

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

Bibiane Nardes Segala

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA
MODIFICADAS COM CYANEX 272 NA RECUPERAÇÃO DE GÁLIO**

Santa Maria, RS
2020

Bibiane Nardes Segala

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA MODIFICADAS COM
CYANEX 272 NA RECUPERAÇÃO DE GÁLIO**

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
2020

Segala, Bibiane Nardes
PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA
MODIFICADAS COM CYANEX 272 NA RECUPERAÇÃO DE GÁLIO /
Bibiane Nardes Segala.- 2020.
69 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, 2020

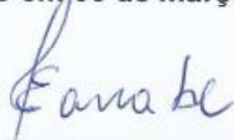
1. Nanofibras poliméricas 2. Fiação centrífuga 3.
Adsorção 4. Gálio 5. Cyanex 272 I. Tanabe, Eduardo
Hiromitsu II. Bertuol, Daniel Assumpção III. Título.

Bibiane Nardes Segala

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA MODIFICADAS COM
CYANEX 272 NA RECUPERAÇÃO DE GÁLIO**

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**.

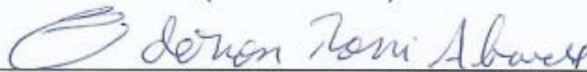
Aprovado em 06 de março de 2020:



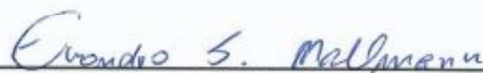
Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



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



Ederson Rossi Abaide, Dr. (Unijui)



Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha madrinha Belmira Segala (in memorian), por ter acreditado no poder transformador da educação e não ter medido esforços para me proporcionar um ensino de qualidade. O teu carinho, amor e dedicação foram a base para que eu pudesse trilhar o meu caminho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Sandra, por sempre acreditar nos meus sonhos, pelo apoio e incentivo incondicionais ao longo da minha vida e por ser meu maior exemplo de integridade, força e coragem.

À minha madrinha Belmira (in memorian), por todo amor e cuidado que dedicou a mim durante toda a minha vida.

Ao meu irmão Vagner, por me ensinar a importância de trabalhar com o que se ama e por ser um exemplo de dedicação e sensibilidade.

Ao meu orientador Prof. Eduardo Tanabe, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela confiança, paciência, pelos conselhos e por todo conhecimento transmitido nestes dois anos.

Ao meu co-orientador Prof. Daniel Bertuol, que sempre esteve presente para compartilhar suas ideias e conhecimentos.

Ao meu namorado e amigo Carlos, por acreditar em mim e por ter me acolhido e me dado suporte quando mais precisei.

Aos meus amigos de sempre Paula, Mayumi, Ana e Vicenti, pelos longos anos de amizade, pelas palavras de apoio e incentivo e por estarem ao meu lado, mesmo que longe, encerrando mais uma etapa.

Aos colegas e amigos do PPGEQ, especialmente da sala 6, pela troca de conhecimentos, pelos momentos de companheirismo e diversão.

As Químicas Mariana Bassaco e Margiane Fortes do DEQ/UFSM pelo apoio na realização das análises, pela preocupação e pelo carinho.

Aos membros da banca avaliadora, Prof. Ederson Abaide e Prof. Evandro Mallmann, por terem aceitado o convite de contribuir com a melhoria deste trabalho.

Aos demais professores e funcionários do PPGEQ, pelo conhecimento transmitido e pelo profissionalismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Maria, por proporcionar um ensino público, gratuito e de qualidade.

E a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram a crescer e evoluir durante esta jornada.

Muito obrigada!

*Educação não transforma o mundo.
Educação muda pessoas. Pessoas
transformam o mundo.*

(Paulo Freire)

RESUMO

PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA MODIFICADAS COM CYANEX 272 NA RECUPERAÇÃO DE GÁLIO

AUTOR: Bibiane Nardes Segala
ORIENTADOR: Eduardo Hiromitsu Tanabe
COORDINADOR: Daniel Assumpção Bertuol

O principal objetivo do trabalho foi desenvolver nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) modificadas com ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, comercialmente conhecido como Cyanex 272 e avaliar a capacidade de adsorção de gálio em solução aquosa utilizando este material. A produção das nanofibras foi realizada por técnica centrífuga, utilizando o equipamento de Forcespinning[®]. Os resultados mostraram que, os diâmetros médios das nanofibras variaram entre 530 e 840 nm. Nos ensaios experimentais, o melhor pH que favoreceu a adsorção de gálio foi em 2,5. O modelo cinético que melhor representou os dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Na representação das isotermas de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. A capacidade máxima obtida na recuperação do gálio utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 foi de 38,93 mg g⁻¹. Os ciclos sequenciais de uso e reuso das nanofibras demonstraram que apesar de uma pequena redução na capacidade de adsorção do metal após o primeiro ciclo, a eficiência se manteve constante nos ciclos seguintes, indicando boa estabilidade do material. Com isso, esse estudo demonstrou que as nanofibras PAN/CYANEX 272 apresentam um grande potencial como adsorventes devido a boa capacidade de recuperação de gálio e estabilidade no uso e reuso das nanofibras por cinco ciclos.

Palavras-chave: Cyanex 272. Fiação centrífuga. Nanofibras poliméricas. Gálio. Adsorção.

ABSTRACT

PRODUCTION OF POLYACRYLONITRILE NANOFIBERS MODIFIED WITH CYANEX 272 FOR RECOVERY OF GALLIUM

AUTHOR: Bibiane Nardes Segala
ADVISOR: Eduardo Hiromitsu Tanabe
CO-ADVISOR: Daniel Assumpção Bertuol

The objectives of this work were to develop polyacrylonitrile (PAN) nanofibers modified with the commercial Cyanex 272 extractor (bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid) and apply them for the recovery of gallium present in aqueous solution. The nanofibers were produced using the centrifugation technique, employing Forcespinning® equipment. The average nanofiber diameter ranged from 530 to 840 nm. The highest adsorption of gallium was achieved at pH 2.5, with the pseudo-second order kinetic model and the Freundlich equilibrium isotherm model providing the best fits of the experimental data. The thermodynamic parameters showed that the adsorption was spontaneous, favorable, and endothermic. The maximum capacity of the PAN/Cyanex 272 nanofibers for the recovery of gallium was 38.93 mg g⁻¹. In successive reuse cycles, the nanofibers showed a small decrease of the adsorption capacity for the metal after the first cycle, while the efficiency remained constant in the subsequent cycles, indicating good stability of the material. The findings demonstrated that PAN/Cyanex 272 nanofibers have excellent potential for use as adsorbents, providing good capacity for the recovery of gallium and satisfactory stability during reuse in five cycles.

Keywords: Cyanex 272. Centrifugal spinning. Polymeric nanofibers. Gallium. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de polimerização da poliacrilonitrila	24
Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico	25
Figura 3 – Configuração básica do aparato de Electrospinning	27
Figura 4 – Configuração básica do equipamento Forcespinning®	27
Figura 5 – Fabricação das nanofibras por técnica centrífuga utilizando o equipamento Forcespinning®	28
Figura 6 – Ilustração esquemática do equipamento Forcespinning®	30
Figura 7 – Imagens do MEV das (a) Nanofibras PAN, (b) Nanofibras PAN/CYANEX 272	37
Figura 8 – Imagens do MEV das (a) Nanofibras PAN/CYANEX 272/Ga ³⁺ e mapeamento elementar EDS do (b) carbono, (c) nitrogênio, (d) fósforo, (e) oxigênio e (f) gálio	38
Figura 9 – Espectro FT-IR do (a) CYANEX 272, (b) Nanofibras PAN e (c) Nanofibras PAN/CYANEX 272	40
Figura 10 – Espectro FT-IR das nanofibras PAN/Cyanex 272 antes e depois da adsorção do metal (Ga ³⁺)	41
Figura 11 – TGA das nanofibras PAN e PAN/CYANEX 272	42
Figura 12 – Efeito da proporção polímero/extrator na produção das nanofibras (%), eficiência de remoção (R%) e capacidade de adsorção do metal (mg g ⁻¹)	44
Figura 13 – Influência do pH na eficiência de adsorção de Ga	45
Figura 14 – Diagrama de especiação do Ga gerado pelo software Hydra/Medusa ..	46
Figura 15 – Curvas cinéticas de adsorção de Ga com as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes	47
Figura 16 – Curvas isotérmicas de adsorção de Ga com as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes	50
Figura 17 – Eficiências de adsorção obtidas nos cinco ciclos sequências de uso e reuso das nanofibras PAN/CYANEX 272	54
Figura 18 – Eficiências de dessorção obtidas nos cinco ciclos sequências de uso e reuso das nanofibras PAN/CYANEX 272	55
Figura 19 – Imagens MEV das nanofibras PAN/CYANEX 272 (a) após uma etapa de adsorção, (b) após um ciclo de adsorção/dessorção e (c) após cinco ciclos de adsorção/dessorção	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes	48
Tabela 2 – Parâmetros isotérmicos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes	51
Tabela 3 – Capacidade de adsorção de Ga (III) pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 em comparação com outros adsorventes	52
Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes	53
Tabela 5 – Composição química das nanofibras PAN/CYANEX 272 após um e cinco ciclos de adsorção e dessorção	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	O ELEMENTO GÁLIO	16
2.1.1	Principais aplicações do gálio	16
2.1.2	Ocorrência natural e formas de obtenção do gálio	17
2.2	ADSORÇÃO	18
2.2.1	Cinética de adsorção	19
2.2.2	Isotermas de adsorção	21
2.2.3	Termodinâmica de adsorção	22
2.3	MATERIAIS ADSORVENTES	22
2.3.1	Nanofibras poliméricas	23
2.3.2	Poliacrilonitrila	24
2.3.3	Extratores organofosforados	25
2.4	FIAÇÃO POR TÉCNICA CENTRÍFUGA	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS	29
3.2	PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS	29
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS	30
3.4	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	31
3.5	MODELOS CINÉTICOS	32
3.6	ANÁLISE DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA	33
3.7	MODELAGEM E ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS	34
3.8	CICLOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	36
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.1.2	Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	38
4.1.3	Análise termogravimétrica (TGA)	41
4.2	ADSORÇÃO DO METAL	43

4.2.1	Efeito da proporção polímero/extrator	43
4.2.2	Efeito do pH	44
4.2.3	Cinética de adsorção	46
4.2.4	Isotermas de adsorção	49
4.2.5	Termodinâmica de adsorção	52
4.3	CICLOS DE ADSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO	53
5	CONCLUSÕES	57
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

O gálio é um metal amplamente empregado em indústrias de alta tecnologia como a eletrônica e a optoeletrônica, sendo utilizado principalmente em compostos semicondutores para células fotovoltaicas e diodos emissores de luz “LED” (ZHAO, F. et al., 2015). Devido ao rápido desenvolvimento dessas indústrias, a demanda na produção de gálio tem aumentado continuamente, sendo estimado um crescimento de 20 vezes até o ano 2030 em comparação com as 273 toneladas em 2012 (LU, F. et al., 2018).

Os minerais onde o gálio ocorre na natureza são bastante escassos e, portanto, não é viável economicamente minerar esses depósitos apenas para fins de extração desse metal. Sendo assim, ele geralmente é obtido como subproduto do processamento de outros minerais. Quase que a totalidade da produção mundial de gálio primário é obtida como subproduto da indústria do alumínio e, em menor escala, como subproduto da indústria do zinco (ZHAO, Z. et al., 2016).

Devido ao aumento na demanda mundial por gálio, ao seu elevado valor de mercado e suas limitadas fontes de obtenção, as tecnologias para a recuperação desse metal a partir de resíduos eletrônicos vem se mostrando importantes para reduzir seu custo de obtenção, bem como garantir que resíduos contendo esse metal não sejam depositados no meio ambiente, contribuindo com a preservação ambiental (LEE, C. et al., 2015).

Os métodos como extração por solventes, troca iônica, técnicas eletroquímicas e adsorção já foram empregados para recuperação de gálio (ZHANG, Y. et al., 2018). Dentre esses métodos, a técnica de adsorção recebeu maior destaque devido as suas vantagens em relação aos demais métodos, como alta eficiência, fácil operação, baixo custo e por ser ambientalmente amigável (ZHAO, F. et. al, 2015).

Nos últimos anos, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se introduzir nas pesquisas, materiais adsorventes produzidos a partir de diferentes matérias primas. A exemplo disso, as nanofibras tem sido vistas como uma alternativa atrativa em comparação aos métodos tradicionais de separação, devido à sua ampla área de superfície específica, estrutura de poros regulares, fácil produção e simples regeneração (DASTBAZ; KESHTKAR, 2014).

Os principais métodos de produção das nanofibras são a eletrofiação e a fiação centrífuga (ZHANG; LU, 2014). A eletrofiação é a tecnica tradicionalmente usada para

produzir esses materiais e utiliza o equipamento Electrospinning (ALNAQBI et al., 2016). No entanto, outro método que tem atraído interesse é a fiação centrífuga, onde as nanofibras são produzidas utilizando o equipamento Forcespinning[®], o qual utiliza a força centrífuga ao invés de um campo elétrico (ZANDER, 2015; RIAHI, 2017). As principais vantagens da fiação centrífuga são seu maior rendimento, fácil manuseio e não necessitar de uma alta tensão para produzir as nanofibras (KUMMER et al., 2018).

As nanofibras modificadas com ácidos organofosforados têm atraído a atenção para uso na extração em fase sólida e na adsorção. Esses materiais são produzidos a partir da impregnação do veículo poroso por um extrator líquido, onde o extrator é imobilizado no suporte sólido representado pela nanofibra (YADAV et al., 2013). Pertencente ao grupo de extratores derivados dos ácidos fosfínicos e fosfônicos, o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, comercialmente conhecido como Cyanex 272, vem sendo empregado na recuperação seletiva de metais, tendo seu uso atribuído principalmente na separação de cobalto do níquel, extração de zinco e recuperação de terras raras (CARSON et al., 2018). Martín et al. (2019), relataram um bom desempenho na recuperação de ítrio e európio utilizando nanofibras de poliácridonitrila modificadas com Cyanex 272. Porém, ainda são poucos os trabalhos encontrados na literatura utilizando as nanofibras impregnadas com extratores na recuperação de metais, especialmente quando se trata do gálio. Além disso, na grande maioria dos estudos, é utilizada a eletrofiação, que é a técnica tradicionalmente empregada para a produção das fibras, ao invés da fiação centrífuga.

Neste cenário, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver nanofibras de poliácridonitrila modificadas com o extrator orgânico Cyanex 272 para recuperação de gálio de soluções aquosas por adsorção. As nanofibras foram produzidas por fiação centrífuga usando o equipamento Forcespinning[®]. Inicialmente, foram determinadas as melhores proporções mássicas de polímero/extrator e o pH que favorece a adsorção. As nanofibras obtidas foram caracterizadas quanto a sua morfologia, presença de grupos funcionais e resistência térmica. Além disso, os estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção foram realizados. Por fim, a reutilização das nanofibras foi avaliada por ciclos sequenciais de adsorção e dessorção do metal.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver nanofibras de poliacrilonitrila modificadas com ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, por fiação centrífuga, para recuperação de gálio de solução aquosa por adsorção.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar diferentes proporções mássicas de polímero e extrator para a produção das nanofibras;
- Caracterizar as nanofibras quanto a sua morfologia, grupos funcionais e resistência térmica;
- Avaliar a capacidade de adsorção das nanofibras em solução de gálio;
- Estudar a influência do pH na adsorção de gálio;
- Estudar a cinética de adsorção do metal utilizando as nanofibras como adsorvente e ajustar os dados experimentais a modelos da literatura;
- Estudar o equilíbrio de adsorção utilizando as nanofibras como adsorvente e ajustar os dados experimentais a modelos da literatura;
- Obter os parâmetros termodinâmicos para analisar os mecanismos de adsorção;
- Avaliar a capacidade de reutilização das nanofibras em ciclos sequenciais de adsorção e dessorção do metal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ELEMENTO GÁLIO

A descoberta do gálio ocorreu em 1875 pelo químico francês Lecoq de Boisbaudran, um grande pesquisador no campo da espectroscopia, o qual conseguiu isolar cerca de uma grama do metal a partir de minério de zinco. A descoberta de Boisbaudran confirmou as previsões feitas por Mendeleev em 1870, quando este deixou uma lacuna em sua tabela, prevendo que seria descoberto um elemento, o qual chamou de eka-alumínio. Em seguida, Boisbaudran concluiu que o seu novo metal descoberto se tratava do eka-alumínio visualizado inicialmente por Mendeleev. Sendo assim, a sua descoberta foi considerada um marco na ciência por se tratar da primeira confirmação experimental das propriedades periódicas dos elementos (BOISBAUDRAN, 1887).

O elemento gálio é classificado como um metal pertencente à família 13 da tabela periódica, ocupando a terceira posição, precedido pelo alumínio e sucedido pelo índio. O gálio apresenta número atômico 31 e massa atômica 69,72 u. Seu estado de oxidação mais estável é +3, porém, compostos com estados de oxidação menores como +2 e +1 foram identificados (COTTON et al., 2013).

O gálio é um elemento que possui propriedades bastante diversificadas. Fisicamente, são conhecidas suas propriedades mecânicas, sua estrutura cristalina, suas propriedades termodinâmicas, elétricas, magnéticas e ópticas. Seu ponto de fusão é de 29,72 °C, sendo considerado baixo em relação a quase todos os metais conhecidos, com exceção do mercúrio, e o seu ponto de ebulição é de 2403 °C, a 1 atm (XIONG et al., 2019).

2.1.1 Principais aplicações do gálio

O gálio metálico é um elemento altamente valioso, sendo usado inicialmente no campo da metalurgia. Devido as suas propriedades físicas particulares, como baixo ponto de fusão e elevado ponto de ebulição, o seu uso em termômetros de quartzo foi a primeira aplicação encontrada, devido a extensa faixa de temperatura em que permanece líquido (XIONG et al., 2019).

Na área da saúde, as propriedades nucleares de seus isótopos, que possuem tempo de meia-vida de 78 horas, podem ser empregados na forma de citrato para a execução de exames com geração de imagens que possibilitam a localização e o monitoramento de tumores (AHMED; EL-NADI; EL-HEFNY, 2013). Já do ponto de vista tecnológico, o interesse industrial concentra-se na produção de compostos semicondutores como GaP, GaAs e GaN, que são utilizados nas indústrias eletrônica e optoeletrônica, na produção de microchips de computadores, diodos emissores de luz (LED) e dispositivos para células solares (CHEN; WANG; CHIU, 2017).

Os componentes a base de gálio podem ser encontrados em uma ampla variedade de produtos que variam de CD'S a sistemas eletrônicos militares avançados. O arseneto de gálio pode substituir os componentes a base de silício em muitas aplicações por ser capaz de emitir luz, operar a velocidades maiores e resistir a elevadas temperaturas (GUPTA, et al., 2007; ZHANG, L. et al., 2010).

Porém, devido ao seu elevado custo, próximo ao valor do ouro, o uso do gálio torna-se bastante restrito, limitando o seu emprego onde seu desempenho seja notadamente superior. Para as aplicações optoeletrônicas e eletrônicas, exige-se do gálio um elevado grau de pureza, não se admitindo 1 ppm de impurezas totais (MAHAMUNI; WADGAORKAR; ANUSE, 2010).

Os Estados Unidos e o Japão são os líderes mundiais na fabricação de cristais e dispositivos de arseneto de gálio. Cerca de 90% do gálio consumido nos EUA é destinado à fabricação de dispositivos optoeletrônicos (diodos emissores de luz "LED", diodos a laser, fotodiodos e células solares) e circuitos eletrônicos integrados (LEE, C. et. al, 2015).

2.1.2 Ocorrência natural e formas de obtenção do gálio

A quantidade de gálio presente na crosta terrestre é de cerca de 19 ppm, semelhante ao nitrogênio, lítio e chumbo. A dificuldade em obtê-lo deve-se à sua não ocorrência em concentrados minerais naturais, ou seja, o gálio apresenta-se, preferencialmente, associado aos elementos próximos a ele na tabela periódica, como o zinco, germânio e alumínio (POŁEDNIOK, 2008).

O gálio ocorre na germanita (sulfeto complexo de zinco, cobre, germânio e astato) entre 0,1 e 1% e na galita (sulfeto de cobre e gálio) com cerca de 35%, porém, esses dois minerais são raros. Ocorre também na esfalerita (minério de zinco), na

bauxita (minério de alumínio) e no carvão, entretanto, em quantidades cerca de cem vezes menores que na germanita (COTTON et al., 2013).

Por ser considerado um elemento extremamente disperso na natureza, não é viável economicamente minerar esses depósitos apenas para fins de extração do gálio. Portanto, ele geralmente é obtido como subproduto do processamento de outros minerais. Quase que a totalidade da produção mundial de gálio primário é obtida como subproduto da indústria do alumínio e, em menor escala, como subproduto da indústria do zinco (ZHAO, Z. et al., 2016).

Em consequência ao rápido desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, tecnologias de iluminação e energia fotovoltaica, houve um aumento acentuado na demanda por gálio. Em 1999, a produção mundial de gálio primário foi estimada em 75 toneladas, enquanto em 2015 essa estimativa aumentou drasticamente para 730 toneladas (YANG, et al., 2018). A produção de gálio tem aumentado continuamente e estima-se que aumente 20 vezes até o ano 2030 em comparação com as 273 toneladas em 2012 (LU, F. et al., 2018).

Devido ao aumento na demanda mundial por gálio, ao seu elevado valor de mercado e suas limitadas fontes de obtenção, as tecnologias para a recuperação desse metal a partir de resíduos eletrônicos vem se mostrando importantes para reduzir seu custo de obtenção, bem como garantir que resíduos contendo esse metal não sejam depositados no meio ambiente, contribuindo com a preservação ambiental (LEE, C. et al., 2015; LIU, J. et al., 2006).

Vários métodos já foram empregados para recuperar o gálio, como extração por solventes, troca iônica, técnicas eletroquímicas, precipitação e adsorção (ZHANG, Y. et al., 2018). Dentre esses métodos, a técnica de adsorção recebeu maior destaque devido as suas vantagens em relação aos demais métodos, como alta eficiência, fácil operação, baixo custo e por ser ambientalmente amigável (ZHAO, F. et. al, 2015).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é considerada uma operação unitária na qual ocorre, preferencialmente, transferência de massa de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para a superfície e interior de uma fase sólida. Nesse processo, um ou mais elementos presentes em uma solução aquosa, denominados de adsorbato, aderem-se à uma superfície sólida, chamada de adsorvente (YAGUB et al., 2014).

O mecanismo de adsorção ocorre basicamente em três etapas. Primeiramente, ocorre a transferência de massa do adsorbato, presente na solução, para a superfície do adsorvente. Posteriormente, ocorre a difusão do adsorbato para os sítios de adsorção. E, por último, a adsorção propriamente dita (YADLA; SRIDEVI; CHANDANA, 2012).

A operação de adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimiossorção, depende apenas da natureza da força de superfície e do material utilizado. Neste caso, ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, a qual libera uma quantidade considerável de energia e é irreversível (FIYADH et al., 2019; RUTHVEN, 1984).

Já na adsorção física, ou fisiossorção, a interação molecular é causada por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, não ocorrendo troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Nesse caso, as energias liberadas são baixas e atingem rapidamente o equilíbrio, permitindo a regeneração do adsorvente com maior facilidade (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é uma operação dependente de diversos fatores, os quais estão diretamente relacionados com a sua melhor eficiência ou não, como as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é fundamental para determinar as condições ideais para se alcançar a eficiência do sistema como o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção. É expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo e envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Para um melhor estudo sobre o comportamento cinético da adsorção, as curvas experimentais geralmente são ajustadas a modelos previstos na literatura, tais como o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich (XU et al., 2018).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto inicialmente por Lagergren, no ano de 1898. Esse modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, podendo ser expressa pela Equação 1 (QIU et al., 2009; WU; TSENG; JUANG, 2001):

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

onde q_1 é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é geralmente adequado em processos de adsorção química, integrando em uma mesma equação os efeitos internos e externos de transferência de massa. Esse modelo pode ser representado de acordo com a Equação 2 (QIU et al., 2009; WU; TSENG; JUANG, 2001):

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (2)$$

onde q_2 é o valor teórico da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem e k_2 é a constante cinética do modelo ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Já quando a adsorção envolve quimiossorção em superfície sólida e a velocidade de adsorção decresce com o tempo, devido a cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é o mais utilizado, sendo representado pela Equação 3 (QIU et al., 2009):

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

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

2.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são fundamentais para compreender o mecanismo de adsorção, possibilitando descrever os estados de equilíbrio de um sistema. A isoterma é uma relação entre a concentração de adsorbato na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (GEANKOPLIS, 1993).

Para representar os resultados obtidos em um sistema de adsorção, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva de equilíbrio. Para isso, existem vários modelos disponíveis para analisar os dados experimentais. As isotermas são comumente descritas por modelos matemáticos (físicos, empíricos ou semi-empíricos), embora os modelos físicos sejam mais fortemente utilizáveis para as previsões das características da adsorção (SUZUKI, 1990).

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e que a quantidade de adsorbato aumenta infinitesimalmente com o aumento da concentração, conforme Equação 4 (FREUNDLICH, 1906):

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

onde q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), k_f é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n_f}$) e $1/n_f$ é o fator de heterogeneidade.

Outro modelo bastante utilizado é o proposto por Langmuir, em 1918, o qual considera que a adsorção acontece em monocamada e que os sítios do adsorvente são homogêneos e energeticamente iguais, conforme a Equação 5 (LANGMUIR, 1918):

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

onde q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), k_l é a constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

2.2.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é determinada a partir dos coeficientes de equilíbrio termodinâmico, os quais servem para indicar as características da adsorção, como o tipo de adsorção, a espontaneidade e o mecanismo predominante. A partir dos dados de temperatura e dos modelos ajustados, é possível estimar os parâmetros termodinâmicos. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), a entalpia de adsorção (ΔH^0) e a entropia de adsorção (ΔS^0) podem ser estimadas pela equação de Gibbs (Equação 6), equação de Van't Hoff (Equação 7) e pela Equação 8, respectivamente (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016):

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

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

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

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

2.3 MATERIAIS ADSORVENTES

Um dos principais fatores a se levar em consideração para obter um sistema de adsorção eficiente é a escolha do material adsorvente. A natureza físico-química do adsorvente influencia tanto a capacidade como a taxa de adsorção, as quais dependem da área superficial específica, da porosidade, do volume específico de poros, da distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Os adsorventes mais tradicionalmente utilizados no mercado industrial são carvão ativado, sílica gel, zeólita e alumina ativada. Apesar de apresentarem boa eficiência em termos de adsorção, seu alto custo de obtenção e regeneração são sua principal desvantagem (YANG; QIU, 2011).

Nos últimos anos, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se introduzir nas pesquisas materiais adsorventes produzidos a partir de diferentes matérias primas. A exemplo disso, as nanofibras vem sendo amplamente utilizadas como uma alternativa aos adsorventes tradicionais, devido à sua ampla área de superfície específica, estrutura de poros regulares, fácil produção e simples regeneração (DASTBAZ; KESHTKAR, 2014).

2.3.1 Nanofibras poliméricas

A nanotecnologia aplicada a produção de materiais emergiu nas últimas décadas e tem expandido as possibilidades de processamento nos mais diversos campos da indústria. Por definição, a nanotecnologia lida com a manipulação de materiais em escala nanométrica (10^{-9} m ou 1 nanômetro) em pelo menos uma de suas dimensões. Tal capacidade possibilita a criação de materiais e produtos nas mais diversas áreas, como engenharia de materiais, computação, desenvolvimento de biomateriais e equipamentos ligados à biologia e biomedicina (LEUNG; KO, 2011).

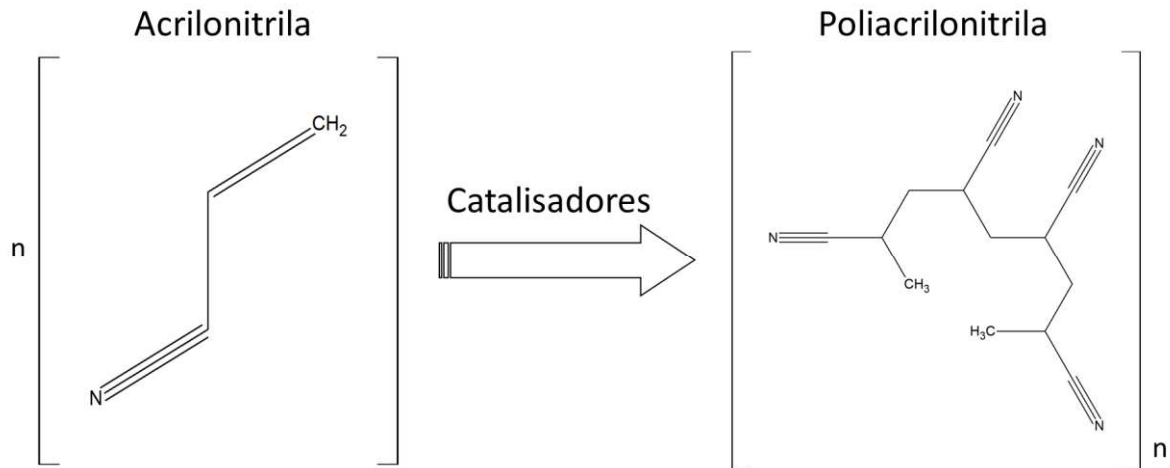
As nanofibras são uma importante classe de materiais que encontram aplicação em diversas áreas como filtração, engenharia de tecidos, roupas de proteção, separadores de bateria e armazenamento de energia. Esses nanomateriais podem ser produzidos a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos, sendo que as nanofibras produzidas a partir de materiais poliméricos apresentam características como grande área de superfície, elevada porosidade, estabilidade dimensional, resistência térmica e propriedades mecânicas vantajosas, tornando-as materiais adsorventes promissores (HU; HE; CHEN, 2015; LIU, F. et al., 2017).

A utilização de nanofibras poliméricas como adsorventes para recuperação de metais é vista como uma alternativa atrativa em comparação aos métodos tradicionais de separação. Devido a sua elevada área superficial, ela se torna mais eficiente em termos de capacidade e taxa de adsorção quando comparada com outros tipos de materiais, como as resinas, as espumas e as fibras convencionais (SAEED et al., 2008).

2.3.2 Poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila (PAN) é uma macromolécula produzida a partir da polimerização da acrilonitrila (CH_2CHCN), utilizando catalisadores como o cátion férrico e os ânions persulfato e bissulfito. Pertence ao grupo dos polímeros acrílicos, pois seu monômero (acrilonitrila) é uma nitrila que deriva do ácido acrílico (FLEMING et al., 2013). A sua reação de polimerização pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 – Reação de polimerização da poliacrilonitrila.



Fonte: Adaptado de Fleming et al. (2013).

O polímero resultante dessa reação é um pó branco que, após tratado com solventes apropriados, dá origem a poliacrilonitrila, uma fibra sintética que pode substituir, principalmente, a lã e o algodão. A PAN é predominantemente amorfa e possui boa resistência a solventes químicos, sendo que os principais solventes utilizados para sua solubilização são a N, N dimetilformamida (DMF) e soluções de tiocianato de amônio e de cloreto de zinco. Além disso, esse polímero apresenta como características boa estabilidade e elevada resistência mecânica (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012).

A partir da solução de poliacrilonitrila é possível produzir fibras poliméricas em escalas micro e nanométricas as quais possuem diversas aplicações que vão desde seu uso na indústria têxtil até a aplicação em dispositivos e sensores. A utilização desse polímero para produção de nanofibras adsorventes pode ser justificada pelas

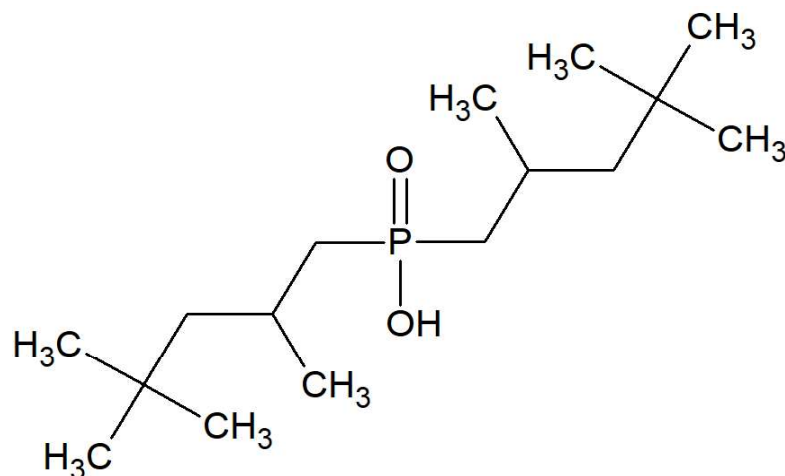
suas propriedades mecânicas, as quais favorecem a regeneração das fibras, possibilitando a sua reutilização por vários ciclos (DASTBAZ; KESHTKAR, 2014).

As nanofibras de poliacrilonitrila modificadas com 2-(2'-piridil) imidazol foram preparadas para adsorção de Ni (II) nos estudos de Ndayambaje et al. (2016). Haddad e Alharbi (2016), produziram nanofibras de poliacrilonitrila eletromagneticamente carregadas com nanopartículas de ZnO para adsorção de íons de metais pesados como Pb (II) e Cd (II). Ainda, íons de Cu (II) e Pb (II) foram recuperados de solução aquosa utilizando adsorventes nanofibrosos de poliacrilonitrila modificados com amidoxima (REN et al., 2018).

2.3.3 Extratores organofosforados

O grupo de extratores derivados dos ácidos fosfínicos e fosfônicos vem sendo empregados na recuperação de metais, como na extração e recuperação de urânio, separação de cobalto do níquel, recuperação seletiva de prata, separação de cobalto do manganês e extração de mercúrio e ouro (FLETT, 2005). Pertencente a esse grupo, o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, comercialmente conhecido como Cyanex 272, tem seu uso relacionado principalmente a separação de cobalto do níquel, recuperação de terras raras e extração de zinco (CARSON et al., 2018). Sua fórmula estrutural é representada pela Figura 2.

Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.



As nanofibras modificadas com ácidos organofosforados têm atraído a atenção para uso na extração em fase sólida e na adsorção. Esses materiais são produzidos a partir da impregnação do veículo poroso por um extrator líquido, onde o extrator é imobilizado no suporte sólido representado pela nanofibra (YADAV et al., 2013).

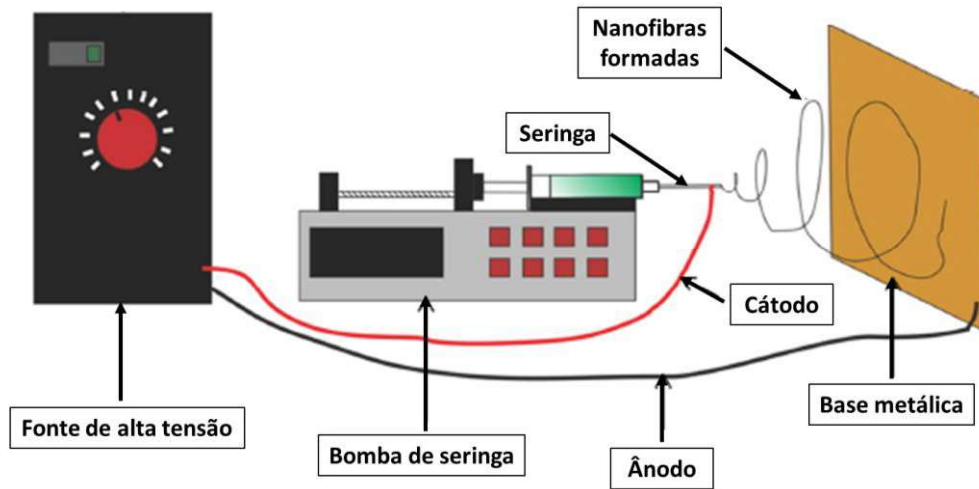
2.4 FIAÇÃO POR TÉCNICA CENTRÍFUGA

Diferentes formas de obtenção de nanofibras são exploradas pelos pesquisadores à medida que a tecnologia dos materiais, dos processos e dos equipamentos evoluem. Para cada método utilizado, existem variáveis específicas a serem controladas e, conseqüentemente, se observam resultados de nanofibras com características diferenciadas. Alguns dos principais métodos de preparação de materiais nanofibrosos são: fiação por sopro de solução (BENITO et al., 2017), fiação por jato de ar (ABDAL-HAY et al., 2014), eletrofiação (LEE, M. et al., 2013), fiação centrífuga (VIDA, 2013), e técnica de congelamento rápido (LI; XIA et al., 2015).

Atualmente, um dos métodos mais utilizados para a produção das nanofibras é o Electrospinning (Figura 3). Essa técnica consiste na aplicação de um campo elétrico entre o capilar aterrado que contém a solução polimérica e o coletor eletricamente aterrado. Quando o campo elétrico supera a tensão superficial da solução, esta forma um jato polimérico, ocorrendo a formação das fibras. Esse processo permite controlar a distribuição de tamanho das fibras, através da otimização de parâmetros como a tensão aplicada, a taxa de alimentação, a distância da fiação e o diâmetro do orifício ejetor (VIDA, 2013). No entanto, essa técnica possui como desvantagem o uso de uma alta tensão, o baixo rendimento na produção das fibras quando comparado a outros métodos de produção, além da necessidade de uso de solventes com propriedades dielétricas (ALNAQBI et al., 2016).

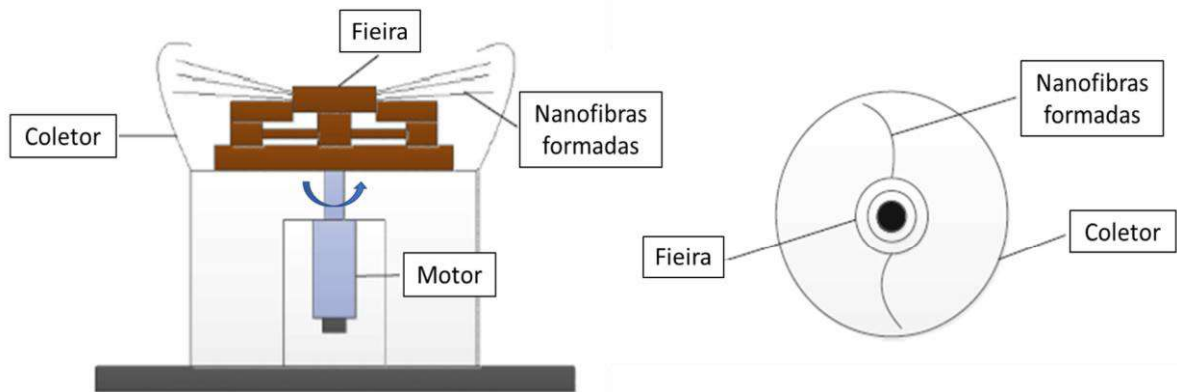
Outro método que vem ganhando destaque é a fiação centrífuga (Figura 4), uma técnica que utiliza a força centrífuga ao invés do campo elétrico para produzir as nanofibras (ZHANG; LU, 2014). Nesse caso, a solução polimérica é alimentada continuamente na cavidade do equipamento (fieira), a qual pode ser rotacionada a altas velocidades (até 20000 rpm). A força centrífuga conduz a solução polimérica através dos dois orifícios da fieira, onde são acopladas agulhas. Ao ser ejetada para os coletores, a solução polimérica solidifica-se, formando a nanofibra (SUN et al., 2018; ZANDER, 2015; ZAVAGLIA et al., 2012).

Figura 3 – Configuração básica do aparato de Electrospinning.



Fonte: Adaptado de Melo (2012).

Figura 4 – Configuração básica do equipamento Forcespinning®.



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

A grande vantagem desse método em relação ao primeiro é não necessitar de uma alta tensão para produzir as fibras, além de não requerer soluções poliméricas condutoras, podendo ser dispensado o uso de solventes com propriedades dielétricas (RIAHI, 2017; SARKAR et al., 2010). A Figura 5 apresenta a fabricação de nanofibras utilizando o equipamento Forcespinning®.

Figura 5 – Fabricação das nanofibras por técnica centrífuga utilizando o equipamento Forcespinning®.



Fonte: FibeRio® Technology Corporation (2019).

A produção de nanofibras a partir do equipamento Forcespinning® vem se tornando mais visível por ser um processo simples, de fácil manuseio e utilização. Além disso, os parâmetros operacionais do equipamento, tais como a velocidade rotacional, o diâmetro dos orifícios da feira, o sistema de coleta e o tempo de fiação podem ser ajustados para controlar a geometria e a morfologia das fibras (WITKOWSKA et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O polímero poliacrilonitrila foi adquirido a partir da Sigma-Aldrich (EUA). O solvente N, N – dimetilformamida (99,8%) foi adquirido da Proquímios (Brasil). O extrator ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) foi cedido pela Solvay (Brasil). A solução aquosa contendo íons de gálio (Gálio Padrão para ICP, 5% p/p) foi adquirida da Sigma-Aldrich (EUA). Os reagentes de grau analítico empregados foram o ácido nítrico (65%, Synth, Brasil) e o hidróxido de sódio (98%, Alphatec, Brasil) na preparação de soluções de 1, 3 e 5 M. A solução ácida HCl (37%, Neon, Brasil) 1 M foi utilizado como dessorvente.

3.2 PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS

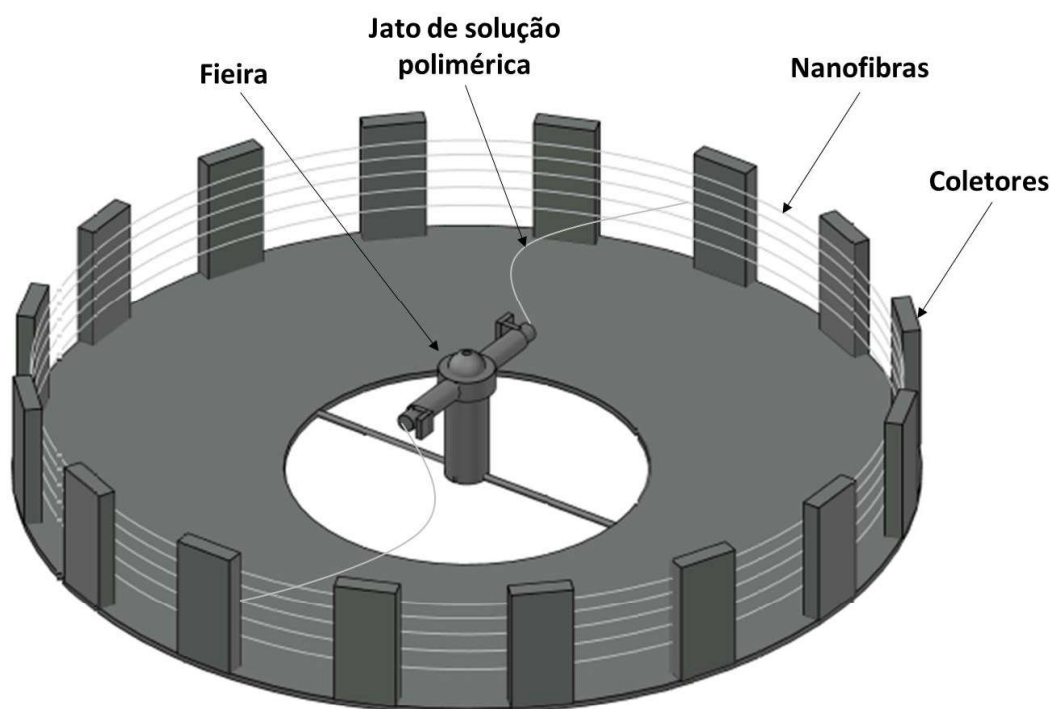
A solução polimérica foi preparada a partir da dissolução do polímero poliacrilonitrila (PAN) e do extrator ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) no solvente dimetilformamida (DMF), utilizando um agitador magnético. As condições de preparação da solução foram temperatura de 60 °C durante 4 horas de agitação, resultando na formação de uma solução viscosa e homogênea (LU, Y. et al., 2013).

As nanofibras de PAN sem o extrator foram preparadas usando 12% em peso de polímero e 88% em peso de solvente. No caso das nanofibras de PAN modificadas com o Cyanex 272, manteve-se fixo o peso do solvente (88%) e variou-se a proporção de PAN e extrator, com razões de polímero/extrator (% m/m) de 90/10, 80/20 e 70/30 (AGUBRA et al., 2016). A escolha da poliacrilonitrila como o polímero utilizado para produzir as nanofibras foi devido a sua resistência ao calor, estabilidade e elevada resistência mecânica, o que possibilita a sua reutilização por diversos ciclos (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012).

As nanofibras foram produzidas pela técnica centrífuga, utilizando o equipamento Forcespinning® (Modelo L1000-MS, FibeRio, EUA), como mostrado na Figura 6. A fieira do equipamento foi alimentada com aproximadamente 2 mL de solução polimérica e conectadas agulhas (30 G ½") em suas extremidades. As condições operacionais do equipamento foram: velocidade de rotação de 8000 rpm e 5 recargas da fieira com 3 minutos de funcionamento cada, totalizando um tempo de

operação total de aproximadamente 15 minutos. A distância entre a ponta da agulha e o coletor foi fixada em 12,5 cm. As nanofibras produzidas ficaram retidas em uma placa coletora de 4" equipada com 16 coletores de metal (LU, Y. et al., 2013; CADORE; BERTUOL; TANABE, 2019; SILVA et al., 2019). As condições experimentais foram estabelecidas através de testes preliminares e de acordo com as informações obtidas pela literatura.

Figura 6 – Ilustração esquemática do equipamento Forcespinning®.



Fonte: Autora.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS

A morfologia das nanofibras foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) através de um microscópio VEGA-3G (Tescan, República Tcheca), equipado com detector de elétrons secundário para obter as imagens. O diâmetro médio das nanofibras foi determinado pelas micrografias, utilizando o *software* Image J (NIH Image, EUA). A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

(FT-IR) foi empregada para caracterizar os grupos funcionais das nanofibras, utilizando o equipamento Prestige 21 (Shimadzu, Japão). Os ensaios de perda de massa durante a degradação térmica dos polímeros foram realizados por análise termogravimétrica (TGA) (TGA-50, Shimadzu, Japão). As amostras foram colocadas em um cadinho de platina e aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob uma atmosfera de oxigênio de 50 mL min⁻¹. As soluções aquosas foram analisadas quantitativamente por espectrometria de absorção atômica com chama (Modelo 240FS AA, Agilent Technologies).

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, onde uma massa constante de 0,06 gramas de nanofibra foram colocadas em contato com 30 mL de solução de gálio, resultando em uma relação solido-líquido (g:mL) de 1:500. Para a agitação da solução foi utilizada uma incubadora do tipo shaker com agitação orbital e aquecimento (Modelo SL-222, Solab), fixando a velocidade de rotação em 240 rpm.

Para avaliar a capacidade de adsorção e remoção das nanofibras com diferentes frações mássicas de polímero e extrator, uma solução de gálio com concentração de 20 mg L⁻¹ foi utilizada, agitando durante 4 horas, a temperatura de 25 °C e fixando o pH da solução em 2,5. As condições iniciais foram definidas a partir de estudos preliminares e da literatura.

Posteriormente, foi investigado o pH em que a adsorção de gálio utilizando as nanofibras como adsorventes foi favorecida, a partir de uma faixa de 0,5 a 3,0 (ajustando as soluções com NaOH e HNO₃), utilizando a melhor proporção polímero/extrator encontrada, solução de gálio com concentração de 20 mg L⁻¹, agitando durante 4 horas a 25 °C.

A partir do melhor pH de adsorção de gálio encontrado, as curvas cinéticas foram construídas mantendo fixa a concentração inicial de gálio de 20 mg L⁻¹ e variando o tempo de contato (0 a 240 min) e a temperatura (25, 35 e 45 °C). Para as curvas de equilíbrio, as condições variadas foram a temperatura (25, 35 e 45 °C) e as concentrações iniciais de gálio (20, 40, 60, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹), fixando o melhor pH encontrado e agitação durante 4 horas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos dados.

Após os experimentos, as amostras foram filtradas para retirar a fase sólida e a solução aquosa foi quantificada por espectrometria de absorção atômica com chama (Modelo 240FS AA, Agilent Technologies).

A porcentagem de remoção de gálio (R%) foi calculada utilizando a Equação 9 (LU, F. et al., 2018) e a capacidade de adsorção (q_e) foi determinada pela Equação 10 (ZHAO, Z. et al., 2016):

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (9)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (10)$$

onde C_0 é a concentração inicial de gálio na solução aquosa (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio de gálio na solução aquosa (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3.5 MODELOS CINÉTICOS

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) é considerado válido para o estudo da cinética em estágios iniciais de adsorção e por longos períodos até o equilíbrio. Entretanto, para a maioria das aplicações de adsorção de poluentes o uso do modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO) é o mais indicado. Além desses modelos, a cinética de adsorção também pode ser descrita pela equação de Elovich, que é indicada para descrever uma ordem cinética genérica, como no caso de superfícies heterogêneas (TAN; HAMEED, 2017).

Sendo assim, para estudar a cinética de adsorção do gálio a partir das nanofibras de PAN/Cyanex 272 como adsorventes, foram utilizados os modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) (Equação 11) (WU; TSENG; JUANG, 2001; QIU et al., 2009), Pseudo-Segunda Ordem (PSO) (Equação 12) (WU; TSENG; JUANG, 2001; QIU et al., 2009) e Elovich (Equação 13) (QIU et al., 2009), respectivamente:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (11)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (12)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (13)$$

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

3.6 ANÁLISE DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA

Para representar as curvas de equilíbrio de adsorção de gálio pelas nanofibras de PAN/Cyanex 272 como adsorventes, foram testados os modelos de Freundlich (Equação 14) (FREUNDLICH, 1906) e Langmuir (Equação 15) (LANGMUIR, 1918), respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (14)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (15)$$

onde q_m é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), k_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de gálio pelas nanofibras de PAN/Cyanex 272 como adsorventes foram investigados a partir dos valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), da variação da entalpia (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) e da variação da entropia (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), estimados pelas Equações 16, 17 e 18 (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016), respectivamente:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (16)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (17)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (18)$$

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

3.7 MODELAGEM E ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados aos dados experimentais através de regressão não linear. A estimativa dos parâmetros foi baseada na minimização da função de mínimos quadrados. Os cálculos foram realizados no *software* Origin Pro 2016 (OriginLab, EUA). A qualidade do ajuste foi medida através do coeficiente de determinação (R^2), erro relativo médio (ARE) e erro quadrático médio (MSE) (TRAN et al., 2017).

3.8 CICLOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO

A capacidade de reutilização das nanofibras foi avaliada através de ensaios sequenciais de adsorção e dessorção. Para o experimento de adsorção, a quantidade de 0,06 g de nanofibras foram colocadas em contato com 30 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de gálio (relação sólido:líquido de 1:500), sob agitação de 240 rpm, durante 60 minutos, em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a adsorção, a mesma quantidade de 0,06 gramas de nanofibras carregadas com o metal foram colocadas em contato com um volume de 15 mL da solução dessorvente (relação sólido:líquido de 1:250), sob agitação de 240 rpm, durante cinco minutos, em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (CADORE; BERTUOL; TANABE, 2019; SILVA et. al., 2019). HCl 1 M foi utilizado como dessorvente (ZHANG, Y. et al., 2018). Esse procedimento foi repetido por cinco ciclos consecutivos para determinar a estabilidade e durabilidade das nanofibras. Os

experimentos de adsorção e dessorção foram realizados em uma incubadora do tipo shaker com agitação orbital e aquecimento (Modelo SL-222, Solab).

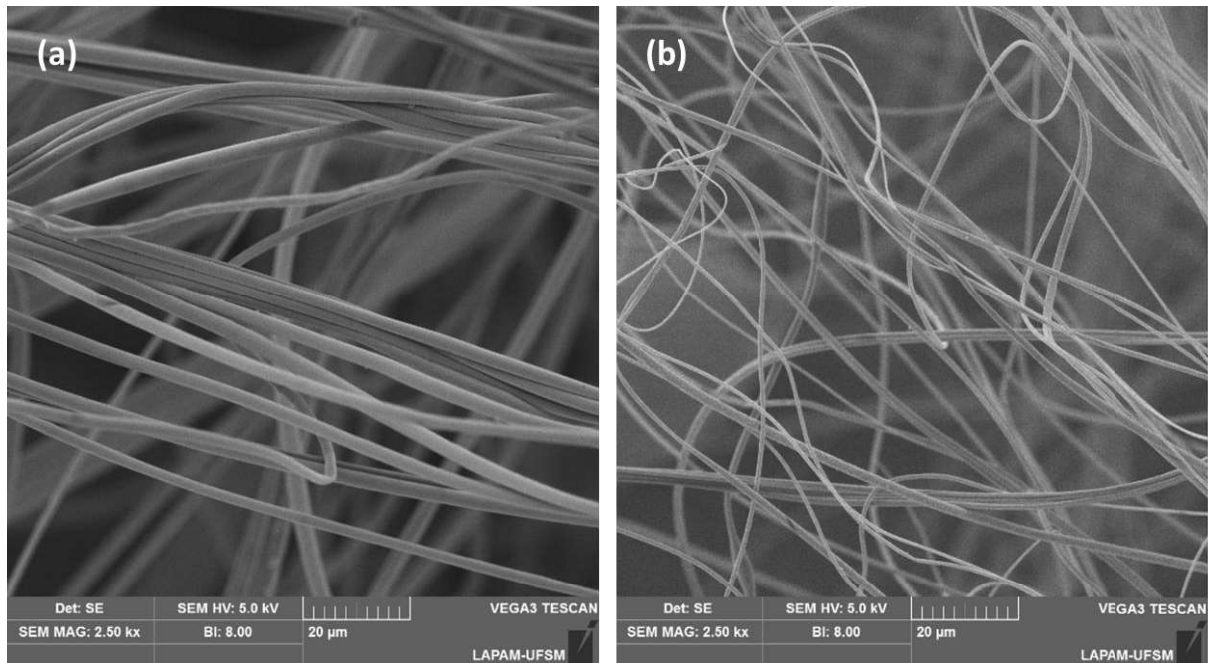
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das nanofibras nas melhores condições de produção foram analisadas através de imagens do MEV (Figura 7). Tanto as nanofibras PAN (Figura 7a) e PAN/CYANEX 272 (Figura 7b) apresentaram estrutura cilíndrica e longa, com superfície lisa e homogênea, sem a formação de grânulos e/ou pontos de aglomeração ao longo de sua estrutura. Porém, puderam ser observadas diferenças entre os tamanhos de diâmetro das fibras, onde os diâmetros das nanofibras PAN variaram de 900 a 1100 nm, enquanto os diâmetros das nanofibras PAN/CYANEX 272 encontravam-se entre 530 e 840 nm. Essa diferença estrutural entre a fibra pura e a fibra modificada ocorre porque o diâmetro e o comprimento das fibras estão diretamente relacionados a viscosidade da solução polimérica. A adição de CYANEX 272 reduz a viscosidade da solução e, por consequência, leva a alteração de sua estrutura (NATARAJAN; BHARGAVA, 2018). Desta forma, a adição de CYANEX 272 proporcionou um menor diâmetro das nanofibras. Características estruturais semelhantes foram encontradas na literatura, onde Wang e Kumar (2006) produziram nanofibras de PAN com diâmetros variando entre 50 e 1200 nm. Lu, Y. et al. (2013), encontraram uma faixa de diâmetro de 200 a 2000 nm variando a proporção polímero/solvente na produção das fibras de PAN, evidenciando que as nanofibras produzidas apresentam tamanhos de diâmetro de acordo com a faixa encontrada na literatura.

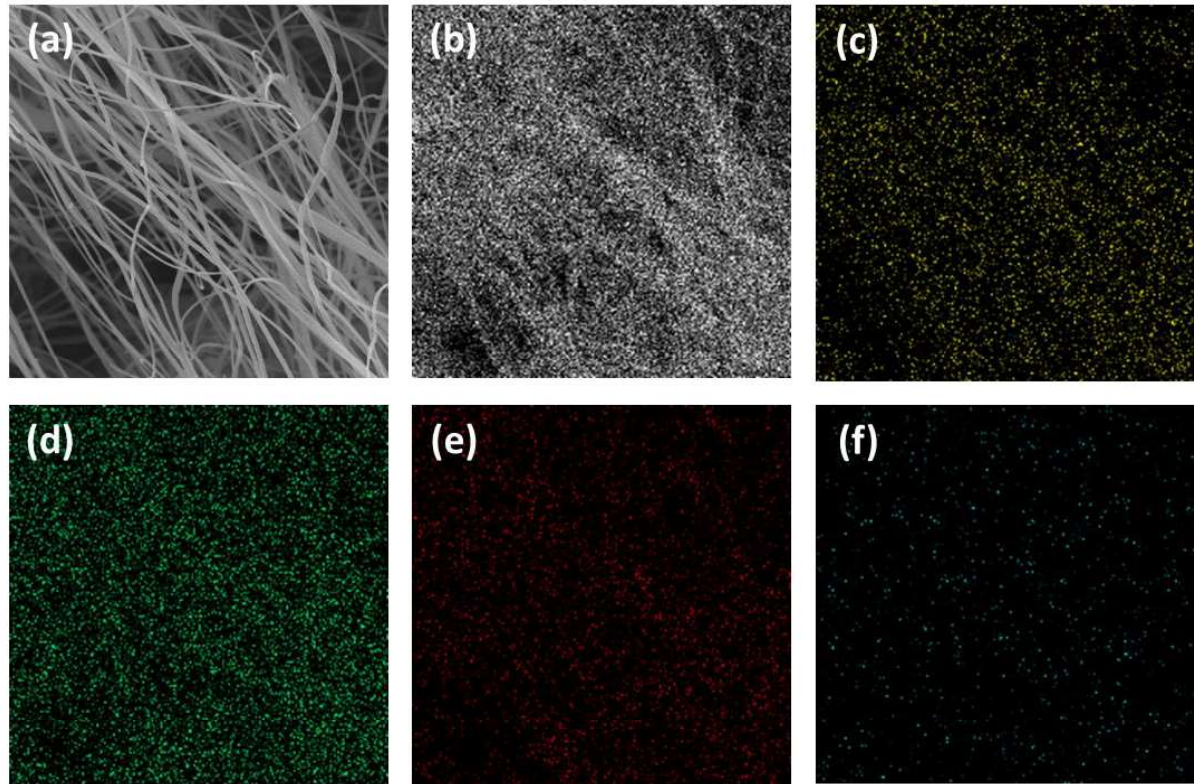
Figura 7 – Imagens do MEV das (a) Nanofibras PAN, (b) Nanofibras PAN/CYANEX 272.



Fonte: Autora.

A Figura 8 mostra o mapeamento EDS das nanofibras PAN/CYANEX 272 após o uso na adsorção do metal. As imagens mostraram que os elementos químicos foram distribuídos homogeneamente nas fibras. A distribuição de carbono e nitrogênio presentes nas cadeias de poliacrilonitrila estão apresentadas nas Figuras 8b e 8c, respectivamente. O fósforo e o oxigênio, presentes na composição do Cyanex 272, foram uniformemente distribuídos ao longo das estruturas das nanofibras conforme observado nas Figuras 8d e 8e, no qual confirma que o extrator consegue aderir em toda extensão da fibra. Já o gálio também foi distribuído uniformemente na superfície das nanofibras (Figura 8f), indicando que a ligação do metal se deve à incorporação de Cyanex 272 nas nanofibras de PAN.

Figura 8 – Imagens do MEV das (a) Nanofibras PAN/CYANEX 272/Ga³⁺ e mapeamento elemental EDS do (b) carbono, (c) nitrogênio, (d) fósforo, (e) oxigênio e (f) gálio.



Fonte: Autora.

4.1.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras. Os espectros de Cyanex 272 puro, nanofibras PAN e nanofibras PAN/CYANEX 272 são mostrados na Figura 9.

O espectro do Cyanex 272 (Figura 9a) apresentou bandas características em 959 e 817 cm⁻¹ atribuídas a vibração de alongamento (P–O e P–O–C), sendo características do extrator orgânico, presentes também nas nanofibras modificadas (BASUALTO et al., 2015). Bandas de vibração assimétrica (C–H) foram observadas em 2870 cm⁻¹, que também permanecem no espectro das nanofibras modificadas (KAZAK et al., 2015).

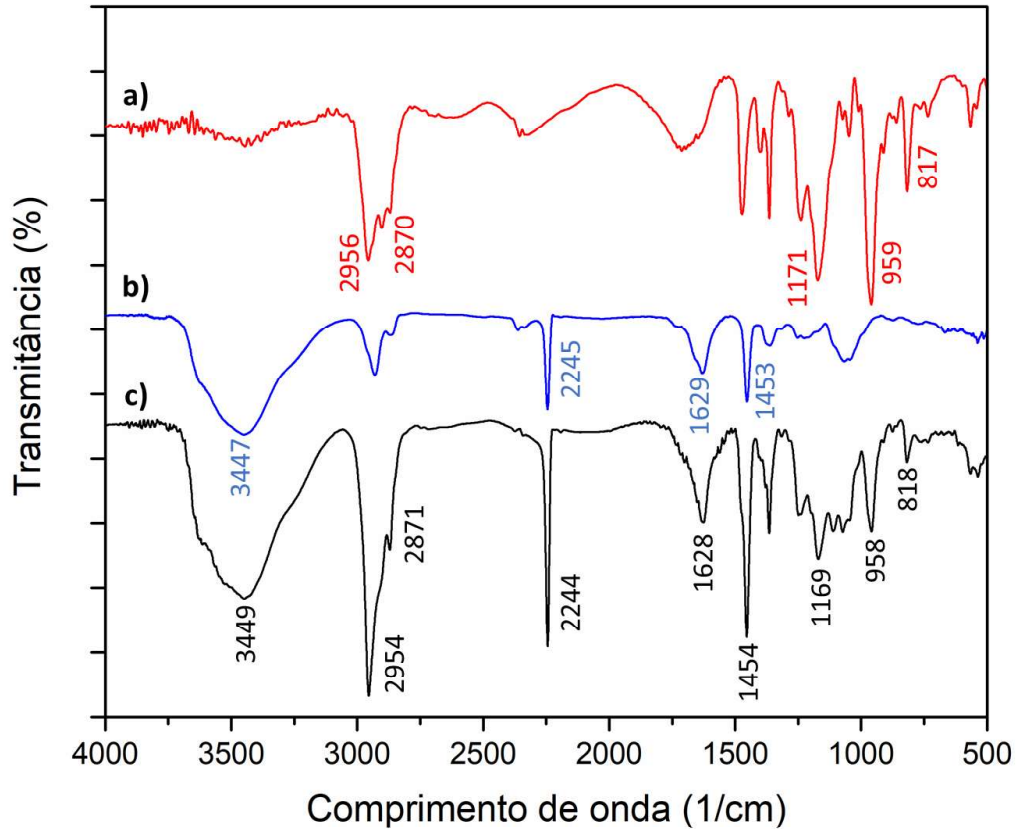
As bandas características de PAN (Figura 9b) estão presentes em 3447 cm^{-1} (N–H), em 2245 cm^{-1} correspondentes ao nitrilo (–CN), em 1629 cm^{-1} referentes a C=O e em 1453 cm^{-1} correspondentes as bandas de flexão (C–H), as quais também permanecem nas nanofibras modificadas (DAS et al., 2018; MARTÍN et al., 2018). O pico observado em 1629 cm^{-1} é atribuído a vibração C=O dos grupos amida, presente no DMF, usado como solvente para a preparação das nanofibras, comprovando que uma pequena parcela do solvente permanece na fibra mesmo após sua fiação (AN et al., 2013).

A presença do extrator Cyanex 272 impregnado nas nanofibras de PAN foi revelado pela banda 1169 cm^{-1} (PAN/CYANEX 272) (Figura 9c) devido ao alongamento P=O (BASUALTO et al., 2015). Além disso, o alongamento de C–H (metil, metileno) aparece como uma banda muito forte em 2954 cm^{-1} , especialmente no espectro PAN/CYANEX 272. Isto ocorre devido a incorporação do extrator orgânico, confirmando a sua presença nas nanofibras modificadas (MARTÍN et al., 2019).

O espectro das nanofibras de PAN/CYANEX 272 apresentou picos nas bandas próximas as observadas para o Cyanex 272 puro e para a nanofibra de PAN, indicando que não houve degradação das ligações após a modificação das nanofibras com o extrator. Desta forma, as nanofibras PAN/CYANEX 272 são constituídas por duas substâncias ligadas apenas por interações intermoleculares, sem que ocorra a clivagem de nenhuma ligação (CADORE; BERTUOL; TANABE, 2019; SILVA et al., 2019).

Com base nos resultados de FTIR apresentados e nas moléculas de PAN (FLEMING et al., 2013) e de Cyanex 272 (XING; LEE; KIM, 2018), supõe-se que as cadeias de carbono do Cyanex 272 interajam com a PAN por ligações de hidrogênio, o que faz com que o Cyanex 272 seja fixado nas nanofibras (MARTÍN et al., 2019).

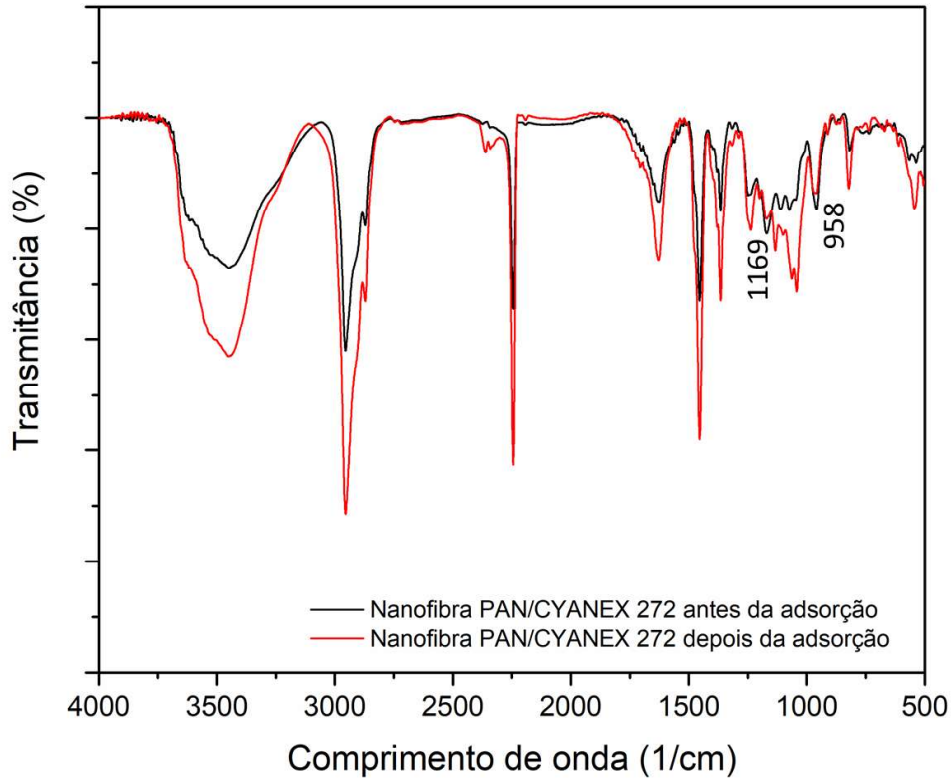
Figura 9 – Espectro FT-IR do (a) CYANEX 272, (b) Nanofibras PAN e (c) Nanofibras PAN/CYANEX 272.



Fonte: Autora.

As interações existentes antes e depois da adsorção do gálio usando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes foram investigadas (Figura 10). A partir da comparação dos espectros gerados, pode-se observar que a intensidade dos picos 958 cm^{-1} (atribuído ao alongamento de P–O) e 1169 cm^{-1} (alongamento P=O) diminuíram após a etapa de adsorção, indicando que os hidrogênios foram substituídos pelos íons metálicos durante a troca catiônica (ZHAO, Z. et al., 2016).

Figura 10 – Espectro FT-IR das nanofibras PAN/Cyanex 272 antes e depois da adsorção do metal (Ga^{3+}).



Fonte: Autora.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica das nanofibras PAN e PAN/CYANEX 272 na faixa de temperatura de 30 a 800 °C está ilustrada pelas curvas TGA na Figura 11. Em ambas as curvas, pode-se observar que ocorre em torno de 5% de perda de massa inicial entre 30 e 330 °C (nanofibras PAN) e entre 30 e 200 °C (nanofibras PAN/CYANEX 272). Essa perda inicial de massa pode ser explicada devido à perda de água, juntamente com uma pequena perda de solvente que permaneceu no polímero (KAZAK et al., 2015; ALMUHAMED et al., 2016).

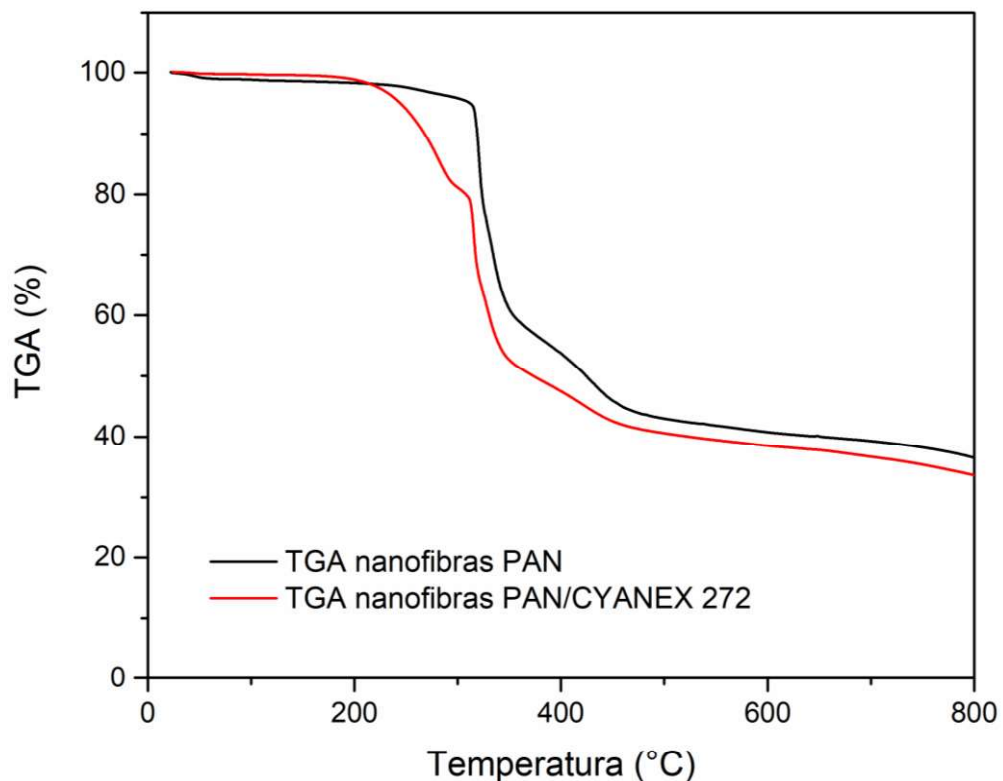
Na faixa de temperatura entre 200 e 250 °C foi observada uma perda de massa apenas para as nanofibras PAN/CYANEX 272. A perda de massa associada foi de 20% e pode ser devido à decomposição do Cyanex 272. Esse evento, juntamente com os

resultados mostrados pelo FTIR, confirmam a presença do extrator no material modificado (MARTÍN et al., 2019).

O próximo estágio de degradação foi bastante acentuado para ambos os materiais ocorrendo entre 330 e 450 °C para as nanofibras PAN e entre 250 e 450 °C para as nanofibras PAN/CYANEX 272. Esse comportamento está associado a degradação do polímero PAN (HADDAD; ALHARBI, 2018).

Embora a perda de massa total para as nanofibras PAN/CYANEX 272 tenha sido ligeiramente maior do que para as nanofibras PAN, ambas estabilizaram o processo de degradação em temperaturas superiores a 400 °C, indicando boa estabilidade térmica (VEDAMURTHY; MURUGESAN, 2018).

Figura 11 – TGA das nanofibras PAN e PAN/CYANEX 272.



Fonte: Autora.

4.2 ADSORÇÃO DO METAL

4.2.1 Efeito da proporção polímero/extrator

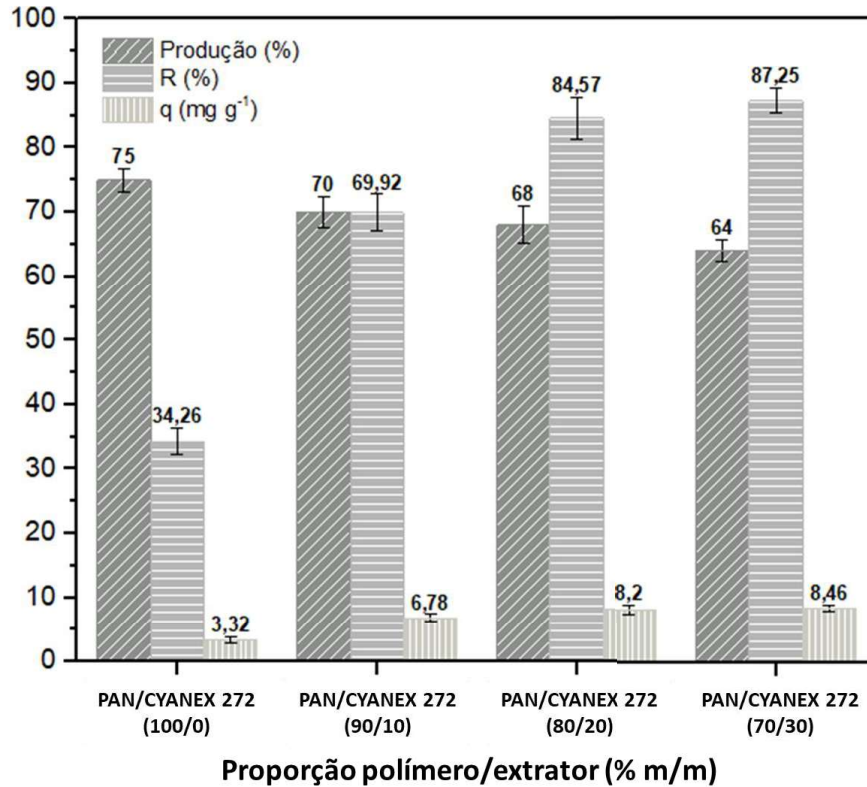
O efeito da concentração de Cyanex 272 na capacidade de adsorção e remoção de gálio foi estudado a partir de diferentes proporções de polímero/extrator, assim como o rendimento de produção das fibras a partir do aumento da quantidade de extrator na solução polimérica (Figura 12).

Uma maior quantidade de Cyanex 272 proporcionou um aumento progressivo na eficiência de adsorção do metal, porém diminuiu o rendimento de produção da nanofibra. Esse comportamento também foi relatado por Almuhamed et al. (2016), onde foram testadas diferentes frações mássicas de polímero/extrator para a produção das nanofibras, utilizando o método Eletrospinning. Nesse caso, os autores obtiveram a melhor eficiência de produção a partir das menores proporções de extrator. Já nos estudos de Nie et al. (2009), os autores observaram que os diâmetros das nanofibras de poliacrilonitrila diminuíam com o aumento do teor de extrator na solução polimérica, porém, acima de 30% de extrator as fibras se tornavam não uniformes e defeituosas.

Conforme os ensaios realizados, todas as nanofibras produzidas apresentaram alguma capacidade de adsorver o metal, até mesmo as que não continham extrator em sua composição. Essa pequena parcela de metal adsorvida pela fibra pura se deve as características físicas e químicas das nanofibras, às quais favorecem a adsorção, permitindo que uma parcela do metal fique aderida a sua superfície (LIU, F. et al., 2017).

As nanofibras fabricadas com as proporções polímero/extrator (% m/m) de 80/20 e 70/30 foram as que obtiveram melhor desempenho na captura do metal, apresentando capacidades adsorptivas próximas. Porém, devido ao melhor rendimento de produção observado na proporção 80/20, esta foi escolhida como mais apropriada para a continuidade dos experimentos.

Figura 12 – Efeito da proporção polímero/extrator na produção das nanofibras (%), eficiência de remoção (R%) e capacidade de adsorção do metal (mg g^{-1}).



Condições experimentais: concentração de Ga em solução = 20 mg L^{-1} , relação S:L = 1:500 (g/mL), tempo de contato = 240 min, temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 2,5, proporção polímero/extrator = 100/0, 90/10, 80/20 e 70/30 (% m/m).

Fonte: Autora.

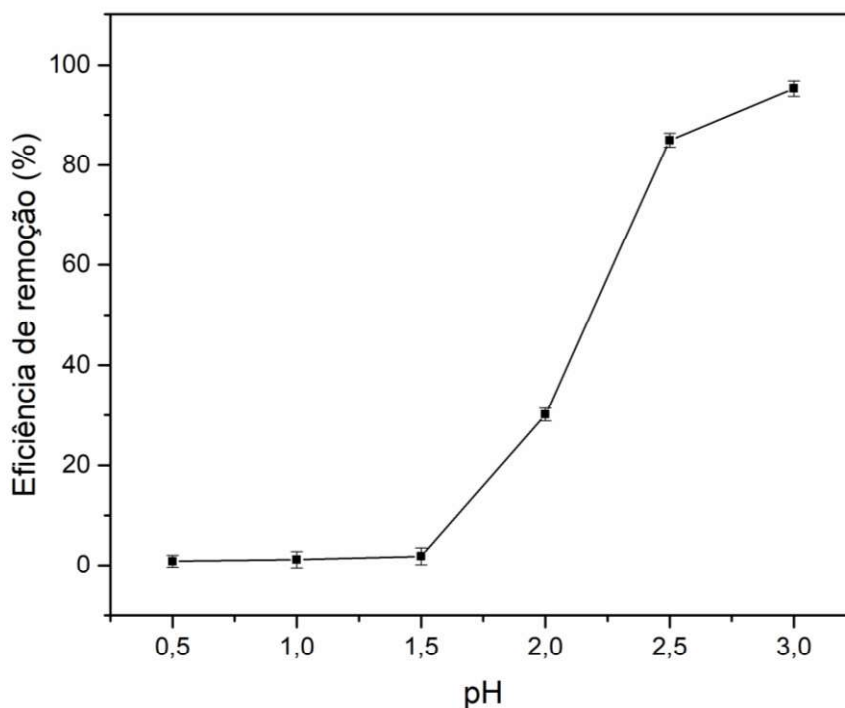
4.2.2 Efeito do pH

O pH da solução é um dos fatores que possui influência direta nos processos de adsorção de metais. Isso acontece porque a variação do pH afeta as características ácido-base das ligações, assim como a especiação dos íons metálicos em solução, podendo levar a sua precipitação (KOLEV et al., 2009; YEN et al., 2016).

A influência do pH na adsorção do gálio é apresentada na Figura 13. Os resultados mostraram que a adsorção de gálio se tornou mais eficiente à medida que se aumentou o pH da solução. Em pH a partir de 2,5 a adsorção do metal atingiu valores acima de 84%. Isso ocorre porque em pH mais baixo a concentração de H^+ é

alta, gerando uma competição entre os íons gálio e o H^+ da solução, impedindo a adsorção de cátions Ga^{3+} . À medida que se aumenta o pH, essa competição diminui, favorecendo a adsorção do metal (LI, X. et al., 2015; ZHANG, Y. et al., 2018). Os valores encontrados estão de acordo com os estudos de Chen, Wang e Chiu (2017), onde os autores também obtiveram melhores resultados de recuperação do gálio a partir do aumento do pH em uma faixa estudada de 0,5 a 3,0.

Figura 13 – Influência do pH na eficiência de adsorção de Ga.



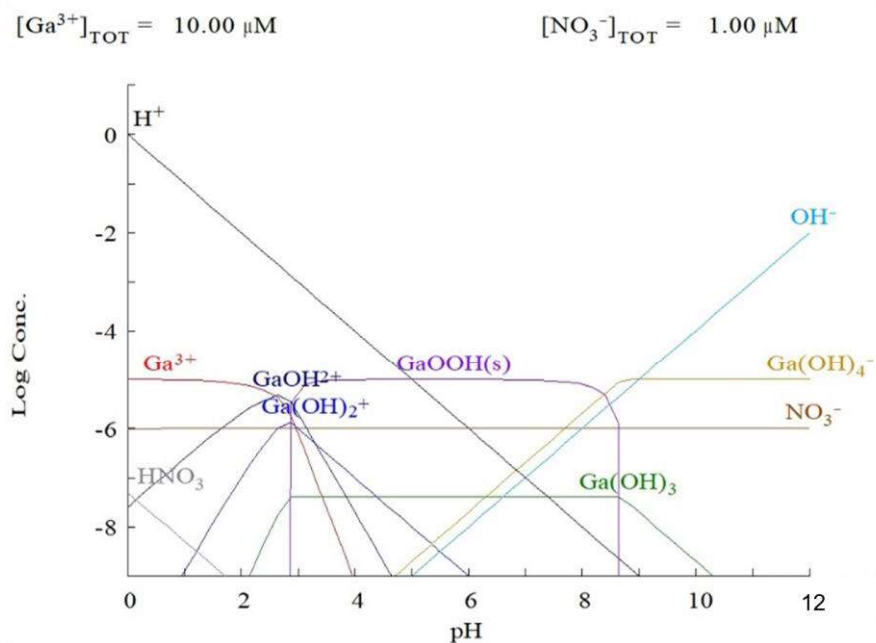
Condições experimentais: concentração de Ga em solução = 20 mg L^{-1} , relação S:L = 1:500 (g/mL), tempo de contato = 240 min, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, proporção polímero/extrator = 80/20 (% m/m), pH = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0.

Fonte: Autora.

Além disso, o diagrama de especiação química gerado pelo software Hydra/Medusa (Figura 14) foi levado em consideração para a escolha do pH ótimo da solução. O diagrama de especiação química indica que em solução aquosa com pH inferior a 4, o elemento gálio encontra-se na forma Ga^{3+} , que é de interesse nesse trabalho. Porém, o gráfico também indica que para valores de pH a partir de aproximadamente 3,0, o gálio apresenta-se em sua forma sólida, o que poderia levar

a um falso incremento nos valores de capacidade de adsorção, ou seja, ao invés de estar sendo adsorvido pelas nanofibras, o metal poderia estar precipitando na solução. Portanto, o pH selecionado para as adsorções subsequentes foi de 2,5, onde obteve-se uma eficiência satisfatória de remoção do metal, que encontra-se na forma Ga^{3+} , além de ser possível garantir que o metal esteja sendo adsorvido pelas nanofibras ao invés de precipitado na solução (ZHANG, Y. et al., 2018).

Figura 14 – Diagrama de especiação do Ga gerado pelo software Hydra/Medusa.



Fonte: Autora.

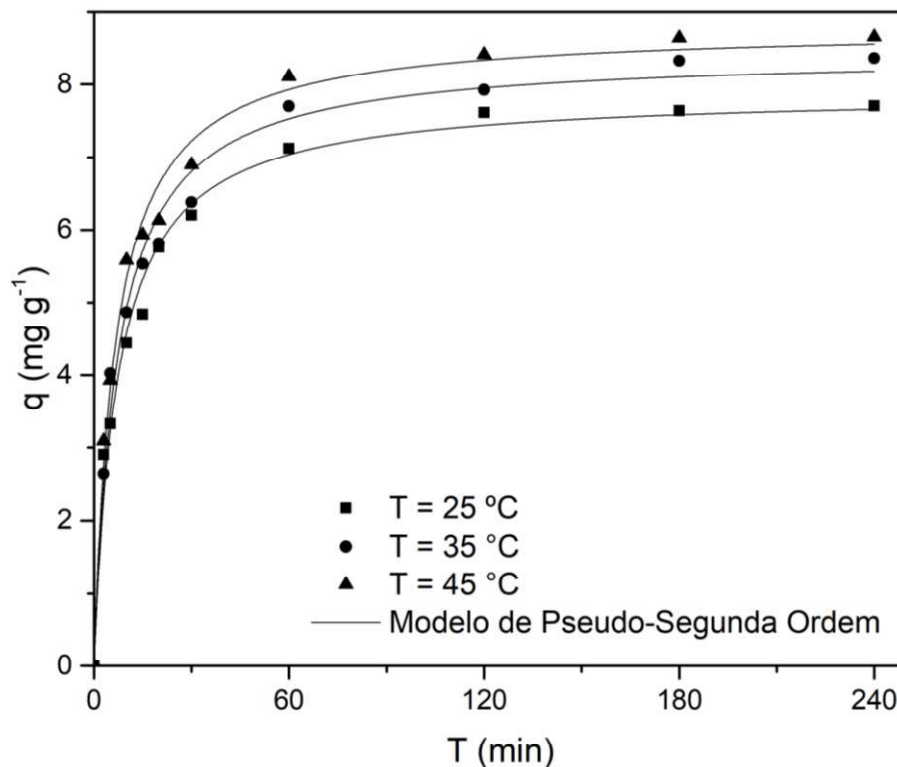
4.2.3 Cinética de adsorção

As curvas cinéticas de adsorção de gálio utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes estão representadas na Figura 15. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de gálio aumentou rapidamente nos primeiros 30 minutos, tornando-se mais lenta com o tempo, até atingir o equilíbrio, para todas as temperaturas estudadas.

Os parâmetros cinéticos obtidos para os três modelos estudados são apresentados na Tabela 1. Os critérios de escolha do modelo levaram em consideração os maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e menores

valores do erro relativo médio (ARE) e erro quadrático médio (MSE). Sendo assim, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) foi o que melhor descreveu os dados experimentais obtidos ($R^2 > 0,98$; ARE < 5%; MSE < 0,1).

Figura 15 – Curvas cinéticas de adsorção de Ga com as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes.



Condições experimentais: concentração de Ga em solução = 20 mg L⁻¹, relação S:L = 1:500 (g/mL), proporção polímero/extrator = 80/20 (% m/m), pH = 2,5, tempo de contato = 0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 min, temperatura = 25, 35 e 45 °C.

Fonte: Autora.

Analisando os parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, pode-se observar que os valores da capacidade de adsorção (q_2) aumentaram com o aumento da temperatura, já os valores da velocidade de adsorção (k_2) diminuíram. Isso acontece, pois o aumento da temperatura favorece a adsorção, fazendo com que os locais ativos disponíveis sejam utilizados, diminuindo gradualmente a velocidade de adsorção (YANG et al., 2018; ZHAO, F. et al. 2015). O mesmo ocorre para o modelo de Elovich, o qual descreve a cinética de adsorção das nanofibras.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes.

Modelos Cinéticos	Temperatura (°C)		
	25	35	45
PFO			
q_1 (mg g ⁻¹)	7,31 ± 0,28	7,78 ± 0,32	8,12 ± 0,31
k_1 (min ⁻¹)	0,0915 ± 0,0127	0,0946 ± 0,0143	0,1038 ± 0,0150
R ²	0,9488	0,9408	0,9469
ARE (%)	13,36	12,53	11,70
MSE	0,31	0,41	0,39
PSO			
q_2 (mg g ⁻¹)	7,89 ± 0,16	8,42 ± 0,18	8,79 ± 0,16
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0175 ± 0,0019	0,0166 ± 0,0018	0,0173 ± 0,0017
R ²	0,9886	0,9880	0,9912
ARE (%)	4,87	4,66	4,06
MSE	0,07	0,08	0,06
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,84 ± 0,06	0,78 ± 0,05	0,77 ± 0,06
b (g mg ⁻¹)	5,12 ± 1,63	5,28 ± 1,52	6,96 ± 2,39
R ²	0,9788	0,9821	0,9798
ARE (%)	5,72	5,01	6,10
MSE	0,13	0,12	0,16

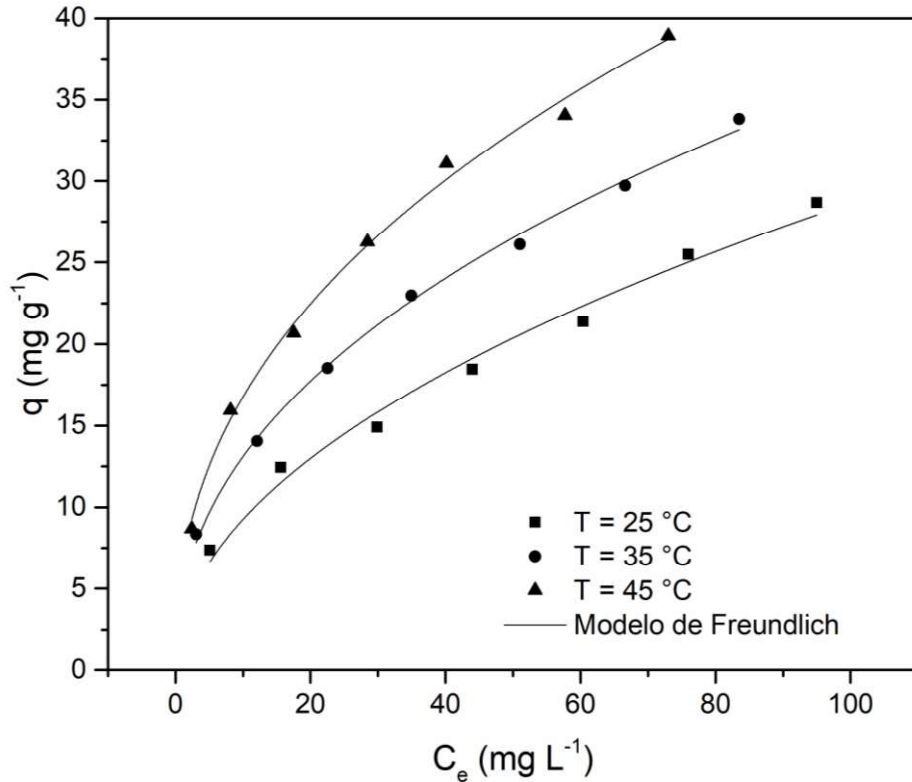
Fonte: Autora.

4.2.4 Isotermas de adsorção

Para descrever as curvas isotérmicas foram utilizados os modelos de Freundlich e Langmuir. A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros isotérmicos de adsorção de gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272. A escolha do modelo levou em consideração os maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e menores valores do erro relativo médio (ARE) e erro quadrático médio (MSE). Sendo assim, o modelo de Freundlich foi o escolhido para descrever as isotermas de adsorção e posteriormente para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos ($R^2 > 0,98$; $ARE < 6\%$; $MSE < 0,7$). Esse modelo é empregado para descrever sistemas heterogêneos e não se restringe a formação de uma monocamada (ZHAO, Z. et al., 2016). Portanto, podemos assumir que a adsorção de gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 é heterogênea e pode ocorrer a formação de multicamadas nos sítios ativos da superfície da nanofibra.

As curvas isotérmicas de adsorção representadas pelo modelo de Freundlich (Figura 16) indicam que a capacidade de adsorção aumenta à medida que se aumenta a concentração de metal em solução e que o aumento da temperatura é favorável ao processo de adsorção. Isso ocorre porque o aumento da temperatura amplia o tamanho dos poros e/ou ativa a superfície adsorvente, aumentando a frequência de colisões entre as moléculas e tornando sua mobilidade maior em direção a superfície adsorvente, o que por consequência aumenta a sua penetração (LI, W. et al., 2012). Isso se confirma ao interpretar os parâmetros isotérmicos obtidos, onde é possível perceber que os valores de k_F aumentam com o aumento da temperatura, indicando que a afinidade adsorvente-adsorbato é maior em 45 °C. Além disso, os valores do coeficiente de heterogeneidade ($1/n_F$) foram menores que 1, indicando que a adsorção é favorável (TRAN et al., 2017).

Figura 16 – Curvas isotérmicas de adsorção de Ga com as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes.



Condições experimentais: relação S:L = 1:500 (g/mL), proporção polímero/extrator = 80/20 (% m/m), pH = 2,5, tempo de contato = 240 min, concentração de Ga em solução = 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹, temperatura = 25, 35 e 45 °C.

Fonte: Autora.

A máxima capacidade de adsorção de gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 nas condições experimentais estudadas foi de 38,93 mg g⁻¹. Esse valor foi comparado a capacidade de adsorção de outros adsorventes utilizados para a recuperação de gálio (Tabela 3). Conforme mostrado, a capacidade de adsorção de gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 encontra-se dentro da média, sendo compatível e similar a alguns adsorventes correspondentes na literatura.

Tabela 2 – Parâmetros isotérmicos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes.

Modelos Isotérmicos	Temperatura (°C)		
	25	35	45
Freundlich			
k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	2,9837 ± 0,3941	4,7745 ± 0,2533	6,3656 ± 0,3888
1/n _F	0,4910	0,4380	0,4208
R ²	0,9867	0,9971	0,9955
ARE (%)	5,29	2,24	2,83
MSE	0,63	0,20	0,43
Langmuir			
q _m (mg g ⁻¹)	37,98 ± 5,59	41,08 ± 4,24	45,62 ± 3,81
k _L (L mg ⁻¹)	0,0254 ± 0,0089	0,0402 ± 0,0115	0,0556 ± 0,0137
R ²	0,9324	0,9498	0,9617
ARE (%)	16,65	15,87	10,47
MSE	3,23	3,43	7,73

Fonte: Autora.

Tabela 3 – Capacidade de adsorção de Ga (III) pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 em comparação com outros adsorventes.

Adsorvente	Metal	pH	q (mg g ⁻¹)	Referência
Resina Amidoxima (LSC700)	Ga (III)	2,0	29,24	ZHAO, Z. et al. (2016)
Biomassa natural (casca de caranguejo e pó de quitosana)	Ga (III)	2,4	16,95 e 10,59	GLADYSHEV et al. (2013)
Resina Levextrel (CL-P204)	Ga (III)	2,8	42,50	LIU, J. et al. (2003)
Resina de extração (P507)	Ga (III)	3,0	82,30	LIU, J. et al. (2006)
Descarte de chá	Ga (III)	3,0	5,60	CHOU; WANG; HUANG (2010)
Ga(III)/CNTs	Ga (III)	3,0	5,15	ZHANG, Z. et al. (2010)
Bentonita	Ga (III)	2,5	10,67	CHEGROUCHE; BENSMALI (2002)
Nano-TiO ₂	Ga (III)	7,3	4,09	ZHANG, L. et al. (2010)
PAN/CYANEX 272	Ga (III)	2,5	38,93	Neste trabalho

Fonte: Autora.

4.2.5 Termodinâmica de adsorção

Para avaliar a termodinâmica de adsorção do gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272, os parâmetros termodinâmicos foram estudados. A constante de

equilíbrio K_e (TRAN et al., 2017) foi calculada para todas as temperaturas estudadas a partir do modelo de Freundlich.

Os valores de K_e e dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de gálio pelas nanofibras PAN/CYANEX 272 são apresentados na Tabela 4. Os valores negativos de ΔG^0 mostraram a natureza espontânea do processo de adsorção de gálio e indicam que a adsorção do metal é favorecida com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔH^0 indica que o processo de adsorção foi endotérmico. Além disso, o valor de ΔH^0 encontrado foi superior a 20 kJ mol^{-1} , sugerindo que as interações químicas podem estar envolvidas no processo de adsorção. Já o valor positivo de ΔS^0 sugere o aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção do metal. As mesmas características foram encontradas na literatura, onde a adsorção de gálio utilizando resinas (ZHAO, Z. et al., 2016) e zeólitas (ZHAO, F. et al., 2015) como adsorventes também apresentaram natureza espontânea e favorável, processo de adsorção endotérmico com interações químicas envolvidas e aleatoriedade na interface sólido-solução.

Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Ga utilizando as nanofibras PAN/CYANEX 272 como adsorventes.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	K_e	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
25	298	3,37	-2,23		
35	308	11,21	-5,70	70,33	0,25
45	318	19,93	-8,17		

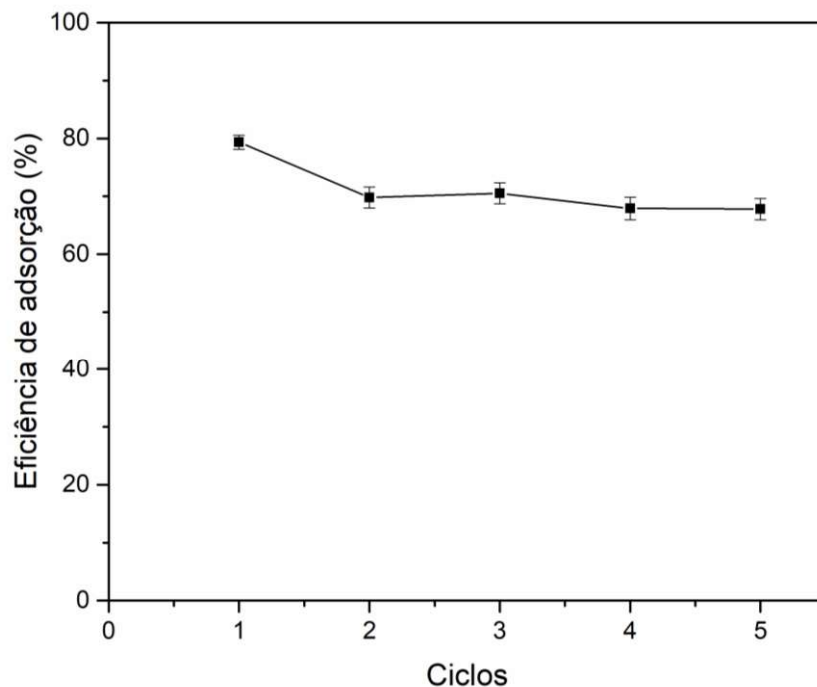
Fonte: Autora.

4.3 CICLOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO

A capacidade de regeneração e reutilização das nanofibras foi estudada a partir de cinco ciclos sequenciais de uso e reuso. As eficiências de adsorção (Figura 17) e dessorção (Figura 18) são apresentadas a seguir. Os resultados indicam que ocorre uma pequena redução na eficiência de recuperação do metal após o primeiro ciclo de

uso e reuso das nanofibras. Isso se deve provavelmente a uma pequena parcela do extrator que pode ter se desagregado das fibras ou também a saturação do material adsorvente, reduzindo a sua capacidade de adsorção. Apesar disso, nos ciclos seguintes a capacidade de adsorção do metal se manteve constante, indicando boa estabilidade do material. Já as eficiências de dessorção se mantiveram constantes durante todos os ciclos, com valores na faixa de 80 a 90% de recuperação do metal.

Figura 17 – Eficiências de adsorção obtidas nos cinco ciclos sequências de uso e reuso das nanofibras PAN/CYANEX 272.



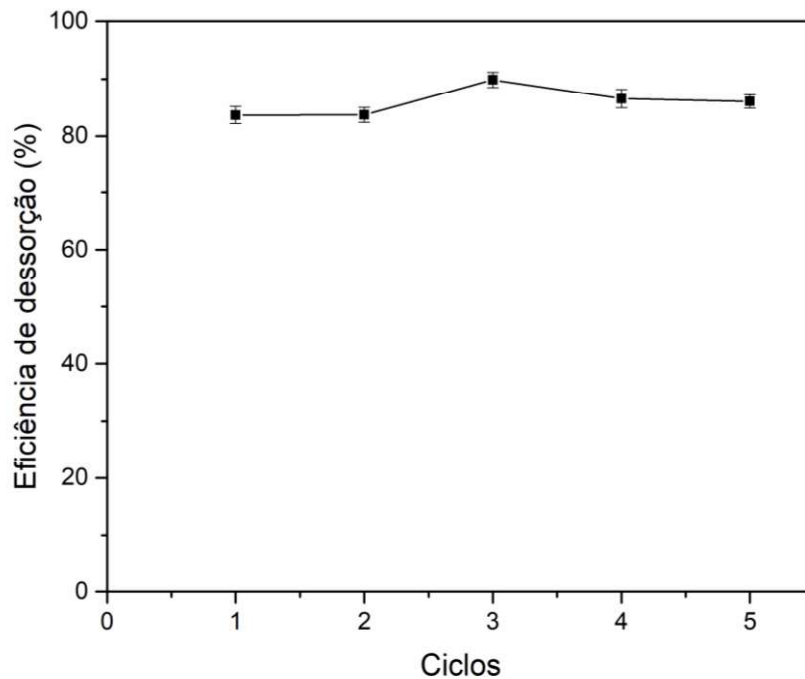
Condições experimentais: relação S:L = 1:500 (g/mL), proporção polímero/extrator = 80/20 (% m/m), pH = 2,5, tempo de contato = 60 min, concentração de Ga em solução = 20 mg L⁻¹, temperatura = 25 °C.

Fonte: Autora.

Além de avaliar as eficiências alcançadas nos cinco ciclos de adsorção/dessorção, a morfologia das nanofibras utilizadas apenas nas etapas de adsorção do metal foram comparadas com as nanofibras utilizadas após um e cinco ciclos de adsorção e dessorção através das imagens MEV (Figura 19). Após a adsorção (Figura 19a), as nanofibras apresentaram diâmetros variando entre 530 e

840 nm. Após um ciclo de adsorção/dessorção (Figura 19b), as nanofibras não apresentaram variações significativas nos diâmetros. Já as nanofibras utilizadas em cinco ciclos de adsorção/dessorção (Figura 19c) apresentaram um aumento significativo nos diâmetros, com valores variando de 710 a 930 nm. Esse aumento ocorre devido à aglomeração e desgaste das nanofibras durante os ciclos de reutilização, causadas principalmente pelo uso de HCl na etapa de remoção (SILVA et al., 2019).

Figura 18 – Eficiências de dessorção obtidas nos cinco ciclos sequências de uso e reuso das nanofibras PAN/CYANEX 272.



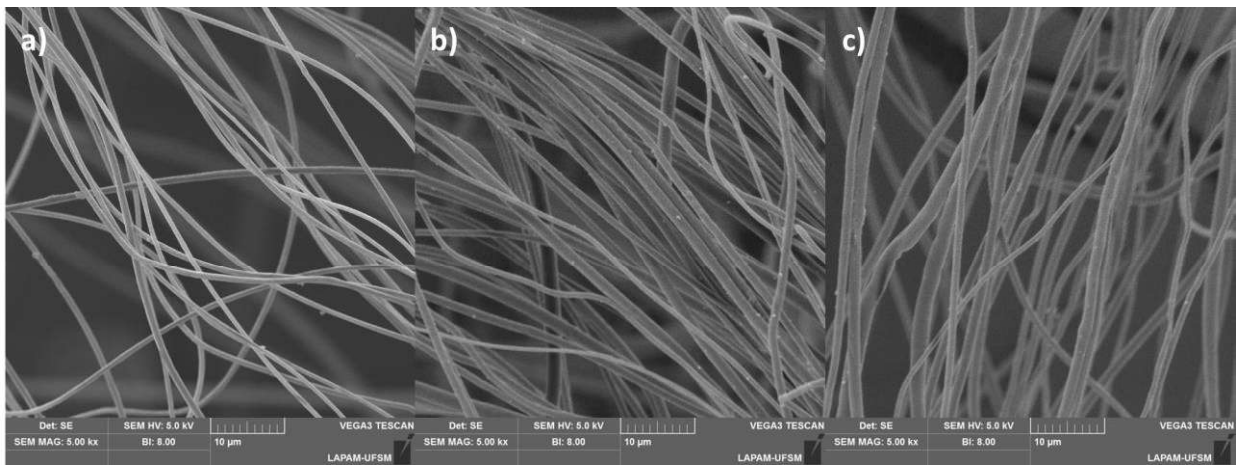
Condições experimentais: relação S:L = 1:250 (g/mL), proporção polímero/extrator = 80/20 (% m/m), tempo de contato = 5 min, temperatura = 25 °C.

Fonte: Autora.

Análises EDS foram realizadas para investigar a possível perda de Cyanex 272 das nanofibras durante esses processos. Os resultados (Tabela 5) indicaram que houve uma pequena perda de fósforo, presente no extrator Cyanex 272 após os cinco ciclos de adsorção/dessorção. Apesar disso, as nanofibras PAN/CYANEX 272 se mantiveram estáveis durante os ciclos seguintes de adsorção e as capacidades de dessorção do metal não sofreram alterações. Isto mostra que as nanofibras

PAN/CYANEX 272 apresentam um grande potencial como adsorventes por serem eficientes na recuperação dos metais e por apresentarem uma boa estabilidade de uso e reuso por diversos ciclos.

Figura 19 – Imagens MEV das nanofibras PAN/CYANEX 272 (a) após uma etapa de adsorção, (b) após um ciclo de adsorção/dessorção e (c) após cinco ciclos de adsorção/dessorção.



Fonte: Autora.

Tabela 5 – Composição química das nanofibras PAN/CYANEX 272 após um e cinco ciclos de adsorção e dessorção.

Ciclos	Elementos (wt.%)				
	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Fósforo	Gálio
Após um ciclo	80,03	10,59	8,17	1,16	0,05
Após cinco ciclos	79,76	5,62	13,89	0,70	0,03

Fonte: Autora.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo reportou que as nanofibras poliméricas modificadas com extrator comercial apresentam um grande potencial e boa estabilidade como adsorventes na recuperação de gálio.

As análises de caracterização confirmaram a impregnação de Cyanex 272 nas nanofibras e mostraram que, em condições experimentais ótimas, as fibras apresentaram estrutura lisa e homogênea, sem a formação de grânulos e/ou pontos de aglomeração e os diâmetros variaram entre 530 e 840 nm.

O estudo do efeito da proporção polímero/extrator indicou que as nanofibras produzidas utilizando 20% de Cyanex 272 obtiveram o melhor desempenho em termos de rendimento de produção e capacidade de adsorção do metal. Já o estudo do efeito do pH indicou que a adsorção de gálio foi favorecida em pH 2,5.

O modelo mais adequado para representar os dados cinéticos foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Já para a representação das isotermas de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich. O uso das nanofibras PAN/CYANEX 272 apresentou capacidade satisfatória de 38,93 mg g⁻¹ na recuperação de gálio a partir de solução aquosa. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica.

Os ciclos sequenciais de adsorção e dessorção das nanofibras demonstraram que apesar de uma pequena redução na capacidade de adsorção do metal após o primeiro ciclo, a eficiência se manteve constante nos ciclos seguintes. Com isso, o trabalho demonstrou que as nanofibras modificadas com extrator apresentam boa alternativa como adsorventes na recuperação de metais em solução.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Testar diferentes polímeros para a fabricação das nanofibras;
- Testar a modificação do material com diferentes extratores;
- Estudar diferentes formas de impregnação das nanofibras com os extratores;
- Estudar diferentes parâmetros do Forcespinning para a produção do material (velocidade rotacional, distância do coletor, diâmetro das agulhas);
- Avaliar a adsorção de diferentes íons metálicos utilizando as nanofibras poliméricas.

REFERÊNCIAS

ABDAL-HAY, A. et al. In Vitro Deposition of Ca-P Nanoparticles on Air Jet Spinning Nylon 6 Nanofibers Scaffold for Bone Tissue Engineering. **Applied Surface Science**, Equador, v. 307, p. 69–76, 2014.

AGUBRA, V. A. et al. ForceSpinning of polyacrylonitrile for mass production of lithium-ion battery separators. **Journal of applied polymer science**, Texas, v. 133, p. 1–8, 2016.

AHMED, I. M.; EL-NADI, Y. A.; EL-HEFNY, N. E. Extraction of gallium (III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925. **Hydrometallurgy**, Egito, n. 131–132, p. 24–28, 2013.

ALMUHAMED, S. et al. Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, França, v. 35, p. 146–152, 2016.

ALNAQBI, M. A. et al. Morphological variations of micro-nanofibrous sorbents prepared by electrospinning and their effects on the sorption of crude oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Emirados Árabes Unidos, v. 4, n. 2, p. 1850–1861, 2016.

AN, Q. et al. Study on a novel nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 171–179, 2013.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of molecular liquids**, Grécia, v. 218, p. 174–185, 2016.

BASUALTO, C. et al. Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 035010, 2015.

BENITO, J. et al. Solution Blow Spinning and Obtaining Submicrometric Fibers of Different Polymers. **International Journal Nanoparticles Nanotech**, Espanha, v. 3, n. 7, p. 1–10, 2017.

BOISBAUDRAN, M. L. Sur un nouveau metal, le gallium. **Annales de chimie et de physique**, França, v. 10, p. 100–141, 1887.

CADORE, J. S.; BERTUOL, D. A.; TANABE, E. H. Recovery of indium from LCD screens using solid-phase extraction onto nanofibers modified with Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). **Process Safety and Environmental Protection**, Santa Maria, v. 127, p. 141–150, 2019.

CARSON, I. et al. The supramolecular and coordination chemistry of cobalt (II) extraction by phosphinic acids. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Estados Unidos, v. 13, p. 1511 – 1521, 2018.

CHEGROUCHE, S.; BENSMALI, A. Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. **Water Research**, Algéria, v. 36, p. 2898–2904, 2002.

CHEN, W. S.; WANG, Y. C.; CHIU, K. L. The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO(IGZO) targets. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, China, v. 5, p. 381–390, 2017.

CHOU, W. L.; WANG, C. T.; HUANG, Y. H. Removal of gallium ions from aqueous solutions using tea waste by adsorption. **Fresenius Environmental Bulletin**, Taiwan, v. 19, n. 12, 2010.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. **CRC Press**, Flórida, 1. ed, 208 p, 1999.

COTTON, F. A. et al. Advanced Inorganic Chemistry. **Willey**, 6. ed, p. 175–208, 2013.

DAS, S. et al. Extraction of scandium (III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study. **Separation and Purification Technology**, Índia, v. 202, p. 248–258, 2018.

DASTBAZ, A.; KESHTKAR, A. R. Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by anovel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 336–344, 2014.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.

FIBERIO® TECHNOLOGY CORPORATION. **Producing Nanofibers with Forcespinning® Technology - FibeRio Technology Corporation**. Disponível em: <<http://www.fiberiotech.com>>. 2019.

FIYADH, S. S. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, Malásia, v. 230, p. 783–793, 2019.

FLEMING, R. R. et al. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. **Polímeros**, São Luis, v. 23, n. 6, p. 764–770, 2013.

FLETT, D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **Journal of Organometallic Chemistry**, Reino Unido, v. 690, p. 2426–2438, 2005.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of physical chemistry**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. **Prentice-Hall International**, 1993.

GLADYSHEV, S. et al. Kinetic study of gallium electrochemical reduction in alkaline solution. **Hydrometallurgy**, Turquia, v. 140, p. 95–101, 2013.

GUPTA, B. et al. Extraction and recovery of Ga (III) from waste material using Cyanex 923. **Hydrometallurgy**, Índia, v. 87, p. 8–26, 2007.

HADDAD, M.; ALHARBI, H. Enhancement of heavy metal ion adsorption using electrospun polyacrylonitrile nanofibers loaded with ZnO nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 11, p. 1–11, 2018.

HU, B.; HE, M.; CHEN, B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, China, v. 407, n. 10, p. 2685–2710, 2015.

KAZAK, O. et al. Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Turquia, v. 3, p. 1654–1661, 2015.

KOLEV, S. 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**, Austrália, 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**, Santa Maria, v. 26, p. 4073–4084, 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEE, C. H. et al. Biosorption Performance of Biodegradable Polymer Powders for the Removal of Gallium (III) ions from Aqueous Solution. **Polish Journal of Chemical Technology**, Taiwan, v. 17, n. 3, p. 124–132, 2015.

LEE, M. W. et al. Electrospun Polystyrene Nanofiber Membrane with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Selective Separation of water and Low Viscous Oil. **Applied Materials & Interfaces**, Coreia do Sul, v. 5, p. 10597–10604, 2013.

LEUNG, V.; KO, F. Biomedical applications of nanofibers. **Polymers for advanced Technologies**, v. 22, n. 3, p. 350–365, 2011.

LI, D.; XIA, Y.N. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. **Advanced Materials**, Estados Unidos, v. 16, n. 14, p. 1151–1170, 2004.

LI, W. et al. Adsorption behavior of Cr (VI) ions on tannin-immobilized activated clay. **Chemical Engineering Journal**, China, v. 193–194, p. 88–95, 2012.

LI, X. 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.

LIU, F. et al. Removal of Cr (VI) using polyacrylonitrile chloride composite nanofibers. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, China, v. 70, p. 401–410, 2017.

LIU, J. S. et al. Separation of indium (III), gallium (III) and zinc (II) with Levexterl resin containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (CL-P204): part 1. Selection of separation conditions. **Rare Metals**, v. 22, p. 235–240, 2003.

LIU, J. S. et al. Extraction and separation of In (III), Ga (III) and Zn (II) from sulfate solution using extraction resin. **Hydrometallurgy**, China, v. 82, p. 137–143, 2006.

LU, F. et al. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure. **Hydrometallurgy**, China, v. 175, p. 124–132, 2018.

LU, Y. et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. **European Polymer Journal**, Estados Unidos, v. 49, p. 3834–3845, 2013.

MAHAMUNI, S. V.; WADGAORKAR, P. P.; ANUSE, M. A. Liquid–liquid extraction and recovery of gallium (III) from acid media with 2-octylaminopyridine in chloroform: analysis of bauxite ore. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Índia, v. 75, p. 1099–1113, 2010.

MARTÍN, D. M. et al. Highly efficient removal of heavy metal ions from polluted water using ion-selective polyacrylonitrile nanofibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Espanha, v. 6, n. 1, p. 236–245, 2018.

MARTÍN, D. M. et al. Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex 272-Polyacrylonitrile Nanofibers. **Nanomaterials**, Espanha, v. 9, n. 1648, p. 1–15, 2019.

MELO, E. J. M. V. C. F. **Preparação de Nanofibras de Compósitos Poliméricos por Eletrofição e sua Caracterização**. 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, Fortaleza, 258 p., 2014.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, Reino Unido, v. 37, p. 487–513, 2012.

NATARAJAN, T. S.; BHARGAVA, P. Influence of spinning parameters on synthesis of alumina fibres by centrifugal spinning. **Ceramics International**, Índia, v. 44, n. 10, p. 11644–11649, 2018.

NDAYAMBAJE, G. et al. Adsorption of nickel (II) on polyacrylonitrile nanofiber modified with 2-(2'-pyridyl)imidazole. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1106–1116, 2016.

NIE, H. L. et al. Polyacrylonitrile fibers efficiently loaded with tamoxifen citrate using wet-spinning from co-dissolving solution. **International Journal of Pharmaceutics**, China, v. 373, p. 4–9, 2009.

POŁEDNIOK, J. Speciation of scandium and gallium in soil. **Chemosphere**, Polonia, v. 73, n. 4, p. 572–579, 2008.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science**, China, v. 10, p. 716–724, 2009.

REN, J. et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibrous adsorbents for the extraction of copper (II) and lead (II) ions and dye from aqueous media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, p. 1–9, 2018.

RIAHI, D. N. Modeling and computation of nonlinear rotating polymeric jets during forcespinning process. **International Journal of Non-linear Mechanics**, Texas, EUA, v. 92, p. 1–7, 2017.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorptions and adsorption processes. **John Wiley & Sons**, Nova Iorque, EUA, 1984.

SAEED, K. et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. **Journal of Membrane Science**, Coreia do Sul, v. 322, p. 400–405, 2008.

SARKAR, K. et al. Electrospinning to Forcespinning™. **Materials Today**, Estados Unidos, v. 13, p. 12–14, 2010.

SILVA, F. N. da. Et al. An eco-friendly approach for metals extraction using polymeric nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). **Journal of Cleaner Production**, Santa Maria, Brasil, v. 210, p. 786–794, 2019.

SUN, J. et al. Research on parametric model for polycaprolactone nanofiber produced by centrifugal spinning. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, n. 186, p. 1–9, 2018.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. **Kodansha**, Tóquio, 1990.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of 204 contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Malásia, v. 74, p. 25–48, 2017.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of 204 contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Malásia, v. 74, p. 25–48, 2017.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, Taiwan, v. 120, p. 88–116, 2017.

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**, Índia, v. 2016, p. 517–525, 2018.

VIDA, T. A. **Produção e Caracterização De Nanofibras de PLLA/PCL pelo processo de Rotofiação**. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), UNICAMP, Campinas, 2013.

WANG, T.; KUMAR, S. Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Estados Unidos, v. 102, p. 1023–1029, 2006.

WITKOWSKA, E. et al. Polymer mat prepared via Forcespinning™ as a SERS platform for immobilization and detection of bacteria from blood plasma. **Materials Science and Engineering**, Polônia, v. 71, p. 345–350, 2017.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 81, p. 167–177, 2001.

XING, W. D.; LEE, M. S.; KIM, Y. H. Separation of gold (III) from hydrochloric acid solution containing platinum (IV) and palladium (II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Coreia do Sul, v. 59, p. 328–334, 2018.

XIONG, Y. et al. Diethanolamine functionalized rice husk for highly efficient recovery of gallium (III) from solution and a mechanism study. **Materials Science & Engineering**, China, v. C 99, p. 1115–1122, 2019.

XU, J. et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, China, v. 195, p. 351–364, 2018.

YADLA, V.; SRIDEVI, M. V. V.; CHANDANA, L. S. V. A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 2, p. 1585–1593, 2012.

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

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Austrália, v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated from herb residues. **Chemical Engineering Journal**, China, v. 167, p. 148–154, 2011.

YANG, T. et al. Cross-linked polyvinyl amidoxime fiber: a highly selective and recyclable adsorbent of gallium from Bayer liquor. **Iranian Polymer Journal**, China, v. 27, p. 589–597, 2018.

YEN, F. C. 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**, Japão, v. 23, n. 1, p. 63–73, 2016.

ZANDER, N. E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1–9, 2015.

ZAVAGLIA, C. A. C. et al. **Dispositivo Modular de Rotofiação, Método de Operação e Uso**. BR1020120084040. 2012.

ZHANG, L. et al. Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of gallium (III) on nano-TiO₂. **Rare Metals**, China, v. 29, p. 16–20, 2010.

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

ZHANG, Y. et al. Preparation of a biomass adsorbent for gallium (III) based on corn stalk modified by iminodiacetic acid. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, China, v. 91, p. 291–298, 2018.

ZHANG, Z. et al. Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash. **Talanta**, China, v. 82, p. 304–311, 2010.

ZHAO, F. et al. 2015. Synthesis of CoFe₂O₄-Zeolite Materials and Application to the Adsorption of Gallium and Indium. **Journal of Chemical & Engineering Data**, China, v. 60, p. 1338–1344, 2015.

ZHAO, Z et. al. Adsorption Performances and Mechanisms of Amidoxime Resin toward Gallium (III) and Vanadium(V) from Bayer Liquor. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, China, v. 4, p. 53–59, 2016.