers ranged from 100 to 800 nm. The adsorption of chromium(VI) was favored at pH 3 (chitosan/nylon 6 nanofibers) and pH 2 (tannin/nylon 6 nanofibers) and a temperature of 328 K. The most suitable models for description of the kinetic data were the pseudo-second order model (chitosan/nylon 6 nanofibers) and the Elovich model (tannin/nylon 6 nanofibers). For both nanofibers, the equilibrium isotherms could be fitted by the Langmuir model. The maximum adsorption capacities were 23.9 and 62.7 mg g⁻¹ for the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers, respectively. The thermodynamic parameters showed that the adsorption was spontaneous, favorable, and endothermic. The findings indicated that these nanofibers produced using a centrifugal technique offer excellent potential as adsorbents, with high adsorption capacities for chromium(VI).

Keywords: Chromium(VI); chitosan; tannin; Forcespinning[®]; nanofibers.

1. Introduction

Chromium(VI) is a non-biodegradable metal that can accumulate in ecosystems [1]. Even at low concentrations, chromium(VI) is highly toxic, with mutagenic, carcinogenic, and teratogenic activities, among other harmful effects on human health and in the environment [3, 4]. It is used in a variety of industrial activities and products, including metallurgy, metal finishing, steel manufacture, paint formulations, electroplating, leather tanning, pigments, varnishes, welding, dye manufacture, and textiles [5, 6].

The removal of chromium(VI) from aqueous solutions can be achieved using chemical precipitation, membrane filtration, ion exchange, and reverse osmosis [7-9]. However, these methods often produce large volumes of waste, require high energy inputs, and have high operating costs, restricting their practical use [10-12]. An alternative is to use adsorption techniques, which offer high efficiency, versatility, simple operation, and a range of thermally and chemically stable adsorbents [13-16].

Nanofibers composed of biopolymers are among the adsorbents that have been used to remove heavy metals, offering advantages including high specific surface areas, porous structures, and high adsorption capacities [17, 18]. These materials have been used to adsorb metals such as Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ag(I), Fe(II), Th(IV), U(VI), and Ni(II) [19-21].

Chitosan, derived from the exoskeletons of insects and crustaceans, and tannin, extracted from the leaves and bark of plants, are nontoxic biodegradable biopolymers that are inexpensive and abundant in the environment [22, 23]. In combination with other materials, biopolymers have shown excellent potential for the adsorption of heavy metals [24-27].

The use of these biopolymers in nanofiber production can result in materials suitable for the adsorption of metals, since chitosan contains amine (-NH₂) and hydroxyl (-OH) groups in its structure [28], while tannin has a high content of phenolic hydroxyls [29, 30]. These groups are protonated in acid media, favoring the adsorption of heavy metals [31].

The electrospinning technique is traditionally used for the production of nanofibers [32], since it is both simple and effective [33]. However, disadvantages are low fiber yields, use of high voltage energy (>10 kV), the requirement for solvents within a certain dielectric constant range, and a broad fiber diameter distribution [34, 35]. Another method that has recently attracted interest is Forcespinning[®], which uses centrifugal force instead of electrostatic force, provides higher yields, is relatively straightforward, and enables use of a wide range of solvents [36, 37].

Different types of nanofibers have been produced by the electrospinning method for the adsorption of chromium(VI). Taha et al. [38] prepared nanofiber membranes composed of cellulose acetate/ NH_2 -functionalized silica, with fiber diameters of 100-500 nm, which were able to adsorb 19.45 mg g^{-1} of chromium(VI). Liu et al. [39] produced PAN/ FeCl_2 nanofibers with diameters from around 153 nm to 206 nm. Ren et al. [40] produced nanofibers of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with chromium(VI) adsorption capacity of 16.17 mg g^{-1} .

In this work, the new Forcespinning[®] method was used to produce nanofibers containing the biopolymers chitosan and tannin, which are low cost, environmentally friendly, abundant in nature, and have shown potential for the adsorption of heavy metals [41, 42]. The aim was to develop adsorbent nanofibers composed of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. Nanofibers obtained using optimized biopolymer/nylon 6 mass ratios were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and derivative thermogravimetric analysis (DTG). The nanofibers were evaluated in studies of the kinetics, equilibrium, and thermodynamics of adsorption of chromium(VI).

2. Experimental

2.1. Materials

Chitosan powder ($85 \pm 3\%$ deacetylation, $150 \pm 7 \text{ kDa}$ molecular weight, $72 \pm 8 \text{ mm}$ particle size) was obtained from shrimp waste (*Penaeus brasiliensis*) [43]. Tannin powder was provided by the Forest Sciences Department of the Federal University of Santa Maria. Nylon 6 (5 mm pellets) was acquired from Sigma-Aldrich (USA). The analytical grade reagents used were formic acid (98%, Neon, Brazil), NaOH (99%, Cromoline, Brazil), and HCl (37%, Synth, Brazil). An aqueous solution containing chromium(VI) ions was obtained by dissolving potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 99%, Merck, Germany) in distilled water.

2.2. Preparation of the nanofibers

Solutions of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 were obtained by dissolving the biopolymers and nylon 6 in formic acid at 313 K, under magnetic stirring for approximately 6 h [44]. The amount of polymer solution in each batch was 10 g, and different

biopolymer/nylon 6 mass fractions were tested (0.5 g biopolymer / 2 g nylon 6; 1 g biopolymer / 1.5 g nylon 6), maintaining the amount of formic acid at 7.5 g per batch.

The nanofibers were produced with the Forcespinning[®] equipment (model L1000, FibeRio, USA). The spinneret was filled with the polymer solution and connected to 30 gauge ½" needles at each end (Fig. 1). The equipment was operated for 10 min at 10,000 rpm and temperature of 298 K. The experimental conditions were determined in preliminary tests, according to information provided by the manufacturer.

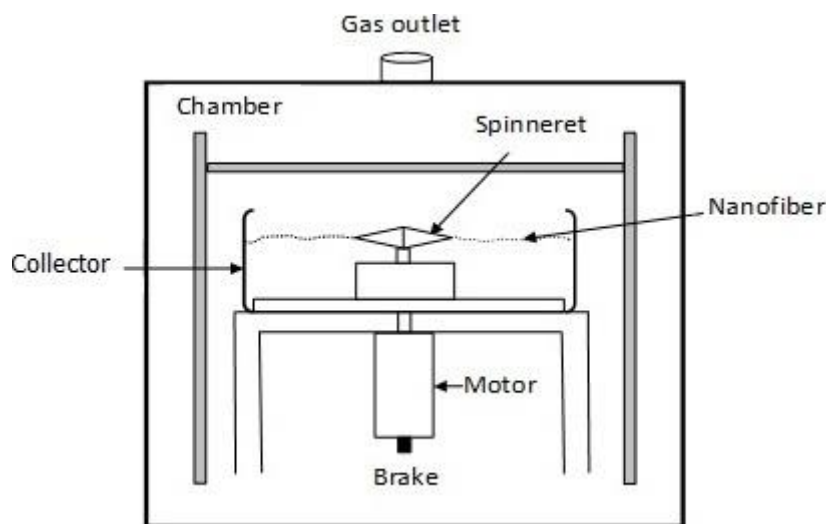


Figure 1. Forcespinning[®] equipment. Source: this work.

2.3. Characterization of the nanofibers

The morphology, homogeneity, and orientation of the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers were observed by scanning electron microscopy (SEM), using a VEJA-3G microscope (Tescan, Czech Republic) operated at an acceleration voltage of 5 kV. The mean diameters of the nanofibers were determined from the micrographs using ImageJ software (NIH, USA) [46]. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige 21, Shimadzu) was used to characterize the functional groups of the nanofibers [47]. Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetric analysis (DTG) (TGA-50, Shimadzu) were performed with 5-10 mg portions of the nanofibers in a platinum crucible. The samples were heated to 800 °C, at a rate of 10 °C min⁻¹, under a flow of nitrogen (50 mL min⁻¹) [48].

2.4. Adsorption experiments

All the adsorption experiments were performed using 50 mL of chromium(VI) solution and 50 mg of nanofibers, in a temperature-controlled shaker operated at 175 rpm (MA 093, Marconi, Brazil).

Firstly, the adsorption and removal capacities of different mass fractions of the nanofibers were evaluated using a solution of chromium(VI) at a concentration of 30 mg L⁻¹, with shaking for 4 h at 298 K. The mass fractions that provided the best results were used to investigate the effect of pH (in the range 2-9, adjusted with 0.1 M NaOH and 1 M HCl), using 30 mg L⁻¹ of chromium(VI) and agitation for 4 h at 298 K. The data obtained at the best pH value were used to construct kinetic curves for contact times from 0 to 240 min, at 298 K, using initial concentrations of chromium(VI) of 30, 50, and 100 mg L⁻¹.

Finally, equilibrium curves were constructed for different temperatures (298, 308, 318, and 328 K) and initial concentrations (30, 50, 70, 100, 150, and 200 mg L⁻¹), at the best pH and with agitation for 4 h at 298 K.

After the experiments, the samples were filtered and the chromium concentrations in the aqueous solutions were quantified by flame atomic absorption spectrometry (model 200 AA, Agilent Technologies).

The chromium(VI) removal percentages (R%) and the adsorption capacities (q_e) were calculated using Eqs. 1 and 2, respectively:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of chromium(VI) in the aqueous solution (mg L⁻¹), C_e is the concentration of chromium(VI) at equilibrium (mg L⁻¹), m is the mass of adsorbent (g), and V is the volume of the solution (L).

2.5. Kinetic models

The kinetics of adsorption of chromium(VI) by the nanofibers was investigated using the pseudo-first order (PFO) (Eq. 3) [49], pseudo-second order (PSO) (Eq. 4) [50], and Elovich (Eq. 5) [51] models:

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = t / ((1/K_2 q_2^2) + (t/q_2)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t) \quad (5)$$

where k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the PFO and PSO rate constants, q_1 and q_2 (mg g^{-1}) are the theoretical adsorption capacities, a is the initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), and b is the Elovich desorption constant (g mg^{-1}).

2.6. Equilibrium and thermodynamic analyses

The equilibrium curves for adsorption of chromium(VI) by the nanofibers were fitted using the Freundlich (Eq. 6) [52] and Langmuir (Eq. 7) [53] models:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (7)$$

where K_F is the Freundlich constant (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n_F}, ^{1/n_F} is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), and K_L is the Langmuir constant.

The thermodynamic parameters for adsorption of chromium(VI) were investigated considering the changes in the Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ mol^{-1}) [54], the enthalpy (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) [55], and the entropy (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) [56], described by Eqs. 8, 9, and 10, respectively:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (9)$$

$$\ln(\rho K_e) = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (10)$$

where K_e is the equilibrium constant ($L g^{-1}$) based on the parameters of the isotherm model that provided the best fit, T is the temperature (K), R is $8.31 \times 10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1}$, and ρ is the density of the solution ($g L^{-1}$).

The parameters of the kinetic, isothermal, and thermodynamic models were determined by nonlinear regression using Statistica 9.1 software (StatSoft, USA). The calculation was based on minimization of the least squares function by a quasi-Newton method. The quality of fit was evaluated using the coefficient of determination (R^2) and the mean relative error (MRE).

3. Results and Discussion

3.1. Chromium(VI) adsorption and removal capacities using different proportions of biopolymer/nylon 6

Fig. 2 shows the chromium(VI) adsorption and removal capacities of the nanofibers produced using different biopolymer/nylon 6 mass fractions (0.5 g biopolymer / 2 g nylon 6; 1 g biopolymer / 1.5 g nylon 6). The adsorption and removal capacity values were similar for the two types of nanofiber. However, in both cases, the nanofiber production rates were higher using the lower biopolymer/nylon 6 mass ratio, with similar values of $3.5 g h^{-1}$. When the biopolymer/nylon 6 mass ratio was increased from 0.5 g biopolymer / 2 g nylon 6 to 1 g biopolymer / 1.5 g nylon 6, the production rates of both nanofibers decreased to $2.3 g h^{-1}$. Ghani et al. [44] tested different biopolymer mass fractions in nanofibers produced by the electrospinning method and obtained better results, in terms of fiber diameter and production rate, when a lower mass ratio was used. It was also found that the diameter of the nanofiber increased with increasing content of biopolymer in the solution, and that the structures of the nanofibers were defective. In the work of Zhang et al. [57], the diameter of the fiber gradually decreased with increasing biopolymer content, and the fibers became increasingly non-uniform. Nanofiber formation was impossible when the biopolymer content exceeded 30% by weight.

The results obtained in the present work showed that the nanofibers produced using the two ratios presented similar adsorption and removal capacities, so the solution containing 0.5 g biopolymer / 2 g nylon 6 was selected, since it enabled a higher rate of production of nanofibers. These nanofibers were characterized in terms of the adsorption kinetics, equilibrium, and thermodynamics, as well as the effect of pH.

The tannin/nylon 6 nanofibers showed a higher capacity for adsorption and removal of chromium(VI), compared to the chitosan/nylon 6 nanofibers (Fig. 2). This could be explained by the fact that the structure of tannin contains many hydroxyphenolic groups, favoring interaction with other chemical species and providing a high capacity for chelation of many heavy metal ions [42, 58, 59, 60].

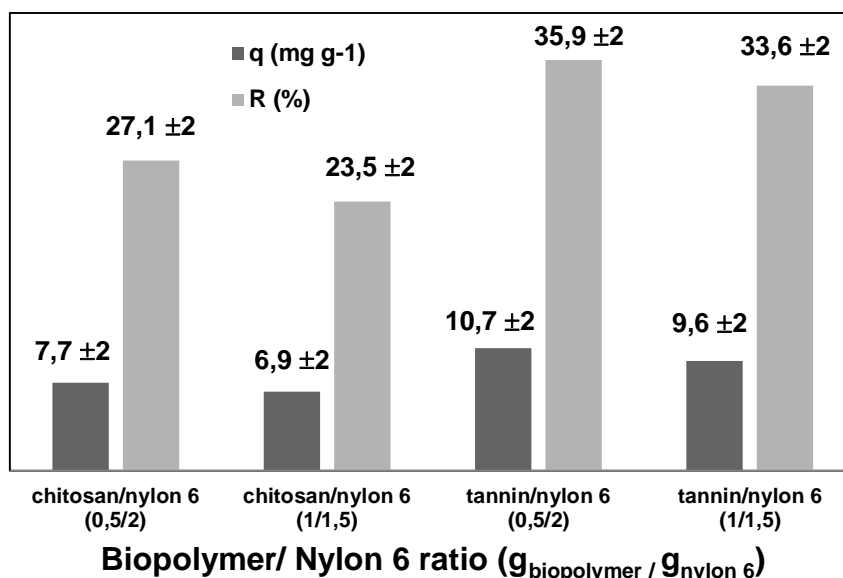


Figure 2. Chromium(VI) adsorption/removal capacities of the nanofibers produced using different biopolymer/nylon 6 ratios.

3.2. Characterization of the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers

Fig. 3 shows SEM images of the biopolymer/nylon 6 nanofibers produced using the best condition (0.5 g biopolymer / 2 g nylon 6). Both nanofibers presented smooth and homogeneous surfaces, without any granule formation along the structures, and diameters ranging from 100 to 800 nm. These characteristics were similar to those found in other studies [42, 61] and showed that the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers produced by the Forcespinning[®] technique possessed satisfactory morphologies.

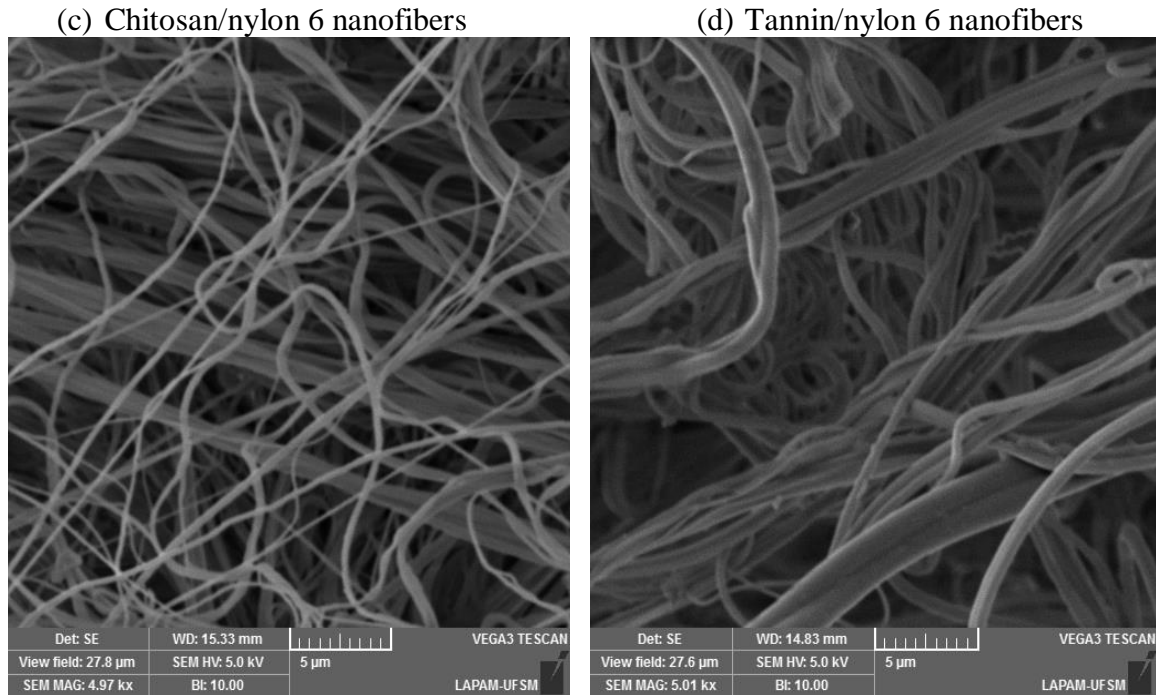


Figure 3. SEM images of (a) the chitosan/nylon 6 nanofibers, and (b) the tannin/nylon 6 nanofibers, produced using the Forcespinning[®] technique.

The TGA and DTG curves obtained for the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers are shown in Figs. 4 and 5, respectively. Nanofibers produced with only nylon 6 show an initial degradation temperature of ~ 400 °C [62]. The addition of chitosan decreased the degradation temperature of the chitosan/nylon 6 nanofibers to between 350 and 380 °C, similar to the values found by Nirmala et al. [62] for various chitosan/nylon 6 mass ratios. The tannin/nylon 6 nanofibers showed initial degradation temperatures in the range from 380 to 420 °C, higher than values reported previously [63, 64] and also higher than the temperatures found here for the chitosan/nylon 6 nanofibers.

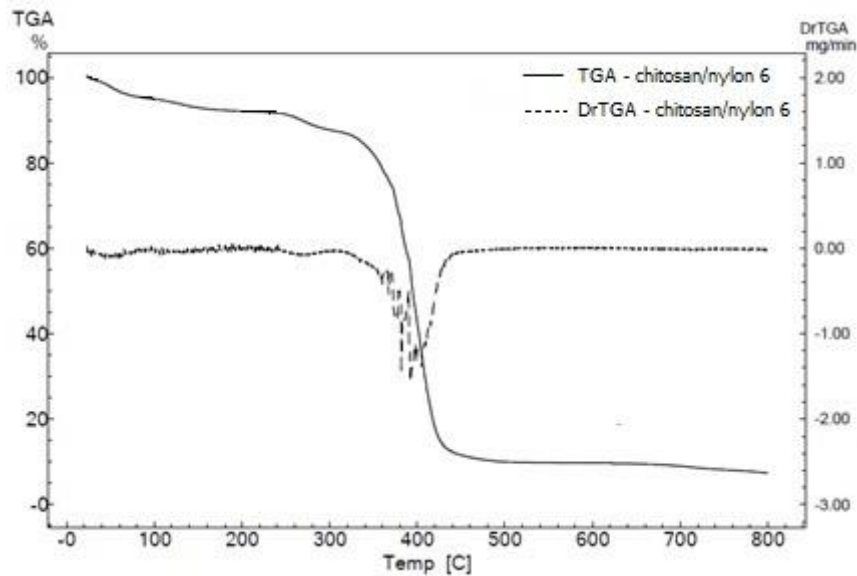


Figure 4. Thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) curves for the chitosan/nylon 6 nanofibers.

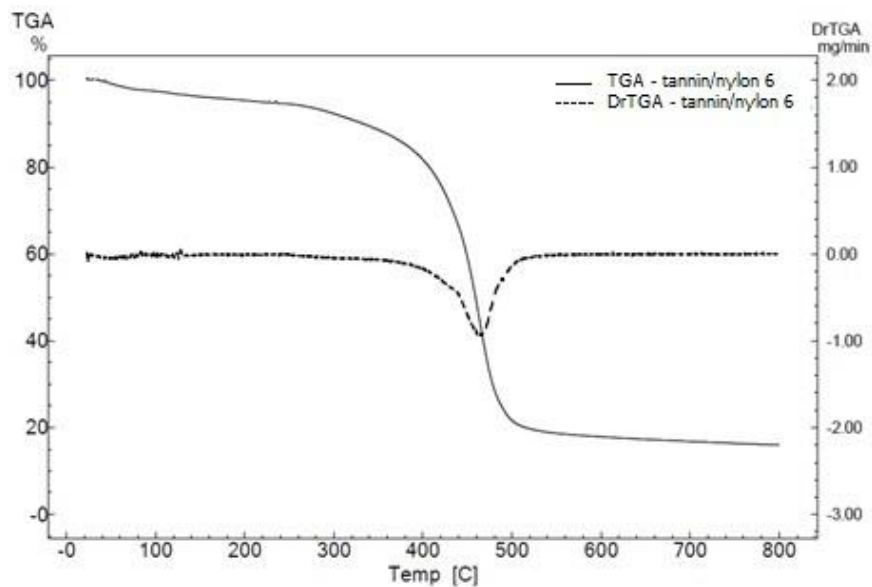


Figure 5. Thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) curves for the tannin/nylon 6 nanofibers.

The interactions between the biopolymers and nylon 6 were investigated using FT-IR spectroscopy. The transmittance bands characteristic of the interactions between nylon 6 and chitosan, and between nylon 6 and tannin, are shown in Figs. 6 and 7, respectively, from which it can be seen that the transmittance bands were similar for the two nanofibers.

Bands between 3400 and 3500 cm^{-1} could be attributed to the stretching of O-H groups (chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers), which overlapped with a band

corresponding to N-H groups (chitosan/nylon 6 nanofibers) [65]. The same region contained characteristic stretching bands of phenolic -OH of tannin [66]. A band at 2900 cm^{-1} reflected the stretching of CH_2 groups (chitosan/nylon 6 nanofibers), and bands at 1560 and 1650 cm^{-1} indicated the presence of NH_2 (chitosan/nylon 6 nanofibers) and $\text{C}=\text{O}$ (tannin/nylon 6 nanofibers), respectively [29, 67, 68]. Peaks at 1315 and 1037 cm^{-1} in the tannin spectrum corresponded to the phenol group [69].

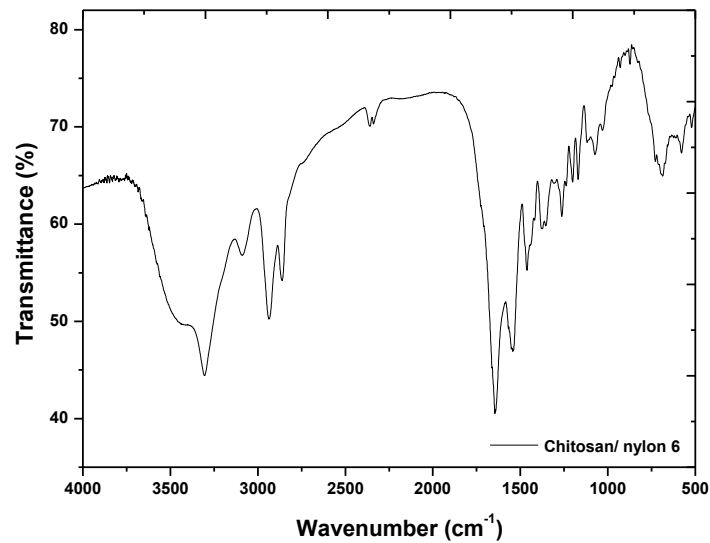


Figure 6. FT-IR spectrum of the chitosan/nylon 6 nanofibers.

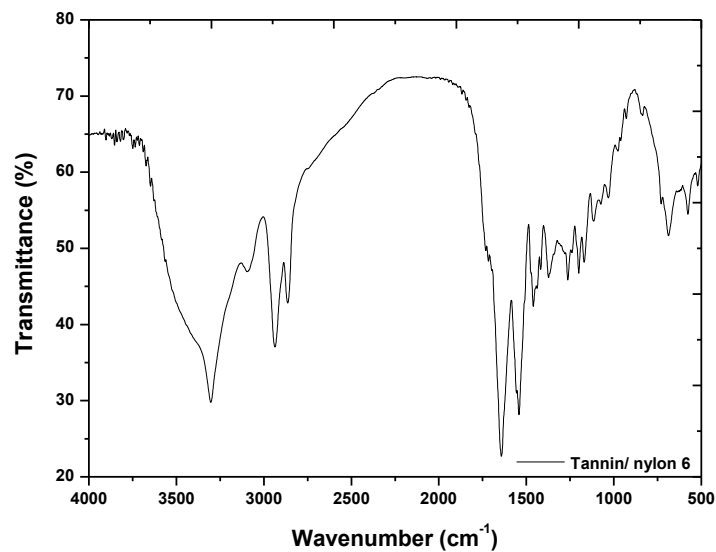


Figure 7. FT-IR spectrum of the tannin/nylon 6 nanofibers.

3.3 Influence of pH on the adsorption of chromium IV

The effect of pH on the capacities of the nanofibers for adsorption and removal of chromium(VI) is shown in Fig. 8. For both nanofibers, the process was favored at lower solution pH. When the pH was decreased from 9 to 3, the chromium(VI) adsorption and removal values obtained with the chitosan/nylon 6 nanofibers increased from 4.3 mg g⁻¹ and 16.8% to 6.4 mg g⁻¹ and 26.4%, showing that the best results were achieved at pH 3 (Fig. 8(a)). For the tannin/nylon 6 nanofibers, the adsorption and removal values increased from 1.5 mg g⁻¹ and 6.2% to 12.0 mg g⁻¹ and 49.6%, when the pH was decreased from 9 to 2, with pH 2 being ideal (Fig. 8(b)).

In other work, Beheshti et al. [70] found a higher chromium(VI) adsorption capacity at lower pH (pH 2-7), using chitosan/MWCNT/Fe₃O₄ nanofibers. Li et al. [71] also obtained higher chromium(VI) adsorption at lower pH (pH 1-7), using clay activated with immobilized tannin.

In aqueous solution, chromium(VI) exists in the forms HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, H₂CrO₄, and Cr₂O₇²⁻, depending on the pH and the chromium concentration. At pH 2-6 and concentrations below 1 g L⁻¹, the predominant form is HCrO₄⁻ [72], which can be adsorbed by positively charged adsorbents by means of electrostatic attraction [73].

Low pH directly affected the surface charges of the nanofibers, since the structure of the chitosan/nylon 6 nanofibers included -OH and NH₂ functional groups, while the tannin/nylon 6 nanofibers contained phenolic hydroxyl groups. In an acid medium, the functional groups are protonated, creating positive charges on the nanofiber surfaces that can bind with the HCrO₄⁻ anions (the predominant form present), hence increasing the adsorption and removal capacity [30, 61, 74, 75].

Given these findings, the remaining experiments were performed at pH 3 (chitosan/nylon 6 nanofibers) and pH 2 (tannin/nylon 6 nanofibers).

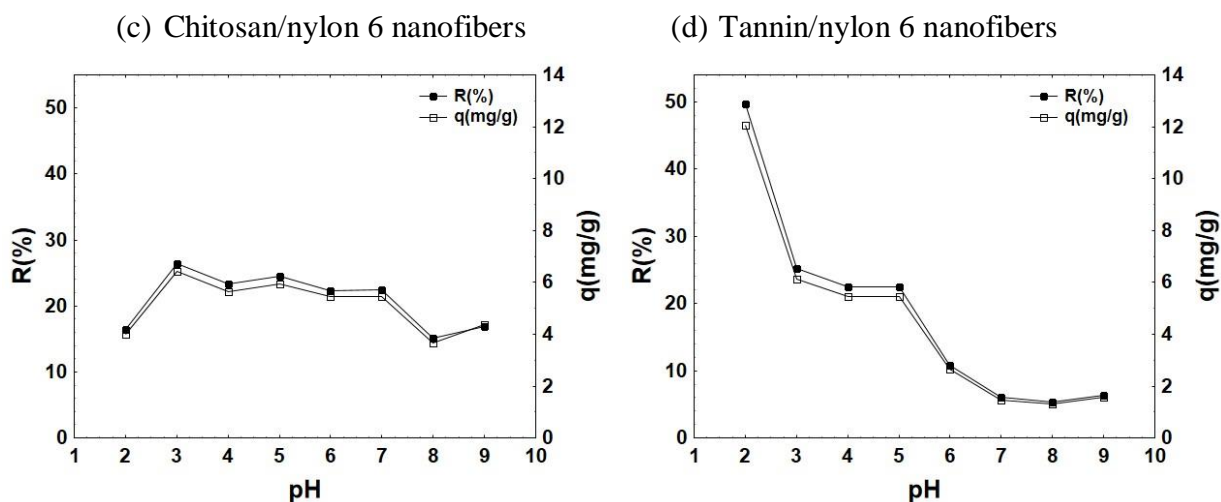


Figure 8. Effect of pH on the chromium(VI) adsorption and removal capacities obtained using nanofibers of (a) chitosan/nylon 6 and (b) tannin/nylon 6. Conditions: $T = 298 \text{ K}$; $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; adsorbent mass = 50 mg; $t = 4 \text{ h}$; 175 rpm; $V = 50 \text{ mL}$.

3.4 Adsorption kinetics

Kinetic curves for the adsorption of chromium(VI) by the different nanofibers are shown in Figure 9. The chitosan/nylon 6 nanofibers showed a higher adsorption rate in the first 30 min, which decreased over time and reached equilibrium after 240 min. The tannin/nylon 6 nanofibers presented a high rate of adsorption up to 40 min, after which the rate decreased, although equilibrium was not reached up to 240 min. The tannin/nylon 6 nanofibers showed higher chromium(VI) adsorption capacity, compared to the chitosan/nylon 6 nanofibers, as discussed above (Section 3.1).

The kinetic parameters for the adsorption of chromium(VI) at concentrations of 30, 50, and 100 mg L^{-1} by the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers are provided in Table 1. The results showed that the pseudo-second order model (Fig. 9(a)) provided the best fit to the experimental chromium(VI) adsorption data for the chitosan/nylon 6 nanofibers, while the Elovich model (Fig. 9(b)) was most suitable in the case of the tannin/nylon 6 nanofibers. The criteria for selection of the best models were the highest value for the determination coefficient (R^2) and the lowest value for the mean relative error (MRE).

The pseudo-second order model applied to adsorption using the chitosan/nylon 6 nanofibers showed that as the initial concentration of chromium(VI) increased, the adsorption capacity (q_2) increased and the adsorption rate (K_2) decreased. The increase of q_2 with increasing concentration was due to use of all the active sites available for adsorption, at higher concentrations, associated with a progressive decrease of the adsorption rate [76]. The

same features were observed for the Elovich model used to describe the adsorption kinetics for the tannin/nylon 6 nanofibers.

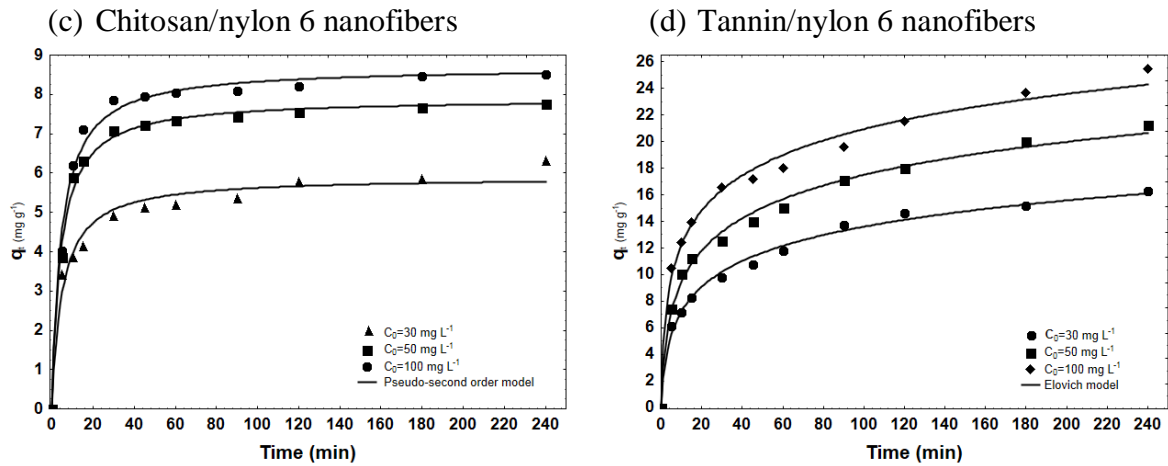


Figure 9. Kinetic curves for the adsorption of chromium(VI) by the nanofibers of (a) chitosan/nylon 6 and (b) tannin/nylon 6. Conditions: pH 3 (chitosan/nylon 6); pH 2 (tannin/nylon 6); $T = 298 \text{ K}$; $C_0 = 30, 50, \text{ and } 100 \text{ mg L}^{-1}$; 175 rpm; adsorbent mass = 50 mg; $V = 50 \text{ mL}$.

Table 1. Kinetic parameters for adsorption of chromium(VI) by the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers.

Models	Concentration					
	30	50	100	30	50	100
	Chitosan/nylon 6 nanofiber			Tannin/nylon 6 nanofiber		
PFO model						
q_1 (mg g ⁻¹)	5.5	7.5	8.2	14.2	17.8	20.8
k_1 (min ⁻¹)	0.1327	0.1434	0.1369	0.0528	0.0608	0.082
R^2	0.9249	0.9928	0.9957	0.8874	0.8749	0.8642
MRE (%)	8.09	2.29	0.09	13.32	13.31	12.07
PSO model						
q_2 (mg g ⁻¹)	5.9	7.9	8.7	15.8	20.1	23.2
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0344	0.0297	0.0255	0.0045	0.0039	0.0044
h_0	1.2	1.86	1.93	1.12	1.57	2.37
R^2	0.9746	0.9934	0.9901	0.9552	0.9498	0.9397
MRE (%)	4.54	2.3	2.99	7.82	8.58	7.83
Elovich model						
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	16.38	60.44	51.23	3.3	4.61	9.08
b (g mg ⁻¹)	1.3848	1.1828	1.0433	0.3497	0.2778	0.2614
R^2	0.9961	0.955	0.9452	0.9931	0.9935	0.9906
MRE (%)	1.63	6.46	7.19	0.09	2.97	0.09

3.5 Adsorption isotherms

The Freundlich and Langmuir models were used to describe the isotherm curves. Table 2 shows the isotherm parameter values for chromium(VI) adsorption by the nanofibers. The high determination coefficient (R^2) values and low mean relative error (MRE) values indicated that the two models provided satisfactory fits to the experimental adsorption data for both nanofibers. The Langmuir model was selected to describe the isotherm curves and calculate the thermodynamic parameters [54]. This model assumes that the maximum adsorption capacity is governed by adsorption as a monolayer, with the adsorption energy being homogeneously distributed over the entire surface, at a constant temperature [67, 77].

The isotherms presented L-type behavior, according to the IUPAC classification [78]. At low chromium(VI) concentrations, the slopes of the isotherms were indicative of high adsorption capacity. At high concentrations, the isotherms tended towards plateaux, indicative of reduced adsorption capacity, with no further changes. These features showed that the

nanofibers possessed various active sites for the adsorption of chromium(VI), and that there was high affinity between the metal and the surfaces of the nanofibers.

Fig. 10 shows the chromium(VI) adsorption isotherms obtained using the Langmuir model. The R_L value of the Langmuir model ranged from 0 to 1, indicative of favorable chromium(VI) adsorption processes for both nanofibers. An increase of the temperature from 298 to 328 K increased the chromium(VI) adsorption capacities of both nanofibers. Li et al. [71] reported that a higher temperature acted to increase the size of the pores and/or activated the adsorbent surface, increasing the frequency of collisions between the activated molecules. This resulted in greater movement towards the adsorbent surface and a consequent increase in penetration.

The maximum chromium(VI) adsorption capacities of the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers, under the experimental conditions used, were 23.9 and 62.7 mg g^{-1} , respectively. Higher q_m values were obtained with the tannin/nylon 6 nanofibers, revealing their greater capacity to adsorb chromium(VI).

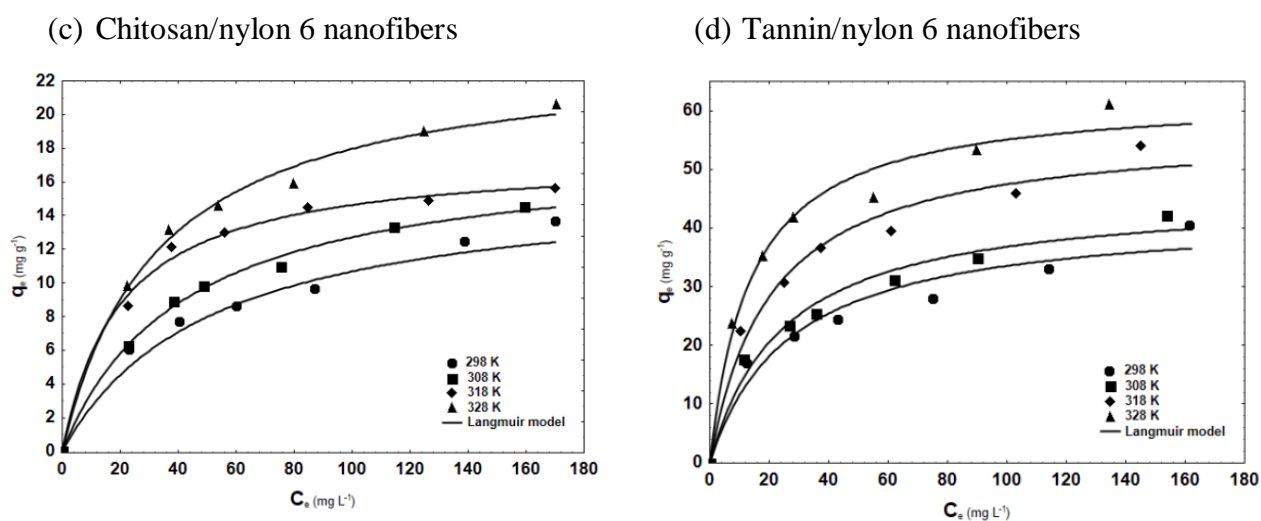


Figure 10. Isotherms for the adsorption of chromium(VI) using (a) the chitosan/nylon 6 nanofibers and (b) the tannin/nylon 6 nanofibers. Conditions: pH 3 (chitosan/nylon 6); pH 2 (tannin/nylon 6); $T = 298, 308, 318,$ and 328 K; $c_0 = 30, 50, 70, 100, 150,$ and 200 mg L^{-1} ; 175 rpm; mass of adsorbent = 50 mg; $V = 50$ mL.

Table 2. Isotherm parameters for the adsorption of chromium(VI) by the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers.

Isotherm model	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Chitosan/nylon 6 nanofiber				
Freundlich model				
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	1.61	2.09	4.75	3.79
1/n _F	0.414	0.386	0.239	0.332
R ²	0.9961	0.9925	0.979	0.9952
MRE (%)	2.23	0.14	0.13	2.78
Langmuir model				
q _m (mg g ⁻¹)	16.9	18.1	17.6	23.9
K _L (L mg ⁻¹)	0.0194	0.0236	0.0492	0.0303
R _L (C ₀ = 200 mg L ⁻¹)	0.205	0.1749	0.0923	0.1416
R ²	0.9805	0.996	0.9943	0.9939
MRE (%)	5.5	1.94	2.54	2.43
Tannin/nylon 6 nanofiber				
Freundlich model				
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	6.72	7.8	11.08	14.87
1/n _F	0.344	0.334	0.314	0.287
R ²	0.9908	0.9998	0.9952	0.9908
MRE (%)	3.17	0.58	2.4	4.06
Langmuir model				
q _m (mg g ⁻¹)	42.6	45.9	57.1	62.7
K _L (L mg ⁻¹)	0.037	0.0405	0.0491	0.0722
R _L (C ₀ = 200 mg L ⁻¹)	0.1189	0.11	0.0925	0.0648
R ²	0.9541	0.9778	0.9786	0.9805
MRE (%)	7.95	5.97	0.13	4.21

The maximum chromium(VI) adsorption capacities of the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers were comparable to the values reported previously for other adsorbents (Table 3). Therefore, the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers are good options for chromium(VI) adsorption, since they are produced using abundant and inexpensive renewable biopolymers, employing the Forcespinning[®] technique, which provides a higher production rate, compared to the electrospinning method.

Table 3. Chromium(VI) adsorption capacities of the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers, compared to other adsorbents reported in the literature.

Adsorbent	Metal	pH	T (K)	C_0 (mg L ⁻¹)	m (g L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Reference
Chitosan/nylon 6	Cr (VI)	3	328	30-200	1	23.9	This work
Tannin/nylon 6	Cr (VI)	2	328	30-200	1	62.7	This work
Chitosan/MWCNT/Fe ₃ O ₄	Cr (VI)	2	318	20-1000	0.5	361	70
TA-AC	Cr (VI)	2.5	330	60-300	6	24.09	71
LDHs	Cr (VI)	7	283	100-500	2	277.7	76
Carbon/AlOOH	Cr (VI)	2	303	10-100	2	25.64	1
FCA/SiO ₂	Cr (VI)	1	303	100	0.5	19.45	38
Nanofibers of α -Fe ₂ O ₃	Cr (VI)	3	298	10-100	2	16.17	40
Metal-organic frameworks (MOFs)	Cr (VI)	7	318	10-40	0.5	48	77

3.6 Adsorption thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters for adsorption of chromium(VI) using the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers are provided in Table 4. The negative values of ΔG^0 showed that the adsorption was spontaneous and favorable for both nanofibers. In both cases, the highest negative values of ΔG^0 were obtained at a temperature of 328 K, which was therefore more favorable for the adsorption. The positive values of ΔH^0 reflected the endothermic nature of the adsorption of chromium(VI), with the adsorption increasing at higher temperature. These ΔH^0 values indicated that the adsorption processes involved physical interactions. The positive values of ΔS^0 suggested increased randomness at the solid-solution interface during the adsorption of chromium(VI). The same characteristics of the thermodynamic parameters were found by Aliabadi et al. [67] for the adsorption of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Ni(II) using PEO/chitosan nanofibers, and by Beheshti et al. [70] for the adsorption of chromium(VI) using chitosan/MWCNT/Fe₃O₄ nanofibers.

Table 4. Thermodynamic parameters for adsorption of chromium(VI) by the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers.

Nanofiber	Temperature (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Chitosan/nylon 6	298	-14.35	24.92	0.13
	308	-15.50		
	318	-17.85		
	328	-17.92		
Tannin/nylon 6	298	-18.23	28.53	0.16
	308	-19.25		
	318	-20.95		
	328	-22.91		

4. Conclusions

Adsorbent nanofibers of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 were manufactured using the Forcespinning[®] technique, for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. The diameters of the nanofibers ranged from 100 to 800 nm, and in both cases, the production rate was 3.5 g h⁻¹.

The adsorption of chromium(VI) was favored at pH 3 for the chitosan/nylon 6 nanofibers and at pH 2 for the tannin/nylon 6 nanofibers, and at a temperature of 328 K for both nanofibers. The kinetic models that provided the best fits to the experimental data were the pseudo-second order model (chitosan/nylon 6 nanofibers) and the Elovich model (tannin/nylon 6 nanofibers). For both nanofibers, the equilibrium isotherms were described by the Langmuir model, with maximum adsorption capacities of 23.9 and 62.7 mg g⁻¹ for the chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 nanofibers, respectively.

The thermodynamic parameters showed that the adsorption was spontaneous, favorable, and endothermic. Therefore, these nanofibers could be used as adsorbents, offering a high chromium(VI) adsorption capacity, when compared to other adsorbents, with the advantage of being produced with biopolymers, using a centrifugal technique that provides a high rate of production.

References

- [1] R. Kumar, M. Ehsan, M. A. Barakat, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4202.
- [2] I. Zongo J.-P. Leclerc, H. A. Maiga, J. Wetheb, F. Lapique, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 159.
- [3] K.S.Padmavathy, G.Madhu, P.V. Haseena, *Procedia Technology* 24 (2016) 585.
- [4] L. Li, Y. Li, L. Cao, C. Yang, *Carbohydr. Polym.* 125 (2015) 206.
- [5] W. Jiang, M. Pelaez, D. D. Dionysiou, M. H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O'Shea, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 527–533.
- [6] J. Yang, M. Yu, W. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 414.
- [7] A. Amalraj, M. K. Selvi, A. Rajeswari, E. J. S. Christy, A. Pius, *Journal of Water Process Engineering* 13 (2016) 88.
- [8] D.K.L. Harijan, V. Chandra, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 3006–3012.
- [9] C. Tan, Z. Zeyu, X. Sai, W. Hongtao, L. Wenjing, *Bioresource Technol.* 190 (2015) 388
- [10] M. Bhaumik, K. Setshedi, A. Maity, M. S. Onyango, *Sep. Purif. Technol.* 110 (2013) 11.
- [11] S. W. Won, P. Kotte, W. Wei, A. Lim, Y.-S. Yun, *Bioresource Technol.* 160 (2014) 203.
- [12] M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interfac.* 166 (2011) 36.
- [13] I. Ali, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5073.
- [14] J. Zhou, Y. Wang, J. Wang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Colloid Interf. Sci.* 462 (2016) 200.
- [15] V. K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, *J. Colloid Interf. Sci.* 342 (2010) 135.
- [16] S. Mishra, N. Verma, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 346.
- [17] A. Razzaz, S. Ghorban, L. Hosayni, M. Irani, M. Aliabadi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 333.
- [18] J. Wang, C. Luo, G. Qi, K. Pan, B. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 245.
- [19] B. Sun, X. Li, R. Zhao, M. Yin, Z. Wang, Z. Jiang, C. Wang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62 (2016) 219.
- [20] P. Kampalanonwat, P. Supaphol, *Energy Procedia* 56 (2014) 142.
- [21] A. Dastbaz, A. Reza. Keshtkar, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 336.

- [22] P. Agrawal, G. J. Strijkers, K. Nicolay, *Adv. Drug Deliver. Rev.* 62 (2010) 42.
- [23] S. Morisada, T. Rin, T. Ogata, Y.-H. Kim, Y. Nakano, *Water Res.* 45 (2011) 4028.
- [24] M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, X. Chen, J. Luo, *J. Alloy. Compd.* 647 (2015) 892.
- [25] M.R. Lasheen, I. Y. E. -Sherif, M. E. Tawfik, S.T. E.-Wakeel, M.F. E.-Shahat, *Mater. Res. Bull.* 80 (2016) 344.
- [26] G. Tondi, C.W. Oo, A. Pizzi, A. Trosa, M.F. Thevenon, *Ind. Crop. Prod.* 29 (2009) 336–340.
- [27] P. M. Kunnambath, S. Thirumalaisamy, *J. Chem.* 2015 (2015) Article ID 498359, 9 p.
- [28] E. Salehi, P. Daraei, A. A. Shamsabadi, *Carbohydr. Polym.* 152 (2016) 419.
- [29] Y. Nakano, K. Takeshita, T. Tsutsumi, *Wat. Res.* 35 (2001) 496.
- [30] H. A. M. Bacelo, S. C.R. Santos, C. M.S. Botelho, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 575.
- [31] S. K. Shukla, A. K. Mishra, O. A. Arotiba, B. B. Mamba, *Int. J. Biol. Macromol.* 59 (2013) 46.
- [32] D. F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 16.
- [33] J. Liu, M. –J. Chang, H. –L. Du, *Mater. Lett.* 183 (2016) 318
- [34] Z. McEachin, K. Lozano, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) 473.
- [35] R. Nayak, R. Padhye, I. L. Kyratzis, Y. B. Truong, L. Arnold, *Text. Res. J.* 82 (2011) 129.
- [36] F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 16.
- [37] S. Padron, A. Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 024318.
- [38] A. A. Taha, Y.-N. Wu, H. Wang, F. Li, *J. Environ. Manage.* 112 (2012) 10.
- [39] F. Liu, X. Wang, B.-Y. Chen, S. Zhou, C.-T. Chang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 401.
- [40] T. Ren, P. He, W. Niu, Y. Wu, L. Ai, X. Gou, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013) 155.
- [41] R. M. Nthumbi, J. C. Ngila, B. Moodley, A. Kindness, L. Petrik, *Phys. Chem. Earth* 50–52 (2012) 243.

- [42] C. L. S. O. Mori, N. A. Passos, J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, F. A. Mori, A. G. Carvalho, A. S. Fonseca, G. H. D. Tonoli, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 298.
- [43] J. M. Moura, B. S. Farias, D. A. S. Rodrigues, C. M. Moura, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470.
- [44] M. Ghani, A. A. Gharehaghaji, M. Arami, N. Takhtkuse, B. Rezaei, *Journal of Nanotechnology* 2014 (2014) 12 p.
- [45] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, A. D. Romig Jr., C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [46] X. Li, N. Anton, C. Arpagaus, F. Belleteix, T. F. Vandamme, *J. Control. Release* 147 (2010) 304.
- [47] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Jhon Wiley & Sons, New York, 2007.
- [48] F. Xu, B. Weng, R. Gilkerson, L. A. Materon, K. Lozano, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 16.
- [49] S. Lagergren, *K. Svenska Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1.
- [50] Y.S. Ho, G. Mckay, *Process Saf. Environ.* 76 (1998) 183.
- [51] H. Qiu, L. L. Pan, Q. J. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, *Journal of Zhejiang University Science A* 10 (2009) 716.
- [52] H. Freundlich, *J. Phys. Chem-US* 57 (1906) 38.
- [53] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361.
- [54] Y. Liu, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1981.
- [55] X. Zhou, H. Liu, J. Hao, *Ads. Sci. Technol.* 30 (2012) 647–649.
- [56] I. Anastopoulos, G. Z. Kyzas, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 174.
- [57] H. Zhang, S. Li, C. J. B. White, X. Ning, H. Nie, L. Zhu, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5739.
- [58] J. H. Chen, X. Sun, W. Weng, H. X. Guo, S. R. Hu, Y. S. He, F. M. Li, W. B. Wu, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 19.
- [59] Damodaran, S., *Amino acids, peptides and proteins*. *Food Chem.* 347 (1996).
- [60] X. Huang, X. Liao, B. Shi, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 33.

- [61] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, E.L. Foletto, E.C. Lima, F.A. Pavan, *Journal of Cleaner Production* 144 (2017) 120.
- [62] R. Nirmala, R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. E.-Newehy, H. Y. Kim, *Colloid. Surface. B.* 83 (2011) 173.
- [63] J. S. Martín, J. B. Heredia, A. D. Regaña, M. A. R. González, F. R. Alonso, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 575.
- [64] Z. Wang, X. Li, H. Liang, J. Ning, Z. Zhou, G. Li, *Materials Science and Engineering C* 79 (2017) 227.
- [65] S. Adibzadeh, S. Bazgir, A. A. Katbab, *Iran. Polym. J.* 23 (2014) 645.
- [66] M. Ozacar, I. A. Sengil, H. Türkmenler, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 32.
- [67] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M. J. Parnian, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 237.
- [68] U. Habiba, A. M. Afifi, A. Salleh, B. C. Ang, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 182.
- [69] J.M. G. Galvez, M. Fechtal, B. Riedl, *Thermochim. Acta* 274 (1996) 149.
- [70] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 557.
- [71] W. Li, Y. Tang, Y. Zeng, Z. Tong, D. Liang, W. Cui, *Chem. Eng. J.* 193–194 (2012) 88
- [72] L. V. A. Gurgel, J. C. P. Melo, J. C. Lena, L. F. Gil, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 3214.
- [73] D. Mohan, C. U. Pittman Jr, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762.
- [74] B. Markiewicz, I. Komorowicz, A. Sajnog, M. Belter, D. Baralkiewicz, *Talanta* 132 (2015) 814.
- [75] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603.
- [76] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R. K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 52.
- [77] A. Maleki, B. Hayati, M. Naghizadeh, S. W. Joo, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 211.
- [78] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J. P. Olivier, F. R. Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051.