

# ADSORÇÃO DE ÍONS DE CROMO (VI) EM NANOFIBRAS DE QUITOSANA E NYLON 6 PRODUZIDAS POR TECNOLOGIA FORCESPINNING®

C. SCHONHART<sup>1</sup>, G. KUMMER<sup>1</sup>, G. L. DOTTO<sup>1</sup>, D. BERTUOL<sup>1</sup> e E. H. TANABE<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM.  
E-mail para contato: camila.schonhart@hotmail.com

**RESUMO** – Este estudo teve como objetivo verificar o desempenho do biopolímero quitosana em associação com o nylon 6 como adsorvente para remoção de Cr VI presente em soluções aquosas. A partir dos experimentos de adsorção em batelada, foram avaliados os efeitos do pH e o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich para determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente estudado. A adsorção foi favorecida a 55 °C e pH 3 com capacidade máxima de adsorção de 23,9 mg g<sup>-1</sup>.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações atuais diz respeito ao impacto ambiental negativo gerado pelas indústrias. Segundo Zongo *et al.* (2009), Cr VI tem sido usado por décadas em uma ampla gama de setores industriais como, por exemplo, no tingimento de couros, indústria madeireira, produção de fertilizantes, entre outros. Ainda, Zongo *et al.* afirma que o cromo hexavalente é conhecido por ser altamente tóxico e cancerígeno.

Um dos métodos utilizados para remoção de Cr (VI) de soluções aquosas é o de adsorção. Segundo Fida *et al.* (2015), a adsorção apresenta alta rentabilidade e eficiência, facilidade de recuperação e de reutilização. Atuando como possível adsorvente tem-se as nanofibras em associação com biopolímeros, tendo a quitosana, segundo Razzaz *et al.* (2016), demonstrado grande potencial adsorvente. Um método de grande destaque atualmente utilizado para a produção de nanofibras é, segundo Padron *et al.* (2013), o Forcespinning®, que faz uso da força centrífuga, conferindo alto rendimento e facilidade de produção.

Perante este contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver adsorventes de nanofibras com quitosana/nylon 6 via tecnologia Forcespinning®, para remoção de cromo VI de soluções aquosas. Desse modo, espera-se produzir um material apto a atuar como meio de descontaminação de efluentes industriais que contenham cromo hexavalente.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Matérias primas, soluções e reagentes

A quitosana em pó (grau de desacetilação  $85 \pm 3\%$ , peso molecular  $150 \pm 7$  kDa e tamanho de partícula  $72 \pm 8$  nm) foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) seguindo as indicações de Moura *et al.* (2015). Nylon 6 (5 mm de peletes) foi adquirido a partir de Sigma-Aldrich (EUA). Os reagentes utilizados foram ácido fórmico (98%) (Neon, Brasil), NaOH (99%) (cromoline, Brasil) e HCl (37%) (Synth, Brasil). A solução aquosa contendo íons de Cr 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 de quitosana/nylon 6 via tecnologia Forcespinning®

A solução de quitosana/nylon 6 foi feita a partir da dissolução do ácido fórmico e polímero, utilizando um agitador magnético a temperatura de 313 K por aproximadamente 6 horas de agitação, seguindo indicações de Ghani *et al.* (2014). A quantidade de solução polimérica por batelada foi de 10g, sendo a proporção mássica de quitosana/nylon 6 de 0,5 g<sub>quitosana</sub>+2 g<sub>nylon 6</sub> 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), demonstrado na Figura 1. A fieira do equipamento foi preenchida pela solução polimérica e conectada com agulhas de 30 G ½” em cada extremidade da fieira. 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 para produção de nanofibras via Forcespinning®.



## 2.3. 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 de quitosana/nylon 6 em um agitador com termostato com rotação de 175 rpm (Marconi, MA 093, Brasil).

Inicialmente, investigou-se o efeito do pH (2-9) (ajustando as soluções com NaOH 0,1M e HCl 1M), para uma solução de cromo VI de 30 mg L<sup>-1</sup> e agitação de 4 horas a 298 K.

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<sup>-1</sup>), com melhor pH e agitação de 4 horas a 298 K.

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

### 3. EQUAÇÕES

A porcentagem de remoção de cromo VI (R%) e a capacidade de adsorção (q<sub>e</sub>) foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

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

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

Para representar as curvas de equilíbrio da adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon6 foram usados os modelos de Freundlich e Langmuir, representados pelas Equações 3 e 4, respectivamente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

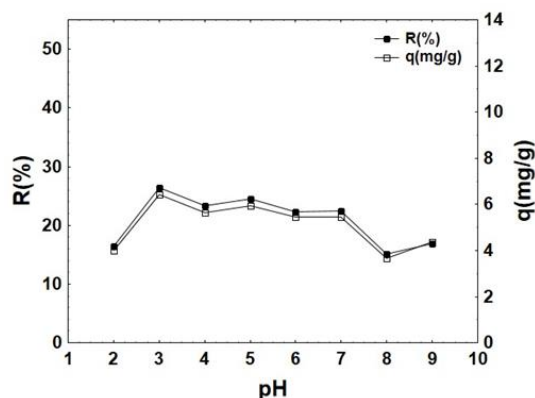
$$q_e = q_m K_L C_e / 1 + (K_L C_e) \quad (4)$$

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Efeito do pH na adsorção de íons cromo VI

A Figura 2 apresenta as capacidades de adsorção e os percentuais de remoção de cromo VI utilizando nanofibras de quitosana/nylon 6. Observa-se que a capacidade de adsorção e remoção é favorecida com a diminuição do pH da solução. Quando o pH diminuiu de 9 para 3, a capacidade de adsorção e remoção das nanofibras aumentou de 4,3 mg g<sup>-1</sup> e 16,8% para 6,4 mg g<sup>-1</sup> e 26,4%, tornando-se o pH 3 o ideal, como apresenta a Figura 2.

Figura 2 – Efeito do pH na capacidade de adsorção e remoção de cromo VI.



De acordo com Markiewicz *et al.* (2015), o cromo VI em soluções aquosas existe nas formas de ânions  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e podem ser adsorvidos por adsorventes carregados positivamente através de atração eletrostática. 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  $-\text{OH}$  e  $\text{NH}_2$ . Em meio ácido seus grupos funcionais carregados positivamente protonados ligam-se aos ânions  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Conforme ocorre o aumento do pH, a protonação desses grupos enfraquece diminuindo a capacidade de adsorção das nanofibras. Desse modo, o restante dos testes foi conduzido com pH 3 para as nanofibras de quitosana/nylon 6.

## 4.2. Isotermas de adsorção

Os modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir foram utilizados para descrever as curvas isotérmicas. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros isotérmicos para adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon 6. A partir da avaliação dos altos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e valores baixos para o erro médio relativo (ARE), os dois modelos foram eficientes em explicar os dados coletados.

Tabela 2 – Parâmetros isotérmicos para adsorção de cromo VI

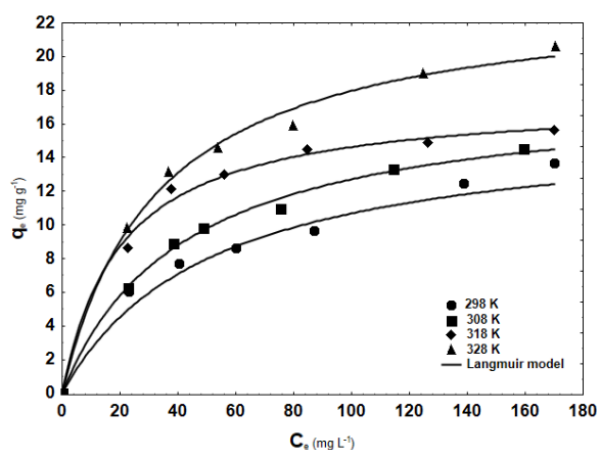
Modelo isotérmico	Temperatura (K)			
	298	308	318	328
Nanofibras de quitosana/nylon 6				
Modelo de Freundlich				
$K_F (\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	1.61	2.09	4.75	3.79
$1/n_F$	0.414	0.386	0.239	0.332
$R^2$	0.9961	0.9925	0.979	0.9952
ARE (%)	2.23	0.14	0.13	2.78
Modelo de Langmuir				
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	16.9	18.1	17.6	23.9
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0.0194	0.0236	0.0492	0.0303
$R_L (C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1})$	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

Apesar de ambos terem se ajustado de maneira satisfatória aos dados do experimento, optou-se pelo modelo de Langmuir, uma vez que este apresentou um maior ajustamento aos dados experimentais se comparado ao de Freundlich.

A máxima capacidade de adsorção de cromo VI pelas nanofibras de quitosana/nylon 6 nas condições experimentais estudadas foi de  $23,9 \text{ mg g}^{-1}$ .

A Figura 3 mostra as curvas isotérmicas de adsorção do cromo VI com nanofibras de quitosana/nylon 6 representadas pelo modelo de Langmuir. No modelo de Langmuir o valor de  $R_L$  (parâmetro de equilíbrio) variou entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção de cromo VI foi do tipo favorável para as nanofibras. Também, o aumento da temperatura de 298 até 328 K favoreceu a capacidade de adsorção de cromo VI pelas nanofibras, indicando que a adsorção de Cr VI nas nanofibras é endotérmica.

Figura 3 – Curvas isotérmicas de adsorção de cromo VI.



De acordo com os estudos de Li *et al.* (2012), há três fatores capazes de explicar o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. O primeiro fator seria a ampliação da dimensão dos poros e/ou a ativação da superfície adsorvente a temperaturas mais altas. O segundo fator seria o aumento no número de moléculas ativadas com o aumento da temperatura, ocasionando um aumento na frequência de colisões entre moléculas. O terceiro fator seria o incremento na mobilidade dos íons Cr VI presentes na solução em direção à superfície adsorvente e o consequente aumento da penetração dos íons dentro das nanofibras.

## 5. CONCLUSÃO

Tendo em vista o nocivo potencial de certos componentes presentes nos efluentes industriais, entre eles o metal pesado cromo hexavalente, desenvolveu-se neste trabalho um adsorvente composto por um biopolímero em associação com o nylon 6 capaz de atuar no tratamento deste resíduo. Os resultados mostraram que a adsorção de Cr VI é favorecida em pH 3 e a temperaturas elevadas. A adsorção de Cr VI utilizando as nanofibras de quitosana foi bem representada pelo modelo de Langmuir, sendo a máxima capacidade de adsorção de 23,9 miligramas de metal por grama de adsorvente, dada a 55 °C. Tendo como base estes resultados, é possível afirmar que essas nanofibras são uma alternativa promissora no tratamento de efluentes.

## 6. NOMENCLATURA

$1/n_F$  – fator de heterogeneidade;

$C_0$  – concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>);

$C_e$  – concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  
 $K_F$  – constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $^{-1/n_F}$ ;  
 $K_L$  – constante de Langmuir;  
 $m$  – massa de adsorvente (g);  
 $q_m$  – capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $V$  – volume da solução (L).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FIDA, H.; GUO, S.; ZHANG, G.; *Preparation and characterization of bifunctional Ti–Fe kaolinite composite for Cr (VI) removal*. Journal of Colloid and Interface Science 442 (2015) 30–38.
- GHANI, M.; GHAREHAGHAJI, A. A.; ARAMI, M.; TAKHTKUSE, N.; REZAEI, B.; *Fabrication of Electrospun Polyamide-6/Chitosan Nanofibrous Membrane toward Anionic Dyes Removal*. Journal of Nanotechnology. Volume 2014, Article ID 278418, 12 pages.
- 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.
- 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.
- MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; *Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production*. J. Polym. Environ. 23 (2015) 470–477.
- PADRON, S.; FUENTES, A.; CARUNTU, D.; LOZANO, K.; *Experimental study of nanofiber production through forcespinning*. Journal of Applied Physics 113, 024318 (2013).
- RAZZAZ, A.; GHORBANA, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M.; *Chitosan nanofibers functionalized by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for the removal of heavy metal ions*. Journal of the Twain Institute of Chemical Engineers 58 (2016) 333–343.
- ZONGO, I.; LECLERC, J.; MAÏGA, H. A.; WÉTHÉ, J.; LAPICQUE, F.; *Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes*. 66 (2009) 159–166.