

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

Jéssica Stefanello Cadore

**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE ÍNDIO A PARTIR DA TÉCNICA DE
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO NANOFIBRAS COM
DEHPA**

Santa Maria, RS
2019

Jéssica Stefanello Cadore

**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE ÍNDIO A PARTIR DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO NANOFIBRAS COM DEHPA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS
2019

Cadore, Jéssica

Recuperação seletiva de índio a partir da técnica de extração em fase sólida utilizando nanofibras com DEHPA / Jéssica Cadore.- 2019.

96 p.; 30 cm

Orientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Coorientador: Daniel Assumpção Bertuol

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2019

1. Nanofibras Poliméricas 2. Extração em fase sólida 3. Índio 4. Forcespinning® 5. Reciclagem de resíduos I. Hiromitsu Tanabe, Eduardo II. Assumpção Bertuol, Daniel III. Título.

Jéssica Stefanello Cadore

**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE ÍNDIO A PARTIR DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO NANOFIBRAS COM DEHPA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 21 de fevereiro de 2019:

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

Daniel Assumpção Bertuol, Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Bruno München Wenzel, Dr. (UFFS)

Siara Silvestri, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Zaire e Leoní, que nunca mediram esforços e incentivos para que meus sonhos se realizassem, e sempre me deram exemplos de amor, perseverança, determinação e força. Vocês são incríveis!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me conceder saúde, força e coragem para enfrentar os diferentes obstáculos que encontrei pelo caminho. Por me oportunizar viver momentos como estes.

Aos meus pais, Zaire e Leoní, pelo amor, zelo e apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos, Everton e Tamiris, por estarem sempre ao meu lado. O incentivo de vocês foi fundamental.

Ao meu namorado Jackson, por todo o amor, compreensão e apoio, por estar sempre ao meu lado, me incentivando e torcendo por mim.

Ao meu orientador, Prof. Eduardo Hiromitsu Tanabe, pela confiança, paciência, compreensão, incentivo e dedicação. Obrigada por entender meus limites, por me propor desafios e me auxiliar a vencê-los. É um excelente profissional e exemplo a ser seguido!

Ao meu coorientador, Prof. Daniel Assumpção Bertuol, obrigada por dividir seu conhecimento, pela paciência, acompanhamento e auxílio nesta caminhada.

Aos demais professores que fizeram parte da minha formação, por compartilharem seu conhecimento e suas experiências.

Aos colegas da salinha de estudos, por dividir momentos, pelo auxílio, amizade e companheirismo ao longo destes dois anos de convívio.

Ao colega Estevan, pela disponibilidade e dedicação na qual se propôs a me auxiliar na elaboração deste trabalho.

Às técnicas de laboratório, Mariana Bassaco e Margiani Fortes, por toda a ajuda na realização deste trabalho, por compartilharem seus conhecimentos e por sempre estarem dispostas a ensinar. Obrigada pelas boas conversas e pela torcida para que tudo ocorresse bem.

Às alunas de iniciação científica, Juliana de Gregori da Rocha e Bruna Clarissa Steffens, por me auxiliarem na realização dos experimentos, pela disponibilidade e comprometimento.

À minha amiga Jéssica Demarco, que esteve ao meu lado ao longo de todo este período, incentivando, apoiando e ajudando, sendo como uma irmã para mim. Obrigada pelas trocas de conhecimento, por ser uma amiga para todas as horas e por ter vivido os momentos bons e ruins dessa etapa comigo.

Às minhas amigas de infância, ensino médio e graduação, por sempre torcerem por

mim, compreenderem a distância e estarem ao meu lado, mesmo distantes.

À minha cunhada Jaqueline, que me ajudou no processo de seleção de mestrado. Obrigada pelo apoio de sempre, teu auxílio foi fundamental para que eu iniciasse esta caminhada.

Às minhas colegas de apartamento, Carolina e Fernanda. Obrigada pelos mates, conversas e discussões produtivas acerca da dissertação, pelos risos e choros compartilhados.

À todos os membros do Laboratório de Processos Ambientais – LAPAM, principalmente aos doutorandos Felipe Nunes da Silva e Juliano Missau, pela prestatividade em repassar seus conhecimentos.

À Universidade Federal de Santa Maria, é uma honra fazer parte dela.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado.

À todos que fizeram parte da minha caminhada e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

A felicidade não está no topo da montanha, nem na linha de chegada. A felicidade não é uma coisa a ser conquistada, nem um prêmio a ser ganho.

A felicidade está na caminhada, e na paisagem encontrada a cada dia. A felicidade está nas pequenas conquistas que nos tornam melhores. Ela está nas pessoas que fazem parte das nossas vidas, que caminham conosco e que nos fazem rir e chorar.

A felicidade está nos passos dados em direção à autorrealização.

(Autor desconhecido)

RESUMO

RECUPERAÇÃO SELETIVA DE ÍNDIO A PARTIR DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO NANOFIBRAS COM DEHPA

AUTORA: Jéssica Stefanello Cadore
ORIENTADOR: Eduardo Hiromitsu Tanabe

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um nanomaterial capaz de extrair e recuperar seletivamente o índio (In) presente nas telas de LCD de celulares obsoletos. Para este propósito, as nanofibras de Nylon 6 foram desenvolvidas e modificadas com ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA), para aplicação na extração em fase sólida de In. Os resultados mostraram que as melhores condições de extração para a concentração de In foram em 30% de DEHPA, pH 0,5, tempo de contato de 7,5 min e uma relação S:L de 1:300. Nesta etapa, a eficiência de extração atingiu cerca de 74% para In nas soluções sintéticas. Da mesma forma, nas etapas de reextração foi possível alcançar uma eficiência de 92% para uma concentração de HCl de 1,5 M, relação S:L de 1:20 e tempo de contato de 5 min. A partir das melhores condições de extração e reextração foi possível concentrar o In em até seis vezes, comparado à concentração inicial. Além disso, as nanofibras foram avaliadas quanto à estabilidade e capacidade de reuso, observando que não houve perda significativa de DEHPA, mantendo a eficiência de extração praticamente constante. Isto mostra a possibilidade de aplicação das nanofibras de Nylon 6/DEHPA de uma forma menos agressiva ao meio ambiente e com altas eficiências de extração/reextração na recuperação seletiva de In e Sn.

Palavras-chave: Nanofibras Poliméricas. Extração em fase sólida. Índio. Forc spinning®. Reciclagem de resíduos.

ABSTRACT

SELECTIVE RECOVERY OF INDIUM FROM LCD SCREENS USING SOLID-PHASE EXTRACTION ONTO NANOFIBERS WITH DEHPA

AUTHOR: Jéssica Stefanello Cadore
ADVISOR: Prof. Eduardo Hiromitsu Tanabe

The main objective of this work was to develop a nanomaterial able to selectively extract and recover indium (In) from obsolete cell phone LCD screens. For this, Nylon 6 nanofibers were produced and modified with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) for application in the solid-phase extraction of In. The best extraction conditions for concentration of In were 30% DEHPA, pH 0.5, 7.5 min contact time, and S:L ratio of 1:300. In this step, an In extraction efficiency of around 74% was obtained. In stripping steps, an efficiency of 92% was achieved using 1.5 M HCl, S:L ratio of 1:20, and 5 min contact time. Under the best extraction and stripping conditions, it was possible to obtain up to 6-fold concentration of In, compared to the initial concentration. In addition, the nanofibers were evaluated in terms of their stability and capacity for reuse, which showed that there was no significant loss of DEHPA and that the extraction efficiency remained almost constant. The findings demonstrated the possibility of using the Nylon 6/DEHPA nanofibers in a highly efficient extraction/stripping procedure for the selective recovery of In and Sn, with reduced environmental impacts.

Keywords: Polymeric nanofibers. Solid-phase extraction. Indium. Centrifugal spinning. Wastes recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Composição geral dos WEEE	19
Figura 2 - Estrutura de uma tela de LCD.....	22
Figura 3 - (A) Configuração básica do Electrospinning, (B) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) produzidas por Electrospinning.....	28
Figura 4 - Resumo do procedimento experimental utilizado na pesquisa.....	34
Figura 5 - Esquema do equipamento de Forcespinning® para produção das nanofibras	35
Figura 6 - Espectros de infravermelho: (a) DEHPA, (b) Nanofibras de Nylon 6 e (c) Nanofibras de Nylon6/DEHPA	41
Figura 7 - Espectros FTIR das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, antes e após o processo de extração de metais	42
Figura 8 - Estruturas esquemáticas do complexo de Nylon 6/DEHPA/metálico (In ³⁺).....	42
Figura 9 - Curvas de TGA de Nylon 6 e nanofibras de Nylon 6/DEHPA	43
Figura 10 - Imagens de MEV das nanofibras: a) nanofibras de Nylon 6; b) nanofibras de Nylon 6/DEHPA.....	44
Figura 11 - Imagens MEV e mapeamento elementar EDS: (a) Nylon 6/DEHPA/Metal (In) nanofibras; (b) oxigênio; (c) carbono; (d) fósforo; (e) índio	45
Figura 12 - Influência do pH na eficiência de extração de In. Condições: DEHPA 20%; relação S:L (g/mL) de 1:50; tempo de contato de 10 min.....	46
Figura 13 - Diagrama de especiação do Índio gerado pelo software Hydra/Medusa.....	47
Figura 14 - Eficiência de extração de In pelas nanofibras de Nylon 6 modificadas com diferentes concentrações de DEHPA. Condições: pH 0,5, tempo de contato de 10 min e relações S: L (g/mL) de 1:50, 1:100, 1:200 e 1:300	48
Figura 15 - Capacidade de recuperação das nanofibras no tempo t (mg/g) a partir de diferentes concentrações de DEHPA nas nanofibras. Condições: pH 0,5, tempo de contato de 10 min..	49
Figura 16 - Eficiência de extração de In pelas nanofibras de Nylon 6/DEHPA em diferentes	50
Figura 17 - Eficiências de reextração para In em diferentes concentrações de HCl. Condições: relação S:L de 1:100 e tempo de contato de 10 min.....	51
Figura 18 - Concentração de In em diferentes relações S:L. Condições: concentração de HCl de 1,5 M e tempo de contato de 10 min.....	52
Figura 19 - Eficiência de reextração de In em diferentes tempos de contato. Condições: relação S:L de 1:20 e concentração de HCl de 1:20.....	53

Figura 20 - Eficiência dos ciclos de extração de In e Sn através das nanofibras de Nylon 6/DEHPA. Condições: pH 0,5, relação S:L de 1:300, tempo de contato de 7,5 min e 5 ciclos de extração/reextração	54
Figura 21 - Eficiência dos ciclos de reextração de In e Sn através das nanofibras de Nylon 6-DEHPA. Condições: HCl 1,5 M, relação S:L de 1:20, tempo de contato de 5 min e cinco ciclos de extração/reextração.....	55
Figura 22 - Imagens MEV das nanofibras de Nylon 6/DEHPA (a) após um processo de extração, (b) após o primeiro ciclo e (c) após o quinto ciclo de extração/reextração	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de lixo eletrônico em escala global (2014 e 2016).....	20
Tabela 2 - Caracterização de telas de LCD de telefones celulares	21
Tabela 3 - Reciclagem de índio a partir de painel LCD em diferentes estudos	25
Tabela 4 - Comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os diferentes métodos de produção de nanofibras.....	29
Tabela 5 - Reagentes de extração de solventes.....	31
Tabela 6 - Condições experimentais para as etapas de extração, reextração e lixiviação	37
Tabela 7 - Composição química das nanofibras de Nylon 6/DEHPA após um ciclo e após ciclos de extração/reextração.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVOS GERAIS	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 RESÍDUOS ELETRÔNICOS	18
3.2 COMPOSIÇÃO DOS TELEFONES CELULARES	20
3.3 EXTRAÇÃO DE METAIS	23
3.3.1 Lixiviação	23
3.3.2 Extração por Solvente	24
3.3.3 Extração em Fase Sólida	26
3.4 ELECTROSPINNING	27
3.5 FORCESPINNING®.....	29
3.6 EXTRATORES	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS	32
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	33
4.3.1 Preparação das nanofibras	34
4.3.2 Extração e reextração	35
4.3.3 Ciclo de extração/reextração das Nanofibras	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
5.1.1 Análise de Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)	40
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV/EDS	44
5.2 EXTRAÇÃO DE METAIS	45
5.2.1 Efeito de pH	45
5.2.2 Efeito da Relação de Fase S:L e Concentração de DEHPA	47
5.2.3 Efeito do tempo de extração	49
5.3 REEXTRAÇÃO DE METAIS	50
5.3.1 Efeito da concentração de HCl	50
5.3.2 Efeito da relação S:L	51
5.3.3 Efeito do tempo de reextração	52

5.4 CICLOS DE EXTRAÇÃO/REEXTRAÇÃO EM SOLUÇÕES OBTIDAS A PARTIR DE TELAS DE LCD	53
6 CONCLUSÕES	58
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60
ANEXO – ARTIGO	68

1 INTRODUÇÃO

A revolução tecnológica trouxe como consequência um aumento significativo na geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE), tornando este um agravo ao meio ambiente e um novo desafio a ser enfrentado (TUNCUK et al., 2012; MARIS et al., 2015; ISLAM et al., 2016; CHARLES et al., 2017; PEREIRA et al., 2018). Entre estes equipamentos eletrônicos, destacam-se os aparelhos celulares, os quais possuem um curto ciclo de vida tornando recorrentes objetos de descarte. Estima-se que o tempo de vida útil para computadores varia de três a cinco anos e para telefones celulares menos de dois anos (LI et al., 2009; LI et al., 2015a). Estes aparelhos eletrônicos são compostos por uma grande quantidade de materiais perigosos e de alto valor agregado (ARGENTA et al., 2017).

O índio vem sendo utilizado em uma gama de aplicações elétricas e eletrônicas (CHOU et al., 2016). Estima-se que o consumo interno de índio refinado foi de 120 toneladas no ano de 2017 (GEOLOGICAL SURVEY, U. S., 2018). O consumo global de índio se deve, em sua maioria, a produção de óxido de índio e estanho (ITO), os quais estão presentes nas telas de cristal líquido (LCD) (TOLCIN, A. C., 2017; GEOLOGICAL SURVEY, U.S., 2018).

O ITO é composto por 80-90% de In_2O_3 e 10-20% de SnO_2 (SILVEIRA et al., 2015; FONTANA et al., 2015). Desta forma, mais de 65% da quantidade total de índio no mundo é utilizado para a fabricação de filmes de ITO (HAMMARBERG et al., 2008, JEON e KANG, 2008, DODSON et al., 2012; ZHANG et al., 2015). Como principais características dos ITO's empregados nas fabricações de telas de LCD, temos: altas propriedades de transparência óptica, reflexão térmica, boa condutividade elétrica e alta funcionalidade (FROEHLICH et al., 2017).

Entre os principais métodos utilizados para a recuperação dos ITO's, destacam-se os processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos (CHOU et al., 2016; PEREIRA et al., 2018; SWAIN et al., 2016; ITOH e MARUYAMA, 2011). A extração líquido-líquido é vastamente utilizada no processo de separação e extração de metais. Entretanto, é uma técnica nociva à saúde humana e ao meio ambiente devido às emissões de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera, toxicidade e resíduos inflamáveis gerados pelo uso de diluentes orgânicos no processo (HIDAYAH e ABIDIN, 2017; FONTANA et al., 2015). Atanassova et al. (2016), Liu, Chen e Li (2012), Yang, Retegan e Ekberg (2013), Pereira et al. (2018), Virolainen, Ibane e Paatero (2011) e Tsai e Tsai (2012) utilizaram extratores em diluentes orgânicos (como querosene e tolueno) para a extração seletiva de metais valiosos. Em estudos recentes, a técnica de extração em fase sólida vem sendo amplamente utilizada, a qual substitui a

clássica extração líquido-líquido para análises ambientais, alimentares e biológicas. A extração em fase sólida é reconhecida como uma alternativa promissora e benéfica em relação à extração convencional (líquido-líquido) (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2016; ZYGLER, WASIK e NAMIESNIK, 2010). No entanto, existem poucos estudos relacionados ao processo de extração de índio em fase sólida. Esta técnica possui vantagens por fornecer baixo consumo de solventes, baixo custo intrínseco e redução no tempo de processamento (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2016). Além disso, a extração em fase sólida não necessita a separação de fases, como ocorre na extração convencional, o que acaba eliminando possíveis erros associados a variações de volumes (ZYGLER, WASIK e NAMIEŚNIK, 2010).

Um dos materiais empregados na técnica de extração em fase sólida e que vem ganhando destaque são as nanofibras impregnadas com extrator. Esses nanomateriais são utilizados em diversas áreas da ciência e possuem um comportamento único, devido a sua elevada área superficial, propriedades térmicas, mecânicas e eletrônicas (AUGUSTO, et al., 2013; VALCÁRCEL, et al., 2008; HU, HE e CHEN, 2015; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2016). A técnica tradicionalmente utilizada para a obtenção de nanofibras é a eletrofiação (XU et al., 2015). Outro método recente que vêm atraindo o interesse é a técnica *centrifugal spinning*. Este método tem como princípio de funcionamento a força centrífuga ao invés da força eletrostática comumente empregada no *Electrospinning*. As principais vantagens do *centrifugal spinning* são os maiores rendimentos, o fácil manuseio e o baixo consumo de energia (XU et al., 2015; PADRON et al., 2013; KUMMER et al., 2018).

Diante disso, o principal objetivo deste trabalho foi recuperar seletivamente o índio presente nas telas de LCD de celulares obsoletos, abordando um método promissor na extração em fase sólida. Para este propósito, utilizou-se as nanofibras com o polímero de Nylon 6 modificadas com o extrator ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA). A técnica utilizada para a produção das nanofibras é a *centrifugal spinning* por meio do equipamento Forcespinning®. As melhores condições operacionais de extração e reextração foram avaliadas, com o intuito de obter uma solução concentrada de índio, de forma a se tornar viável sua recuperação. Além disso, avaliou-se a saturação e reutilização das nanofibras em ciclos de extração e reextração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo deste trabalho é estudar e definir uma metodologia eficiente na extração seletiva de índio e estanho através da extração em fase sólida, utilizando nanofibras de Nylon 6 modificadas com DEHPA. Foram avaliadas as melhores condições operacionais de extração e reextração com o intuito de obter uma solução de índio com a maior concentração possível, de forma a tornar-se viável a recuperação de índio metálico, bem como obter o limite de saturação e reutilização das nanofibras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e produzir nanofibras de Nylon 6 com diferentes concentrações de DEHPA;
- Caracterizar as nanofibras modificadas com DEHPA;
- Realizar testes de extração e reextração em fase sólida, avaliando as condições mais adequadas de operação (tempo, pH, relação S:L, concentração ótima de HCl e de DEHPA) em soluções sintéticas de índio;
- Avaliar o uso e reuso das nanofibras utilizando soluções reais de lixiviação de telas de LCD com as melhores condições experimentais verificada nos ensaios de extração e reextração em soluções sintéticas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 RESÍDUOS ELETRÔNICOS

Os resíduos eletrônicos fazem referência ao descarte de equipamentos elétricos e eletrônicos, os quais encontram-se em fim de vida útil, acabando em total desuso e posterior descarte. Estes resíduos eletrônicos são comumente referenciados pela sigla WEEE, a qual provém da denominação Waste Electric and Electronic Equipment (IŞILDAR et al., 2018).

O lixo eletrônico é uma categoria complexa de resíduos contendo substâncias perigosas e com alto valor agregado. Ele exige um sistema de tratamento especial, eficiente e ambientalmente adequado. Na maioria dos países em desenvolvimento, devido à infraestrutura, acesso a tecnologias e investimentos limitados, há falta de sistemas que abranjam todas as etapas do processo de tratamento destes resíduos, o qual deve incluir desde o descarte até o processamento final (WANG et al., 2012).

Entre os metais presentes nos resíduos eletrônicos destacam-se desde materiais metálicos comuns, tais como o ferro, o alumínio, o cobre, dentre outros, bem como metais com alto valor agregado como o ouro, a prata, o paládio, a platina, o índio, etc. Ainda, estão presentes nestes resíduos compostos com grande potencial de impacto ambiental: o vidro contendo chumbo, o mercúrio, o cádmio, os clorofluorcarbonos entre outros, e o plástico (DIRECTIVE, 2002, TSYDENOVA E BENGTTSSON, 2011). Assim, estes resíduos, quando tratados de forma inadequada, podem ser um potencial gerador de impactos ambientais (ROBINSON, 2009; LIM e SCHOENUNG, 2010).

A geração de WEEE está correlacionada às inovações tecnológicas e ao crescimento da demanda no setor de eletrônicos. Além do que, a diminuição da vida útil dos dispositivos eletrônicos (ZHANG et al., 2012; IŞILDAR et al., 2018), a falta de consenso internacional sobre a gestão desses resíduos e a falta de conscientização por parte dos usuários, desempenham importante papel no gradativo aumento da geração de WEEE (FRIEGE, 2012).

No período de 2000 a 2010, a vida útil dos equipamentos elétricos e eletrônicos diminuiu, em média, de 8 para 2 anos para grandes equipamentos elétricos e eletrônicos e de 4 anos para 9 meses para pequenos equipamentos, como os aparelhos celulares (KASPER et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

Destaca-se que o desenvolvimento econômico de um país possui relação proporcional à quantidade de WEEE gerados per capita (HUISMAN, 2010). Assim, houve um aumento

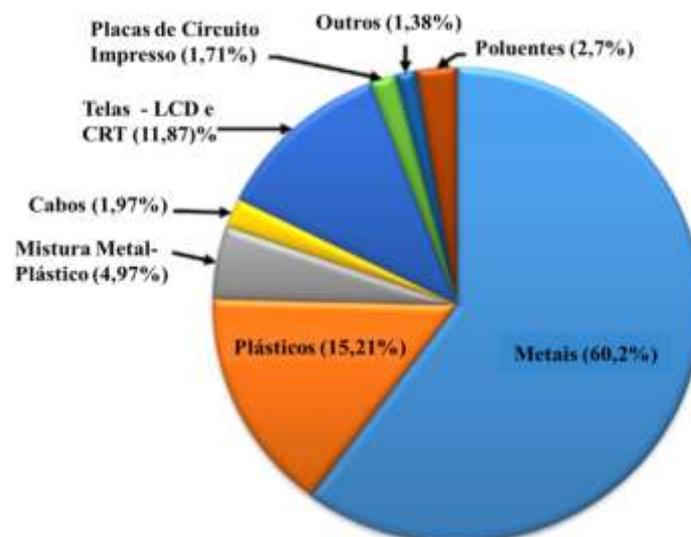
acentuado na geração de WEEE em praticamente todos os países em desenvolvimento nas últimas décadas (IŞILDAR et al., 2018).

Segundo estudos realizados pela União Europeia, os WEEE estão crescendo três vezes mais rápido do que outros tipos de resíduos sólidos (ABDI, 2012; HERAT e AGAMUTHU, 2012). Estudos apontam valores de 20 e 50 toneladas por ano na geração de WEEE, ou seja, um aumento de 3% a 5% a cada ano (ILANKOON et al., 2018).

De acordo com o Relatório da Universidade das Nações Unidas (UNU), a totalidade de resíduos eletrônicos gerados no mundo foi de 44,7 milhões de toneladas métricas (Mt) no ano de 2016, o que equivale a 6,1 kg de resíduos por habitante (ILANKOON et al., 2018). Há previsões de crescimento na geração de resíduos eletrônicos mundial, para 52,2 milhões de toneladas métricas até 2021 (BALDÉ, et al. 2017). No Brasil, a falta de estrutura na coleta e reciclagem de resíduos eletrônicos acaba dificultando a estimativa desses resíduos. Estudos recentes demonstram que a obsolescência desses aparelhos é um dos principais motivos para que a substituição destes no Brasil, acarretando na geração crescente de WEEE (ECHEGARAY, 2016).

Os WEEE têm sido apontados como fontes secundárias para diversos metais, que, ao não serem recuperados, geram perdas de recursos, pois, com isso, mais matérias-primas necessitam ser extraídas da natureza e utilizadas para a fabricação de novos produtos (ONGONDO, WILLIAMS, CHERRETT, 2011; ILANKOON et al., 2018). Na Figura 1 é possível observar a composição geral dos materiais presentes nos WEEE.

Figura 1 – Composição geral dos WEEE



Fonte: Adaptado de Ilankoon et al. (2018).

Segundo dados extraídos do Mapa Mundial de Resíduos Eletrônicos (Tabela 1) (StEP, 2018), países desenvolvidos, como a Alemanha, Reino Unido e os Estados Unidos, contribuem com a maior parte da geração de WEEE, em comparação com os países em desenvolvimento (StEP, 2015/2016; ILANKOON et al., 2018).

Tabela 1 - Produção de lixo eletrônico em escala global

País/Região	Produção per capita (kg)	Produção total de WEEE (milhões de toneladas)
Total global – ano de 2014	5,9	41,8
Total global – ano de 2016	6,1	44,7
Estimativa global – ano de 2021	6,8	52,2
Reino Unido	23,5	1,50
Estados Unidos	22,1	7
Alemanha	21,7	1,77
Hong Kong	21,5	0,16
Canadá	20,4	0,72
Austrália	20,1	0,46
Singapura	19,6	0,11
União Européia	18,7	9,50
Taiwan	18,6	0,44
Japão	17,3	2,20
Coreia do Sul	15,9	0,80
Malásia	7,6	0,23
Brasil	7	1,40
Argentina	7	0,29
África do Sul	6,6	0,35
China	4,4	6
Índia	1,3	1,60
Nigéria	1,3	0,22
Sri Lanka	4,2	0,09

Fonte: O Monitor Global de Resíduo Eletrônico 2017 (Baldé et al., 2017); Mapa Mundial de Lixo Eletrônico (StEP, 2018). Adaptação de: Ilankoon et al., 2018.

3.2 COMPOSIÇÃO DOS TELEFONES CELULARES

Os telefones celulares, bem como os demais produtos eletrônicos, possuem diversos componentes, assim como bateria, antena, teclado, tela de cristal líquido (LCD), placa de circuito impresso e demais acessórios existentes. Estes componentes são fabricados através da utilização de uma vasta gama de elementos químicos (GEYER e BLASS, 2010). Segundo Silveira et al. (2015), os painéis de LCD representam cerca de 48,89% da massa total das telas

de LCD, sendo essa composta por ITO, cristal líquido e duas placas de vidro envolvendo esses materiais.

A tela de cristal líquido destaca-se como um dos principais constituintes dos telefones celulares, televisores, monitores, computadores portáteis, relógios, e leitores de discos compactos portáteis. Em um aparelho celular, cerca de 4,4% de sua massa corresponde à tela de LCD, 1,2% é material orgânico (filmes colados nas telas), e 94,4% está relacionado à placa de circuito impresso e material suporte, como o plástico (TAKAHASHI ET AL., 2009). Na Tabela 2 é possível observar as características físicas encontradas nas telas de LCD de telefones celulares (média realizada com 20 modelos diferentes).

Tabela 2 - Caracterização de telas de LCD de telefones celulares

Componentes	Massa (g)	Percentual (%)
Painel de LCD	58,90	48,89
Armação de plástico	32,93	27,34
Filme polarizador	12,10	10,04
Conector	6,46	5,36
Folhas difusivas	5,15	4,28
Folhas reflexivas	2,75	2,28
Adesivos	2,16	1,79
Total	120,46	100

Fonte: Adaptado de Silveira et al. (2015).

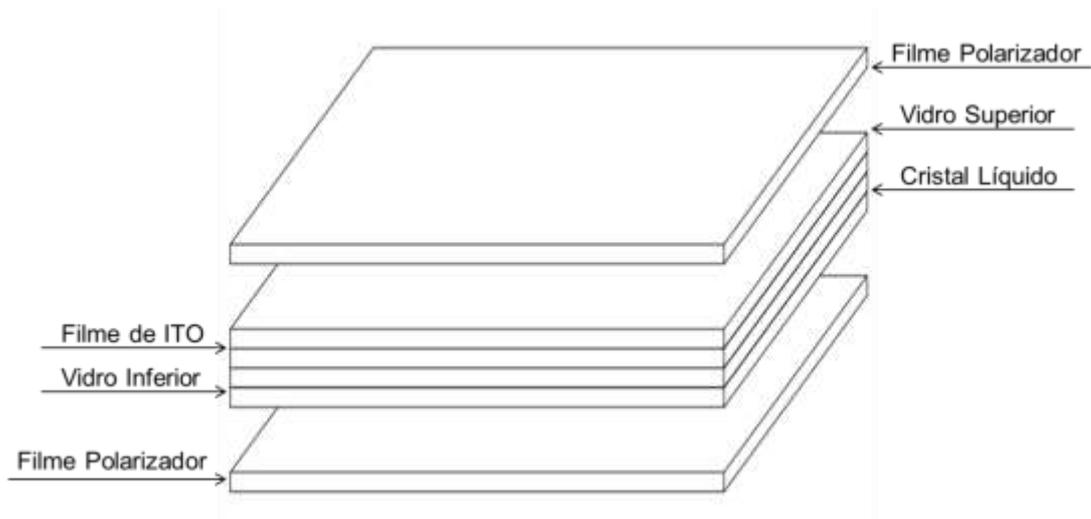
Ainda, segundo Silveira et al. (2015), os filmes de ITO presentes nas telas de LCD são compostos por cerca de 0,614% de índio e 0,675% de estanho. O elemento de maior abundância no pó das telas de LCD é o silício (35,668%), responsável pela constituição do vidro das telas.

Os celulares têm se destacado entre os WEEE em função da introdução contínua de novas tecnologias nos aparelhos, que fazem com que os mesmos tenham ciclos de vida úteis cada vez mais curtos, tornando-se obsoletos em pouco tempo de uso (ARGENTA, 2017). Somente no ano de 2016, cerca de 435 mil toneladas de telefones móveis foram descartados em todo o mundo, o que significa um desperdício de 9,4 bilhões de euros em matérias-primas (BALDÉ, et al., 2017).

3.2.1 Telas de LCD (Liquid Crystal Display)

Dentre os diversos componentes dos aparelhos celulares, as telas de LCD em desuso destacam-se como resíduos tecnológicos compostos por uma mistura de óxido de índio e estanho (ITO). Esta mistura encontra-se entre uma das multicamadas que constituem as telas de LCD. Em sua composição, as telas de LCD apresentam cerca de 80% a 90% de óxido de índio e 10% a 20% de óxido de estanho, destacando-se que o tempo de vida útil aproximado para essas telas é de 3 à 5 anos (LI et al., 2009). Estima-se que as telas de LCD possuam, em sua composição, cerca de 225 mg/L de In (0,25 g In/Kg de vidro) (YANG, RETEGAN e EKBERG, 2013). Na Figura 2 é possível observar a estrutura interna de uma tela de LCD.

Figura 2 - Estrutura de uma tela de LCD



Fonte: Adaptado de Da Silveira (2012).

A expansão global da produção e comercialização das telas de LCD acarretou em um relativo aumento na demanda de índio, tornando o esgotamento desse recurso natural algo inevitável, tendo em vista que as reservas de índio são escassas no meio ambiente e sua reciclagem é algo relativamente novo. Estima-se que as reservas conhecidas deste metal sejam suficientes para pouco mais de 20 anos de exploração (DODBIBA et al., 2012; LIU et al., 2009; ARGENTA, 2017).

Destaca-se que a produção de óxido de índio e estanho (ITO) representa a maior parte do consumo global de índio. O revestimento com uma película fina contendo ITO é utilizado na maioria dos monitores de tela plana, os quais possuem telas de LCD em sua composição, com principal propósito de condução elétrica. Outras utilizações de índio

incluem ligas e soldas, compostos semicondutores, e pesquisa científica. Com base em uma média dos níveis anuais recentes de importação, estima-se que o consumo interno de índio refinado foi de cerca de 120 toneladas em 2017. Com isso, o valor estimado de índio refinado consumido em 2017 foi de cerca de US\$ 26 milhões (GEOLOGICAL SURVEY, U. S., 2018).

3.3 EXTRAÇÃO DE METAIS

3.3.1 Lixiviação

A crescente demanda e regulamentações ambientais têm levado à utilização de diversos materiais de partida para obtenção de metais, como equipamentos eletrônicos descartados ou minérios de baixo grau, contribuindo, dessa maneira, para a gestão de resíduos (BILLARD e ŠVECOVÁ, 2018).

O processo de lixiviação consiste na separação de um componente de uma fase sólida, transferindo-o para uma fase em estado líquido. Nesta operação o que acontece é um contato de um material sólido com o líquido, acarretando no processo de extração. Assim, o soluto pode difundir-se a partir do sólido para a fase líquida, o que permitirá uma separação entre os componentes da fase sólida (GEANKOPLIS, 1993).

Sendo utilizada em diversas áreas, a lixiviação é uma operação unitária vastamente utilizada na indústria metalúrgica. Existem diversos metais que normalmente são encontrados em minérios com elevada quantidade de substâncias, e até outros metais, indesejáveis. No entanto, através da operação de lixiviação é possível extraí-los na forma de sais solúveis (GEANKOPLIS, 1993).

A lixiviação é geralmente realizada empregando diversos ácidos, porém a concentração de hidrogênio dessas misturas nem sempre mantém-se constante, o que torna complexa a comparação de lixiviantes em termos de eficiência de lixiviação (FONTANA et al., 2015).

Muitos estudos abordaram as diferentes soluções de lixiviação para recuperação de índio misturando-se H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e H_2O_2 (FONTANA et al., 2015, ROCCHETTI et al., 2015, SWAIN et al., 2016). Assefi et al. (2018) realizou a lixiviação utilizando uma relação de 3:0,5 M de $HCl:HNO_3$, a partir de 10 g de pó das telas de LCD à 70 °C, utilizando um condensador de refluxo, obtendo até 99,5% de eficiência no processo de lixiviação de índio.

3.3.2 Extração por Solvente

Também conhecida como extração líquido-líquido, consiste na separação de constituintes de uma solução líquida quando em contato com outro líquido insolúvel (solução orgânica). Nesta operação unitária a separação ocorre através de intenso contato entre as fases, devido às transferências do soluto da solução aquosa para o solvente orgânico. Após a mistura, as duas fases são separadas através da ação da gravidade ou por forças centrífugas. Para a recuperação do solvente e obtenção do soluto em forma purificada, um processo de separação adicional é necessário (reextração, retificação ou esgotamento) (RITCEY, G. M. et al., 1984; BERTUOL et al., 2015). Na extração utilizando solvente, o principal objetivo reside na escolha do melhor par solvente/extrator, e, a partir disso, a melhor definição dos parâmetros do processo. Além da seleção adequada do solvente, outros parâmetros como tipo de metal e seu estado de oxidação, concentração, pH e força iônica da solução devem ser considerados (BILLARD e ŠVECOVÁ, 2018; HIDAYAH e ABIDIN, 2018).

Em um processo de extração líquido-líquido ideal, o componente (metal) a ser extraído é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis. Isso significa que o soluto é o único componente da mistura inicial transferido para a fase orgânica. A solução inicial torna-se refinada quando o soluto é extraído, de forma que a fase orgânica torna-se o extrato, uma vez que recebe o soluto. Em prática, todos os componentes são potencialmente solúveis um no outro, até certo ponto, onde a separação seja possibilitada pela suficiente diferença entre as solubilidades dos materiais (BERTUOL et al., 2015).

A extração líquido-líquido tem sido estudada como processo de separação e obtenção de diversos metais, como, por exemplo, para extração de terras raras e recuperação de índio a partir de telas de LCD. Dessa forma, a extração por solvente é o principal método empregado nesses processos (HIDAYAH e ABIDIN, 2018). Para a obtenção de índio a partir de telas de LCD pela rota hidrometalúrgica, realizam-se variações dos principais parâmetros envolvidos no processo, tais como: as concentrações do solvente, a relação entre as fases orgânica e aquosa (A:O) e o tempo de contato (PEREIRA et al., 2018).

Pereira et al. (2018) estudaram a extração de índio e estanho empregando o DEHPA e o querosene. Os melhores resultados encontrados para a extração de In^{3+} foram observados na relação A:O (relação entre a fase aquosa e a fase orgânica) de 40:1 (v/v), tempo de contato de 20 min, pH 0,5, e concentração de DEHPA diluído em querosene de 30% (v/v), obtendo eficiências de extração de índio e estanho de 96,7 e 18,65%, respectivamente (PEREIRA et al., 2018). Estudo semelhante foi realizado empregando Zonyl FSA para extração líquido-

líquido de índio a partir do mesmo resíduo, em tempo de contato de 30 min e pH 2, atingindo mais de 96,7% de eficiência de extração (KATO et al., 2013). Gu et al. (2018) realizou a extração por solvente utilizando os extratores DEHPA e T-isso-BP, separando índio de gálio, em pH 2, relação A:O de 2:1, volume de DEHPA de 15%, a temperatura de 30°C e 7 min de tempo de contato. Os autores atingiram eficiência de 97,8% de extração de índio. Yen et al. (2016) obteve 94% de eficiência de extração de índio pelo processo de extração líquido-líquido. Estes autores utilizaram 0,25 M de DEHPA, pH 2, 20 min de tempo de contato e temperatura de 25°C. Ainda, Yen et al. (2016) obteve 79% de eficiência no processo de reextração, utilizando 2 M de HCl e tempo de contato de 60 min.

Na Tabela 3 é possível observar diferentes estudos de extração de índio a partir de telas de LCD. É possível observar que, mesmo em condições operacionais semelhantes, diferentes estudos obtiveram resultados distintos. Isso se deve, muitas vezes, a relação A:O ou S:L utilizada, pois há trabalhos com finalidades de recuperação e, outros, de concentração.

Tabela 3 - Reciclagem de índio a partir de painel LCD em diferentes estudos

Referência	Extração					Reextração
	pH	Extrator	Tempo	T (°C)	(%)	(%)
Li X. et al. (2015)	0,5	Dehpa 20%	3 min	Ambiente	96,1	60
Pereira E. B. et al.(2018)	0,5	Dehpa 20%	3 min	25°C	99,78	±100
Virolainen S.; Ibane D.; Paatero E. (2011)	ácido	Dehpa 1 M	30 min	Ambiente	-	94
Assefi M., et al. (2018)	2	Resina TP 208	30 min	25°C	94,2	94,01
Wei et al. (2016)	2	Cyanex 923	360 min	-	93	-
Kato et al. (2013)	2	Zonyl FSA	30 min	-	> 96,7	-
Yang; Retegan; Ekberg, (2013)	-	Dehpa 1 M	-	20 °C	-	>90
Yen et al., (2016)	2	Dehpa 0,25M	20 min	25°C	94	79
Lee e Lee (2016)	0,8	Resina TP207	2 h	25 °C	55mg _{In} /g TP207	99

Fonte: Produção do próprio autor.

3.3.3 Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida apresenta diversas vantagens em relação à extração por solvente, como, por exemplo, a redução do tempo e dos custos associados à operação, menor consumo de solvente, facilidade de operação, elimina problemas associados à formação de emulsão, há possibilidade de aumento de escala, aumento da área superficial disponível e da velocidade de transferência da massa em razão da diminuição da distância de difusão (ZYGLER, WASIK e NAMIEŚNIK, 2010; HIDAYAH e ABIDIN, 2018).

Devido a isso, inúmeros estudos têm tentado aumentar a seletividade e eficiência da extração em fase sólida, através da modificação das condições operacionais como: temperatura, tempo de extração, pH, consideração da presença de outros componentes no meio, técnica de agitação, novos métodos de produção de fibra, espessura e tipos de sorventes de extração, concentração do extrator na fase sólida, razão entre a quantidade de fase sólida e o extrator e razão entre a fase sólida e líquida na extração (SPIETELUN et al., 2013; YADAV et al., 2013).

Diversos sorventes, com diferentes aplicações e formatos têm sido estudados a fim de aumentar a seletividade do processo de extração. Imunoadsorventes, polímeros molecularmente impressos, sorventes modificados por aptâmeros são exemplos de sorventes de reconhecimento molecular. Nanotubos de carbono, nanopartículas magnéticas, dendrímeros e nanofibras via *Electrospinning* são exemplos de materiais nanotecnológicos (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2016). Microorganismos, materiais baseados em sílica e polímeros também tem sido utilizados, sendo as resinas poliméricas caracterizadas por possuírem baixo custo, serem quimicamente inertes e estáveis, térmicamente estáveis, versáteis, além de possuírem boas estruturas para suportar tanto cargas positivas quanto negativas (HIDAYAH e ABIDIN, 2018).

O processo de extração em fase sólida foi inicialmente documentado, em 1974, por Warshawsky, em um estudo sobre adsorção de ouro em polietileno impregnado com éter etilenoglicol-dibutílico (WARSHAWSKY, 1974). Entre os extratores encontrados na literatura pode-se citar: Cyanex 923, Cyphos IL-104, Aliquat 336, D2HPA, PC88 A, Lix 984, Cyanex 272, Ionquest 801 (LUPI e PILONE, 2014; HIDAYAH e ABIDIN, 2018). Em estudo sobre a separação de terras raras utilizando polietersulfona contendo DEHPA como extrator, obteve-se resultados satisfatórios, onde a fase polimérica permaneceu estável em 10 ciclos de extração e reextração, sem sinal de degradação ou diminuição da capacidade de extração.

Além disso, a perda de DEHPA para o meio aquoso permaneceu em 3%, exceto quando foi utilizado HNO_3 (YADAV et al., 2013).

Comparada com outras técnicas de extração líquida, a extração em fase sólida utilizando nanomateriais fornece limites de detecção mais baixos para uma ampla variedade de poluentes orgânicos (AZZOUZ et al., 2018). Materiais unidimensionais (1-D), como nanotubos e nanofios, vêm ganhando importância devido às suas inúmeras aplicações, dentre essas destacam-se a filtração, a engenharia de tecidos e vestuário de proteção, compósitos, separadores de baterias, armazenagem de energia, etc. Recentemente realizaram-se estudos utilizando nanofibras de polímeros para aplicações multifuncionais com metais compostos e óxidos metálicos. As nanofibras são sempre fascinantes com base em suas propriedades originais como alta resistência à tração, elevada área de superfície e porosidade (RAMAKRISHNA, 2005).

Embora a origem do E-spin tenha sido traçada desde 1930, apenas durante o final do século XX, avanços notáveis, crescimento em termos de instrumentação e parâmetros de trabalho são relatados. Diversos relatórios explorando o potencial da técnica E-spin foram publicados após o ano 2000 (BRAGHIROLI; STEFFENS; PRANKE, 2014). Os principais equipamentos de produção destes materiais são: Electrospinning e Forcespinning® (ZHANG e LU, 2014).

Da Silva et al. (2018) utilizou nanofibras modificadas com DEHPA para extrair Zn e Ni. Suas condições ideais para o processo de extração foram: pH 2, relação S:L de 1:40 e 7,5 min de tempo de contato; assim, alcançaram 85,5% de eficiência na extração de Zn e 4,6% de Ni. Para o processo de reextração, determinaram as melhores condições como: 0,5 M de HCl, relação S:L de 1:10 e 5 min de tempo de contato, atingindo eficiências de 85,9% de Zn e 90,1% de Ni.

Marwani et al. (2018) extraiu seletivamente íons de ítrio a partir de nanomateriais a base de óxidos de cério e de cádmio (CeO_2 CdO), alcançando até 99,5% de eficiência de extração, em pH 6 e temperatura de 25°C. Para o processo de reextração, utilizando 0,5 M de HCl, Marwani et al., (2018) obteve 95,3% de eficiência.

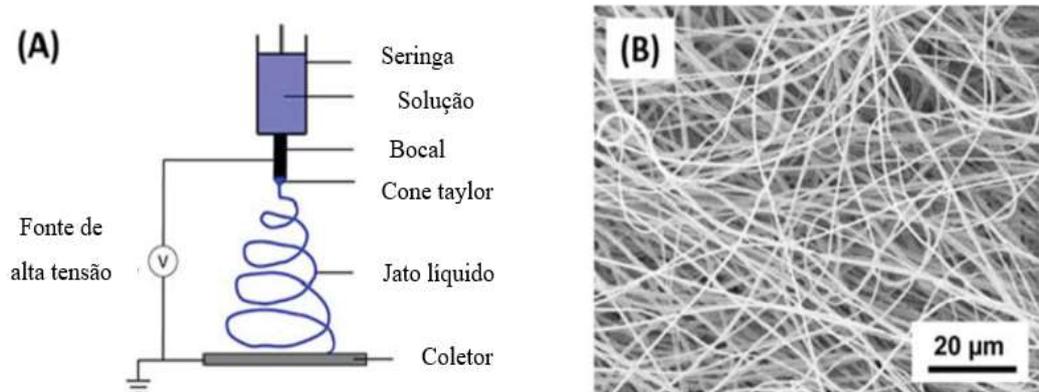
3.4 ELECTROSPINNING

O *Electrospinning* consiste em uma técnica que utiliza forças eletrostáticas para a fabricação de nanofibras (TEO E RAMAKRISHNA, 2006). A Figura 3(A) mostra as configurações básicas do *Electrospinning*. O sistema é composto por uma seringa, um bocal

de metal, uma fonte de alimentação e um coletor. Durante o seu funcionamento é aplicada alta voltagem entre a seringa (a qual contém o fluido que será ejetado) e o coletor metálico (no qual as nanofibras ficarão aderidas). Quando a voltagem atinge um valor crítico, o fluido eletricamente carregado gera uma gotícula cônica, a partir da qual um jato de líquido é formado e alongado. O jato carregado eletricamente, em seguida, passa por um processo de estiramento e chicoteamento, durante o qual o diâmetro do jato diminui de micrômetros para nanômetros. As nanofibras ficam, então, acumuladas na superfície do coletor. A Figura 3(B) mostra uma imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) produzidas por *Electrospinning* (ZHANG e LU, 2014).

Segundo Li e Xia (2004), a morfologia e o diâmetro das nanofibras produzidas pelo equipamento *Electrospinning* são dependentes de uma série de parâmetros de processamento que incluem propriedades intrínsecas do fluido polimérico (o comportamento reológico, a condutividade, a tensão superficial, o peso molecular do polímero, e a concentração da solução) e condições operacionais (a resistência elétrica de campo, a taxa de fluxo de solução, diâmetro do bocal, distância e o movimento do coletor). Portanto, o processo de formação das nanofibras via *Electrospinning* pode ser ajustado para controlar o diâmetro das fibras, variando a tensão aplicada, a concentração da solução de polímero (ou viscosidade) e outros parâmetros de processamento, enquanto que a duração do processo controla a espessura da deposição de fibras (NORRIS et al., 2000).

Figura 3 - (A) Configuração básica do Electrospinning, (B) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) produzidas por Electrospinning



Fonte: Adaptado de Zhang e Lu (2014).

3.5 FORCESPINNING®

O equipamento *Forcespinning*® foi desenvolvido para produzir nanofibras a partir de uma vasta gama de materiais. Este novo método utiliza a força centrífuga ao invés da força eletrostática, como ocorre o processo de *Electrospinning*. O método *Forcespinning*® usa soluções ou materiais sólidos que são derretidos e transformam-se em nanofibras. Os parâmetros de base para controlar a geometria e a morfologia das nanofibras incluem a velocidade de rotação do *spinneret*, o sistema de coleta e a temperatura. O *Forcespinning*® tem sido utilizado com sucesso para fazer nanofibras de óxido de polietileno, ácido poliláctico, bismuto, polipropileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, polivinil pirrolidona, poliestireno e entre outros (SARKAR et al., 2010).

A produção de nanofibras a partir de polímeros sólidos ocorre através da inserção do sólido no *spinneret*, seguido do aquecimento gerado pelo aquecedor de topo e de fundo. O aquecedor superior é levantado quando a temperatura de fusão desejada for alcançada, então o *spinneret* é rotacionado e as fibras são recolhidas no coletor. Para o caso de produzir nanofibras a partir de soluções de polímeros, dissolvidas em meio ácido, alimenta-se o *spinneret*, seguido da conexão das agulhas em suas pontas. Por fim, o *spinneret* é rotacionado e as fibras são recolhidas no coletor (ZANDER, 2015).

A Tabela 4 denota a comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os dois métodos de produção de nanofibras mencionados (ZHANG e LU, 2014). Como pode-se observar, o método *Forcespinning*® possui vantagens em relação aos custos relacionados à grande escala, possibilitando a aplicação em escala industrial.

Tabela 4 - Comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os diferentes métodos de produção de nanofibras

Método	Taxa de produção	Escolha do material	Segurança	Custo
<i>Forcespinning</i> ®	Alto	Amplo	Alto	Baixo para produção industrial Médio para pesquisas acadêmicas
<i>Electrospinning</i>	Baixo	Amplo	Baixo	Baixo para pesquisas acadêmicas Alto para produção industrial

Fonte: Adaptado de ZHANG e LU (2014).

3.6 EXTRATORES

Os extratores consistem nos componentes ativos do solvente. Estes são insolúveis em água e responsáveis pela extração do metal da solução aquosa. A reação química entre os íons metálicos (que estão na solução aquosa) e o extrator depende da interação entre o metal e o extratante. Os extratores são divididos em três classes: neutros ou aniônicos, ácidos e básicos (PEREIRA, 2015).

Os extratores diferem-se pela química de reação existente, devendo apresentar características específicas para a extração ser efetiva. Dentre as principais características, destacam-se: seletividade, alta capacidade de extração, estabilidade, reversibilidade e baixo custo (BERTUOL, et al., 2015).

Segundo FLETT (2005), a extração por solventes tem sido um dos processos de separação mais importantes da hidrometalurgia. FLETT (2005) desenvolveu uma lista de reagentes comerciais, conforme pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes de extração de solventes

Classe dos Extratores	Tipo	Exemplos	Usos Comerciais
Ácidos	Ácidos Fosfóricos	DEHPA e TR-83	Extração de zinco urânio e terras raras, separação de Co e Ni
	Ácidos Fosfóricos	INQUEST801, PC-88 ^a e P507	Separação de Co/Ni e terras raras
	Ácidos Fosfínicos	272, Cyanex 302 e PIA-8	Separação de Co/Ni e terras raras, extração de Fe e Zn
Quelantes	Hidroxioximas	LIX e Acorga	Extração de Cu e Ni
	B-Dicetonas	LIX 54	Extração de Cu para soluções amoniacaais
Básicos ou de associação iônica	Aminas Primárias	Primene JMT	Extração de Th
	Aminas Secundárias	LA-1 e LA-2	Extração de U
	Aminas Terciárias	Alaminas, Alamina 336	Extração de U, W e V
	Aminas Quaternárias	Aliquart 336	Extração de terras raras, Pt, Cr (IV) e V
Solvatantes	Esteres Fosfônicos e Fosfínicos	TBP, TOPO, Cyanex 921, Cyanex 923 e Cyanex 471 X	Refino de U ₃ O ₈ , processamento de combustível nuclear, extração de Au e Fe, separação de Zr/Hf, Nb/Ta e terras raras

Fonte: Adaptado de FLETT (2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista os objetivos propostos no trabalho, às etapas do processo vão desde o desenvolvimento do material até a etapa de aplicação das melhores condições de extração e reextração em solução real. Primeiramente o material será preparado e caracterizado; após, haverá a preparação da solução sintética e posterior processo de extração utilizando as nanofibras desenvolvidas via Forcespinning®; posterior a isso, ocorrerá o processo de reextração do metal; por fim realizar-se-á a lixiviação das telas de LCD para obtenção da solução real e posterior aplicação das melhores condições estabelecidas nas etapas de extração e reextração. Além disso, serão realizados testes de reaproveitamento das nanofibras através de cinco ciclos de extração/reextração. Todos os experimentos de extração e reextração foram determinados por análises em Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama – AAS (Agilent Technologies – 240FS AA).

4.1 MATERIAIS

As nanofibras foram preparadas utilizando Nylon 6 e ácido fórmico (98%) obtidos pela Sigma Aldrich (USA) e Neon Comercial, respectivamente. O extrator comercial ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (DEHPA, 97% m/m) foi adquirido pela Albright & Wilson Americas, Inc.

Nas etapas de extração e reextração, a solução aquosa sintética foi preparada empregando o sulfato de Índio Hidratado (In_2SO_4)₃ · xH₂O adquirido pela Sigma Adrich (USA). O ajuste do pHs inicial das soluções foram realizados com as soluções de 1, 2, 4 e 6 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄-Synth) e de 1, 2, 4 e 6 M de hidróxido de sódio (NaOH-Vetec), os quais foram utilizados conforme a necessidade. A reextração foi realizada através de soluções com diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl-Vetec).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS

Os materiais sintetizados foram caracterizados conforme a utilização dos equipamentos descritos a seguir. A morfologia das nanofibras foi observada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Tescan, VEGA-3G, República Tcheca), acoplado com um detector de elétrons secundários (SE) para obtenção das imagens. Para esta

análise, as amostras foram recobertas com ouro (processo de metalização via *sputtering*, usando uma corrente de 20 mA por 90 segundos).

O diâmetro médio das nanofibras foi determinado através das micrografias do MEV pelo software Image J (NIH Image, EUA). Os ensaios de perda de massa em função da degradação térmica dos polímeros e do DEHPA foram realizados através de análise termogravimétrica (TGA-50, Shimadzu). Para a caracterização no TGA, as amostras foram inseridas em um cadinho de alumina e degradadas em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min. A rampa de aquecimento se deu a partir da temperatura ambiente até ser atingida a temperatura de 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os grupos funcionais foram identificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão), com varredura de 45 scans e faixa de leitura entre 400 e 4500 cm⁻¹. As amostras aquosas, de forma direta, foram analisadas quantitativamente por Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama – AAS (Agilent Technologies – 240FS AA).

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As nanofibras de Nylon 6/DEHPA foram sintetizadas com o uso do equipamento com técnica centrífuga (Forcepinning®) e subsequentemente aplicadas em processos de extração e reextração de In presente em solução aquosa. Na imagem 4 é possível observar o resumo do procedimento experimental.

Figura 4 - Resumo do procedimento experimental utilizado na pesquisa



Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.1 Preparação das nanofibras

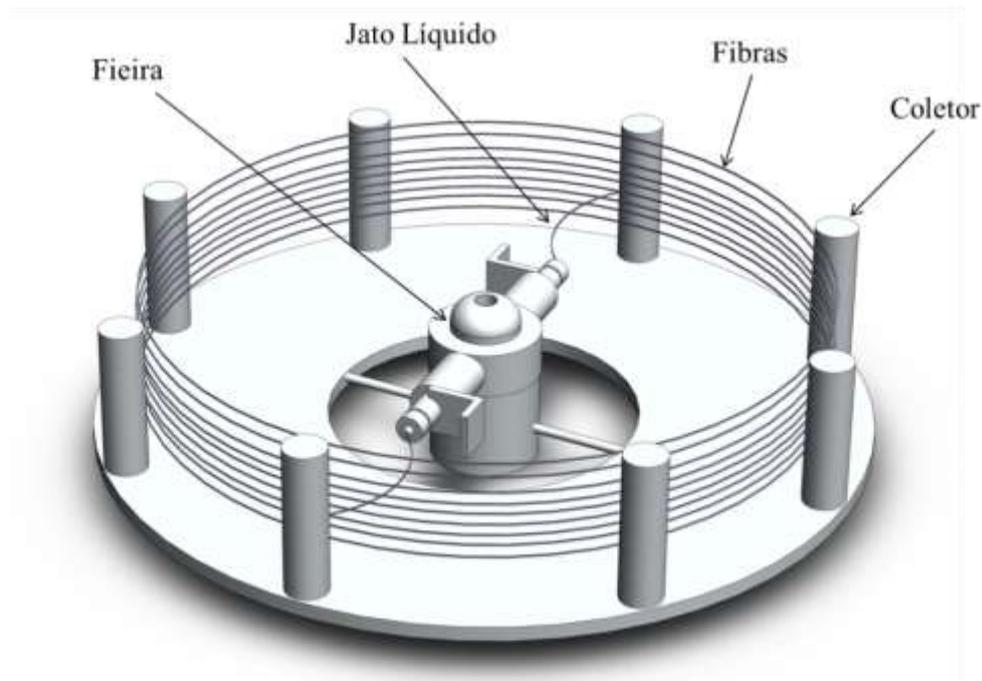
Para a preparação das nanofibras, misturou-se as respectivas proporções estabelecidas de Nylon 6/DEHPA/Ácido Fórmico, sob uma chapa de aquecimento com Agitador Magnético Microprocessado (QUIMIS) a 40 °C durante 4,5 h, para formar uma solução homogênea e viscosa.

As proporções de materiais escolhidas para a preparação das nanofibras de Nylon 6, sem extrator, foram: 25% de polímero e 75% de ácido fórmico. A escolha do polímero foi devido à sua elevada resistência térmica (WENG, XU e LOZANO, 2015). No caso das nanofibras Nylon 6 com o extrator DEHPA, as proporções utilizadas foram testadas em diferentes concentrações de DEHPA e polímeros. As proporções mássicas de Nylon 6/DEHPA foram as seguintes: 95/5; 90/10; 80/20, 70/30 e 60/40% m/m do total de 25% de polímeros, mantendo a mesma relação de polímero das nanofibras sem extrator.

As nanofibras foram produzidas utilizando a técnica centrífuga com o equipamento de *Forcespinning*® (Fiberio, L1000-MS, EUA), conforme apresentado na Figura 5. Em cada recarga, aproximadamente 2 mL de solução foram inseridas ao *spinneret* conectadas com agulhas de 30 G ½” em cada extremidade. As condições de operação do equipamento foram de uma rotação de 10000 rpm, com um tempo de 3 minutos por intervalo de recarga do

spinneret, totalizando cerca de 12 minutos de operação (finalizando todas as recargas). As condições experimentais foram determinadas por testes preliminares e com informações fornecidas pela fabricante. A distância entre a ponta da agulha e o coletor foi fixada em 12,5 cm. As nanofibras foram coletadas em uma placa coletora de 4" com 16 painéis metálicos (componentes do sistema ARC Collection).

Figura 5 - Esquema do equipamento de Forcespinning® para produção das nanofibras



Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.2 Extração e reextração

Os ensaios de extração e reextração foram efetuados em oito etapas, conforme apresentado na Tabela 6. Foram preparadas soluções sintéticas contendo $\pm 32,64$ mg/L (0,03264 g/L) de índio, simulando as concentrações próximas a solução real (SILVEIRA et al., 2015; ROCCHETTI et al., 2015; PEREIRA et al., 2018).

Na 1ª etapa, foram avaliadas as variações de pHs da solução sintética com o intuito de verificar a capacidade de extração das nanofibras de Nylon 6/DEHPA. Os valores de pH foram medidos com um pHmetro de bancada da marca ION modelo pHB-500. Na 2ª etapa, as diferentes variações (em percentual) de DEHPA foram avaliadas, fixando-se a melhor condição encontrada para os demais experimentos. Na 3ª etapa, as variações das razões

sólido:líquido - S:L (g/mL) - para as extrações dos metais foram avaliadas. Na 4ª etapa, os tempos de contatos da extração entre as nanofibras e as soluções aquosas foram estudados. Na 5ª etapa, a influência da concentração do ácido HCl foi avaliada na capacidade de reextração do metal e na degradação das nanofibras de Nylon 6/DEHPA. Na 6ª etapa, as diferentes relações S:L (g/mL) foram avaliadas para a reextração de índio. Na 7ª etapa, os tempos de contatos da reextração entre as duas fases foram avaliados. Por fim, na 8ª etapa, realizou-se a lixiviação das telas de LCD para obtenção da solução real contendo ITO. Para esta etapa, aplicou-se as melhores condições de extração e reextração para o uso e reuso (cinco ciclos) das nanofibras, podendo-se, assim, avaliar a capacidade de reutilização da mesma.

Nos ensaios de extração foi utilizada uma chapa de aquecimento com Agitador Magnético (QUIMIS) e um béquer de 25 mL. As condições experimentais fixadas foram a temperatura de 25°C e a rotação de 800 rpm para toda a etapa de extração. Na reextração foram empregados um Erlenmeyer de 200 mL, com a agitação em uma incubadora Shaker SL 222 SOLAB. A rotação de 300 rpm e a temperatura de 25°C foram mantidos constantes em todos os experimentos de reextração. As diferentes condição de rotação nas etapas de extração e reextração se devem ao uso de equipamentos específicos (agitador magnético para a extração e shaker para a reextração).

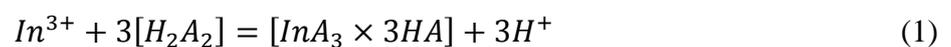
As concentrações do metal nas fases aquosas na extração e reextração foram analisadas pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama – AAS (Agilent Technologies – 240FS AA). Todos os experimentos foram realizados em três repetições para garantir a precisão, a reprodutibilidade e a confiabilidade experimental dos dados coletados.

Tabela 6 - Condições experimentais para as etapas de extração, reextração e lixiviação

Etapa	pH	Rotação (rpm)	DEHPA (%)	HCl (M)	H ₂ SO ₄ (M)	S: L (g:mL)	Tempo (min)
Extração	1 ^a	0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0	800	20		1:50	10
	2 ^a	0,5	800	0; 5; 10; 20; 30; 40		1:50	10
	3 ^a	0,5	800	0; 5; 10; 20; 30		1:50, 1:100, 1:200, 1:300	10
	4 ^a	0,5	800	30		1:300	1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15
Reextração	5 ^a		300		0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0	1:100	10
	6 ^a		300	1,5		1:20; 1:30; 1:50; 1:100; 1:300	10
	7 ^a		300	1,5		1:20	1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15
Lixiviação	8 ^a		800		1,0	1:15	60

Fonte: Produção do próprio autor.

A principal reação do extrator DEHPA com os metais (In^{3+}) pode ser observada através da Equação 1 (ZHANG et al., 2017).



A Equação 2 foi utilizada para a obtenção do percentual de extração de índio (ASSEFI et al., 2018).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

onde C_i e C_e (mg/L) são a concentração inicial e final em solução aquosa antes e depois do processo de extração, respectivamente.

A capacidade de recuperação das nanofibras no tempo t (mg/g) foi calculado pela Equação 3 (YUAN et al., 2010; ASSEFI et al., 2018).

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V \quad (3)$$

onde C_i e C_t (mg/L) são concentração inicial e concentração final em relação ao tempo (t) de extração de In; V (L) e W (g) são o volume de solução aquosa e a massa das nanofibras impregnadas com DEHPA, respectivamente.

4.3.3 Ciclo de extração/reextração das Nanofibras

Foi avaliado a capacidade de uso e reuso das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, nas etapas de extração e reextração. Para este propósito, cinco ciclos de extração e reextração foram realizados com o objetivo de verificar a estabilidade e a durabilidade das nanofibras. Além disso, as imagens na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram geradas, avaliando o desgaste das nanofibras de Nylon 6/DEHPA após os ciclos de extração/reextração.

Os ensaios de reextração foram realizados na sequência dos procedimentos de extração de metais, utilizando-se, assim, a mesma fibra para os cinco ciclos analisados, sem nenhum pré-tratamento das fibras entre os ciclos de reutilização da fibra (extração/reextração). Após a conclusão dos cinco ciclos de reuso utilizando a mesma fibra, os líquidos das etapas são analisados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama – AAS. Uma nova fibra é pesada e utilizada para a realização de outros cinco ciclos de reuso, repetindo os testes com a finalidade de obter resultados em triplicatas.

4.3.4 Lixiviação

A lixiviação de índio de telas de LCD foi realizada para a obtenção da solução real contendo entre 30 a 35 mg/L de índio (SILVEIRA et al., 2015; ROCCHETTI et al., 2015; PEREIRA et al., 2018), a fim de testar as melhores condições na extração em fase sólida e na reextração obtidas a partir da solução sintética.

Para esta etapa, utilizou-se uma razão S:L de 1:15, em uma massa de 66,6 g de LCD para um volume de 1000 mL. A solução lixiviante foi o ácido sulfúrico 1M H₂SO₄, com uma temperatura de 90°C e o tempo de lixiviação de 60 min (SILVEIRA et al., 2015). A lixiviação foi realizada em um balão de fundo redondo, o qual foi acoplado ao condensador. Uma chapa de aquecimento com Agitador Magnético (QUIMIS) foi utilizado para aquecer a solução. A temperatura foi controlada por um termômetro de mercúrio. A solução lixiviada foi analisada em AAS para verificar a concentração final obtida de índio em solução real.

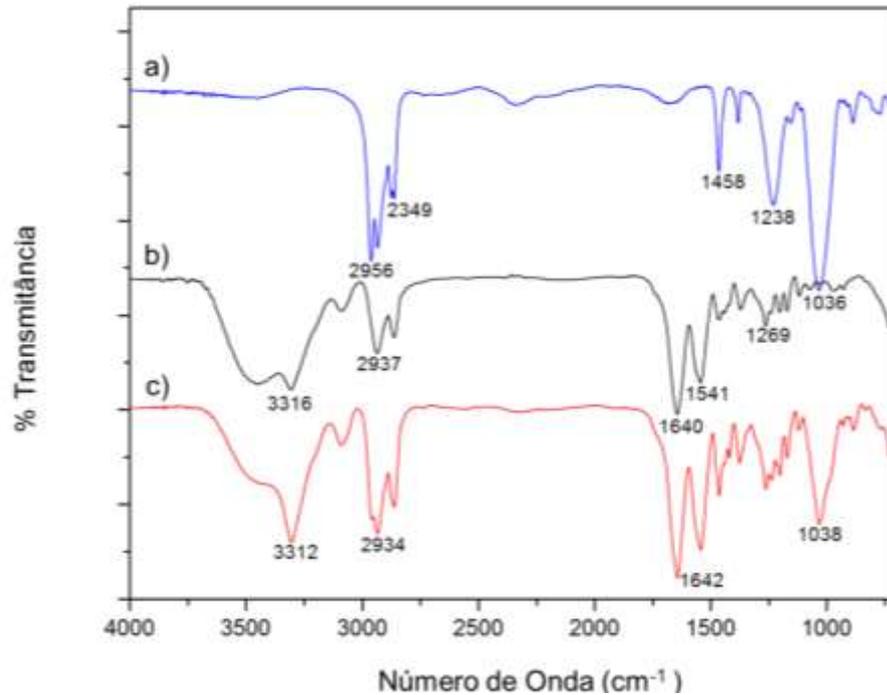
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Análise de Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

Os Espectros de infravermelho do DEHPA puro e das nanofibras de Nylon 6 e Nylon 6/DEHPA podem ser observados na Figura 6. O espectro de DEHPA (Figura 6a) apresentou faixas de vibração características em 1458 cm^{-1} (O-H estiramento), 1238 cm^{-1} (estiramento P=O) e 1036 cm^{-1} (P-O-H ou P-O-C estiramento) (da SILVA, et al., 2018, CHERAGH, et al., 2015; CORTINA et al., 1997). Bandas características de Nylon 6 (Figura 6b) podem ser observados através dos picos em torno de 2937 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} (estiramento N-H, devido à banda de amida II e a deformação assimétrica de CH_2), 1640 cm^{-1} (C=O estiramento, amida I) e 3316 cm^{-1} (N-H estiramento) (WENG et al., 2015; ZARRINI et al., 2017, MISSAU, et al., 2018; KANG, et al., 2012). A presença do extrator DEHPA impregnado nas fibras de Nylon 6 (Figura 6c) pode ser comprovado pelo alongamento nas bandas de vibração de C-H alifático da cadeia de alquilo a 2934 cm^{-1} (MILOUDI, et al., 2017). O espectro de Nylon 6/DEHPA (Figura 6c) apresentou números de ondas próximos aos encontrados para o extrator DEHPA (Figura 6a) e para as nanofibras de Nylon 6 (Figura 6b), indicando que não houve degradação das ligações após a modificação da fibra com DEHPA. Assim, as nanofibras de Nylon 6/DEHPA apresentam as duas substâncias ligadas apenas por interações intermoleculares, sem qualquer quebra de ligação (KEBICHE-SENHADJI, et al., 2011; da SILVA, et al., 2018). Isto pode ser confirmado pelas pequenas mudanças de frequência existentes em algumas bandas, como os picos correspondentes à N-H e P=O, indicativa da existência de interações de íons de hidrogênio entre os grupos funcionais (da SILVA, et al., 2018).

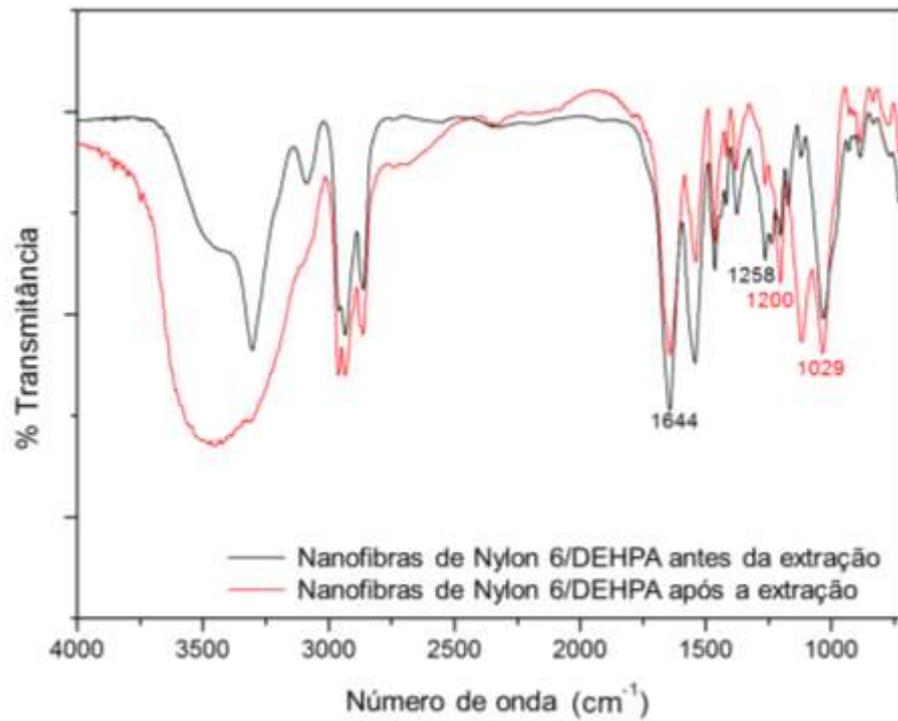
Figura 6 - Espectros de infravermelho: (a) DEHPA, (b) Nanofibras de Nylon 6 e (c) Nanofibras de Nylon6/DEHPA



Fonte: Produção do próprio autor.

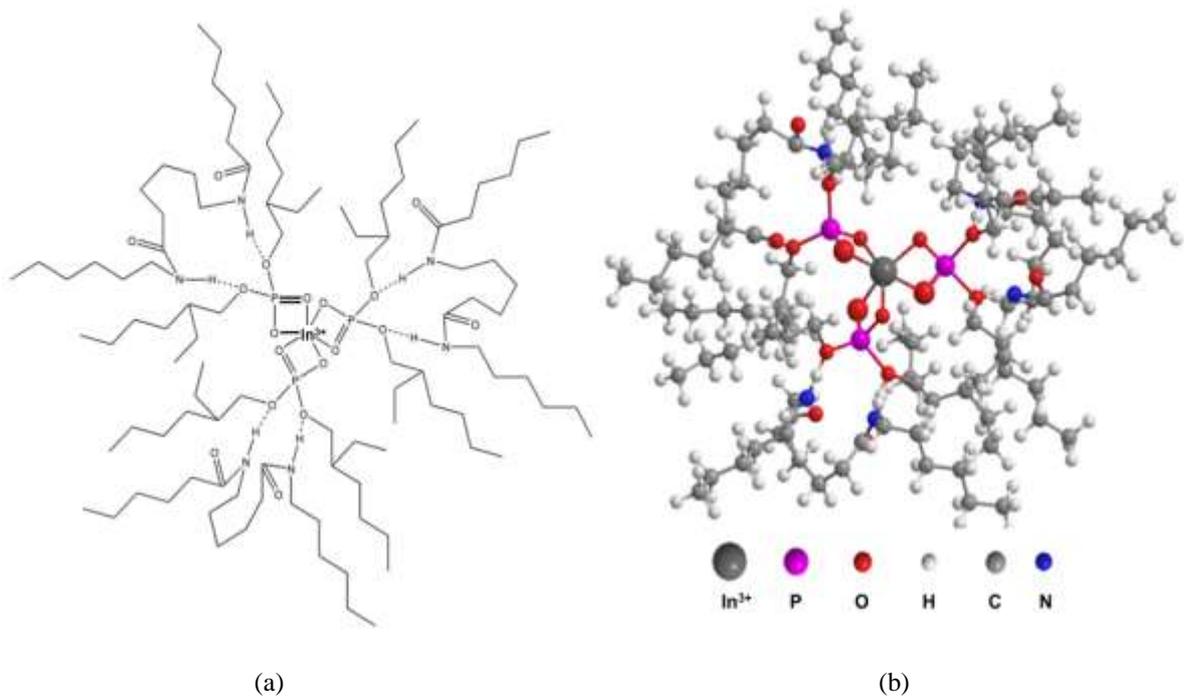
As interações ocorridas antes e após a extração de metais, utilizando as nanofibras de Nylon 6/DEHPA foram investigadas, conforme a Figura 7. A intensidade do pico em 1029 cm^{-1} diminuiu após o processo de extração (atribuído ao alongamento de P-OH), o que pode ser um indicativo de que o átomo de hidrogênio foi substituído pelos íons metálicos durante o processo de troca de cátions (SATPATHY e MISHRA, 2017). Ainda, o alongamento no pico de 1258 cm^{-1} nas nanofibras de Nylon 6/DEHPA é atribuído à ligação P=O, reduzindo a frequência da onda para 1200 cm^{-1} após o processo de extração. Estas alterações nos números de onda podem ser explicadas devido à ligação coordenada do oxigênio com o metal (da SILVA et al., 2018). Através da estequiometria de reação observada por Zhang (2017) (Equação 1) e da molécula de Nylon 6 descrita por Silva et al. (2018), uma representação esquemática da interação de Nylon 6/DEHPA/Metal (In^{3+}) pode ser observada conforme a Figura 8.

Figura 7 - Espectros FTIR das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, antes e após o processo de extração de metais



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 8 - Estruturas esquemáticas do complexo de Nylon 6/DEHPA/metal (In^{3+})



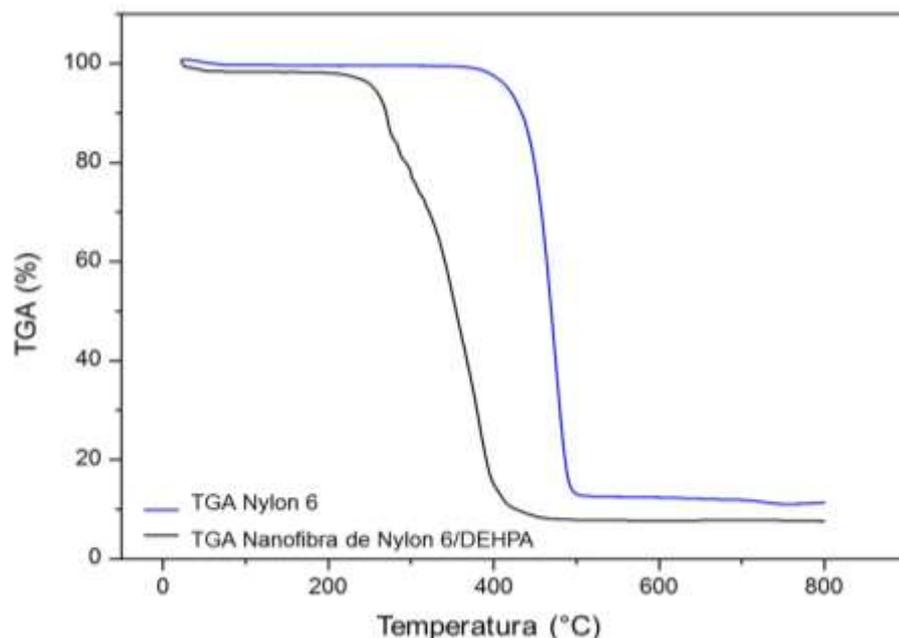
a) Fórmula estrutural: Nylon6/DEHPA/metal (In^{3+}) e b) Fórmula estrutural 3 D: Nylon6/DEHPA/metal (In^{3+}).

Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) de Nylon 6 e das nanofibras de Nylon 6/DEHPA estão apresentadas na Figura 9. É possível observar que a curva de TGA do Nylon 6 modificado com DEHPA é semelhante ao do Nylon 6. Inicialmente, ocorre 5% de perda de massa entre as temperaturas de 30 à 250°C (nanofibra de Nylon 6/DEHPA) e 30 à 420°C (Nylon 6). Essa perda de massa inicial pode acontecer devido à perda de água e uma pequena emissão do ácido fórmico que permaneceu no polímero. Embora a temperatura de decomposição das nanofibras de Nylon 6/DEHPA seja menor em relação ao Nylon 6, ainda assim, o mesmo possui temperatura de decomposição acima de 400°C, indicando a boa estabilidade térmica dos polímeros (VEDAMURTHY e MURUGESAN, 2018). As nanofibras de Nylon 6/DEHPA apresentaram três etapas de perda de massa. O primeiro foi entre 230 e 300°C, atribuído à decomposição do DEHPA presente nas nanofibras (YADAV, et al., 2013; SINGH et al., 2013); a segunda foi entre 300 e 390°C, devido à dissociação ou degradação de Nylon 6; e a terceira etapa de perda de massa ocorre nas temperaturas de 390 a 500°C, tendo contribuições da dissociação do Nylon 6 e a desintegração total do DEHPA (da SILVA, 2018).

Figura 9 - Curvas de TGA de Nylon 6 e nanofibras de Nylon 6/DEHPA

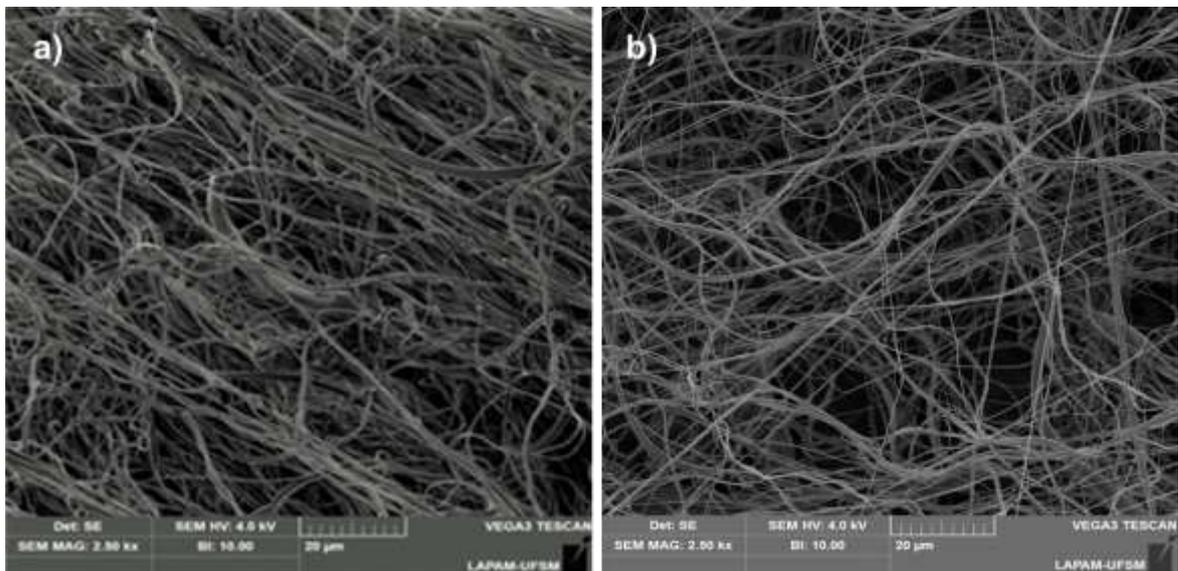


Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV/EDS

A morfologia das nanofibras foi analisada usando imagens de MEV, conforme a Figura 10. Diferenças podem ser observadas nas estruturas de nanofibras. As fibras de Nylon 6 possuem diâmetros que variaram de 220 à 290 nm (Figura 10a), enquanto que as nanofibras de Nylon 6/DEHPA apresentaram diâmetros que variaram de 160 à 220 nm (Figura 10b). Observou-se que a adição de DEHPA às nanofibras favoreceu a redução e a distribuição uniforme do diâmetro das mesmas. Esta diminuição no diâmetro pode estar atribuída à viscosidade da solução, sendo que o diâmetro e o comprimento das fibras estão diretamente relacionados com a viscosidade da solução (NATARAJAN e BHARGAVA, 2018). Outro fator que influencia no diâmetro das nanofibras é a velocidade do jato (quanto maior a velocidade da solução, menor o diâmetro das fibras) (ZHANG e SUN, 2017).

Figura 10 - Imagens de MEV das nanofibras: a) nanofibras de Nylon 6; b) nanofibras de Nylon 6/DEHPA

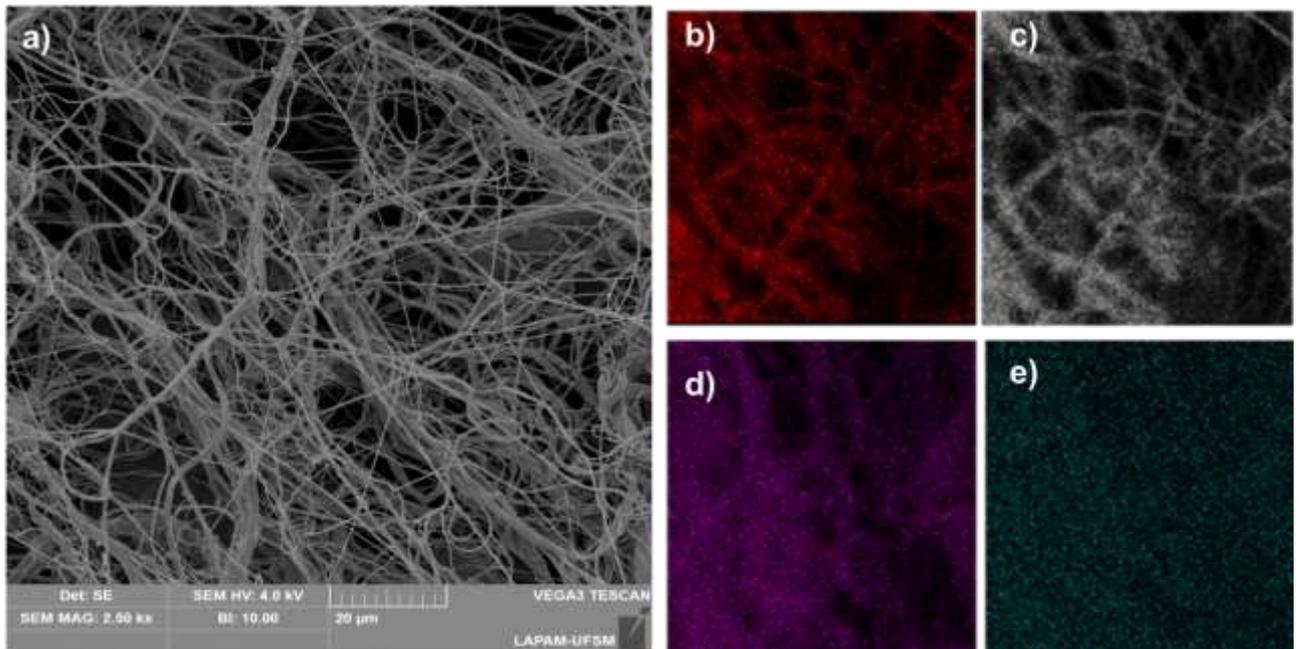


Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 11a mostra o mapeamento MEV-EDS das nanofibras de Nylon 6/DEHPA após a sua utilização na extração dos metais. As imagens mostram que os elementos químicos

foram distribuídos homogeneamente nas nanofibras. As Figuras 11b e 11c mostraram o oxigênio e o carbono, respectivamente, as quais fazem parte das cadeias de Nylon 6. A Figura 11d mostrou a distribuição uniforme de fósforo ao longo da estrutura das nanofibras, a qual corresponde à composição do DEHPA. A Figura 11e mostrou o elemento índio, distribuído uniformemente na superfície das nanofibras. Este comportamento indica que a ligação do metal se deve a incorporação do DEHPA às nanofibras de Nylon 6.

Figura 11 - Imagens MEV e mapeamento elementar EDS: (a) Nylon 6/DEHPA/Metal (In) nanofibras; (b) oxigênio; (c) carbono; (d) fósforo; e) índio



Fonte: Produção do próprio autor.

5.2 EXTRAÇÃO DE METAIS

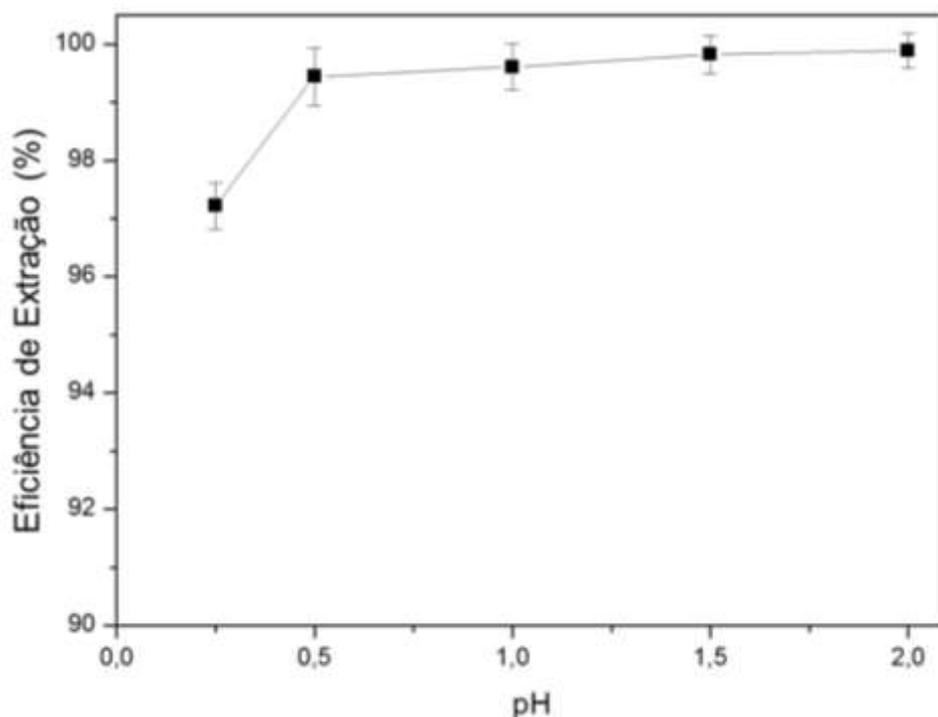
5.2.1 Efeito de pH

Um dos principais fatores que influenciam o processo de extração de metais é o pH da solução. Isto ocorre porque, em fases aquosas, o pH pode interferir nas características ácido-base das ligações e na especiação de íons metálicos (YEN et al., 2016). Com isso, a influência do pH na extração utilizando nanofibras de Nylon 6/DEHPA foi investigada, como pode ser observado na Figura 12. As extrações em fase sólida foram realizadas em pHs 0,25, 0,5, 1,0,

1,5 e 2,0. Os resultados mostraram que a extração de In^{3+} aumentou conforme o pH. Em pHs 0,25, a extração de In^{3+} demonstrou uma menor eficiência. A partir do pH 0,5 a extração de In^{3+} se manteve praticamente constante, alcançando valores acima de 99% de extração. Isso se deve ao fato de que a alta concentração de H^+ existente em pHs muito baixos impede a extração do cátions In^{3+} (LI et al., 2015a). Assim, sob as condições testadas nos ensaios, o pH ideal para extração de In ficou na faixa de 0,5 à 2,0. Li et al. (2015a) determinou como sendo pHs iniciais ótimos para a extração líquido-líquido de In em resíduos de zinco na faixa de 0,5 à 1,5. Esta faixa de pHs também pode ser confirmada de acordo com o diagrama de especiação químico gerado pelo software Hydra/Medusa (Figura 13). O elemento índio em soluções aquosas pode precipitar em valores de pHs acima de 3,0. Da mesma forma é possível observar que em pHs inferiores a 3,0, existe a passagem de íons H^+ e a migração para In^{+3} . Sendo assim, em pH 0,5, o metal em estudo estará na forma de In^{3+} .

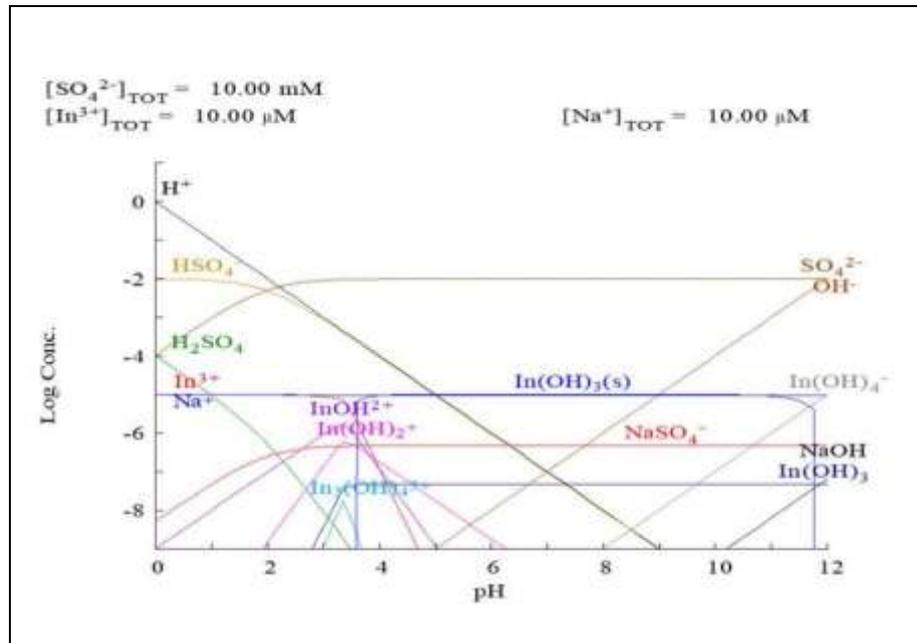
Desta forma, o pH ideal escolhido para a continuidade dos ensaios de extração de In foi definido como 0,5, sendo este valor próximo ao encontrado em soluções reais de lixiviação de telas de LCD (PEREIRA et al., 2018).

Figura 12 - Influência do pH na eficiência de extração de In. Condições: DEHPA 20%; relação S:L (g/mL) de 1:50; tempo de contato de 10 min



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 13 - Diagrama de especiação do Índio gerado pelo software Hydra/Medusa



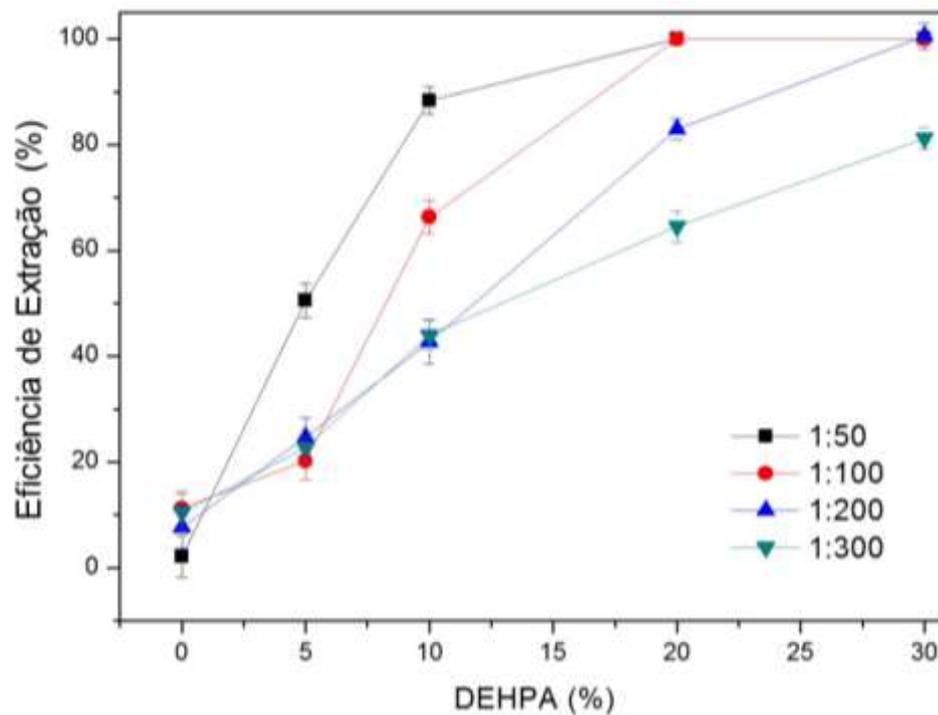
Fonte: Produção do próprio autor.

5.2.2 Efeito da Relação de Fase S:L e Concentração de DEHPA

O efeito das concentrações de DEHPA (%) na extração de In foi investigado em diferentes relações S:L (g/mL), como pode ser observado na Figura 14. As nanofibras sem adição de DEHPA (0%) também foram estudadas, mostrando que as eficiências de extração estão relativamente associadas à adição de DEHPA. A porcentagem de remoção de In aumentou gradativamente, conforme ocorreu o aumento de DEHPA nas nanofibras. Este comportamento também foi encontrado por Zhang et al. (2017) e Kolev et al. (2009). Em menores relações S:L foi possível observar melhores resultados de eficiência de extração de In, chegando próximo à 100% de eficiência em relações de 1:50, 1:100 e 1:200. Os menores percentuais de extração nas maiores relações S:L se deve às altas concentrações de íons metálicos em solução, esgotando a capacidade das nanofibras (KOLEV et al., 2009). Contudo, como busca-se concentrar o índio presente em solução, determinou-se as melhores condições para extração a relação S:L de 1:300 e o percentual de DEHPA nas nanofibras de 30%. Essa escolha se deve aos maiores valores obtidos na capacidade de recuperação da nanofibra no tempo t (Q_t em mg/g), conforme apresentado na Figura 15. Assim, em termos de concentração máxima de recuperação, a relação 1:300 atingiu 7,9 mg de In /g de nanofibras

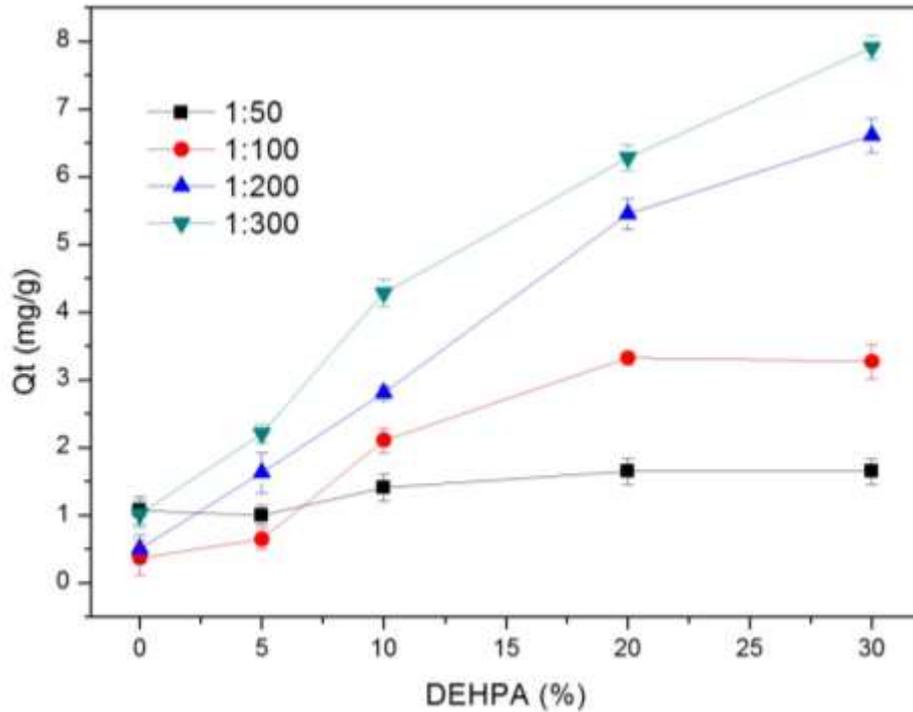
em uma concentração de 30% de DEHPA. Comportamento equivalente foi observado por RUAN, GUO e QIAO (2012), obtendo uma eficiência de 99% na extração de In com o aumento da proporção de DEHPA de 20 a 30% em extrações no método convencional.

Figura 14 - Eficiência de extração de In pelas nanofibras de Nylon 6 modificadas com diferentes concentrações de DEHPA. Condições: pH 0,5, tempo de contato de 10 min e relações S: L (g/mL) de 1:50, 1:100, 1:200 e 1:300



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 15 - Capacidade de recuperação das nanofibras no tempo t (mg/g) a partir de diferentes concentrações de DEHPA nas nanofibras. Condições: pH 0,5, tempo de contato de 10 min

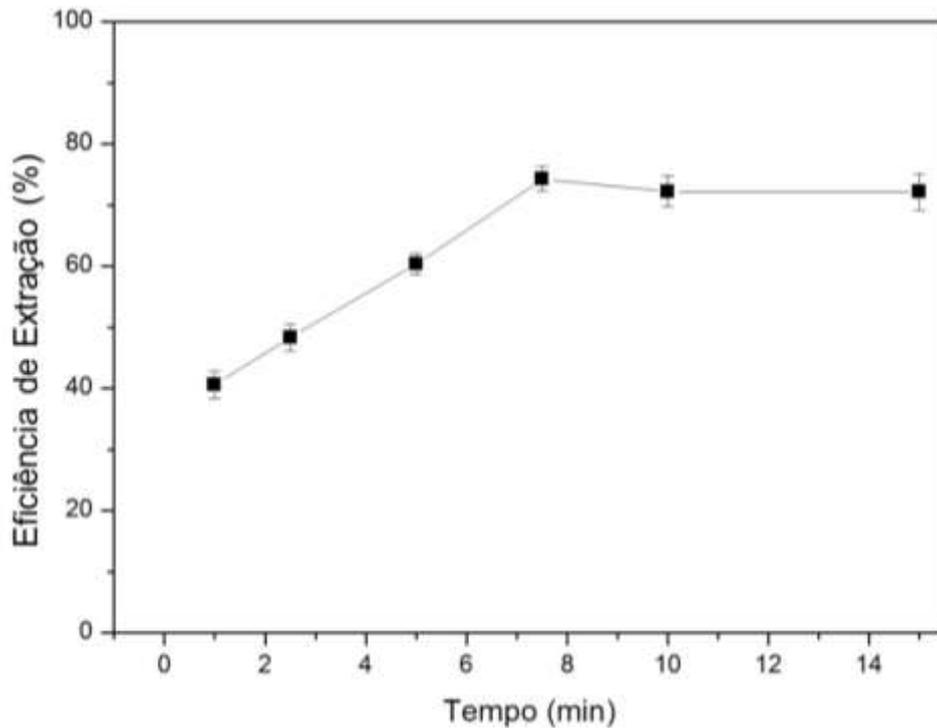


Fonte: Produção do próprio autor.

5.2.3 Efeito do tempo de extração

A influência do tempo no processo de extração em fase sólida foi estudada através de variações de 1 à 15 min. A Figura 16 mostra que o equilíbrio de extração de In foi alcançado em 7,5 min, atingindo uma eficiência de extração de 74%. Para os tempos acima de 7,5 min, a eficiência na extração de In apresentou um comportamento de equilíbrio. Em processo de extração convencional (líquido-líquido), os tempos de contato podem ser um pouco menores, sendo alcançados em 3 min (PEREIRA et al. 2018; LI et al, 2015b). Assim, o tempo ideal escolhido para os processos de extração em fase sólida de In foi de 7,5 min.

Figura 16 - Eficiência de extração de In pelas nanofibras de Nylon 6/DEHPA em diferentes



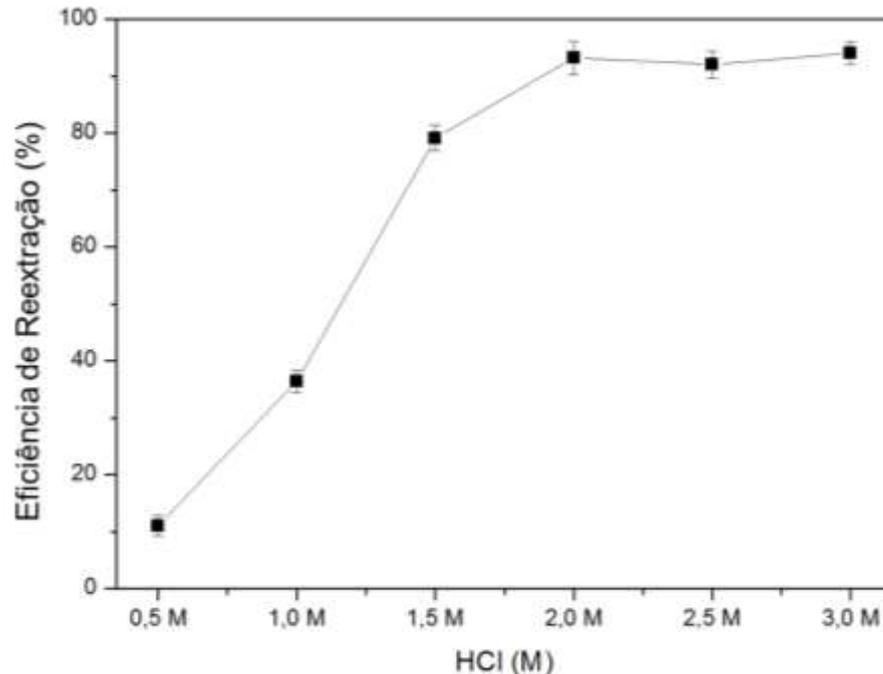
Fonte: Produção do próprio autor.

5.3 REEXTRAÇÃO DE METAIS

5.3.1 Efeito da concentração de HCl

O efeito da concentração de HCl foram testadas de 0,5 à 3,0 M, conforme apresentado na Figura 17. O aumento da concentração de HCl demonstrou um aumento da eficiência, podendo alcançar até 94% de eficiência de reextração no tempo de contato de 10 min, em uma relação S:L de 1:100 e 3 M de HCl. Foi possível notar que concentrações mais elevadas de HCl (≥ 2 M) demonstraram que pode ocorrer uma degradação das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, comportamento também observado por Silva et al. (2018). Esta degradação indica que há ruptura das cadeiras poliméricas em elevadas concentrações de HCl, o que causa progressiva perda de massa (PEI et al., 2016). Outra constatação foi que a extração seletiva entre In e Sn, através de DEHPA, pode ser obtida adicionando HCl em concentrações de 1,5 M ou superiores na etapa de reextração (VIROLAINEN, IBANA e PAATERO et al., 2011). Diante disso, determinou-se a concentração de 1,5 M de HCl como sendo ideal para o processo de reextração seletiva, alcançando mais de 79% de eficiência de reextração de In.

Figura 17 - Eficiências de reextração de In em diferentes concentrações de HCl. Condições: relação S:L de 1:100 e tempo de contato de 10 min

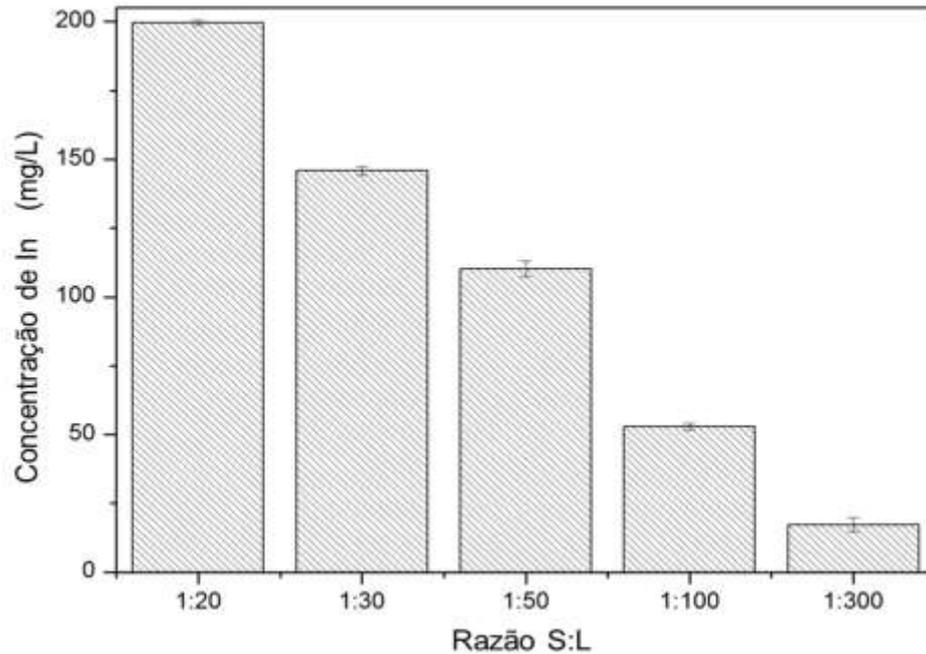


Fonte: Produção do próprio autor.

5.3.2 Efeito da relação Sólido:Líquido

Estudos de extração convencional, que utilizam DEHPA, fazem uso do termo A:O, relacionado à razão da fase aquosa com a fase orgânica (PEREIRA et al., 2018; YANG et al., 2016). Nas extrações em fase sólida este termo é representado pela relação S:L. Assim, a interferência da relação S:L na concentração de In foi avaliada para as nanofibras de Nylon 6/DEHPA, conforme observado na Figura 18. É possível relacionar que as menores relações S:L apresentam as maiores concentrações de In, chegando a concentração de até 200 mg/L. Isto equivale a uma concentração seis vezes maior do que a concentração inicial ($\pm 32,64$ mg/L) na relação de 1:20. Como a intenção é alcançar a máxima concentração do metal In, a relação 1:20 foi determinada como a ideal para a continuidade do processo de reextração.

Figura 18 - Concentração de In em diferentes relações S:L. Condições: concentração de HCl de 1,5 M e tempo de contato de 10 min

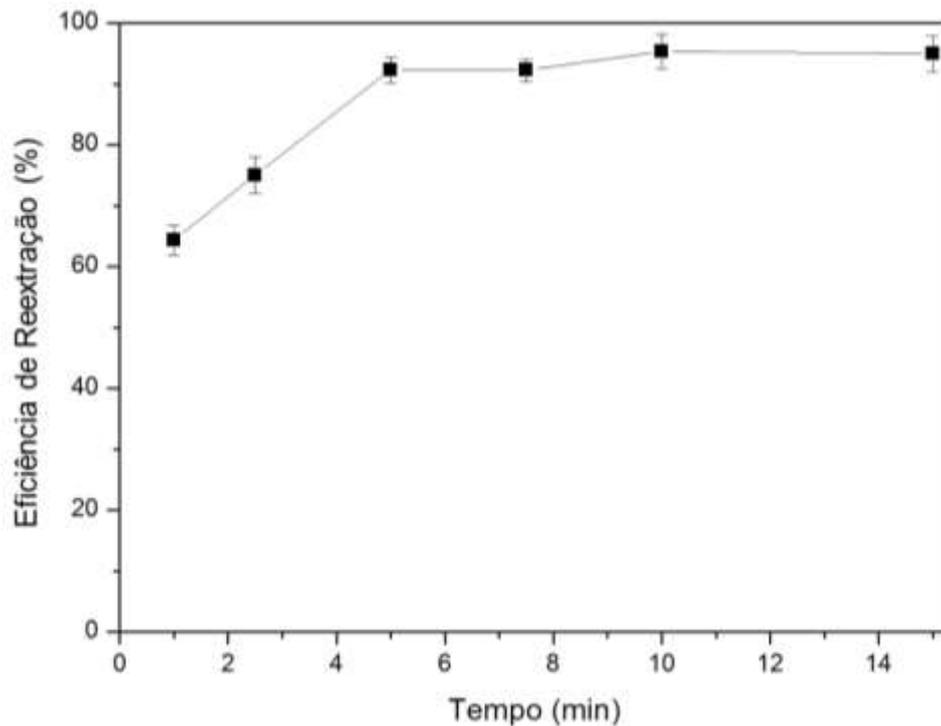


Fonte: Produção do próprio autor.

5.3.3 Efeito do tempo de reextração

O tempo de reextração foi estudado em um intervalo de 1 a 15 minutos, conforme a Figura 19. Ao aumentar o tempo de contato, observam-se melhores resultados na eficiência de reextração alcançando equilíbrio. A partir de um tempo de 5 min de processo foi possível obter eficiências maiores de 92% de reextração. Estudos realizados com a extração convencional líquido-líquido mostraram eficiências de reextração de 72,2% em tempo de contato de 10 min (PEREIRA et al., 2018). Assim, determinou-se como tempo de contato ideal de 5 min para o processo de reextração das nanofibras de Nylon 6/DEHPA.

Figura 19 - Eficiência de reextração de In em diferentes tempos de contato. Condições: relação S:L de 1:20 e concentração de HCl de 1:20



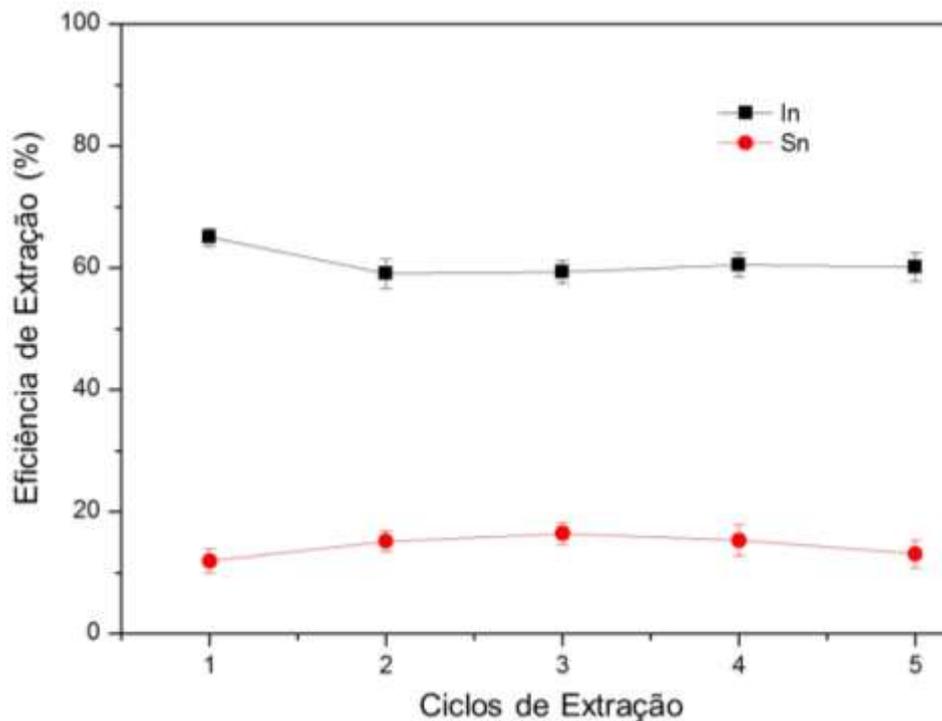
Fonte: Produção do próprio autor.

5.4 CICLOS DE EXTRAÇÃO/REEXTRAÇÃO EM SOLUÇÕES OBTIDAS A PARTIR DE TELAS DE LCD

Após a determinação para a extração e reextração através de testes com a solução sintética de In, novos experimentos foram realizados utilizando uma solução real obtida a partir da lixiviação das telas de LCD. A concentração final encontrada na solução lixiviada foi de 32,64 mg/L de In e 4,86 mg/L de Sn. O pH final das lixiviações foi ajustado para 0,5 conforme as melhores condições dos experimentos anteriores, realizados com a solução sintética de índio. Na Figura 20 é possível observar as eficiências de extrações de In e Sn, utilizando a solução real lixiviada das telas de LCD. Com a finalidade de testar a eficiência de uso e reuso das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, foram realizadas sequências de cinco ciclos de extração/reextração. As eficiências de extrações para In e Sn foram de 65% e 16,5%, respectivamente. Estes valores de eficiência de extração foram menores aos encontrados com

a solução sintética, devido à presença de Sn e outros elementos na solução lixiviada. Além disso, pode-se observar que a eficiência de extração dos metais manteve-se praticamente constante durante todos os ciclos de extração. Isto mostra que as nanofibras apresentam estabilidade e capacidade de reutilização, o que torna o processo vantajoso em relação aos custos do processo.

Figura 20 - Eficiência dos ciclos de extração de In e Sn através das nanofibras de Nylon 6/DEHPA. Condições: pH 0,5, relação S:L de 1:300, tempo de contato de 7,5 min e 5 ciclos de extração/reextração

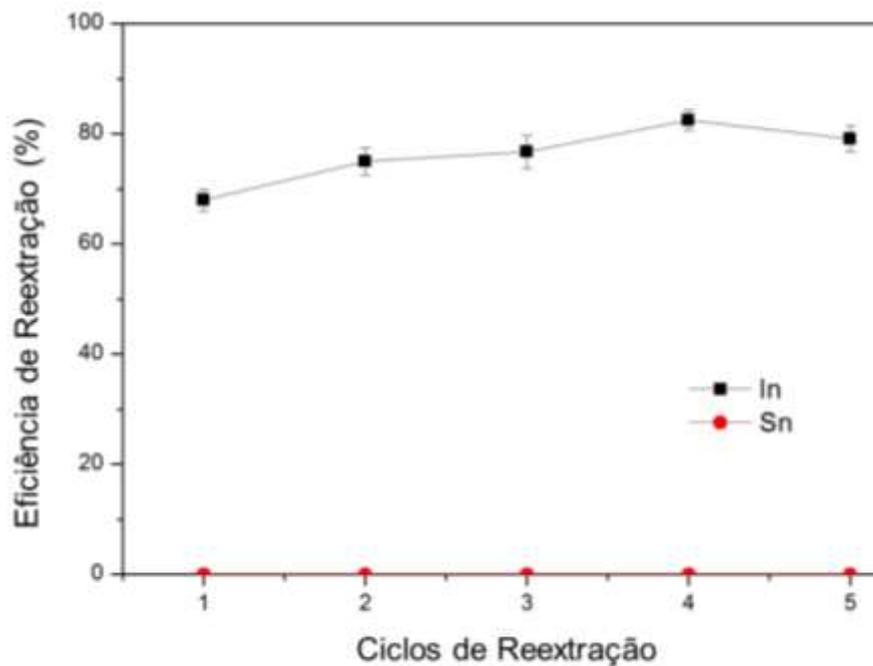


Fonte: Produção do próprio autor.

Da mesma forma, as melhores condições de reextração determinadas com a solução sintética de In foram aplicadas na solução real lixiviada das telas de LCD. Na Figura 21, as eficiências de reextrações de In alcançaram valores de 82,5%. Apesar da menor eficiência obtida para a solução lixiviada, comparada à solução sintética, a concentração final de In alcançou 142,3 mg/L. Isto equivale à praticamente cinco vezes mais do que a concentração inicial de índio presente nas telas de LCD. Outro fator que pode ter relação com a leve diminuição da eficiência de extração/reextração de In é a interferência de Sn e outros íons metálicos presentes na matriz das nanofibras. Além disso, comprovou-se a seletividade entre

In e Sn no processo de reextração utilizando a concentração de HCl de 1,5 M, pois não há recuperação expressiva de Sn nesta etapa, sendo que o mesmo permanece nas nanofibras após a reextração. Virolainen, Ibane e Paatero (2011), em extração convencional com DEHPA, observou a seletividade do In e Sn em concentrações acima de 1,5 M, alcançando eficiências de 94% de extração seletiva de In.

Figura 21 - Eficiência dos ciclos de reextração de In e Sn através das nanofibras de Nylon 6-DEHPA. Condições: HCl 1,5 M, relação S:L de 1:20, tempo de contato de 5 min e cinco ciclos de extração/reextração



Fonte: Produção do próprio autor.

Além de avaliar as eficiências alcançadas ao longo de cinco ciclos de extração/reextração das nanofibras de Nylon 6/DEHPA, foram realizadas análises SEM/EDS para avaliar a perda de DEHPA das nanofibras ao longo desses processos. A partir dos resultados da Tabela 7 é possível observar que houve pequena perda de fósforo após os cinco ciclos de extração/reextração. Esses resultados sugerem que as nanofibras de Nylon 6/DEHPA são estáveis e podem ser reutilizadas mesmo após o quinto ciclo de extração/reextração.

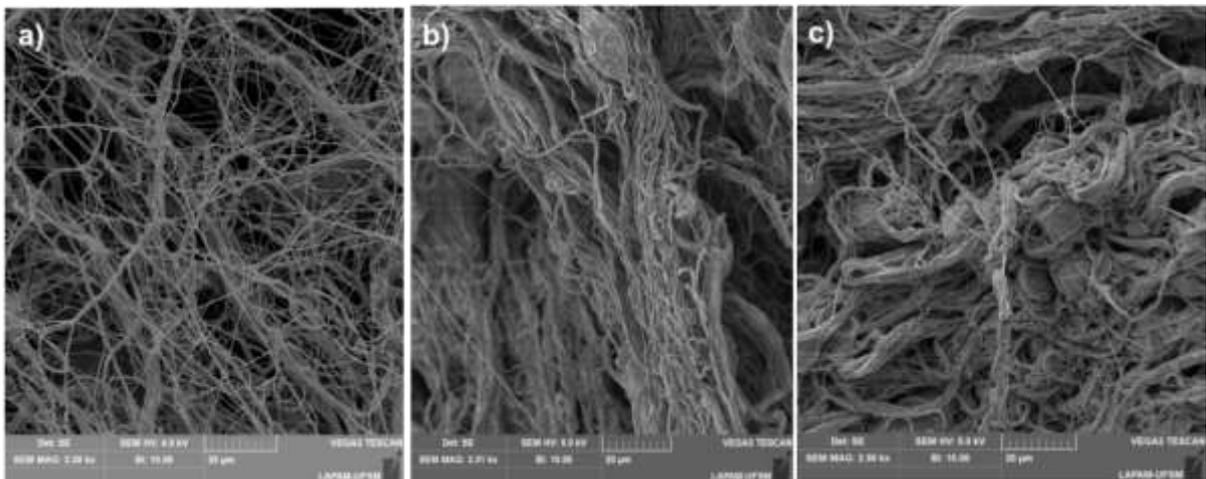
Tabela 7 - Composição química das nanofibras de Nylon 6/DEHPA após um ciclo e após cinco ciclos de extração/reextração

Etapa	Elementos – Peso (%)				
	Carbono	Oxigênio	Fósforo	Índio	Sn
Após o primeiro ciclo	76,52	20,54	2,76	0,17	0,01
Após o quinto ciclo	74,63	23,48	1,85	0,02	0,03

Fonte: Produção do próprio autor.

Por fim, a morfologia das nanofibras após cinco ciclos de extração/reextração foram avaliadas por MEV, como pode ser visto nas imagens da Figura 22. Após um etapa de extração, as nanofibras de Nylon 6/DEHPA apresentaram diâmetros que variam de 160 à 220 nm (Figura 22a). Da mesma forma, após o primeiro ciclo de extração/reextração, as nanofibras apresentaram diâmetros próximos a primeira extração, com valores entre 167 à 187 nm (Figura 22b). Já após os cinco ciclos de utilização das nanofibras, essas mostraram um aumento significativo de diâmetro, variando de 168 à 343 nm (Figura 22c). Este aumento no diâmetro das nanofibras pode estar associado possivelmente à aglomeração e ao desgaste das nanofibras, ocorridos durante os ciclos de reuso das nanofibras, principalmente pela presença do HCl na etapa de reextração (SILVA et al., 2018).

Figura 22 - Imagens MEV das nanofibras de Nylon 6/DEHPA (a) após um processo de extração, (b) após o primeiro ciclo e (c) após o quinto ciclo de extração/reextração



Fonte: Produção do próprio autor.

Com isso, os resultados confirmaram que as nanofibras de Nylon 6/DEHPA podem ser aplicadas na extração em fase sólida de forma seletiva, menos agressiva ao meio ambiente e com altas eficiências de extração/reextração na recuperação de In e Sn em soluções aquosas. Além disso, a possibilidade de reutilização das nanofibras durante os ciclos, demonstram ser um processo vantajoso em relação aos custos, sendo, assim, uma técnica promissora para recuperação de In presentes em telas de LCD.

6 CONCLUSÕES

A utilização das nanofibras de Nylon 6/DEHPA em processos de extração/reextração em fase sólida foi satisfatória na concentração e recuperação de In. A caracterização das nanofibras demonstrou a impregnação do DEHPA nas fibras e foi possível representar esquematicamente o complexo de ligação entre DEHPA e In^{3+} .

Na etapa de extração, definiu-se a concentração de 30% de DEHPA como sendo a ideal, chegando a concentrar até seis vezes mais do metal (200 mg/L) comparado a solução sintética inicial. As melhores condições encontradas para a etapa de extração de In foram: pH 0,5, tempo de contato de 7,5 min e relação S:L de 1:300, alcançando 74% de eficiência de extração.

Da mesma forma, para a etapa de reextração em solução sintética, a eficiência alcançou 92% para uma concentração de HCl de 1,5 M, relação S:L de 1:20 e tempo de contato de 5 min.

Aplicando as melhores condições de extração e reextração na solução lixiviada das telas de LCD, observou-se alta seletividade entre os metais índio e estanho na concentração de 1,5 M de HCl. Após os ciclos de extração/reextração das nanofibras, observou-se pequenos aglomerados e desgaste das fibras, o que ocasionou um aumento no diâmetro das mesmas. Contudo, isso não influenciou na eficiência do processo, o qual manteve-se estável ao final do quinto ciclo. Assim, a capacidade de reutilização das nanofibras contribuiu para os benefícios ambientais e sustentáveis do processo, tendo como principal vantagem a dispensa do uso de solventes orgânicos em relação ao método de extração convencional.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes tipos de extratores existentes no mercado (ex: EHEHPA, PC 88A, CYANEX) comparando a eficiência destes;
- Realizar testes com outros tipos de polímeros;
- Realizar o processo de extração seletiva com as nanofibras de Nylon 6/DEHPA para recuperar índio presente em resíduos de minério;
- Realizar a reextração com outros ácidos, menos agressivos ao meio ambiente do que o ácido sulfúrico, como, por exemplo, os ácidos orgânicos;
- Recuperar índio de outras fontes tecnológicas, como tablets e televisores, que também possuam telas de LCD.

REFERÊNCIAS

- ABDI-AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. Logística reversa de equipamentos eletroeletrônicos: análise de viabilidade técnica e econômica. 2012.
- ARGENTA, A. B. et al. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 95-101, 2017.
- ASSEFI, Mohammad et al. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 814-822, 2018.
- ATANASSOVA, Maria et al. Solvent extraction and separation of light lanthanoids with mixtures of two chelating extractants: Benzene vs. ionic liquid. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 2, p. 290-299, 2016.
- AUGUSTO, Fabio et al. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 14-23, 2013.
- AZZOUZ, Abdelmonaim et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 2018.
- BALDÉ, Cornelis P. et al. **The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources**. United Nations University, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association, 2017.
- BERTUOL, D. A., TANABE, E. H., MEILI, L., VEIT, H. M. “**Eletronic Wast**”; Cap. 6, Springer, 2015.
- BILLARD, Isabelle; ŠVECOVÁ, Lenka. Metals: from speciation in the aqueous phases to the liquid–liquid extraction mechanism. **Journal of Solution Chemistry**, v. 47, n. 8, p. 1291-1292, 2018.
- BRAGHIROLI, Daikelly I.; STEFFENS, Daniela; PRANKE, Patricia. Electrospinning for regenerative medicine: a review of the main topics. **Drug discovery today**, v. 19, n. 6, p. 743-753, 2014.
- CHARLES, Rhys Gareth et al. An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential. **Waste Management**, v. 60, p. 505-520, 2017.
- CHERAGHI, Alireza et al. Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP. **International Journal of Mineral Processing**, v. 138, p. 49-54, 2015.
- CHOU, Wei-Shan et al. Recovery of indium from the etching solution of indium tin oxide by solvent extraction. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 3, p. 758-763, 2016.

CORTINA, J. L. et al. Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants. **Reactive and Functional Polymers**, v. 32, n. 3, p. 221-229, 1997.

DA SILVA, Felipe Nunes et al. An eco-friendly approach for metals extraction using polymeric nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 786-794, 2019.

DA SILVEIRA, André Vicente Malheiros et al. Caracterização e Processamento de Telas de LCD de Celulares visando à Reciclagem. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1785-1793, 2012.

DE OLIVEIRA, Camila Reis; BERNARDES, Andréa Moura; GERBASE, Annelise Engel. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, v. 32, n. 8, p. 1592-1610, 2012.

DIRECTIVE, E. U. et al. 96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union L**, v. 37, p. 24-38, 2002.

DODBIBA, Gjergj et al. Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1937-1944, 2012.

DODSON, J. R. et al. Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 69-78, 2012.

FLETT, Douglas S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 10, p. 2426-2438, 2005.

FONTANA, Danilo et al. Materials recovery from waste liquid crystal displays: a focus on indium. **Waste management**, v. 45, p. 325-333, 2015.

FRIEGE, Henning. Review of material recovery from used electric and electronic equipment—alternative options for resource conservation. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 9_suppl, p. 3-16, 2012.

FROEHLICH, Peter et al. Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 10, p. 2544-2580, 2017.

GEANKOPLIS, C. J. Drying of process materials. **Transport processes and unit operations**, p. 520-583, 1993.

GEOLOGICAL SURVEY, U.S. 2018, Mineral commodity summaries 2018: U.S. **Geological Survey**, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.

GEYER, Roland; BLASS, Vered Doctori. The economics of cell phone reuse and recycling. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 47, n. 5-8, p. 515-525, 2010.

GU, Shuai et al. Recovery of Indium and Gallium from Spent IGZO Targets by Leaching and Solvent Extraction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 51, n. 8, p. 675-682, 2018.

HAMMARBERG, Elin; PRODI-SCHWAB, Anna; FELDMANN, Claus. Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 21, p. 7437-7442, 2008.

HERAT, Sunil; AGAMUTHU, P. E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 11, p. 1113-1129, 2012.

HIDAYAH, Nur Nadiatul; ABIDIN, Sumaiya Zainal. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. **Minerals Engineering**, v. 121, p. 146-157, 2018.

HU, Bin; HE, Man; CHEN, Beibei. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 407, n. 10, p. 2685-2710, 2015.

HUISMAN, Jaco. WEEE recast: from 4 kg to 65%: the compliance consequences. **UNU Expert opinion on the EU WEEE Directive. United Nations University, Bonn, Germany**, 2010.

ILANKOON, I. M. S. K. et al. E-waste in the international context—A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. **Waste Management**, v. 82, p. 258-275, 2018.

IŞILDAR, Arda et al. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 135, p. 296-312, 2018.

ISLAM, Md Tasbirul et al. A public survey on knowledge, awareness, attitude and willingness to pay for WEEE management: Case study in Bangladesh. **Journal of cleaner production**, v. 137, p. 728-740, 2016.

ITOH, Satoshi; MARUYAMA, Katsuya. Recoveries of metallic indium and tin from ITO by means of pyrometallurgy. **High Temperature Materials and Processes**, v. 30, n. 4-5, p. 317-322, 2011.

JEON, Min-Kyu; KANG, Misook. Synthesis and characterization of indium-tin-oxide particles prepared using sol-gel and solvothermal methods and their conductivities after fixation on polyethyleneterephthalate films. **Materials Letters**, v. 62, n. 4-5, p. 676-682, 2008.

KANG, Eunsoo et al. Electrospun BMIMPF₆/nylon 6, 6 nanofiber chemiresistors as organic vapour sensors. **Macromolecular research**, v. 20, n. 4, p. 372-378, 2012.

KASPER, Angela C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2536-2545, 2011.

KATO, Takeshi et al. Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid–liquid extraction. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 148-155, 2013.

KEBICHE-SENHADJI, O. et al. Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA). **Separation and purification technology**, v. 80, n. 1, p. 38-44, 2011.

KOLEV, Spas D. et al. Solid phase extraction of zinc (II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 795-799, 2009.

KUMMER, G. et al. Development of Nanofibers Composed of Chitosan/Nylon 6 and Tannin/Nylon 6 for Effective Adsorption of Cr (VI). **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-12, 2018.

LI (a), Xingbin et al. Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 348-355, 2015.

LI (b), Xingbin et al. Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 1-5, 2015.

LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LI, Jinhui et al. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. **Waste Management**, v. 29, n. 7, p. 2033-2039, 2009.

LIM, Seong-Rin; SCHOENUNG, Julie M. Toxicity potentials from waste cellular phones, and a waste management policy integrating consumer, corporate, and government responsibilities. **Waste Management**, v. 30, n. 8-9, p. 1653-1660, 2010.

LIU, Hui-Ming et al. Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2-3, p. 744-748, 2009.

LIU, Yinghui; CHEN, Ji; LI, Deqian. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 223-232, 2012.

LUPI, C.; PILONE, D. In (III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 100-104, 2014.

MARIS, Elisabeth et al. Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France. **Minerals Engineering**, v. 76, p. 28-37, 2015.

MARWANI, Hadi M. et al. Cerium oxide-cadmium oxide nanomaterial as efficient extractant for yttrium ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 252-259, 2018.

- MILOUDI, Hafida et al. Preparation of silicas impregnated with HPBI, HPMSF and DEHPA and their application in the solid-liquid extraction of Cu (II) and Zn (II). **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1731-S1740, 2017.
- MISSAU, Juliano et al. Purification of crude wax using a filter medium modified with a nanofiber coating. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 136, p. 734-743, 2018.
- NATARAJAN, Thamarai Selvi; BHARGAVA, Parag. Influence of spinning parameters on synthesis of alumina fibres by centrifugal spinning. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11644-11649, 2018.
- NORRIS, Ian D. et al. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. **Synthetic metals**, v. 114, n. 2, p. 109-114, 2000.
- ONGONDO, Francis O.; WILLIAMS, Ian D.; CHERRETT, Tom J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste management**, v. 31, n. 4, p. 714-730, 2011.
- PADRON, Simon et al. Experimental study of nanofiber production through forspinning. **Journal of applied physics**, v. 113, n. 2, p. 024318, 2013.
- PEI, Yuxin et al. Investigation of the degradation and stability of acrylamide-based polymers in acid solution: Functional monomer modified polyacrylamide. **Petroleum**, v. 2, n. 4, p. 399-407, 2016.
- PEREIRA, Estela Bresolin et al. Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction. **Minerals Engineering**, v. 119, p. 67-72, 2018.
- PŁOTKA-WASYLKA, Justyna et al. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 23-43, 2016.
- RAMAKRISHNA, Seeram. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. World Scientific, 2005.
- ROBINSON, Brett H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the total environment**, v. 408, n. 2, p. 183-191, 2009.
- ROCCHETTI, Laura et al. Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. **Waste Management**, v. 42, p. 180-187, 2015.
- RUAN, Jiuli; GUO, Yuwen; QIAO, Qi. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 545-551, 2012.
- SARKAR, Kamal et al. Electrospinning to forspinningTM. **Materials today**, v. 13, n. 11, p. 12-14, 2010.
- SATPATHY, Swagatika; MISHRA, Sujata. Extractive separation studies of La (III) and Ni (II) in the presence of lactic acid using DEHPA in petrofin. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 513-522, 2017.

SILVEIRA, A. V. M. et al. Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. **Waste management**, v. 45, p. 334-342, 2015.

SINGH, Krishan Kant et al. Study of uranium sorption using D2EHPA-impregnated polymeric beads. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3355-3364, 2013.

SPIETELUN, A. et al. Understanding solid-phase microextraction: Key factors influencing the extraction process and trends in improving the technique. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1667–1685, 2013.

STEP (Solving the e-waste problem) Annual Report, 2015/2016. <http://www.step-initiative.org/files/_documents/annual_reports/2015_16/Step_Annual_Report_2015_16_ebook.html>

STEP (Solving the e-waste problem), 2018. <<http://www.step-initiative.org/>>.

SWAIN, Basudev et al. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. **Waste management**, v. 57, p. 207-214, 2016.

TAKAHASHI, Kunihiko et al. Recovering indium from the liquid crystal display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 40, n. 4, p. 891-900, 2009.

TEO, Wee E.; RAMAKRISHNA, Seeram. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, n. 14, p. R89, 2006.

Tolcin, A. C.; U.S. Geological Survey Indium. Mineral Commodity Summaries, U.S. **Geological Survey**, 2017.

TSAI, Hung-Sheng; TSAI, Teh-Hua. Extraction equilibrium of indium (III) from nitric acid solutions by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid dissolved in kerosene. **Molecules**, v. 17, n. 1, p. 408-419, 2012.

TSYDENOVA, Oyuna; BENGTSSON, Magnus. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. **Waste management**, v. 31, n. 1, p. 45-58, 2011.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. **Minerals engineering**, v. 25, n. 1, p. 28-37, 2012.

VALCÁRCEL, Miguel et al. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 34-43, 2008.

VEDAMURTHY, Thiruvengadam; MURUGESAN, Malathi. Synthesis, characterization, and evaluation of the hydrophobic, dielectric properties of phenols functionalized nylon 6 polymers by zinc acetate catalyst using Mannich reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 517-525, 2018.

VIROLAINEN, Sami; IBANA, Don; PAATERO, Erkki. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 107, n. 1-2, p. 56-61, 2011.

WANG, Feng et al. The Best-of-2-Worlds philosophy: Developing local dismantling and global infrastructure network for sustainable e-waste treatment in emerging economies. **Waste Management**, v. 32, n. 11, p. 2134-2146, 2012.

WARSHAWSKY, A. Polystyrenes impregnated with ethers - A polymeric reagent selective for gold. **Talanta**, v. 21, n. 9, p. 962-965, 1974.

WENG, Baicheng; XU, Fenghua; LOZANO, Karen. Development of hierarchical structured carbon nanotube-nylon nanofiber mats. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 38, 2015.

XU, Fenghua et al. Development of tannic acid/chitosan/pullulan composite nanofibers from aqueous solution for potential applications as wound dressing. **Carbohydrate polymers**, v. 115, p. 16-24, 2015.

YADAV, Kartikey K. et al. Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 350-358, 2013.

YANG, Jiaxu et al. Recuperação de índio e ítrio a partir de resíduos de exposição de painel plano usando extração com solvente. **Tecnologia de Separação e Purificação**, v. 166, p. 117-124, 2016.

YANG, Jiaxu; RETEGAN, Teodora; EKBERG, Christian. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 68-77, 2013.

YEN, Feng-Chi et al. Recovery of Indium from LCD Waste by Solvent Extraction and the Supported Liquid Membrane with Strip Dispersion Using D2EHPA as the Extractant. **Solvent Extraction Research and Development, Japan**, v. 23, n. 1, p. 63-73, 2016.

YUAN, Yanxu et al. Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). **Hydrometallurgy**, v. 101, n. 3-4, p. 148-155, 2010.

ZANDER, Nicole E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 2, 2015.

ZARRINI, Kamran et al. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. **Journal of cleaner production**, v. 142, p. 3645-3654, 2017.

ZHANG, Kaihua et al. Recycling indium from waste LCDs: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 104, p. 276-290, 2015.

ZHANG, X.; LU, Y. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. **Polymer Reviews**, v. 54, p. 677-701, 2014.

ZHANG, Yanhua et al. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 560-568, 2012.

ZHANG, Yuhui et al. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 3, p. 2182-2188, 2017.

ZHANG, Zhiming; SUN, Jun. Research on the development of the centrifugal spinning. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 07003.

ZYGLER, Agata; WASIK, Andrzej; NAMIEŚNIK, Jacek. Retention behaviour of some high-intensity sweeteners on different SPE sorbents. **Talanta**, v. 82, n. 5, p. 1742-1748, 2010.

ANEXO – ARTIGO submetido à revista ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Selective Recovery of Indium From LCD Screens Using Solid-Phase Extraction Onto Nanofibers Modified With Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (DEHPA)

Jéssica S. Cadore^a, Daniel A. Bertuol^a, Eduardo H. Tanabe^{a,*}

^aEnvironmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Av. Roraima n° 1000, Cidade Universitária, Bairro Camobi, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil

ABSTRACT: The main objective of this work was to develop a nanomaterial able to selectively extract and recover indium (In) from obsolete cell phone LCD screens. For this, Nylon 6 nanofibers were produced and modified with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) for application in the solid-phase extraction of In. The best extraction conditions for concentration of In were 30% DEHPA, pH 0.5, 7.5 min contact time, and S:L ratio of 1:300. In this step, an In extraction efficiency of around 74% was obtained. In stripping steps, an efficiency of 92% was achieved using 1.5 M HCl, S:L ratio of 1:20, and 5 min contact time. Under the best extraction and stripping conditions, it was possible to obtain up to 6-fold concentration of In, compared to the initial concentration. In addition, the nanofibers were evaluated in terms of their stability and capacity for reuse, which showed that there was no significant loss of DEHPA and that the extraction efficiency remained almost constant. The findings demonstrated the possibility of using the Nylon 6/DEHPA nanofibers in a highly efficient extraction/stripping procedure for the selective recovery of In and Sn, with reduced environmental impacts.

KEYWORDS: Polymeric nanofibers, Solid-phase extraction, Indium, Centrifugal spinning, Wastes recycling

INTRODUCTION

The technological revolution has led to a substantial increase in the generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE), which poses a threat to the environment and represents a new challenge to be resolved¹⁻⁵. Cell phones are among the most significant of these electronic devices, since their lifecycles are short and they are soon discarded. The estimated useful life of computers varies from three to five years, while for cell phones it is

less than two years^{6,7}. Thus, there are large amounts of LCD panels become recurring objects of disposal, which contributes significantly to the generation of electronic waste⁸. The compositions of these electronic devices include large amounts of hazardous and high added-value materials⁹.

Indium is used in a wide range of electrical and electronic equipment¹⁰. Domestic consumption of refined indium in the United States was estimated at 120 tons in 2017¹¹. Global consumption of indium is mainly associated with the production of indium and tin oxide (ITO), which is used in liquid crystal display (LCD) screens^{11,12}.

ITO is composed of 80-90% In_2O_3 and 10-20% SnO_2 ^{13,14}. Over 65% of the total amount of indium used worldwide is destined for the manufacture of ITO films¹⁵⁻¹⁸. The main characteristics of the ITOs used in the manufacture of LCD screens are high optical transparency, thermal reflection, good electrical conductivity, and high functionality¹⁹.

The most widely used methods for the recovery of ITOs are hydrometallurgical and pyrometallurgical processes^{5,10,20,21}. Liquid-liquid extraction is extensively employed for the separation and extraction of metals. However, this technique can be harmful to human health and the environment, due to emissions of volatile organic compounds to the atmosphere, toxicity, corrosivity, and flammable residues generated by the use of organic diluents^{14,22,23}. Extraction employing organic solvents such as kerosene and toluene has been used for the selective extraction of valuable metals^{5,24-27}. Recent studies have used the solid-phase extraction technique to replace classical liquid-liquid extraction in the analysis of environmental, food, and biological materials. Solid-phase extraction is recognized as a promising and more benign alternative to conventional liquid-liquid extraction^{28,29}. However, there have been few studies concerning the solid-phase extraction of indium. Advantages of this technique are low solvent consumption, low intrinsic costs, and shorter processing times²⁸. Furthermore, different to conventional methods, solid-phase extraction does not require separation of the phases, which eliminates possible errors associated with volume variations²⁹.

Nanofibers impregnated with extractants have attracted increasing attention for use in solid-phase extraction. These nanomaterials are used in different areas of science, presenting unique behavior due to their high surface areas and advantageous thermal, mechanical, and electronic properties^{28,30-32}. The technique traditionally used to produce nanofibers is electrospinning³³. Another method that has recently attracted interest is centrifugal spinning, which uses centrifugal force instead of the electrostatic force normally employed in

electrospinning. The main advantages of centrifugal spinning are higher yields, easy handling, and low energy consumption³³⁻³⁵.

Given the above background, the main objective of this work was to perform the selective recovery of indium present in the LCD screens of obsolete cell phones, employing a promising solid-phase extraction technique based on Nylon 6 polymer nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) extractant. This process developed with nylon 6-DEHPA nanofibers offers reduced environmental impacts, due to the absence of the organic solvents used as modifiers and diluents in conventional processes. The nanofibers were produced by centrifugal spinning using a Forcespinning[®] system. The extraction and stripping operational conditions were adjusted in order to obtain a preconcentrated solution of indium, enabling its viable recovery. The ability to regenerate and reuse the nanofibers contributed to the environmentally friendly, sustainability benefits and green chemistry aspects of the process.

MATERIALS AND METHODS

Materials. The nanofibers were prepared using Nylon 6 and formic acid (98%) obtained from Sigma-Aldrich (USA) and Neon Comercial, respectively. The commercial extractant di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA, 97% w/w) was acquired from Albright & Wilson Americas, Inc..

In the extraction and stripping steps, the synthetic aqueous solution was prepared using hydrated indium sulfate, $(\text{In}_2\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, purchased from Sigma-Aldrich (USA). The pH of the initial solution was adjusted using 1, 2, 4, and 6 M sulfuric acid (H_2SO_4 , Synth) and 1, 2, 4, and 6 M sodium hydroxide (NaOH, Vetec), as required. The stripping was performed using different concentrations of hydrochloric acid (HCl, Vetec).

Characterization of the nanofibers. The synthesized materials were characterized using several different techniques. The nanofiber morphology was observed using a VEGA-3G (Tescan, Czech Republic) scanning electron microscope (SEM) equipped with a secondary electron (SE) detector for obtaining the images. Prior to analysis, the samples were sputter-coated with gold, using a current of 20 mA for 90 s. The mean diameter of the nanofibers was determined from the SEM micrographs, using Image J software (NIH Image, USA).

Assays of mass loss during thermal degradation of the polymers and DEHPA were performed by thermogravimetric analysis (TGA-50, Shimadzu). The samples were placed in an alumina holder and were heated from ambient temperature to 800 °C, at a rate of 10 °C/min, in an inert atmosphere of nitrogen supplied at a flow rate of 50 mL/min.

Analysis of the functional groups present in the materials was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), using a Prestige-21 instrument (Shimadzu, Japan), with 45 scans in the range from 400 to 4500 cm^{-1} .

The aqueous samples were analyzed quantitatively using flame atomic absorption spectrometry (Model 240FS AA, Agilent Technologies).

Experimental procedures. The Nylon 6/DEHPA nanofibers were synthesized using the centrifugal Forcespinning[®] technique and were subsequently used in the processes of solid-phase extraction and stripping of In present in aqueous solution.

Preparation of the nanofibers. The nanofibers were prepared by mixing the required proportions of Nylon 6, DEHPA, and formic acid for 4.5 h on a heating plate, at 40 °C, under stirring (Microprocessed Magnetic Stirrer, QUIMIS), resulting in the formation of a homogeneous viscous solution.

Nylon 6 nanofibers without extractant were prepared using 25 wt.% of polymer and 75 wt.% of formic acid. The selection of the polymer was based on its high thermal resistance³⁶. In the case of the Nylon 6 nanofibers with the DEHPA extractant, evaluation was made of the use of different proportions of DEHPA and polymer, with Nylon 6/DEHPA ratios (% m/m) of 95/5, 90/10, 80/20, and 70/30, maintaining the same total amount of polymer (25 wt.%) used for the nanofibers without extractant.

The nanofibers were produced by the centrifugal technique using the Forcespinning[®] equipment (Model L1000-MS, FibeRio, U.S.A.), as shown in Figure 1. Approximately 2 mL of solution was fed to the spinneret, which was connected using needles (30 G ½”) at each end. The operating conditions were a rotation speed of 10000 rpm and a 3 min spinneret reloading interval, resulting in a total operation time of about 12 min. The distance between the tip of the needle and the collector was fixed at 12.5 cm. The nanofibers were collected by a 4” collector plate fitted with 16 metal panels. The experimental conditions were established in preliminary tests and using information provided by the manufacturer.

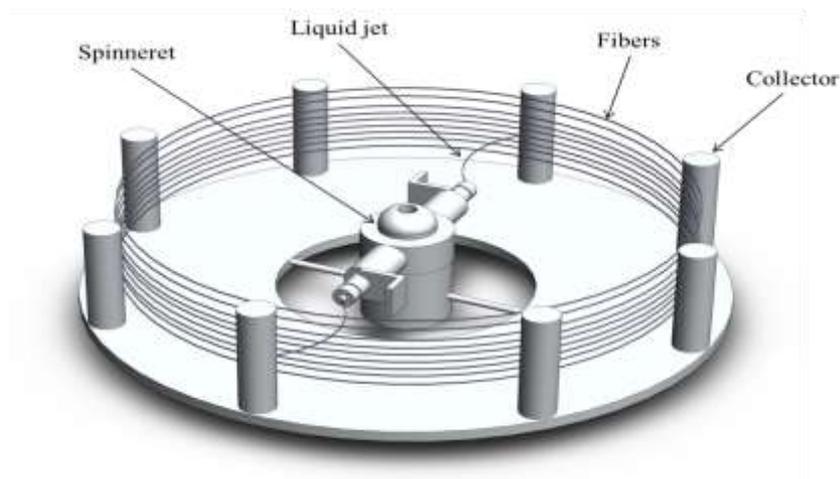


Figure 1. Schematic illustration of the Forcespinning[®] equipment used to produce the nanofibers.

Extraction and stripping. The extraction and stripping assays were performed in eight steps (Table 1). A synthetic solution was prepared with indium at a concentration of around 32.64 mg/L, approximately simulating the concentration of a real solution^{5,13,37}.

In the first step, evaluation was made of the effect of different pH values of the synthetic solution on the extraction capacity of the Nylon 6/DEHPA nanofibers. The pH values were measured with a bench pH meter (Model pHB-500, ION). In the second step, different percentages of DEHPA were tested and the best condition obtained was used in the subsequent experiments. In the third step, different solid:liquid ratios (S:L, g/mL) were evaluated for the metal extraction. In step 4, evaluation was made of the effect of the time of contact between the nanofibers and the aqueous solution during the extraction. In step 5, evaluation was made of the effect of the HCl concentration on the metal stripping capacity and degradation of the Nylon 6/DEHPA nanofibers. In step 6, different S:L (g/mL) ratios were evaluated for the stripping of indium. In step 7, evaluation was made of the effect of the contact time between the two phases during the stripping. Finally, in step 8, leaching of the LCD screens was performed in order to obtain a real solution containing ITO. In this step, the best extraction and stripping conditions were used in five cycles employing the nanofibers, in order to evaluate their reuse capacity.

The extraction tests employed a 25 mL beaker and a heating plate with a magnetic stirrer (QUIMIS). The experimental conditions were fixed at a temperature of 25 °C and a rotation speed of 800 rpm for all the extraction steps. The stripping was performed in a 200 mL Erlenmeyer flask, with agitation in a shaker-incubator (Model SL 222, SOLAB). In all the

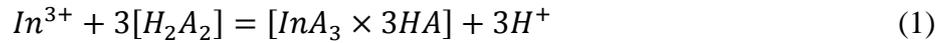
stripping experiments, the temperature and rotation speed were kept at 25 °C and 300 rpm, respectively.

The metal concentrations in the extraction and stripping aqueous phases were determined using flame atomic absorption spectrometry (Model 240FS AA, Agilent Technologies). All the experiments were performed using three replicates in order to ensure satisfactory precision, reproducibility, and reliability of the experimental data.

Table 1. Experimental conditions for the extraction, stripping, and leaching steps

	Step	pH	Rotation (rpm)	DEHPA (%)	HCl (M)	H ₂ SO ₄ (M)	S:L (g:mL)	Time (min)
Extraction	1	0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0	800	20			1:50	10
	2	0.5	800	0, 5, 10, 20, 30, 40			1:50	10
	3	0.5	800	0, 5, 10, 20, 30			1:50, 1:100, 1:200, 1:300	10
	4	0.5	800	30			1:300	1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15
Stripping	5		300		0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0		1:100	10
	6		300		1.5		1:20, 1:30, 1:50, 1:100, 1:300	10
	7		300		1.5		1:20	1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15
Leaching	8		800			1.0	1:15	60

The main reaction of the DEHPA extractant with the metal (In^{3+}) is shown in Equation 1³⁸.



The percentage extraction of indium was obtained using Equation 2³⁹.

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

where C_i and C_e (mg/L) are the initial and final concentrations in the solution before and after the extraction step, respectively.

The amount of indium recovered at time t (mg/g) was calculated using Equation 3^{39,40}.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V \quad (3)$$

where C_i and C_t (mg/L) are the initial concentration and the concentration at time t , respectively, during the extraction of In; V (L) and W (g) are the volume of the aqueous solution and the mass of the nanofibers impregnated with DEHPA, respectively.

Cycles of extraction/stripping using the nanofibers. Evaluation of the capacity of the Nylon 6/DEHPA nanofibers for reuse was performed under the best experimental conditions obtained in the extraction and stripping steps. Five extraction and stripping cycles were performed in order to determine the stability and durability of the nanofibers. In addition, SEM images were used to observe the wear of the Nylon 6/DEHPA nanofibers after the extraction/stripping cycles.

Leaching assays. Leaching of the indium from the LCD screens was performed in order to obtain a real solution containing between 30 and 35 mg/L of indium^{5,13,37}, with the aim of testing the best conditions for the solid-phase extraction and the stripping, as established using the synthetic solution.

This step was performed using a solid/liquid ratio of 1:15, with 66.6 g of ITO and 1 M H_2SO_4 , in a volume of 1000 mL. The leaching was continued for 60 min, at a temperature of 90 °C¹³, in a round-bottom flask coupled to a condenser. The solution was heated on a hotplate equipped with a magnetic stirrer, with the temperature monitored using a mercury thermometer. The final concentration of indium in the real leachate solution was determined by AAS.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the materials. *Infrared spectroscopy (FTIR) analyses.* The FTIR spectra of pure DEHPA, the Nylon 6 nanofibers, and the Nylon 6/DEHPA nanofibers are shown in Figure 2. The spectrum of DEHPA (Figure 2a) presented characteristic bands at

1458 cm^{-1} (O-H stretching vibration), 1238 cm^{-1} (P=O stretching), and 1036 cm^{-1} (P-O-H or P-O-C stretching)⁴¹⁻⁴³. Characteristic bands of Nylon 6 (Figure 2b) were present at around 2937 and 1541 cm^{-1} (bending vibration of N-H of amide II and asymmetric deformation of CH_2), 1640 cm^{-1} (amide I C=O stretching vibration), and 3316 cm^{-1} (N-H stretching)^{36,44-46}. The presence of the DEHPA extractant impregnated in the Nylon 6 fibers (Figure 2c) was revealed by the band at 2934 cm^{-1} , attributed to stretching vibration of aliphatic C-H of the alkyl chain⁴⁷. The spectrum of the Nylon 6/DEHPA nanofibers (Figure 2c) showed peaks at wavenumbers close to those observed for DEHPA (Figure 2a) and the Nylon 6 nanofibers (Figure 2b), indicating that there was no degradation of the bonds after modification of the fiber with DEHPA. Hence, the Nylon 6/DEHPA nanofibers consisted of the two substances linked only by intermolecular interactions, without the breaking of any bonds^{41,48}. This was confirmed by small frequency changes of some bands, such as those corresponding to N-H and P=O, indicating the existence of hydrogen ion interactions between the functional groups⁴¹.

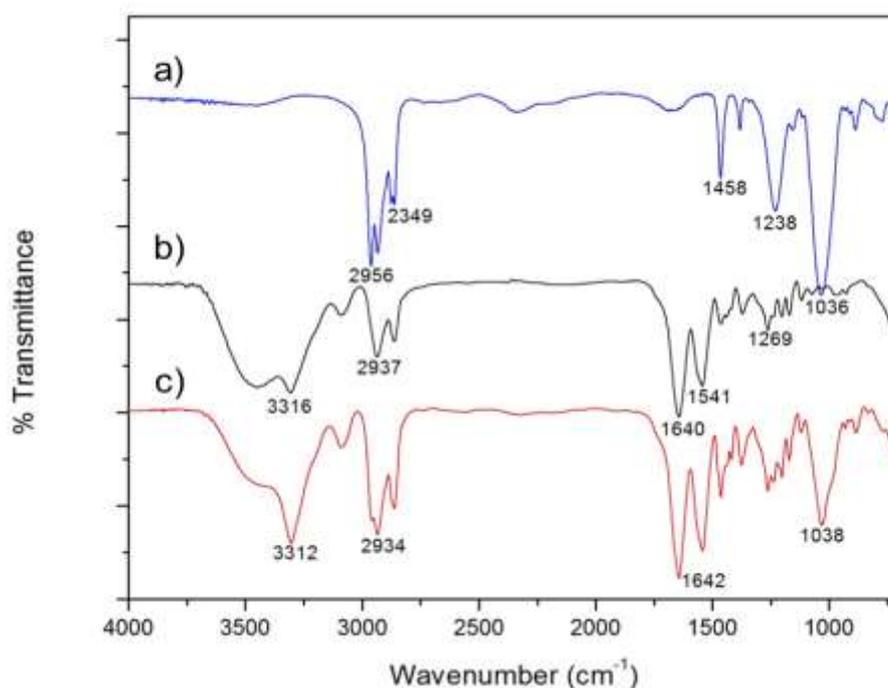


Figure 2. FTIR spectra of (a) DEHPA, (b) the Nylon 6 nanofibers, and (c) the Nylon 6/DEHPA nanofibers.

The interactions existing before and after metal extraction using the Nylon 6/DEHPA nanofibers were investigated (Figure 3). The intensity of the peak at 1029 cm^{-1} (attributed to

P-OH stretching) decreased after the extraction process, indicating that the hydrogens were replaced by metal ions during the cation exchange process^{49,50}. Considering the reaction stoichiometry described by Zhang (2017)³⁸ (Equation 1) and the molecule of Nylon 6 described by Silva et al. (2018)⁴¹ a schematic representation of the interaction of Nylon 6/DEHPA/Metal (In^{3+}) could be obtained (Figure 4)

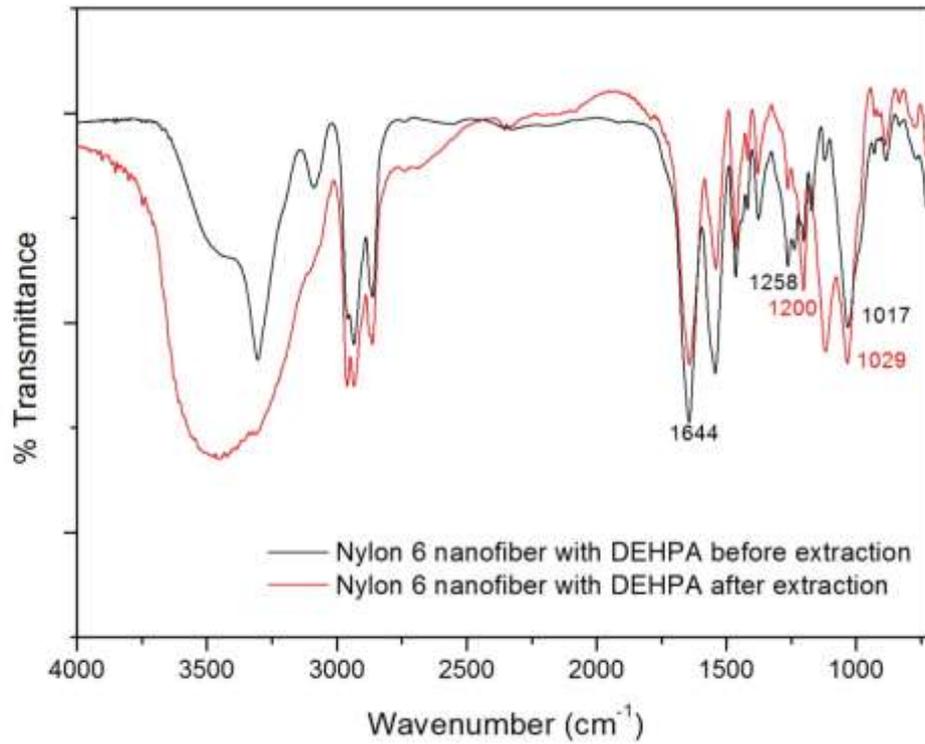


Figure 3. FTIR spectra of the Nylon 6/DEHPA nanofibers, before and after the metal extraction process.

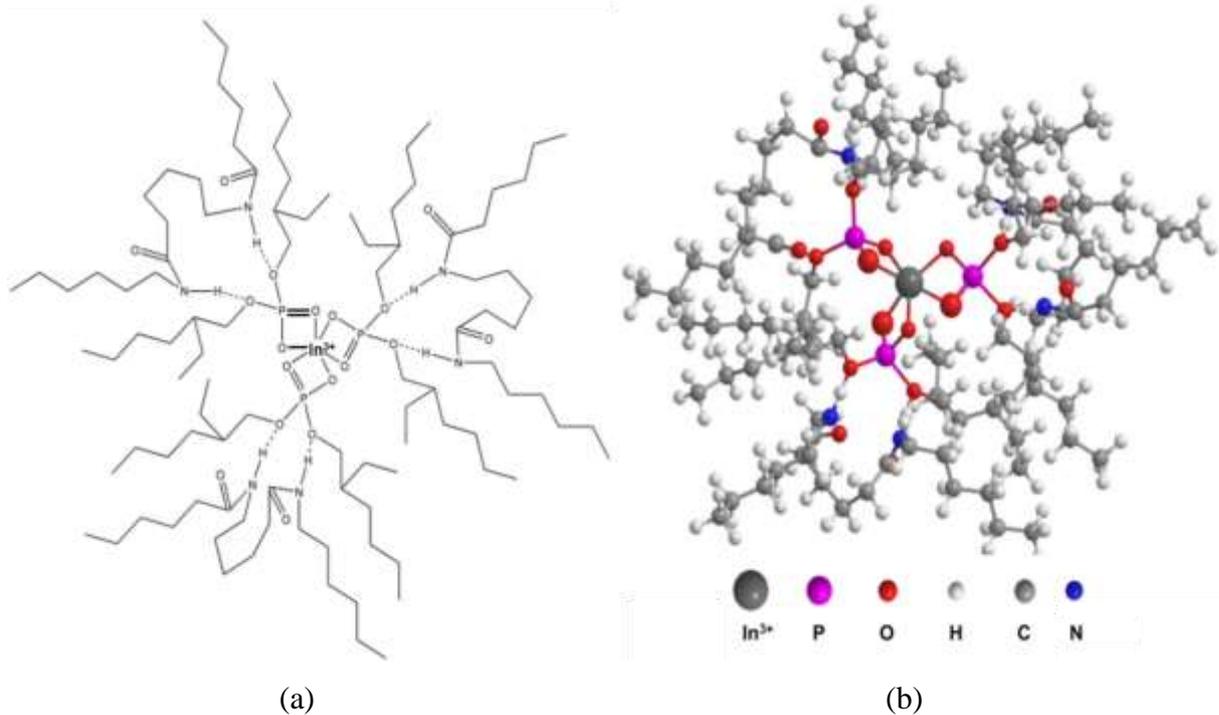


Figure 4. Schematic illustration of the structure of the Nylon 6/DEHPA/metal (In^{3+}) complex: a) Structural formula: Nylon6/DEHPA/metal (In^{3+}) and b) 3 D structural formula: Nylon6/DEHPA/metal (In^{3+}).

Thermogravimetric analysis (TGA). The thermogravimetric (TGA) curves obtained for the Nylon 6 and Nylon 6/DEHPA nanofibers are shown in Figure 5, from which it can be seen that the two curves are similar. Initial 5% mass losses occurred between 30 and 250 °C (Nylon 6/DEHPA nanofibers) and between 30 and 420 °C (Nylon 6 nanofibers). These initial mass losses could be explained by the loss of water, together with a small emission of formic acid that remained in the polymer. Although the temperature for decomposition of the Nylon 6/DEHPA nanofibers was lower than that for the Nylon 6 nanofibers, it was still above 400 °C, indicative of good thermal stability of the polymer⁵¹. The Nylon 6/DEHPA nanofibers presented three stages of mass loss. The first was between 230 and 300 °C, attributed to decomposition of the DEHPA present in the nanofibers^{52,53}. The second stage of mass loss, between 300 and 390 °C, was due to the dissociation or degradation of Nylon 6, while the third stage, between 390 and 500 °C, included contributions from the dissociation of Nylon 6 and the complete disintegration of DEHPA⁴¹.

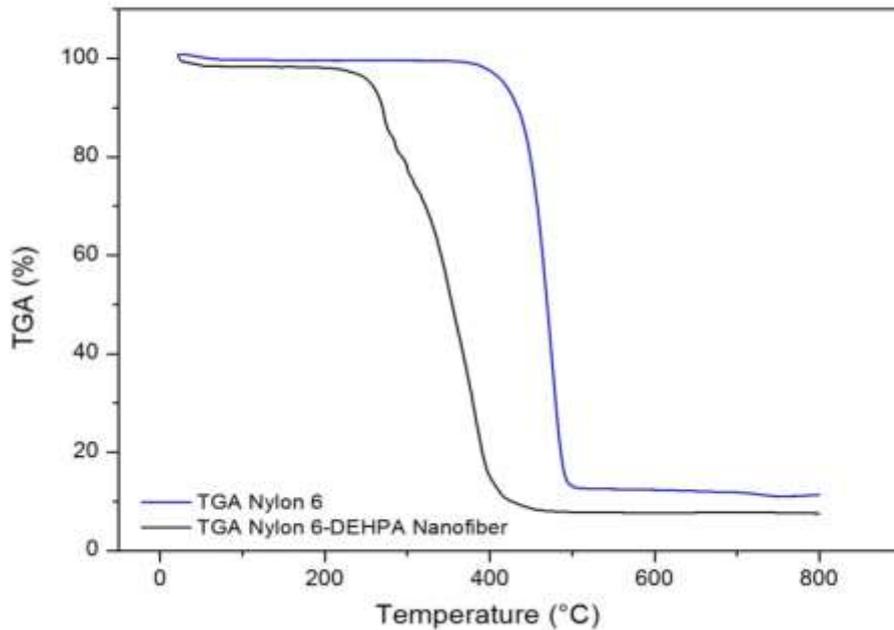


Figure 5. TGA curves for the Nylon 6 and Nylon 6/DEHPA nanofibers.

Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The morphologies of the nanofibers were analyzed using SEM images (Figure 6), which revealed differences in the structures. The diameters of the Nylon 6 fibers ranged from 220 to 290 nm (Figure 6a), while those of the Nylon 6/DEHPA nanofibers were between 160 and 220 nm (Figure 6b). Therefore, the addition of DEHPA to the nanofibers led to a smaller and more uniform diameter. This could be attributed to the viscosity of the solution, since the fiber diameter and length are directly related to the viscosity of the solution⁵⁴. Another factor that affects the viscosity and the nanofiber diameter is the jet velocity, with higher velocity of the solution resulting in a smaller fiber size⁵⁵.

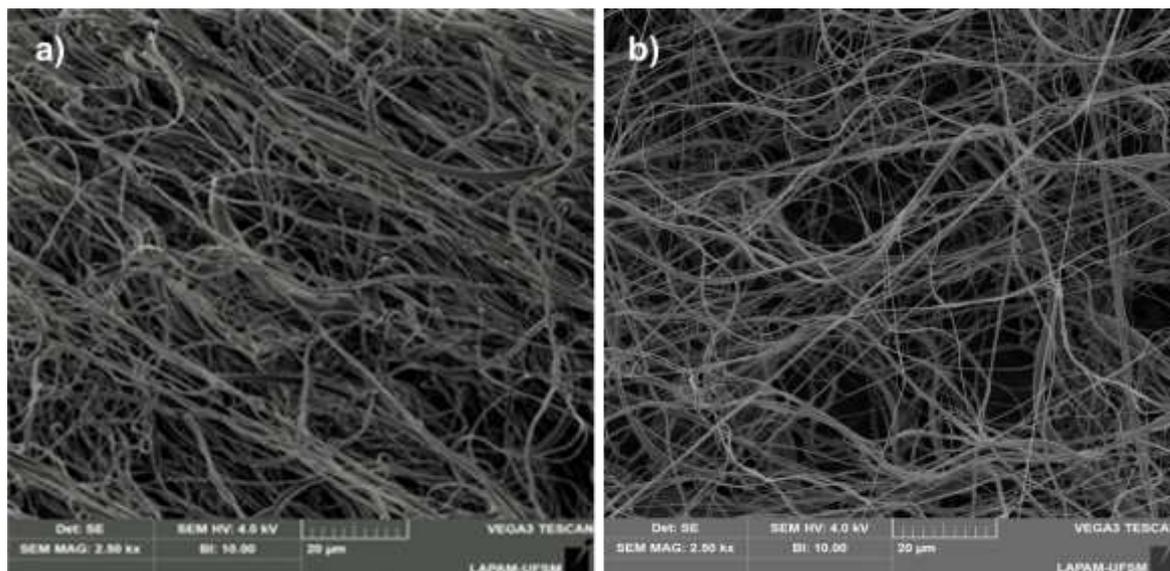


Figure 6. SEM images of (a) the Nylon 6 nanofibers and (b) the Nylon 6/DEHPA nanofibers.

Figure 7a shows the SEM-EDS mapping of the Nylon 6/DEHPA nanofibers after use in the metal extraction. The images indicated that the chemical elements were homogeneously distributed in the nanofibers. The distributions of the oxygen and carbon present in the Nylon 6 chains are shown in Figures 7b and 7c, respectively. The phosphorus present in the composition of DEHPA was uniformly distributed along the nanofiber structures (Figure 7d), while indium was evenly distributed on the surfaces of the nanofibers (Figure 7e), indicating that the bonding of the metal was due to the incorporation of DEHPA in the Nylon 6 nanofibers.

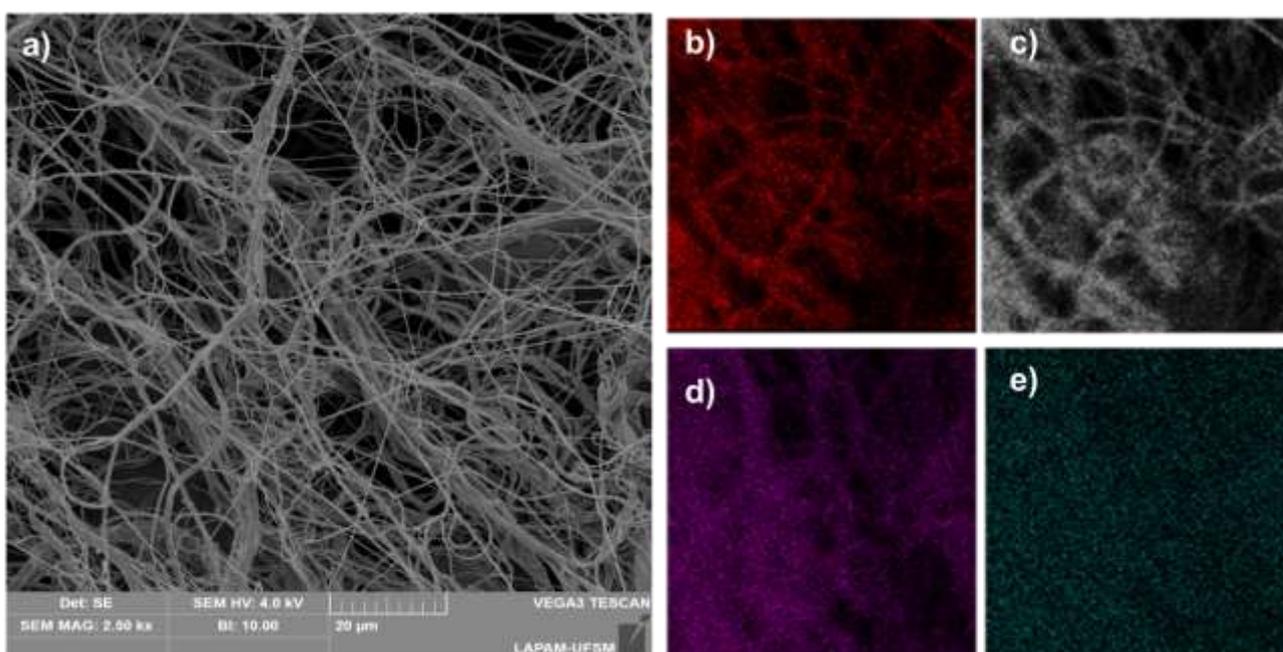


Figure 7. (a) SEM image of the Nylon 6/DEHPA/metal (In^{3+}) nanofibers, and EDS elemental mapping of (b) oxygen, (c) carbon, (d) phosphorus, and (e) indium.

Metal extraction. *Effect of pH.* The pH of the solution is one of the main factors influencing metal extraction processes, because it affects the acid-base characteristics of the bonds and the speciation of the metal ions⁵⁶. The influence of pH on extraction using the Nylon 6/DEHPA nanofibers is shown in Figure 8 for solid-phase extractions performed at pH 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0. The results showed that the extraction of In^{3+} was least efficient at pH 0.25, while at pH 0.5 and above, the extraction of In^{3+} remained practically constant, reaching values above 99%. This was because the high concentration of H^+ at very low pH prevented extraction of the In^{3+} cations⁷. Hence, for the conditions used in the tests, the ideal pH for extraction of In was in the range 0.5-2.0. Li et al. (2015a) reported optimum initial pH in the range 0.5-1.5 for the liquid-liquid extraction of In present in zinc wastes⁷. This range of pH was also in agreement with the chemical speciation diagram generated by the Hydra/Medusa software (Figure 9). In aqueous solution, the element indium can precipitate at pH above 3.0, while at pH lower than 3.0, there is an increase of H^+ ions and a shift to In^{3+} . Hence, at pH 0.5, the metal would be in the form of In^{3+} .

Therefore, an ideal pH of 0.5 was selected in the subsequent extraction assays, with this value being close to that found for real solutions used in the leaching of LCD screens⁵.

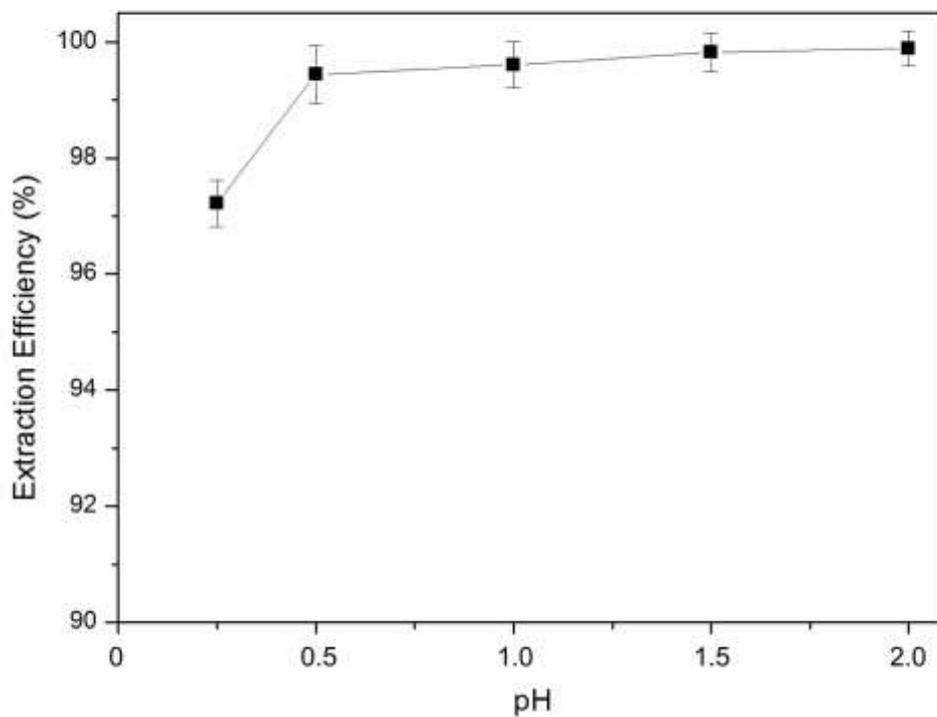


Figure 8. Influence of pH on In extraction efficiency. Conditions: 20% DEHPA; S:L ratio of 1:50 (g/mL); contact time of 10 min.

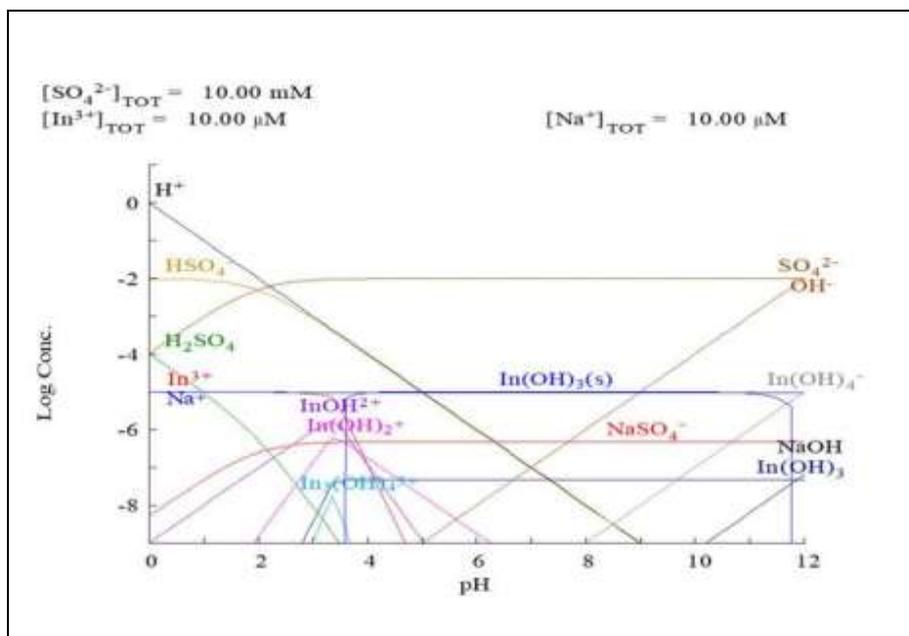


Figure 9. Indium speciation diagram generated by the Hydra/Medusa software.

Effects of the S:L phase ratio and concentration of DEHPA. The effect of the DEHPA concentration (%) on the extraction of In was investigated using different S:L ratios (g/mL), including the use of nanofibers without addition of DEHPA (0%). The results (Figure 10) showed that the extraction efficiency progressively increased according to the amount of DEHPA present in the nanofibers. This behavior was also reported by Zhang et al. (2017) and Kolev et al. (2009)^{38,57}. Higher In extraction efficiency was obtained at lower S:L ratios, reaching nearly 100% efficiency for ratios of 1:50, 1:100, and 1:200. The lower extraction percentages at higher S:L ratios were due to the high concentrations of metal ions in solution, which exhausted the capacity of the nanofibers⁵⁷. However, since the aim was to concentrate the indium present in solution, the best extraction conditions were considered to be an S:L ratio of 1:300 and 30% DEHPA in the nanofibers. This choice was based on the higher values obtained for the recovery of In (Q_t , in mg/g), as shown in Figure 11. It can be seen that the Q_t value remained approximately constant after 30% DEHPA. In terms of the maximum recovery concentration, use of the 1:300 ratio and a DEHPA concentration of 30% resulted in 7.9 mg In/g nanofibers. Similar behavior was reported by Ruan et al. (2012), who obtained an efficiency of 99% in the extraction of In when the proportion of DEHPA was increased from 20 to 30% in extractions performed using a conventional method⁵⁸.

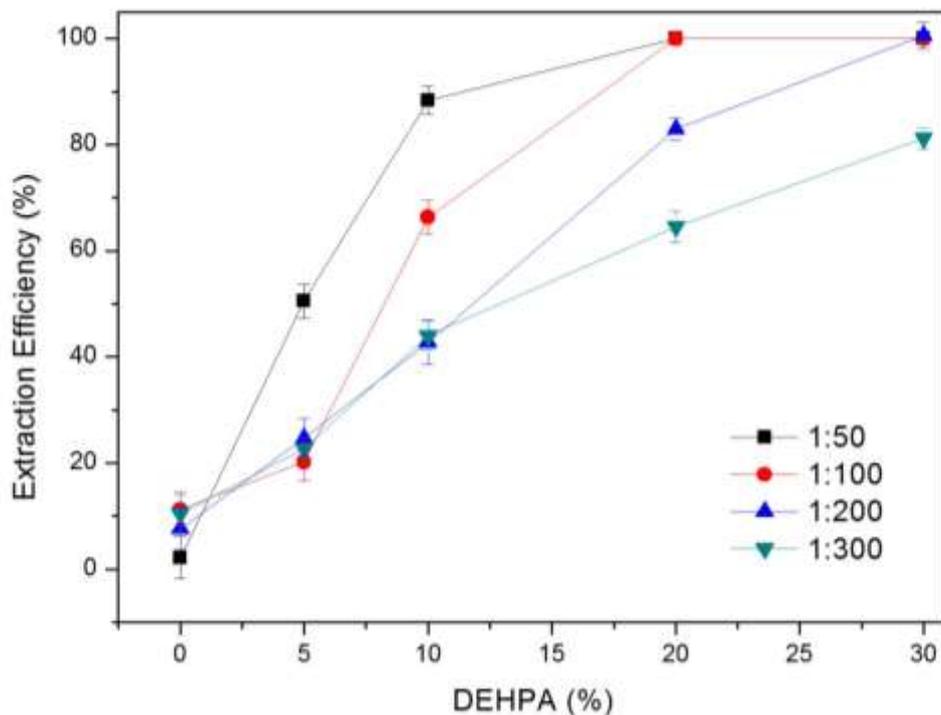


Figure 10. Efficiency of extraction of In by Nylon 6 nanofibers modified using different concentrations of DEHPA. Conditions: pH 0.5; contact time of 10 min; S:L (g/mL) ratios of 1:50, 1:100, 1:200, and 1:300.

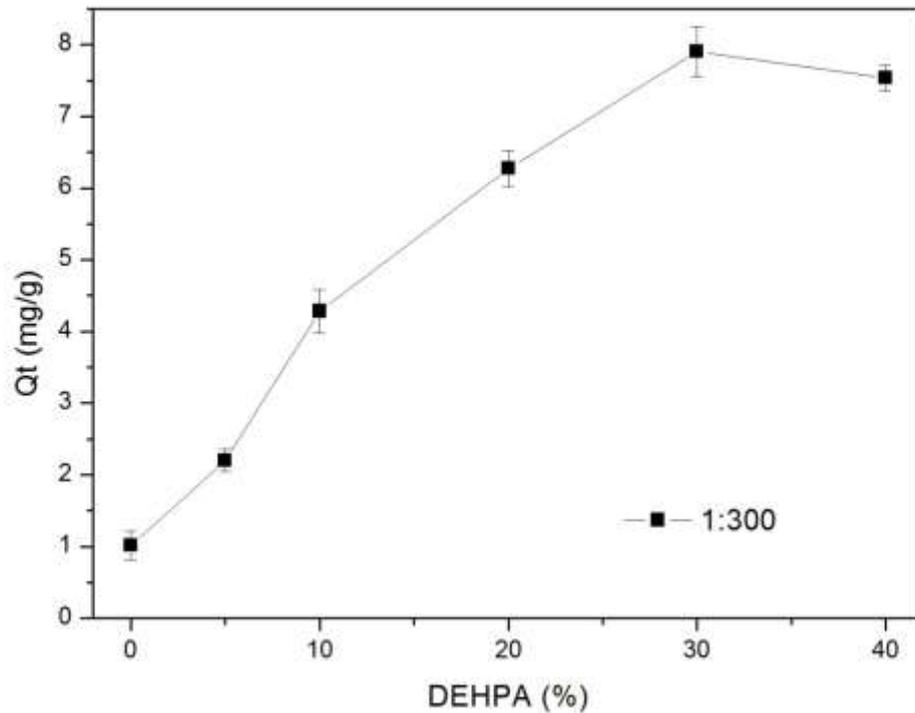


Figure 11. Maximum amounts of indium recovered at time t (mg/g), using different concentrations of DEHPA in the nanofibers. Conditions: pH 0.5; contact time of 10 min; S:L ratio of 1:300.

Effect of extraction time. The influence of time on the solid-phase extraction process was evaluated using times from 1 to 15 min. Indium extraction equilibrium was reached in 7.5 min (Figure 12), with an extraction efficiency of 74%. In conventional liquid-liquid extraction processes, the contact times may be shorter, with equilibrium being reached in around 3 min^{5,59}. In this work, the ideal time selected for the solid-phase extraction of In^{3+} was 7.5 min.

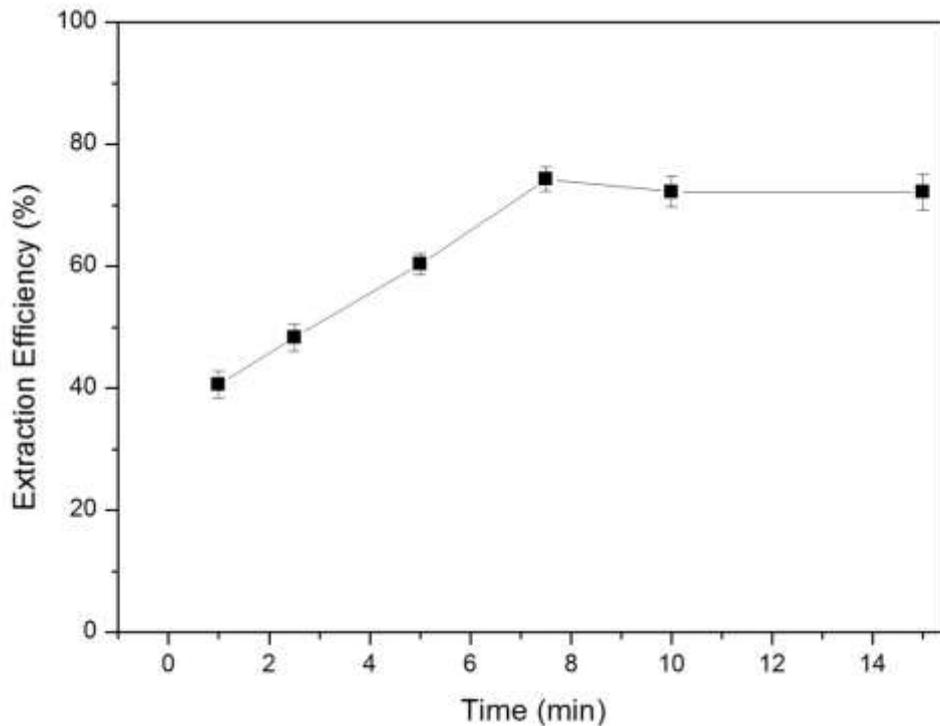


Figure 12. Efficiency of extraction of In by the Nylon 6/DEHPA nanofibers, using different contact times. Conditions: pH 0.5; 30% DEHPA; S:L ratio of 1:300.

Metal stripping. *Effect of HCl concentration.* The effect of the HCl concentration was investigated using values from 0.5 to 3.0 M (Figure 13). Increase of the HCl concentration resulted in increased efficiency, with up to 94% stripping efficiency achieved using a contact time of 10 min, S:L ratio of 1:100, and 3 M HCl. It was observed that degradation of the Nylon 6/DEHPA nanofibers could occur at higher concentrations of HCl (≥ 2 M), as also observed by Silva et al. (2018)⁴¹, indicative of rupture of the polymer chains and progressive loss of mass⁶⁰. It was also found that selective extraction between In and Sn, using DEHPA, could be achieved by using HCl at concentrations of 1.5 M or higher in the stripping step⁶¹. Hence, an ideal HCl concentration of 1.5 M was used in the selective stripping process, resulting in an efficiency of over 79% for In.

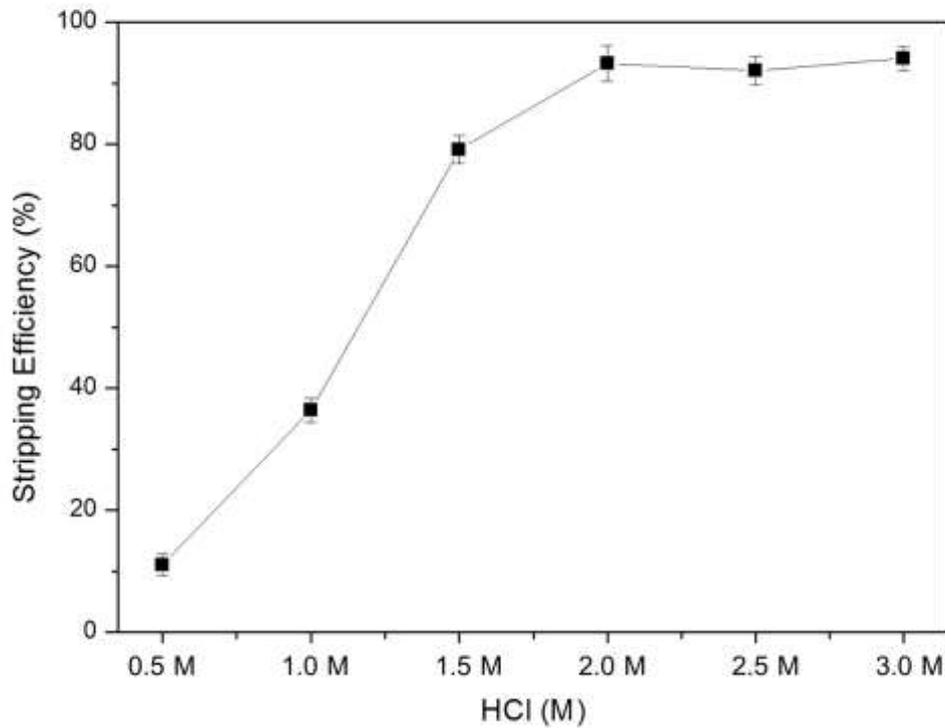


Figure 13. Indium stripping efficiencies using different HCl concentrations. Conditions: S:L ratio of 1:100; contact time of 10 min.

Effect of S:L ratio. Studies employing conventional extraction and DEHPA use the term A:O for the ratio of the aqueous phase to the organic phase^{5,62}. In the case of solid-phase extraction, the equivalent term is S:L, representing the ratio of the solid phase to the liquid phase. The effect of the S:L ratio on the In concentration was evaluated for the Nylon 6/DEHPA nanofibers. The results (Figure 14) showed that lower S:L ratios led to higher concentrations of In, with values up to 200 mg/L, which was six-fold higher than the initial concentration (32.64 mg/L), using a ratio of 1:20. Since the intention was to obtain the maximum concentration of In, a ratio of 1:20 was established as ideal for use in the stripping process.

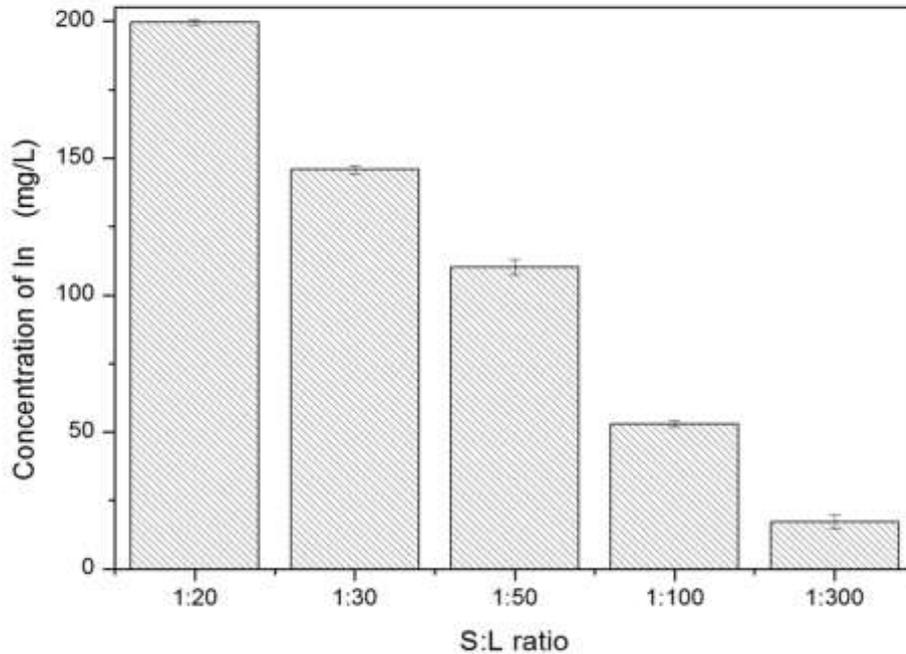


Figure 14. Concentrations of In obtained using different S:L ratios. Conditions: HCl concentration of 1.5 M; contact time of 10 min.

Effect of stripping time. Evaluation was made of stripping times ranging from 1 to 15 min (Figure 15). Increasing the contact time resulted in higher stripping efficiency, with rapid attainment of equilibrium and efficiencies greater than 92% for times of 5 min and longer. In previous work using conventional liquid-liquid extraction, a stripping efficiency of 72.2% was obtained using a 10 min contact time⁵. In the present case, an ideal contact time of 5 min was established for the stripping of the Nylon 6/DEHPA nanofibers.

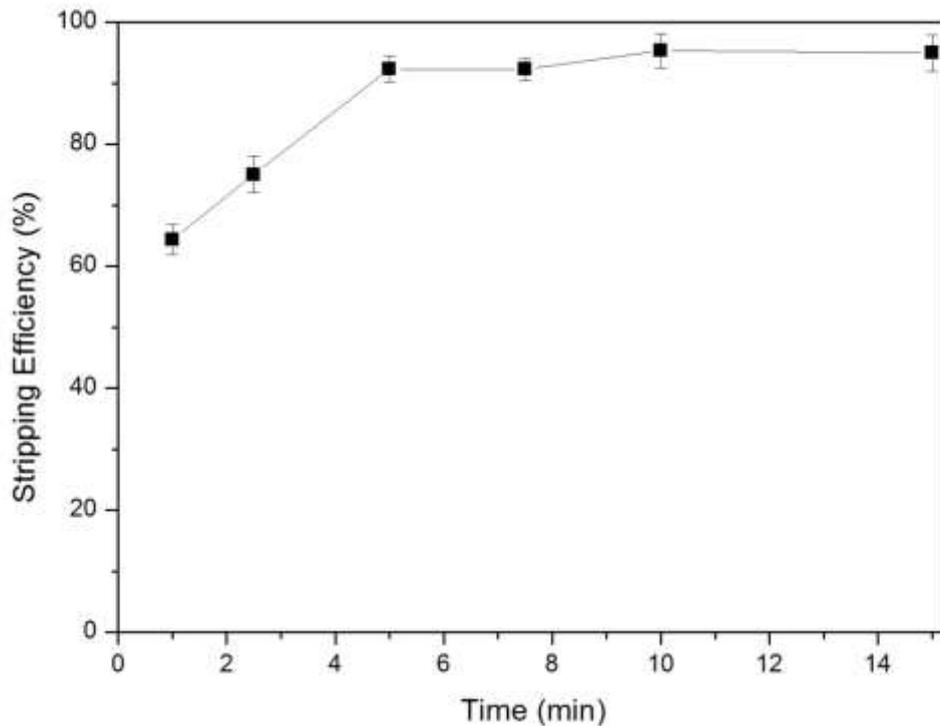


Figure 15. Efficiency of stripping of In using different contact times. Conditions: S:L ratio of 1:20; HCl concentration of 1:20.

Cycles of extraction/stripping using solutions obtained from leaching of LCD screens.

After determining the ideal extraction and stripping conditions in the tests with the synthetic In solution, new experiments were performed using a real solution obtained from leaching of the LCD screens. The final concentrations in the leachate solution were 32.64 mg/L (In) and 4.86 mg/L (Sn). The final pH of the leachate was adjusted in accordance with the best conditions identified in the previous experiments employing the synthetic indium solution. Figure 16 shows the extraction efficiencies for In and Sn, using the real leachate of the LCD screens. The reuse capacity of the Nylon 6/DEHPA nanofibers was determined by performing five extraction/stripping cycles. The extraction efficiencies for In and Sn were 65% and 16.5%, respectively. These values were lower than obtained with the synthetic solution, due to the presence of Sn and other elements in the leachate solution. The metal extraction efficiencies remained almost constant during all the extraction cycles, showing that the nanofibers presented stability and reusability, hence making the process advantageous in terms of costs.

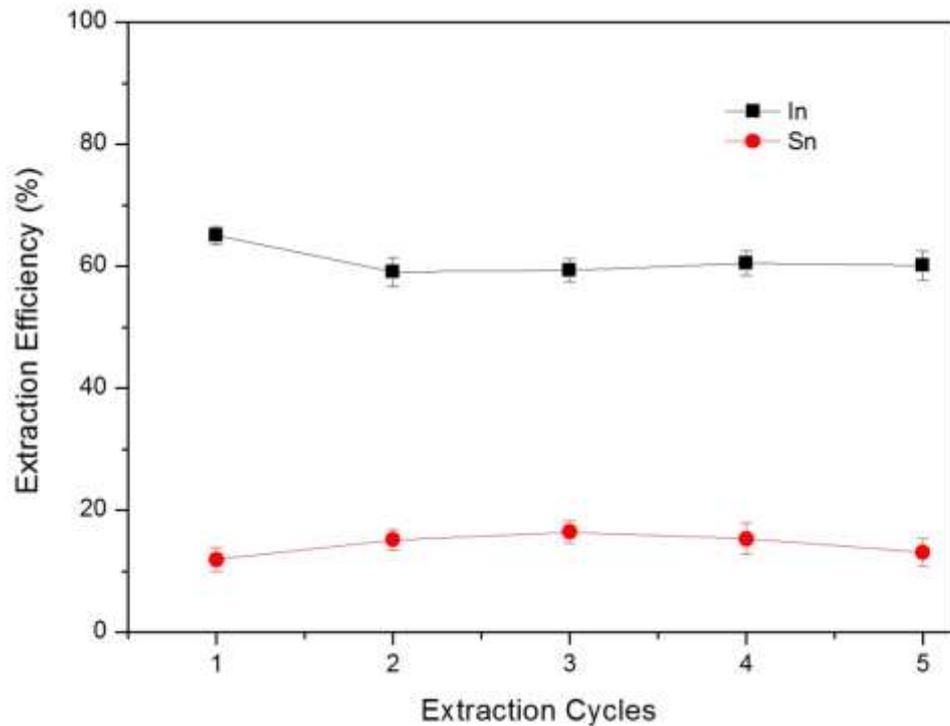


Figure 16. Extraction efficiencies obtained for In and Sn in sequential cycles using the Nylon 6/DEHPA nanofibers. Conditions: pH 0.5; S:L ratio of 1:300; contact time of 7.5 min; 5 cycles of extraction/stripping.

The best stripping conditions established using the synthetic In solution were applied in the case of the real leachate from the LCD screens, resulting in In stripping efficiencies up to 82.5% (Figure 17). Despite the lower efficiency obtained for the leachate solution, compared to the synthetic solution, the final concentration of In reached 142.3 mg/L, which was around five-fold higher than the initial concentration of indium in the LCD screens. Another factor that could explain the slight decrease of the In extraction/stripping efficiency was the presence of Sn and other elements in the nanofiber matrix. In addition, the results confirmed the selectivity between In and Sn in the stripping process performed using HCl at a concentration of 1.5 M. In conventional extraction with DEHPA, Virolainen et al. (2011)⁶¹ observed selectivity between In and Sn using HCl at concentrations above 1.5 M, with an efficiency of 94% obtained for the selective extraction of In.

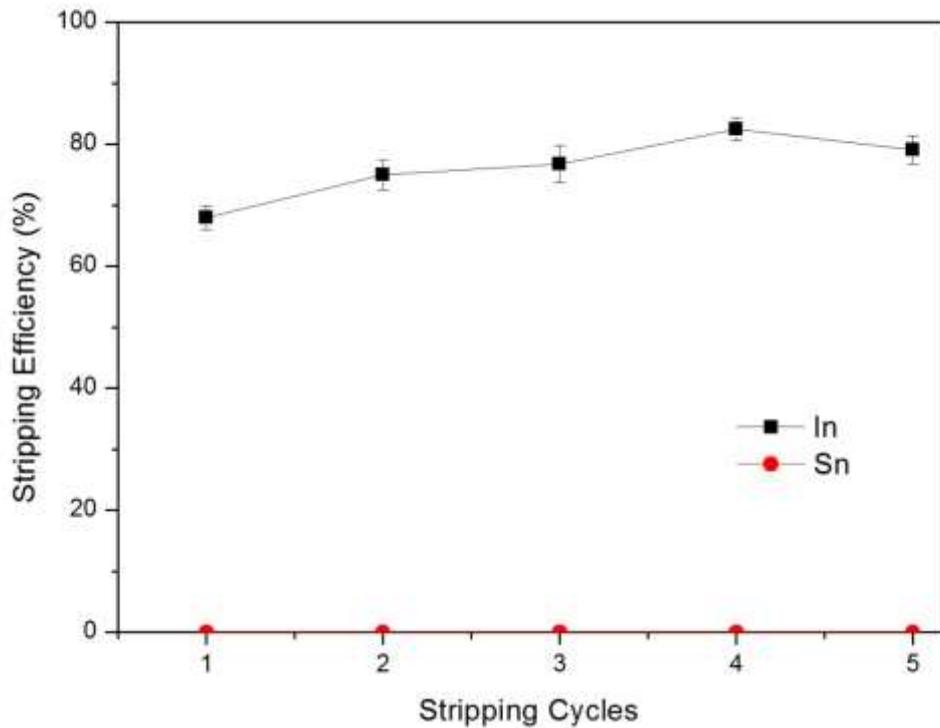


Figure 17. Stripping efficiencies obtained for In and Sn in sequential cycles using the Nylon 6/DEHPA nanofibers. Conditions: 1.5 M HCl; S:L ratio of 1:20; contact time of 5 min; 5 cycles of extraction/stripping.

In addition to evaluating the efficiencies achieved in five cycles of extraction/stripping using the Nylon 6/DEHPA nanofibers, SEM-EDS analyses were performed to investigate the possible loss of DEHPA from the nanofibers during these processes. The results (Table 2) showed that there was a small but significant loss of phosphorus after the five cycles. Overall, the findings indicated that the Nylon 6/DEHPA nanofibers were stable and could be reused, even after five extraction/stripping cycles.

Table 2. Chemical composition of the Nylon 6/DEHPA nanofibers after one and five cycles of extraction/stripping

Step	Elements (wt.%)				
	Carbon	Oxygen	Phosphorus	Indium	Tin
After the first cycle	76.52	20.54	2.76	0.17	0.01
After the fifth cycle	74.63	23.48	1.85	0.02	0.03

Finally, the SEM technique was used to investigate the morphology of the nanofibers after five extraction/stripping cycles (Figure 18). After one extraction step, the Nylon 6/DEHPA nanofibers presented diameters ranging from 160 to 220 nm (Figure 18a). Similar nanofiber diameters were found after the first extraction/stripping cycle, with values between 167 and 187 nm (Figure 18b). After use of the nanofibers in five cycles, there was a significant increase in the diameters, with values ranging from 168 to 343 nm (Figure 18c). This increase could have been due to agglomeration and wear of the nanofibers during the reuse cycles, mainly caused by the use of HCl in the stripping step⁴¹.

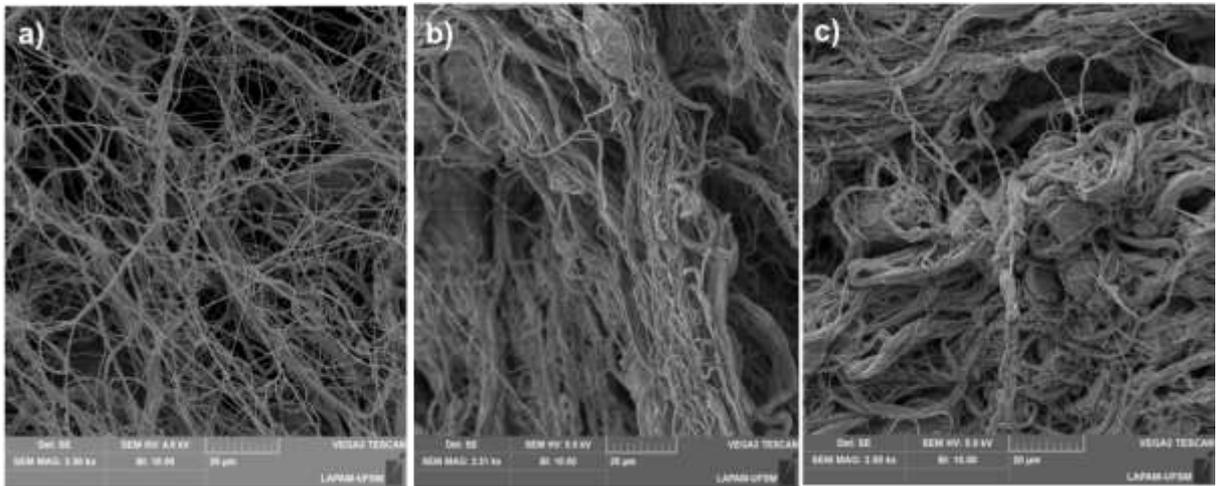


Figure 18. SEM images of the Nylon 6/DEHPA nanofibers: (a) after one extraction process; (b) after the first cycle; and (c) after the fifth cycle of extraction/stripping.

These results confirmed that the Nylon 6/DEHPA nanofibers could be used for selective solid-phase extraction, offering the advantages of being more environmentally-friendly and providing high extraction/stripping efficiencies in the recovery of In and Sn present in aqueous solutions. Furthermore, the ability to reuse the nanofibers in sequential cycles could help to reduce process costs, hence indicating the potential of the technique for the recovery of In present in LCD screens.

CONCLUSIONS

The use of Nylon 6/DEHPA nanofibers in solid-phase extraction/stripping processes provided satisfactory concentration and recovery of indium. Characterization of the nanofibers confirmed the impregnation of DEHPA in the fibers and enabled a schematic representation of the binding complex obtained between DEHPA and In³⁺.

In the extraction step, a DEHPA concentration of 30% was defined as being ideal, providing up to six-fold concentration of the metal (200 mg/L), compared to the initial synthetic solution. The best conditions found for the In extraction step were pH 0.5, a contact time of 7.5 min, and an S:L ratio of 1:300, which resulted in an extraction efficiency of 74%.

In the stripping step using the synthetic solution, an efficiency of 92% was obtained using 1.5 M HCl, an S:L ratio of 1:20, and a contact time of 5 min.

Application of the best extraction and stripping conditions using the LCD screen leachate solution resulted in high selectivity between the metals indium and tin when a concentration of 1.5 M HCl was employed. Small agglomerates and wear of the nanofibers were observed after the extraction/stripping cycles, which resulted in an increase of the fiber diameter. However, this did not affect the efficiency of the process, which remained stable after five cycles. Hence, the reuse capacity of the nanofibers could contribute to the environmental and sustainability benefits of the process, with the main advantage being no requirement for the use of organic solvents, in contrast to the conventional extraction method.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the financial support provided by the following Brazilian agencies: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Secretaria do Desenvolvimento Economico, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SDECT).

REFERENCES

- (1) Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., & Deveci, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. *Minerals engineering*. **2012**, 25(1), 28-37.
- (2) Maris, E., Botane, P., Wavrer, P., & Froelich, D. Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France. *Minerals Engineering*. **2015**, 76, 28-37.
- (3) Islam, M. T., Abdullah, A. B., Shahir, S. A., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Shumon, R., & Rashid, M. H. A public survey on knowledge, awareness, attitude and willingness to pay for WEEE management: Case study in Bangladesh. *Journal of cleaner production*. **2016**, 137, 728-740.
- (4) Charles, R. G., Douglas, P., Hallin, I. L., Matthews, I., & Liversage, G. An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential. *Waste Management*. **2017**, 60, 505-520.

- (5) Pereira, E. B., Suliman, A. L., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction. *Minerals Engineering*. **2018**, *119*, 67-72.
- (6) Li, J., Gao, S., Duan, H., & Liu, L. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management*. **2009**, *29*(7), 2033-2039.
- (7) Li, X., Wei, C., Deng, Z., Li, C., Fan, G., Rong, H., & Zhang, F. Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction. *Separation and Purification Technology*. **2015**, *156*, 348-355.
- (8) Zhang, L., Chen, Y., & Xu, Z. Controllable Formation of Carbon Fiber in Pyrolysis Process of Liquid Crystals from Waste LCD Panels and Indium Recovery by Vacuum in Situ Reduction with Carbon Fiber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2017**, *6*(1), 541-550.
- (9) Argenta, A. B., Reis, C. M., Mello, G. P., Dotto, G. L., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. *The Journal of Supercritical Fluids*. **2017**, *120*, 95-101.
- (10) Chou, W. S., Shen, Y. H., Yang, S. J., Hsiao, T. C., & Huang, L. F. Recovery of indium from the etching solution of indium tin oxide by solvent extraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **2016**, *35*(3), 758-763.
- (11) Geological Survey, U.S. Mineral commodity summaries 2018: U.S. **2018**. Geological Survey, 200 p.
- (12) Tolcin, A. C. Mineral commodity summaries. *US Geological Survey*. **2013**, 188-189.
- (13) Silveira, A. V. M., Fuchs, M. S., Pinheiro, D. K., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. *Waste management*. **2015**, *45*, 334-342.
- (14) Fontana, D., Forte, F., De Carolis, R., & Grosso, M. Materials recovery from waste liquid crystal displays: a focus on indium. *Waste management*. **2015**, *45*, 325-333.
- (15) Hammarberg, E., Prodi-Schwab, A., & Feldmann, C. Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof. *Thin Solid Films*. **2008**, *516*(21), 7437-7442.
- (16) Jeon, M. K., & Kang, M. (2008). Synthesis and characterization of indium-tin-oxide particles prepared using sol-gel and solvothermal methods and their conductivities after fixation on polyethyleneterephthalate films. *Materials Letters*. **2008**, *62*(4-5), 676-682.
- (17) Dodson, J. R., Hunt, A. J., Parker, H. L., Yang, Y., & Clark, J. H. Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. **2012**, *51*, 69-78.
- (18) Zhang, K., Wu, Y., Wang, W., Li, B., Zhang, Y., & Zuo, T. Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. **2015**, *104*, 276-290.
- (19) Froehlich, P., Lorenz, T., Martin, G., Brett, B., & Bertau, M. Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies. *Angewandte Chemie International Edition*. **2017**, *56*(10), 2544-2580.
- (20) Swain, B., Mishra, C., Hong, H. S., & Cho, S. S. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. *Waste management*. **2016**, *57*, 207-214.
- (21) Itoh, S., & Maruyama, K. Recoveries of metallic indium and tin from ITO by means of pyrometallurgy. *High Temperature Materials and Processes*. **2011**, *30*(4-5), 317-322.
- (22) Hidayah, N. N., & Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*. **2017**, *112*, 103-113.

- (23) Zhang, L., & Xu, Z. (2017). C, H, Cl, and In Element Cycle in Wastes: Vacuum Pyrolysis of PVC Plastic To Recover Indium in LCD Panels and Prepare Carbon Coating. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2017**, 5(10), 8918-8929.
- (24) Atanassova, M., Kurteva, V., Lubenov, L., & Billard, I. Solvent extraction and separation of light lanthanoids with mixtures of two chelating extractants: Benzene vs. ionic liquid. *Separation Science and Technology*. **2016**, 51(2), 290-299.
- (25) Liu, Y., Chen, J., & Li, D. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. *Separation Science and Technology*. **2012**, 47(2), 223-232.
- (26) Yang, J., Retegan, T., & Ekberg, C. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **2013**, 137, 68-77.
- (27) Tsai, H. S., & Tsai, T. H.. Extraction equilibrium of indium (III) from nitric acid solutions by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid dissolved in kerosene. *Molecules*. **2012**, 17(1), 408-419.
- (28) Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2016**, 77, 23-43.
- (29) Zygler, A., Wasik, A., & Namieśnik, J. Retention behaviour of some high-intensity sweeteners on different SPE sorbents. *Talanta*. **2010**, 82(5), 1742-1748.
- (30) Augusto, F., Hantao, L. W., Mogollón, N. G., & Braga, S. C. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2013**, 43, 14-23.
- (31) Valcárcel, M., Cárdenas, S., Simonet, B. M., Moliner-Martínez, Y., & Lucena, R. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2008**, 27(1), 34-43.
- (32) Hu, B., He, M., & Chen, B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical and bioanalytical chemistry*. **2015**, 407(10), 2685-2710.
- (33) Xu, F., Weng, B., Gilkerson, R., Materon, L. A., & Lozano, K. Development of tannic acid/chitosan/pullulan composite nanofibers from aqueous solution for potential applications as wound dressing. *Carbohydrate polymers*. **2015**, 115, 16-24.
- (34) Padron, S., Fuentes, A., Caruntu, D., & Lozano, K. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. *Journal of applied physics*. **2013**, 113(2), 024318.
- (35) Kummer, G., Schonhart, C., Fernandes, M. G., Dotto, G. L., Missio, A. L., Bertuol, D. A., & Tanabe, E. H. (2018). Development of Nanofibers Composed of Chitosan/Nylon 6 and Tannin/Nylon 6 for Effective Adsorption of Cr (VI). *Journal of Polymers and the Environment*. **2018**, 26(10), 4073-4084.
- (36) Weng, B., Xu, F., & Lozano, K. Development of hierarchical structured carbon nanotube-nylon nanofiber mats. *Journal of Applied Polymer Science*. **2015**, 132(38).
- (37) Rocchetti, L., Amato, A., Fonti, V., Ubaldini, S., De Michelis, I., Kopacek, B., ... & Beolchini, F. Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management*. **2015**, 42, 180-187.
- (38) Zhang, Y., Jin, B., Ma, B., & Feng, X. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction. *Journal of environmental chemical engineering*. **2017**, 5(3), 2182-2188.
- (39) Assefi, M., Maroufi, S., Nekouei, RK e Sahajwalla, V. Recuperação seletiva de índio a partir de sucatas de painéis LCD usando resinas macroporosas. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 180, 814-822.
- (40) Yuan, Y., Liu, J., Zhou, B., Yao, S., Li, H., & Xu, W. Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). *Hydrometallurgy*. **2010**, 101(3-4), 148-155.

(41) da Silva, F. N., Bassaco, M. M., Bertuol, D. A., & Tanabe, E. H. An eco-friendly approach for metals extraction using polymeric nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). *Journal of Cleaner Production*. **2019**, *210*, 786-794.

(42) Cheraghi, A., Ardakani, M. S., Alamdari, E. K., Fatmesari, D. H., Darvishi, D., & Sadrnezhad, S. K. Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP. *International Journal of Mineral Processing*. **2015**, *138*, 49-54.

(43) Cortina, J. L., Miralles, N., Sastre, A. M., & Aguilar, M. Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants. *Reactive and Functional Polymers*. **1997**, *32*(3), 221-229.

(44) Zarrini, K., Rahimi, A. A., Alihosseini, F., & Fashandi, H. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. *Journal of cleaner production*. **2017**, *142*, 3645-3654.

(45) Missau, J., da Rocha, J. D. G., Dotto, G. L., Bertuol, D. A., Ceron, L. P., & Tanabe, E. H. Purification of crude wax using a filter medium modified with a nanofiber coating. *Chemical Engineering Research and Design*. **2018**, *136*, 734-743.

(46) Kang, E., Kim, M., Oh, J. S., Park, D. W., & Shim, S. E. (2012). Electrospun BMIMPF₆/nylon 6, 6 nanofiber chemiresistors as organic vapour sensors. *Macromolecular research*. **2012**, *20*(4), 372-378.

(47) Miloudi, H., Tayeb, A., Boos, A., Mehyou, Z., Goetz-Grandmont, G., & Bengueddach, A. (2017). Preparation of silicas impregnated with HPBI, HPMSF and DEHPA and their application in the solid-liquid extraction of Cu (II) and Zn (II). *Arabian Journal of Chemistry*. **2017**, *10*, S1731-S1740.

(48) Kebiche-Senhadji, O., Bey, S., Clarizia, G., Mansouri, L., & Benamor, M. Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA). *Separation and purification technology*. **2011**, *80*(1), 38-44.

(49) Satpathy, S., & Mishra, S. Extractive separation studies of La (III) and Ni (II) in the presence of lactic acid using DEHPA in petrofin. *Separation and Purification Technology*. **2017**, *179*, 513-522.

(50) Vellaichamy, S., & Palanivelu, K. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of hazardous materials*. **2011**, *185*(2-3), 1131-1139.

(51) Vedamurthy, T., & Murugesan, M. Synthesis, characterization, and evaluation of the hydrophobic, dielectric properties of phenols functionalized nylon 6 polymers by zinc acetate catalyst using Mannich reaction. *Materials Chemistry and Physics*. **2018**.

(52) Yadav, K. K., Singh, D. K., Anitha, M., Varshney, L., & Singh, H. Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Separation and Purification Technology*. **2013**, *118*, 350-358.

(53) Singh, K. K., Pathak, S. K., Kumar, M., Mahtele, A. K., Tripathi, S. C., & Bajaj, P. N. Study of uranium sorption using D2EHPA-impregnated polymeric beads. *Journal of Applied Polymer Science*. **2016**, *130*(5), 3355-3364.

(54) Natarajan, T. S., & Bhargava, P. Influence of spinning parameters on synthesis of alumina fibres by centrifugal spinning. *Ceramics International*. **2018**, *44*(10), 11644-11649.

(55) Zhang, L., Chen, Y., & Xu, Z. Controllable Formation of Carbon Fiber in Pyrolysis Process of Liquid Crystals from Waste LCD Panels and Indium Recovery by Vacuum in Situ Reduction with Carbon Fiber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2017**, *6*(1), 541-550.

(56) Yen, F. C., Chang, T. C., Laohaprapanon, S., Chen, Y. L., & You, S. J. Recovery of Indium from LCD Waste by Solvent Extraction and the Supported Liquid Membrane with

Strip Dispersion Using D2EHPA as the Extractant. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **2016**, 23(1), 63-73.

(57) Kolev, S. D., Baba, Y., Cattrall, R. W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J. M., & Stevens, G. W. (2009). Solid phase extraction of zinc (II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talanta*. **2009**, 78(3), 795-799.

(58) Ruan, J., Guo, Y., & Qiao, Q. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Procedia Environmental Sciences*. **2012**, 16, 545-551.

(59) Li, X., Deng, Z., Li, C., Wei, C., Li, M., Fan, G., & Rong, H. Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy*. **2015**, 156, 1-5.

(60) Pei, Y., Zhao, L., Du, G., Li, N., Xu, K., & Yang, H. Investigation of the degradation and stability of acrylamide-based polymers in acid solution: Functional monomer modified polyacrylamide. *Petroleum*. **2016**, 2(4), 399-407.

(61) Virolainen, S., Ibane, D., & Paatero, E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. **2011**, 107(1-2), 56-61.

(62) Yadav, K. K., Singh, D. K., Anitha, M., Varshney, L., & Singh, H. Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Separation and Purification Technology*. **2013**, 118, 350-358.