



^aUniversidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia, CEP 39100-000, Rodovia MGT 367 Km 583, n 5000, Diamantina-MG, Brasil.

*E-mail: joao.silveira@ufvjm.edu.br

Recebido em: 4 de Janeiro de 2022

Aceito em: 6 de Abril de 2022

Publicado online: 6 de Maio de 2022

Fibras Eletrofiadas Aplicadas na Remoção de Metais Pesados em Águas Residuárias da Mineração: uma Revisão Sistemática

Electrospun Fibers Applied on Heavy Metals Removal from Mining Wastewaters: a Systematic Review

Isabela C. Penna,^a  Tarcísio S. Martins,^a  João V. W. Silveira^{a,*} 

Mineral exploitation is an important activity and, due to its complexity, presents many issues related to environmental, economical and social aspects. The presence of heavy metals over the process is one of the most concerning problems to the environment and health. The releasing of residues containing such elements can be minimized properly with the use of new technologies. This study focuses on the application of electrospinning technology in order to produce nanoscaled structures, based on a systematic literature review. The use of this technique allows the production of very innovative materials, based on poly(acrylonitrile) or chitosan, for example. They act as adsorbent for heavy metals in wastewater treatment. Some of the advantages are related to the high specific surface area and the ability to modify the matrix structure, by functionalization or adding specific materials. In conclusion, it is possible to confirm its potential application in the mining industry, as a tertiary process on the wastewater treatment to remove diverse heavy metals.

Keywords: Electrospinning; nanotechnology; water treatment; sustainability; adsorption.

1. Introdução

A mineração é um dos principais setores da economia do Brasil, que contribui de forma decisiva com o bem estar e a qualidade de vida das gerações presentes e das futuras, além de ser fundamental para o crescimento de uma sociedade com maior equanimidade, desde que seja conduzida com muita responsabilidade social, onde os preceitos do desenvolvimento sustentável estejam sempre presentes.¹

A história do Brasil tem uma relação bem íntima com a busca e o aproveitamento dos seus recursos minerais, que sempre contribuem com importantes insumos para a economia nacional e, com isso, foram um dos responsáveis pela ocupação territorial. O subsolo do Brasil possui importantes depósitos minerais e boa parte dessas reservas são consideradas bem expressivas, quando comparadas com outros países.² Os recursos minerais podem ser tecnicamente classificados como minerais metálicos, não-metálicos e energéticos, do ponto de vista de sua presença, porém, pode-se dividi-los em abundantes, suficientes e insuficientes.³

O Brasil é dono de uma ampla riqueza natural, e uma dessas riquezas são os minérios. Dentre eles, destaca-se o minério de ferro, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial de ferro.⁴ O país tem destaque também na produção de bauxita (alumínio), do manganês e do nióbio. O minério de ferro, é o principal minério com destinação à exportação no Brasil. A sua extração acontece, especialmente, no Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), Serra dos Carajás (Pará) e Maciço do Urucum (Mato Grosso do Sul). Atualmente, a sua produção chega a cerca de 235 milhões de toneladas por ano.^{3,5} Por meio do mapa, apresentado na Figura 1, é possível perceber a diversidade dos principais minerais brasileiros e a localização de cada um deles.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas usinas de beneficiamento de minérios no Brasil de acordo com o tipo de minério e local. Pode-se observar a partir da reunião de informações, juntamente com o mapa apresentado pela Figura 1, que o estado de Minas Gerais comporta diversos tipos de usinas e minérios sendo extraídos.

A mineração possui pontos positivos e negativos. Em relação aos pontos positivos, pode-se destacar a geração de emprego, renda e riquezas para o Produto Interno Bruto (PIB) municipal, regional, estadual e nacional, além dos estímulos econômicos e de desenvolvimento social através dos impostos que são pagos.⁵

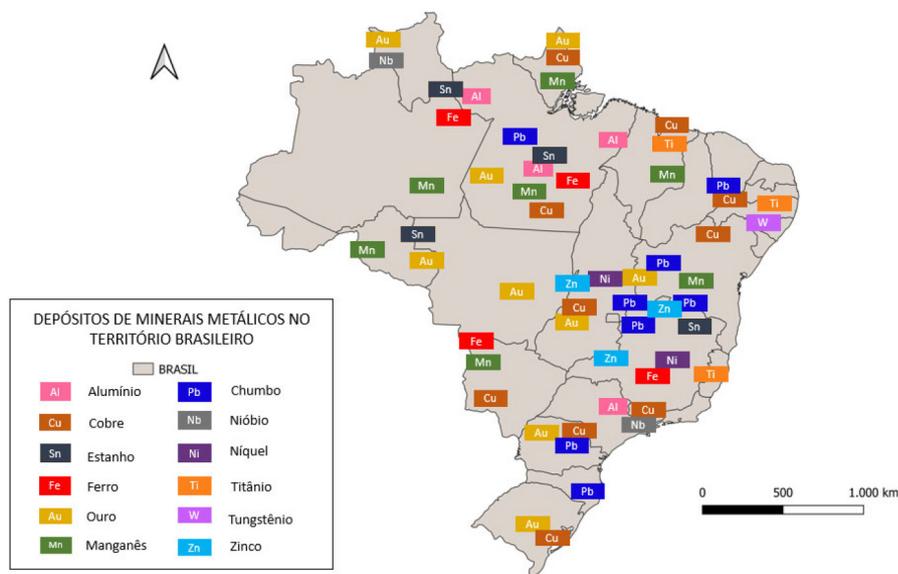


Figura 1. Distribuição de jazidas dos principais minérios metálicos no território brasileiro (Adaptado de BARDINE³)

Tabela 1. Tabela de algumas Usinas de Beneficiamento de Minério no Brasil de acordo com o minério. (Adaptado de SAMPAIO *et al.*⁶)

Minério	Estados	Usinas
Alumínio	MG, BA, DF	Alcoa
Cobre	BA	Carajás
Ferro	MG, ES	Samarco, Ferteço
Manganês	MG	CVRD - Companhia Vale do Rio Doce
Níquel	MG	MSF - Mineração Serra da Fortaleza
Ouro	MG	RPM - Rio Paracatu Mineração
Zinco	MG	CMM - Companhia Mineira de Metais

Em relação aos negativos, pode-se citar os riscos que as barragens apresentam, ainda mais depois dos recentes rompimentos de barragens em Minas Gerais. Existe a possibilidade de contaminação dos solos mais próximos e, também, das águas de nascentes, córregos e rios. Soma-se também a degradação ambiental que acontece em grandes extensões de área e a expansão desordenada dos loteamentos nas áreas limítrofes.⁷

A contaminação por parte da Barragem de Fundão, em Minas Gerais, é um exemplo do impacto de um desastre ambiental que envolve rejeito de mineração. Este foi liberado contendo resíduos de minério de ferro aos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce até atingir o Oceano Atlântico. O alto volume impactou imediatamente na turbidez das águas e na contaminação e perda de vegetação nativa. Também, após seis meses do acontecimento, foram encontrados metais característicos do minério nos sedimentos. Logo após o rompimento, diversos metais foram quantificados, como por exemplo o ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), manganês (Mn), titânio (Ti), zinco (Zn), cromo (Cr), níquel (Ni), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg). Após os seis meses, teores de Cr, Ni, Cd e Hg ainda foram encontrados como forma

de sedimento de fundo.⁸ Este acontecimento demonstra a diversidade de metais presentes em um processo de extração de minérios e o impacto causado por estes resíduos quando adentram rios e vegetações.

Entendendo um pouco mais sobre a proporção que os metais podem atingir na natureza e na vida humana, quando estes impactos negativos não são detectados e corrigidos, podem se transformar num passivo ambiental, o que é algo recorrente no Brasil.⁹ O conhecimento e manutenção do uso destes minérios, bem como outros recursos que envolvem o processo de beneficiamento destes materiais devem ser sempre avaliados e dentro das exigências ambientais.

Um das grandes preocupações recorrentes estão relacionadas ao tratamento das águas utilizadas nos processos operacionais, visando uma diminuição do consumo, o reaproveitamento e o tratamento desse recurso, perante a esse fator vários investimentos em pesquisas estão sendo realizadas em busca de tratamento hídricos mais eficientes e inovadores.¹ Esses temas estão alinhados com os objetivos de desenvolvimento sustentável propostos pela ONU, tratando-se de potabilidade de água e saneamento, inovação industrial e responsabilidade na produção.

1.1. A remoção de metais pesados no tratamento de águas residuárias de mineração

A água utilizada no processo de separação do minério pode ser obtida de diferentes fontes, uma delas é a captação de origem superficial (barragens, rios e lagos), onde nestes mananciais é necessário pertencer as bacias hidrográficas que foram submetidas ao processo regulatório da ANA - Agência Nacional de Águas. Outras alternativas são as águas de origem subterrânea ou de reciclo. As de origem subterrânea podem exigir tratamento prévio à sua utilização, além do custo em virtude das dificuldades para sua captação.

Além destas, também pode-se utilizar água com alto índice de salinidade e, até mesmo, água do mar, porém, são exigidos tratamentos prévios ao uso no processo de concentração, por fatores de dureza da água, concentrações de íons, ou até mesmo material em suspensão, por exemplo, argiloso.¹⁰⁻¹²

A ampla aplicação da água em diversos processos, onde, para cada produto, exige características físicas e químicas em conformidade com o uso a que se destina. Tem-se por exemplo a utilização no ambiente doméstico, que apresentam características e exigências diferentes daquela utilizada na indústria, agricultura, etc. Na mineração temos a utilização da água como a fase líquida mais utilizada em meio de transporte, bem como nos processos de concentração de minérios que utilizam processos de separação a úmido, podendo ser gravimétrico, magnético, flotação, floculação, aglomeração, lixiviação, entre outros.¹⁰ Para cada etapa do processo se espera empregar diferentes qualidades de água, visto que, o seu consumo pode atingir valores elevados e necessita-se garantir a viabilidade econômica na exploração. As águas destinadas ao processo de flotação se diferem de outras etapas, chegando a utilizar 85% de água em relação ao volume da polpa minério.¹³

Desta forma, a opção de reciclo da água vem sendo extremamente interessante e crescente em vista de ser oriunda de diversos outros processos da mineração, como as bacias de rejeitos, do espessamento, do peneiramento, entre outros. Justifica-se também pelo elevado custo de obtenção da água nova, e pelas exigências ambientais determinarem um tratamento prévio do efluente para o descarte no meio ambiente com qualidade igual à água original, sendo assim, a sua reutilização em outras etapas dos processos se tornam viáveis.^{11,12}

Diante desta necessidade do reciclo, os tratamentos para remoção de contaminantes, com os metais pesados, são necessários. Quando existem metais pesados em corpos d'água utilizadas em atividades cotidianas, os mesmos podem afetar a saúde de populações locais, visto que estes incorporam-se na cadeia alimentar de forma que pode aumentar suas concentrações por meio da biomagnificação.¹⁴

Os metais pesados possuem como característica potencial toxicidade ao meio ambiente.¹⁵ Os íons metálicos oriundos da maioria das minerações representam a fração mais danosa dos efluentes de mineração, tendo seu destino a água, o solo, o sedimento e os organismos vivos, onde não interagem nos ciclos biogeoquímicos no meio ambiente.¹⁶

O uso e disposição destes recursos precisam estar sempre em constante controle, visto que, a contaminação, não somente do solo ou da água, mas também, dos seres humanos que possam a ter contato, não sejam atingidos como, por exemplo, os moradores na cidade de Barra Longa – MG, que mesmo após 6 anos, sofrem com os reflexos do rompimento da barragem de minério de ferro em Mariana – MG. A intoxicação com alto nível de níquel no sangue causou infecções de intestino, cérebro e problemas respiratórios e de pele, situação que necessita de atenção.¹⁷

Independente da atividade, é necessário avaliar-se as características do efluente, seu potencial biodegradável, concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos, tóxicos ou não. Estas considerações são importantes para entender, a partir das exigências prescritas pelas legislações vigentes, quais etapas e métodos serão adequados, e se o custo operacional é viável.¹⁰

O tratamento da água é realizado em várias etapas do processo da mineração. Por exemplo, na lavra e nas unidades de beneficiamento de minérios, após a utilização das águas, se o efluente tiver pequenas partículas dispersas e apresentar turbidez, devido ao processo de sedimentação não ser tão eficiente. Dentro das unidades de beneficiamento de minérios este processo de tratamento do efluente é uma das maiores dificuldades.¹⁸ Especificamente na lavra de certos minérios associados aos sulfetos, quando realizado processamento ou a disposição inadequada destes resíduos, pode gerar a drenagem ácida (DAM), que tem como seus principais contaminantes de recursos hídricos e solos, o ácido sulfúrico e os metais dissolvidos presentes em depósitos estéreis e minas subterrâneas e a céu aberto.¹⁹

Em geral, as unidades de tratamento de efluentes consistem em três etapas, que são as mais utilizadas: a primária, secundária e terciária. Para cada etapa, diversos métodos são disponíveis para realização do processo global de cada estação de tratamento. A Figura 2 apresenta um esquema das etapas habituais para o tratamento. Além destas, inclui-se a utilização de uma etapa preliminar,²⁰ que antecede os tratamentos para remoção de sólidos grosseiros suspensos por meio de processos físicos, como grelhas, crivos grossos e canais de areia.²¹ O resíduo sólido, conhecido como lodo, obtido ao final do processo também pode sofrer tratamento posterior ou destinado adequadamente.

O tratamento primário é o processo que trabalha com métodos de precipitação, floculação e sedimentação simples ou por coagulação. Estes são processos físico-químicos que buscam a clarificação do líquido por separação sólido-líquido. No tratamento secundário, o foco é a redução de matéria orgânica por reações bioquímicas, que podem ser por via aeróbica ou anaeróbica. Isso conduz à decomposição e estabilização dos resíduos. Além destes tratamentos convencionais, existem outros métodos, como a precipitação química, eletroquímica, fotoquímica, que geralmente são mais caros. Todavia, não se apresentam adequados para remoção de metais, requerendo um processo de tratamento terciário eficaz.²¹

O tratamento terciário, quando utilizado, sempre será para o tratamento de constituintes específicos ou substâncias tóxicas. Ou ainda, de forma a complementar os tratamentos prévios, quando a qualidade não se encontra dentro dos padrões regulatórios. Dentre os métodos físicos utilizados para remoção de metais pesados da água, tem-se a microfiltração,²² separação por membranas,²³ troca iônica,²⁴ e adsorção²⁵ como opções. O método por adsorção se apresenta como uma melhor opção, visto que pode ser

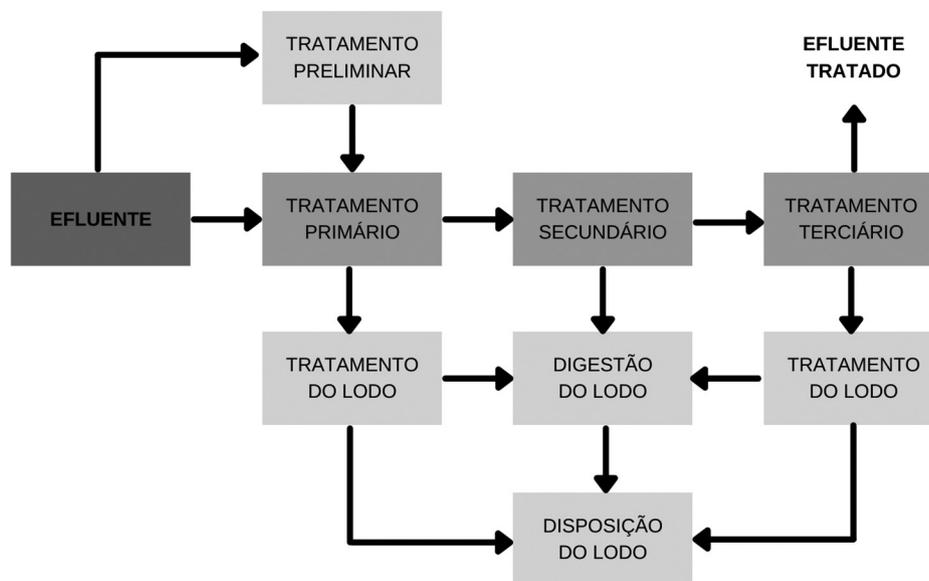


Figura 2. Esquema das etapas de tratamento de efluentes na mineração (Adaptado de Luz *et al.*)¹⁰

trabalhado a partir de uma variedade de adsorventes, fácil operação e boa regeneração dos adsorventes.²⁶⁻²⁸

Nestes casos, onde se utiliza a separação por adsorção, a base envolvida é a adsorção física, onde as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido são menores que as forças atrativas existente na superfície do sólido adsorvente, fazendo com que as moléculas sejam atraídas e sejam adsorvidas pelo material.²⁹ Em outras palavras, quando moléculas ou íons são colocados em contato com o adsorvente, estes tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do material até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante, atingindo o estado de equilíbrio.³⁰

As interações por serem caracterizadas por energias baixas, tanto a adsorção em multicamadas poderá ocorrer no processo de fisissorção, quanto também, a reversibilidade da adsorção. A natureza hidrofóbica do adsorbato é avaliada positivamente para uma melhor adsorção, visto que, a baixa afinidade com a solução, quando polar, resulta em baixa dissolução do adsorbato.¹³

Outro ponto positivo da adsorção é a ampla variedade de materiais adsorventes disponíveis. A literatura apresenta estudos desde o uso dos resíduos de biomassa, como por exemplo a cana-de-açúcar, celulose, lignina, algas, bem como o uso de zeólitas e argilas.³¹ Quando se opta por materiais encontrados de forma abundante na natureza, ou subprodutos de atividades industriais, pode-se considerar opções de baixo custo. Entretanto, os materiais quimicamente modificados, ou com mais etapas de processamento, possuem um custo mais elevado agregado ao processo.^{31,32}

Uma das alternativas para se trabalhar a adsorção no tratamento de efluentes contendo metais é empregando-se materiais nanoestruturados. Normalmente, esses materiais possuem altas áreas superficiais por unidade de massa. Isso confere alta capacidade de adsorção, o que difere de propostas onde se utilizam os materiais adsorventes

granulares, já que não possuem tanta área superficial para promover adsorção. Uma das técnicas que podem ser empregadas para produção das nanoestruturas é a eletrofição.³³

A tecnologia promove a obtenção de uma malha com fibras ultrafinas, orientadas ou aleatórias. Quando aplicada ao tratamento de efluentes, a estrutura fibrosa pode atuar também como um sistema de filtração de partículas. Além disso, existe uma variedade muito grande de polímeros que podem ser empregados nesse processo. Isso possibilita uma disposição mais adequada do material adsorvente utilizado. Visto isso, o trabalho com adsorventes eletrofiados se demonstram promissores para estudos de remoção de metais pesados da água.³³

1.2. A produção de fibras pela tecnologia de eletrofição

A técnica de eletrofição (*electrospinning*) surgiu no ano de 1930, porém, em 1934, Antonin Formhals obteve a patente do dispositivo de eletrofição e propôs a preparação de nanofibras poliméricas por força eletrostática pela primeira vez.³⁴ A eletrofição tem sido amplamente utilizada e estudada nos últimos anos. Foi considerada como um dos métodos mais comuns e eficazes para preparar nanofibras.³⁵ Muitos materiais, como polímeros naturais e sintéticos, cerâmicas e óxidos de metal, foram eletrofiados em fibras ultrafinas com diâmetros variando de alguns nanômetros a alguns microns foi relatado que mais de 200 tipos de polímeros foram eletrofiados em nanofibras com sucesso.³⁵⁻³⁷ A Figura 3 ilustra o sistema de eletrofição.

Com o passar dos anos, vários dispositivos de eletrofição foram desenvolvidos. O diagrama de um dispositivo de eletrofição típico é composto, basicamente, de fonte de alimentação elétrica de alta tensão, sistema de armazenamento e abastecimento da solução do material que será produzida a fibra, além de dispositivo de recepção.³⁸

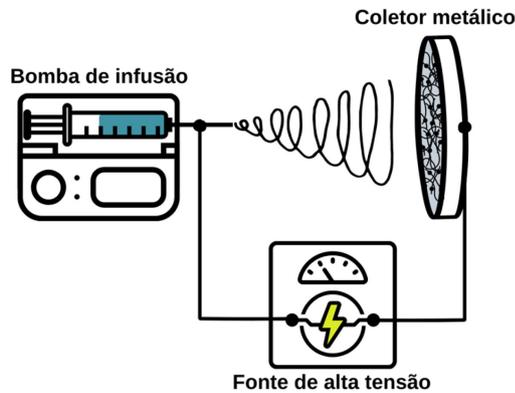


Figura 3. Esquemática do processo de eletrofição com os principais equipamentos

Geralmente, a energia de alta tensão da corrente contínua é usada como força motriz para gerar um elevado campo eletrostático de tensão. O armazenamento e abastecimento da solução do sistema de fição geralmente consiste em injetor (ou seringa) e bomba de injeção, onde o injetor é carregado com solução de polímero ou polímero fundido e a bomba de injeção é usada para controlar a vazão da solução de fição. A fição é geralmente uma agulha capilar ou injetora com um diâmetro na ordem de 0,05 mm, que está conectado a uma fonte de alimentação de alta tensão. As gotículas de solução na ponta da agulha são carregadas e formam uma estrutura em formato de cone, conhecida como cone de Taylor.³⁵

Quando a força do campo elétrico é maior do que a tensão superficial das gotículas de solução, as superfícies das gotas quebram e formam fluxos de jato. Esses fluxos de jato são mais esticados sob a força do campo elétrico e, em seguida, submetido a solvente, evaporação, solidificação e outros processos, em seguida é finalmente depositado no dispositivo receptor como nanofibras.³⁹ O recebimento do dispositivo pode ser, por exemplo, uma placa de metal, uma grade ou um rolo rotativo.³⁶

Existem muitos fatores que afetam o processo de eletrofição, incluindo as propriedades da solução de fição (como o peso molecular do polímero, concentração, viscosidade e condutividade da solução de fição, a volatilidade do solvente, etc.), parâmetros de rotação (como voltagem de fição, distância de recebimento, velocidade de extrusão da solução, etc.), e parâmetros ambientais (como temperatura e umidade).⁴⁰⁻⁴³

Ajustando-se as condições e parâmetros da solução de fição, não apenas a nanofibra sólida com seção reta circular é obtida, mas também outros formatos e conformações, como a forma de fita, espiral, poroso, contas em fio, multi-core, core-shell, oco e outras nanofibras estruturais, podem ser preparadas de forma estável, contínua e eficiente.^{44,45} Enquanto isso, a morfologia da superfície, microestrutura e composição das nanofibras podem ser bem controladas.^{46,47}

Além disso, é possível preparar arranjos orientados, padronizados ou nanofibras reticuladas regulando o campo elétrico, as propriedades da solução, a rotação e os

parâmetros ambientais ou alterando a forma e movimento do dispositivo receptor.^{41,48}

As fibras eletrofiadas têm como grande vantagem a alta porosidade das membranas formadas e a grande área de superfície específica. Além disso, superfície de fácil funcionalização ou controle estrutural, apresentando grandes perspectivas de aplicação no campo da adsorção de metais pesados em água.³³

O desenvolvimento e a maturidade da técnica de eletrofição ao longo dos anos, desencadeou a possibilidade de aplicação de diversos polímeros que possuem grupos funcionais com elevada afinidade de adsorção de metais pesados como matéria prima para a fabricação de membranas nanofibrosas eletrofiadas. Entretanto, a maior parte desses polímeros funcionais naturais possuem pouca capacidade de fição, sendo necessário a mistura com outros polímeros como os sintéticos para favorecer a resistência mecânica de fição e funcionalizar a superfície de adsorção favorecendo a eficiência do processo.⁴⁹

2. Metodologia

Efetou-se uma busca na plataforma eletrônica *Science Direct* para a reunião de informações e realização da revisão sistemática de estudos de elaboração de membranas por meio da técnica de eletrofição para adsorção de metais pesados de águas residuais.

Esta tem como objetivo compreender materiais que podem ser adotados para a produção da membrana, a matriz aquosa, bem como os metais a serem tratados para a realidade que se pretende trabalhar, optando-se por produções na forma de artigos de pesquisa publicados em periódicos em inglês que compreendem dentre o período de 2015 até 2021.

A busca pela base de dados utilizada compreendeu uma série de descritores que incluíram: “*electrospinning*”, “*electrospun*”, “*wastewater*”, “*heavy metal*” e “*mining*”. Sendo utilizado para melhor coletar, os operadores *booleanos* “AND” e “OR”, combinados de maneiras diferentes com os descritores. A pesquisa foi realizada somente com os descritores em inglês, e dois revisores simultaneamente realizaram as etapas da revisão sistemáticas.

Posteriormente a identificação inicial dos artigos e retirada de duplicatas, realizou-se uma triagem dos mesmos por meio da leitura de título, resumo e conclusão e, então, os estudos selecionados foram lidos de forma integral.

Na execução do trabalho foram incluídos estudos no idioma inglês que apresentaram resultados relacionados à elaboração de membranas por meio da técnica de eletrofição para adsorção de metais pesados de águas residuais. Os artigos escolhidos na revisão sistemática tiveram suas informações extraídas e avaliadas.

A seleção dos artigos foi baseada na abordagem do tema proposto. Os artigos que não foram utilizadas para a revisão foram os que apresentaram os seguintes critérios:

1. Não apresentavam a técnica de eletrofição para a preparação da membrana adsorviva;
2. Abordavam a separação de água e óleo por meio de membranas adsorvivas a fim de remoção da fase orgânica;
3. Não tinham como objetivo informar ou quantificar sobre a adsorção de metais pesados em águas residuais;
4. Não abordavam estudos sobre polímeros (naturais ou sintéticos) como matriz principal das fibras.

Após a realização da triagem, foram selecionados artigos como meio de estudo para esse trabalho, na qual abordam sobre o uso da quitosana e de polímeros sintéticos como matérias para produção de membranas nanofibras por meio da técnica de eletrofição.

Estas estruturas eletrofiadas foram abordadas nas literaturas como método de remoção de metais pesados em águas residuárias.

3. Resultados e Discussão

Dentre os artigos selecionados e avaliados totalmente durante a revisão sistemática, foram encontrados 104 artigos sobre o tema abordado no banco de dados *Science Direct*. Foram retiradas as referências em discordância aos critérios estruturados previamente para a seleção da base de informações, e uma leitura completa dos trabalhos selecionados, resultado em 8 artigos. O fluxograma da Figura 4 apresenta como foi o processo de seleção dos 8 artigos estudados.

A escolha dos artigos fundamentou-se nas diretrizes limites dos assuntos deste trabalho, desconsiderando os artigos que apareceram na busca e discordam dos critérios determinados em relação à utilização de nanofibras eletrofiadas na remoção de metais pesados de águas residuárias.

Os artigos selecionados retratam metodologias para produção de membranas nanofibras por meio da técnica de eletrofição, utilizando polímeros tanto naturais, quanto artificiais para remoção de metais pesados de águas residuárias por meio da adsorção, sendo eles: Cu(II), Pd(II), Zn(II), As(V), Ni(II), Cr(VI) e Cd(II).

Na Tabela 2 são expostos os polímeros utilizados para a produção das nanofibras eletrofiadas e os metais pesados que são adsorvidos com a sua aplicação, destacando-se a quitosana como principal polímero natural e alguns polímeros sintéticos como o poli(acrilonitrila), poli(cloreto de vinila), Poli(metil metacrilato), Poli(fluoreto de vinilideno), Poli(ácido l-láctico) e Poli(óxido de etileno).

A poli(acrilonitrila) (PAN) é um polímero sintético obtido pela polimerização da acrilonitrila em presença de catalisadores, como os ânions persulfato, bissulfato e o cátion férrico e se caracteriza por ser uma molécula linear, atática e possuir grupos nitrilas altamente polares. Esse composto polimérico está sendo empregado em diversas pesquisas como matéria-prima para fabricação de nanofibras eletrofiadas que são empregadas no tratamento de metais pesados em águas residuais.⁵⁰

O estudo de Martín *et al.*⁵¹ denota que a poli(acrilonitrila) foi utilizada como matéria base da técnica de eletrofição para produção de nanofibras versáteis, na qual algumas funcionalidades químicas foram enxertadas de forma estável e homogênea em duas etapas operacionais que envolvem hidrólise e alteração química. Posteriormente os materiais nanofibras seletivos foram utilizados na adsorção de Cu(II), Pb(II) e Zn(II), atingindo respectivamente 387,7; 1823,4 e 470,7 mg/g, evidenciando elevada capacidade de adsorção.

Yadav *et al.*⁵² sintetizaram nanopartículas de óxido de manganês hidratado (HMO), as quais foram impregnadas em nanofibras de poli(acrilonitrila) com objetivo de produzir membranas de nanofibras compostas de PAN-HMO por

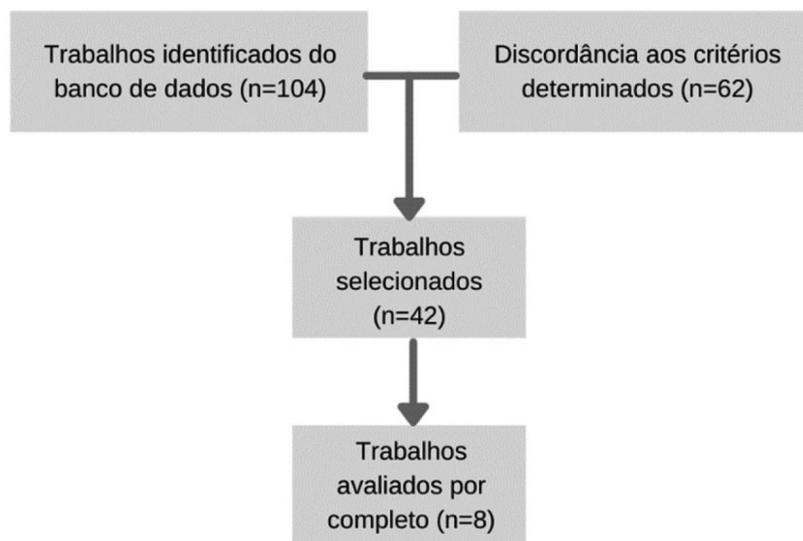


Figura 4. Fluxograma de metodologia da pesquisa para desenvolvimento da revisão sistemática

Tabela 2. Polímeros e metais pesados removidos de águas residuárias

Referência	Polímeros	Metais Pesados
Martín <i>et al.</i> , 2018 ⁵¹	Poli(acrilonitrila)	Cu(II), Pb(II) e Zn(II)
Yadav <i>et al.</i> , 2021 ⁵²	Poli(acrilonitrila) / óxido de manganês hidratado	Pb(II) e As(V)
Hezarjaribi <i>et al.</i> , 2021 ⁵³	Poli(cloreto de vinila) / nanotubos de titânio	Ni(II) e Cu(II)
Li <i>et al.</i> , 2016 ⁶²	Quitosana / Poli(metil metacrilato)	Cr(VI)
Pishnamazi <i>et al.</i> , 2020 ⁶³	Quitosana / Poli(fluoreto de vinilideno) / complexo organometálico	Cr(VI)
Zia <i>et al.</i> , 2021 ⁶⁴	Quitosana / Poli(ácido l-láctico) / Poli(dopamina)	Cu(II)
Brandes <i>et al.</i> , 2019 ⁶⁵	Quitosana / Poli(óxido de etileno) / Celulose fosforilada	Cd(II)
Lakhdhar <i>et al.</i> , 2015 ⁶⁶	Quitosana / Poli(óxido de etileno)	Cu(II)

meio da técnica de eletrofiação, com o objetivo de aplicar os nano-adsorventes produzidos na remoção de íons de metais pesados de Pb(II) e As(V) de soluções aquosas. No presente estudo a capacidade máxima de adsorção obtida para chumbo e arsênio foi respectivamente 194,4 e 95,7 mg/g ambos a temperatura de 44,85 °C.

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o terceiro polímero plástico sintético mais produzido no mundo, diante dessa característica esse composto está sendo estudado como matéria-prima para fabricação de nanofibras. O trabalho de Hezarjaribi *et al.*⁵³ retrata que nanotubos de titânio sintetizados hidrotermicamente (TNT) e modificados quimicamente foram incorporados à matriz de nanofibras de PVC por meio da técnica de eletrofiação para a fabricação de uma membrana adsorviva. Esse nano-adsorvente foi aplicado na remoção de íons Ni(II) e Cu(II) de recursos hídricos residuais por meio da operação de ultrafiltração. Os resultados experimentais demonstraram eficiência na aplicação desse polímero impregnado com TNT, na qual a eficiência de remoção de Cu(II) e Ni(II) da membrana contendo 1,5 % de peso de TNT foi respectivamente de 90 e 86,7%.

Dentre os estudos analisados, percebe-se a importância da quitosana como principal componente na fabricação de nanofibras através da técnica de eletrofiação. Ela é associada a diversos outros polímeros, bem como outros materiais que são impregnados na estrutura da fibra, a fim de promover a sua funcionalização. A quitosana é um polímero natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental,⁵⁴ obtido da desacetilação parcial ou total da quitina, o segundo polissacarídeo natural mais abundante na natureza, superada apenas pela celulose. É essencialmente produzida por fontes naturais renováveis, encontrada nos exoesqueletos dos crustáceos (camarão, caranguejos, siri, lagosta e krill), nos insetos, nas algas diatomáceas e também na parede celular de alguns fungos. A fonte comercial mais utilizada são as cascas de crustáceos marinhos (camarões e caranguejos), devido às largas quantidades disponíveis como subprodutos da indústria de processamento alimentar.⁵⁵

As propriedades da quitosana vêm sendo exploradas em diversas aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos.⁵⁴

É um polissacarídeo natural disponível em solução, floco, pó fino ou fibras, possuindo uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Por apresentar uma alta massa molecular, exibir uma carga positiva (atrai e se liga em moléculas de natureza negativa como uma “esponja”), demonstrar a capacidade de formar filmes e características de gelatina, esse material tem sido extensivamente usado em vários setores.⁵⁶ Dentre eles estão a agricultura (mecanismos defensivos e adubo para plantas), tratamento de água (agente floculante, remoção de íons metálicos, polímero ecológico e redução de odores), indústria alimentícia (fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida e bactericida, recobrimento de frutas), indústria de cosméticos (esfoliante para a pele, tratamento de acne, hidratante capilar, creme dental) e biofarmacêutica (imunológico, antitumoral, hemostático e anticoagulante), porém, sua maior aplicação ainda é na área biomédica.⁵⁵

As características e aplicações que a quitosana pode apresentar dependem diretamente do seu grau de desacetilação e também do tamanho da cadeia polimérica, ou seja, para se conseguir as condições desejadas, deve-se possuir um rígido controle das condições do processo de produção da quitosana.^{57,58} Esse polímero possui características importantes, tais como, insolubilidade em água, meios alcalinos, álcool e acetona, porém, é totalmente solúvel em soluções aquosas ligeiramente ácidas, desde que o pH seja mantido abaixo de 6.⁵⁹

A quitosana é um composto apropriado para ser aplicado como adsorvente, pois apresenta fácil regeneração, baixo custo de reciclagem, não gera resíduos secundários e sua cadeia molecular é constituída pelos grupos amino e hidroxila que possibilitam a capacidade de sorção de muitos íons de metais pesados em águas residuais. Um exemplo da interação de fibras de quitosana, que possuem grupos amina disponíveis na superfície, e que podem interagir com íons de cobre, possibilitando sua remoção, é visto na Figura 5. Isso permite diversas aplicações de tratamento de água em diversos segmentos como na mineração e nas industriais.⁶⁰

Entretanto quando esse polímero é usado na forma pura como adsorvente, pode resultar em uma remoção de poluentes com baixa eficiência em resposta da má

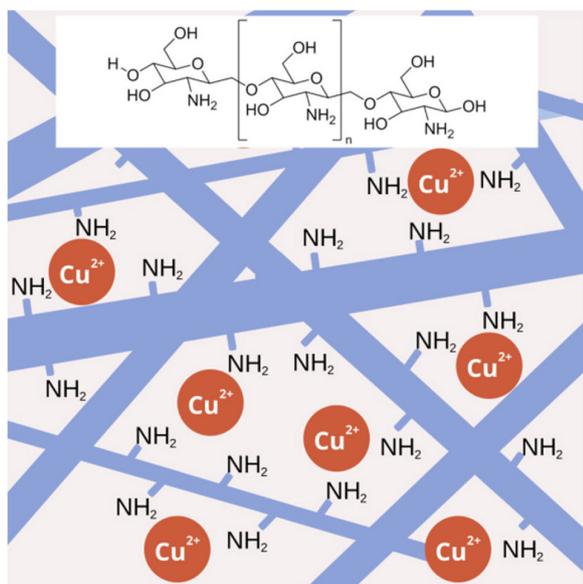


Figura 5. Estrutura química da quitosana e esquema de interação dos íons Cu(II) com os grupos amina presentes na estrutura da quitosana

adsorção.²⁷ A modificação da quitosana é uma solução viável, pois possibilita que os grupos funcionais da cadeia bruta reajam com outros compostos químicos, incorporando áreas superficiais maiores, maior capacidade de adsorção e estabilidade em diferentes ambientes. A estrutura da quitosana quando modificada pode assumir uma estrutura reticulada, enxertada e com composição química alterada de acordo com o processo reacional implementado.⁶¹

Ao se avaliar trabalhos que envolvem a quitosana para produção de membranas nanofibras a partir da técnica de eletrofiação, tem-se uma abordagem desta tecnologia utilizando o poli(metil metacrilato), ou PMMA, na produção das membranas de nanofibras para filtração por adsorção estática de concentrações de Cr(VI). Para esta técnica os autores avaliaram diferentes concentrações de PMMA dissolvido a um único solvente, que foi o ácido acético, 0,3:1,25 variando as proporções de quitosana: PMMA de 0,3:1,0; 0,3:0,75 e 0,3:0,5. A potência de 150 W aplicada as soluções para a produção da membrana nanofibrosa resultou em uma melhor estabilidade da quitosana, visto que em meio ácido permitiu uma interação por ligações de hidrogênio, o que deixa a eletrofiação mais conveniente por inibir a osmose da solução ácida nas nanofibras compostas, permitindo na associação rígida das moléculas de quitosana.⁶²

A formação das nanofibras, apresentam uma relação entre a proporção da massa de quitosana e poli(metil metacrilato). O aumento da razão de massa de quitosana, forma fibras com diâmetro médio menor, aumentando a área de superfície específica, dessa forma expõem-se os locais de quelação de forma correta, favorecendo assim o espaço suficiente para a adsorção de Cr(VI). Além do aumento do ângulo de contato utilizando os dois polímeros, isso se deve pela propriedade hidrofóbica do PMMA, causando a rugosidade na superfície. A proporção 0,3:1,0 apresentou-

se com as superfícies lisas e uniforme das fibras, tendo a melhor orientação dos fios e flexibilidade.⁶²

A melhor conformação da membrana pôde-se obter após o tratamento da solução concentrada de Cr(VI) uma adsorção de 67 mg/g do íon metálico, o que pelas referências apresentou-se quase três vezes acima do que a quitosana em pó, que é de 22,9 mg/g. Outro ponto importante são os meios e condições que permitem uma maior eficiência na adsorção dos metais, como o controle do pH. De acordo com Li *et al.*,⁶² o ajuste entre os pH 2 e 6 permitiu uma comparação e compreensão que em soluções ácidas a capacidade de adsorção pode ser acrescida, e em um pH 3,0 o valor máximo foi de 92,5 mg/g.

Ainda sendo um segmento pouco discutido, o estudo de Pishnamazi *et al.*⁶³ apresentou uma alternativa para tratamento de águas residuárias com características orgânicas combinados com metais pesados, chamados de complexos organometálicos (NMOFs, do inglês, *organometallic frameworks*) integrados às membranas de ultrafiltração nanofibras de quitosana/poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para remoção de íons Cr(VI). Visto isso, a membrana nanofibrosa selecionada como a ideal, obteve uma adsorção de 602,3 mg/g de Cr(VI), demonstrando sua funcionalidade como membrana para adsorção e separação dos íons Cr(VI).⁶³

O estudo de Zia *et al.*⁶⁴ adota o método de eletrofiação para fabricar uma membrana nanofibrosa de poli(ácido L-láctico) (PLLA) porosa com adição de quitosana por enxertamento, utilizando poli(dopamina) (PDA) como camada intermediária. Pela primeira vez, membranas de nanofibras de PLLA enxertadas com quitosana foram sintetizadas usando PDA como uma camada intermediária. As membranas produzidas, foram utilizadas como adsorventes para remover os íons de Cu(II) da água residual. Notou-se que os resultados de adsorção utilizando as membranas ficaram ajustadas ao modelo de adsorção proposta por Langmuir e obteve-se capacidade máxima de adsorção de 270,3 mg/g.⁶⁴ Com o estudo do artigo, a aplicação da técnica de enxerto de quitosana mediado pelo PDA em eletrofiação pode ser sintetizada e aplicada na remoção de íons cobre de águas residuárias.

Brandes *et al.*⁶⁵ relata o desenvolvimento de um novo biossorvente de quitosana e nanopartículas de celulose fosforiladas através de eletrofiação para conseguir remover os íons Cd(II) das soluções aquosas. As membranas nanofibras tem-se capacidade de adsorção de 232,6 mg/g a 25 °C. Os testes de adsorção em batelada constataram que o tempo de equilíbrio foi atingido em 3 horas e a presença de celulose fosforilada aumentou a taxa e a capacidade de adsorção. A taxa de reação da adsorção de íons de Cd(II) depende do número de sítios ativos e a etapa limitante da taxa deve ser a adsorção química. Em seus componentes, a quitosana apresenta o papel de ligar os íons metálicos através da quelação compartilhando pares de elétrons do grupo amino e hidroxila, fixando esses íons metálicos. A presença de grupos fosfatos na membrana aumenta o número

de sítios de adsorção que podem levar a uma adsorção ainda mais rápida de Cd^{2+} através da troca de íons.⁶⁵

Lakhdhar *et al.*,⁶⁶ caracterizou as nanofibras eletrofiadas aplicando o efeito da relação de massa entre quitosana e poli(óxido de etileno) (PEO) e da condutividade do adsorvato sobre a capacidade de adsorção de íons de cobre. O estudo cinético mostrou que a adsorção de íons de cobre nessas nanofibras acontece por quimissorção por um mecanismo de quelação e em monocamada com distribuição igual de energia na superfície homogênea do adsorvente. O resultado da análise do delineamento experimental revela que a capacidade de adsorção das nanofibras de quitosana é significativamente melhorada com o aumento da massa adsorvente e a diminuição da concentração inicial de íons de Cu(II) . O autor no experimento obteve-se a maior remoção do metal na temperatura de 55 °C com uma capacidade de adsorção de 94,7%.⁶⁶

A Tabela 3 apresenta a taxa de adsorção dos metais pesados, comparando algumas literaturas. Sakib *et al.*⁶⁷ destaca-se o método de adsorção empregando as nanofibras como processo não agressor ao meio ambiente, econômico e desempenha um papel significativo para remoção de poluente de águas residuais. As nanofibras tem uma alta área de superfície específica, alta porosidade, boa capacidade funcional podendo ser convertidos em tapetes ou membranas para a remoção de poluentes de solução aquosa. Este método resolve problemas existentes no processo de adsorção convencional como a baixa eficiência remoção, consumo energético e processo de reciclo complexo.^{67,68}

Tabela 3. Capacidade de adsorção das estruturas eletrofiadas em unidades de massa para alguns íons metálicos

Metais Pesados	Taxa de adsorção (mg/g)
Cr(VI)	92,5 ⁶² – 602,3 ⁶³
Cu(II)	270,3 ⁶⁴ – 387,7 ⁵¹
Cd(II)	232,6 ⁶⁵
Pb(II)	194,4 ⁵² – 1823,4 ⁵¹
Zn(II)	470,7 ⁵¹
As(V)	95,7 ⁵²

O resultado da taxa de adsorção do Cr(VI) encontrado por Li *et al.*⁶² foi de 92,5 mg/g e no método aplicado por Pishnamazi *et al.*⁶³ de 602,3 mg/g, nota-se que a adsorção do Cr(VI) foi mais eficiente quando utilizou-se a estrutura eletrofiada composta de quitosana e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Na remoção do Pb(II) , Yadav *et al.*⁵² apresenta uma taxa de adsorção de 194,4 mg/g, nos estudos de Martín *et al.*⁵¹ tem-se 1823,4 mg/g de adsorção, comparando as duas literaturas observa-se uma eficiência aproximadamente 10 vezes maior quando se utiliza nanofibra de poli(acrilonitrila).

Ao avaliar as literaturas de Martín *et al.*⁵¹ e Zia *et al.*⁶⁴ para remoção de Cu(II) , tem-se que a maior remoção foi de 387,7 mg/g na técnica de Martín *et al.*⁵¹ quando aplicou-se uma nanofibra de poli(acrilonitrila). Identifica-se por meio

das comparações literárias que é de grande relevância estudar e investigar métodos para produções das eletrofibras, pois a composição estrutural impacta diretamente na adsorção e na eficiência de remoção dos metais pesados das águas residuárias.^{51,64}

4. Considerações Finais

O estudo de novas metodologias para o tratamento de recursos hídricos é fundamental para o desenvolvimento sustentável da sociedade e principalmente das indústrias de mineração que prezam pela inovação. Percebe-se que esse setor industrial está intimamente ligado à emissão de rejeitos contendo metais pesados, tais como cádmio, cobre e chumbo.

A técnica de eletrofição, por tratar-se de uma tecnologia versátil, apresenta-se como alternativa a contribuir nesse sentido. O uso da técnica está em consonância com os temas de inovação e sustentabilidade. A alta área superficial por unidade de massa das nanofibras obtidas reduz drasticamente a quantidade de material usado em sistemas de adsorção e potencializa sua capacidade de retenção dos metais pesados, com elevadas quantidades de metais pesados adsorvidos por unidade de massa de material. Além disso, confirma-se a possibilidade de remoção de uma variedade muito grande desses metais, uma vez que sua estrutura pode ser funcionalizada ou carregada com partículas que agregam comportamentos diferentes às membranas produzidas.

A diversidade de íons de metais pesados analisados confirma a possibilidade de implementação dos materiais adsorventes desenvolvidos nesses estudos para a indústria de mineração. Dadas as quantidades de águas a serem tratadas e a dificuldade de sistemas altamente seletivos, os materiais nanoestruturados acabam por minimizar esses problemas.

O estudo de revisão dos artigos selecionados referentes à utilização de polímeros naturais e sintéticos como matéria-prima para a produção de nanofibras via técnica de eletrofição demonstraram resultados significativos e representativos em relação à aplicação para remoção de metais pesados em águas residuárias. A avaliação de alternativas para a produção destas membranas se torna necessária, já que, a vasta gama de polímeros e suas propriedades devem ser associados de forma a agregar as propriedades adsorptivas do material.

Destacam-se aqui os resultados de adsorção de metais pesados apresentados com utilizando-se a quitosana. Sua característica adsorptiva é potencializada quando nanoestruturada e quando submetida às modificações em sua estrutura, seja por reações químicas, ou pela incorporação de agentes funcionais. Agrega-se a isso a característica de ser proveniente de fonte renovável, pois é obtida partir de resíduos do processamento de crustáceos. A possibilidade de regeneração do material quando submetida ao tratamento em meio ácido também deve ser ressaltada.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores gostariam de agradecer ao suporte da Rede Candonga (FAPEMIG APQ-03624-17 e RED-00327-16) e ao CNPq. Agradece-se também ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UFVJM.

Referências Bibliográficas

- Araóz, H. M.; *Mineração, genealogia do desastre: o extrativismo na América como origem da modernidade*, Editora Elefante: São Paulo, 2020.
- Milanez, B.; *Mineração, ambiente e sociedade: impactos complexos e simplificação da legislação*, Boletim regional, urbano e ambiental, 2017. [Link]
- Bardine, R.; Recursos Minerais do Brasil. 2020. Disponível em: <[recursos-minerais-do-brasil-2020.pdf](https://www.recursos-minerais-do-brasil-2020.pdf) (wordpress.com)>. Acesso em: 21 novembro 2021.
- Barreto, M. L.; *Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil*, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2001. [Crossref]
- Farias, C. E. G.; *Mineração e meio ambiente no Brasil. Relatório do CGEE/PNUD 2002*, 76, 2. [Crossref]
- Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. A. F.; *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil*, Parte 1, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2001. [Link]
- Machado, I. F.; *Recursos minerais, política e sociedade*, 1ª. Ed., Edgard Brücher: São Paulo, 1989.
- Vergilio, C. S.; Lacerda, L.; Souza, T. S.; Oliveira, B. C. V.; Fioresi, V. S.; Souza, V. V.; Rodrigues G. R.; Barbosa, M. K. A. M.; Sartori, E.; Rangel, T. P.; Almeida, D. Q. R.; Almeida, M. G.; Thompson, F., Rezende, C. E.; Immediate and long-term impacts of one of the worst mining tailing dam failure worldwide (Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil). *Science of The Total Environment* **2021**, 756, 143697. [Crossref]
- Barcelos, T. S.; Carvalho, M. M.; Outeiro, G. M.; Mota, L. de F.; Análise interdisciplinar da questão mineral e suas barragens de rejeito. *Desenvolvimento Regional Em Debate* **2019**, 9, 366. [Link]
- Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; França, S. C. A.; *Tratamento de minério*, CETEM: Rio de Janeiro, 2010. [Link]
- Peixinho, F. C.; *Resumo do XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços*, São Paulo, Brasil, 2010. [Link]
- Domingues, A. F.; Boson, P. H. G.; Alípaç, S.; A gestão dos recursos hídricos e a mineração. ANA: Brasília, 2006. [Link]
- Levay, G.; Smart, R. St. C.; Skinner, W. M.; The impact of water quality on flotation performance. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* **2001**, 101, 69. [Link]
- Cardwell, A.; Hawker, D.; Greenway, M.; Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere* **2002**, 48, 653. [Crossref]
- Fernandes, F. R. C.; Alamino, R. C. J.; Araujo, E. R.; *Recursos minerais e comunidade: impactos humanos, socioambientais e econômicos*, CETEM/MCTI: Rio de Janeiro, 2014. [Link]
- Miretzky, P.; Saralegui, A.; Cirelli, A. F.; Potencial de macrófitas aquáticas para a remoção simultânea de metais pesados (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere* **2004**, 57, 997. [Crossref]
- Stropasolas, P.; Em Barra Longa (MG), 6 das 11 pessoas diagnosticadas com metais pesados no sangue morreram. Brasil de Fato. Disponível em: <<https://www.brasildefato.com.br/2021/11/05/em-barra-longa-mg-6-das-11-pessoas-diagnosticadas-com-metais-pesados-no-sangue-ja-morreram>>. Acesso em: 16 novembro 2021.
- Feng, D.; Deventer, J. S. J. V.; Aldrich, C.; Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology* **2004**, 40, 61. [Crossref]
- Borma, L. S.; Soares, P. S. M.; Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. *CETEM/MCT* **2002**, 10, 246. [Crossref]
- Nges, I. A.; Liu, J.; Effects of anaerobic pre-treatment on the degradation of dewatered-sewage sludge. *Renewable Energy* **2009**, 34, 1795. [Crossref]
- Oliveira, T. H.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste UEZO, Rio de Janeiro, 2016. [Link]
- Gautam, A. K.; Lai, C.; Fong, H.; Menkhaus, T. J.; Electrospun polyimide nanofiber membranes for high flux and low fouling microfiltration applications. *Journal of Membrane Science* **2014**, 466, 142. [Crossref]
- Mehiguene, K.; Taha, S.; Gondrexon, N.; Cabon, J.; Dorange, G.; Copper transfer modeling through a nanofiltration membrane in the case of ternary aqueous solution. *Desalination* **2000**, 127, 135. [Crossref]
- Rengaraj, S.; Yeon, K. H.; Moon, S. H.; Remoção de cromo da água e efluentes por resinas de troca iônica. *Jornal de Materiais Perigosos* **2001**, 87, 273. [Crossref]
- Kiser, J. R.; Manning, B. A.; Reduction and immobilization of chromium(VI) by iron(II)-treated faujasite. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 174, 167. [Crossref]
- Pan, B.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; Zheng, S.; Desenvolvimento de adsorventes híbridos poliméricos e à base de polímeros para remoção de poluentes de águas. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 151, 19. [Crossref]
- Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 211, 317. [Crossref]
- Chen, T.; Zhou, Z.; Han, R.; Meng, R.; Wang, H.; Lu, W.; Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere* **2015**, 134, 286. [Crossref]
- Claudino, A.; *Dissertação De Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. [Link]
- Fernandes, F. V. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Porto, 2019. [Link]
- Chaves, M. R. de M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2008. [Link]

32. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D.; A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* **1999**, *33*, 2469. [Crossref]
33. Zhu, F.; Zheng, Y. M.; Zhang, B. G.; Dai, Y. R.; A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *401*, 123608. [Crossref]
34. Saeed, K.; Haider, S.; Oh, T. J.; Park, S. Y.; Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *Journal of Membrane Science* **2008**, *322*, 400. [Crossref]
35. Jing, R.; Yan, C.; Liu, Q.; Yang, Q.; Li, Y.; 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* **2017**, *135*, 45697. [Crossref]
36. Shabafrooz, V.; Mozafari, M.; Vashaee, D.; Tayebi, L.; Nanofibras eletrofiadas: de membranas de filtração a andaimes de engenharia de tecidos altamente especializados. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, *14*, 522. [Crossref]
37. Salles, G. N.; *Resumo do XX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e VI Encontro de Iniciação à Docência*, Universidade do Vale do Paraíba, Brasil, 2016. [Link]
38. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P.; Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of fluids* **2001**, *13*, 2201. [Crossref]
39. Reneker, D. H.; Chun, I.; Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216. [Crossref]
40. Buchko, C. J.; Chen, L. C.; Shen, Y.; Martin, D. C.; Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* **1999**, *40*, 7397. [Crossref]
41. Haghi, A. K.; Akbari, M.; Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi* **2007**, *204*, 1830. [Crossref]
42. Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H.; Ito, E. N.; Gregorski, K. S.; Robertson, G. H.; Offeman, R. D.; Imam, S. H.; Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* **2008**, *2*, 231. [Crossref]
43. Zhang, S.; Shi, Q.; Korfiatis, G.; Christodoulatos, C.; Wang, H.; Meng, X.; Chromate removal by electrospun PVA/PEI nanofibers: Adsorption, reduction, and effects of co-existing ions. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *387*, 124179. [Crossref]
44. Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89. [Crossref]
45. Greiner, A.; Wendorff, J. H.; Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5670. [Crossref]
46. Lu, X.; Wang, C.; Wei, Y.; One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electrospinning and their applications. *Nano Micro Small* **2009**, *5*, 2349. [Crossref]
47. Wang, M.; Li, X.; Zhang, T.; Deng, L.; Li, P.; Wang, X.; Hsiao, B. S.; Eco-friendly poly (acrylic acid)-sodium alginate nanofibrous hydrogel: a multifunctional platform for superior removal of Cu(II) and sustainable catalytic applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *558*, 228. [Crossref]
48. Xu, C.; Yu, Z.; Yuan, K.; Jin, X.; Shi, S.; Wang, X.; Jiang, H.; Improved preparation of electrospun MgO ceramic fibers with mesoporous structure and the adsorption properties for lead and cadmium. *Ceramics International* **2019**, *45*, 3743. [Crossref]
49. Huang, Y.; Miao, Y. E.; Liu, T.; Electrospun fibrous membranes for efficient heavy metal removal. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 40864. [Crossref]
50. Brito Júnior, C. A.; Fleming, R. R.; Pardini, L. C.; Alves, N. P.; Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. *Polímeros* **2013**, *23*, 764. [Crossref]
51. Martín, D. M.; Faccini, M.; García, M. A.; Amantia, D.; Highly efficient removal of heavy metal ions from polluted water using ion-selective polyacrylonitrile nanofibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 236. [Crossref]
52. Yadav, P.; Farnood, R.; Kumar, V.; HMO-incorporated electrospun nanofiber recyclable membranes: Characterization and adsorptive performance for Pb(II) and As(V). *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 6. [Crossref]
53. Hezarjaribi, M.; Bakeri, G.; Sillanpää, M.; Chaichi, M. J.; Akbari, S.; Rahimpour, A.; Novel adsorptive PVC nanofibrous/thiol-functionalized TNT composite UF membranes for effective dynamic removal of heavy metal ions. *Journal of Environmental Management* **2021**, *284*, 111996. [Crossref]
54. Azevedo, V.; Chaves, S. A.; Bezerra, D. C.; Lia Fook, M. V.; Costa, A. C. F. M.; Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2007**, *2*, 27. [Link]
55. Scheidt, D. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2018. [Link]
56. Liu, Y.; Tang, J.; Chena, X.; Zina, J. H.; A templating route to nanoporous chitosan materials Carbohydrate. *Research* **2005**, *340*, 2816. [Crossref]
57. Dallan, P. R. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2005. [Link]
58. Campana-Filho, S. P.; Britto, D. D.; Curti, E.; Abreu, F. R.; Cardoso, M. B.; Battisti, M. V.; Lavall, R. L.; Extração, estruturas e propriedades de alpha e beta-quitina. *Química Nova* **2007**, *30*, 644. [Crossref]
59. Souza, R. L.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade Tecnológica do Paraná, 2016. [Crossref]
60. Zhang, W.; Lan, Y.; Ma, M.; Chai, S.; Zuo, Q.; Kim, K. H.; Gao, Y.; A novel chitosan-vanadium-titanium-magnetite composite as a superior adsorbent for organic dyes in wastewater. *Environment International* **2020**, *142*, 105798. [Crossref]
61. Hussain, M. S.; Musharraf, S. G.; Bhangar, M. I.; Malik, M. I.; Salicylaldehyde derivative of nano-chitosan as an efficient adsorbent for lead (II), copper (II), and cadmium (II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules* **2020**, *147*, 643. [Crossref]
62. Li, Z.; Li, T.; An, L.; Fu, P.; Gao, C.; Zhang, Z.; Highly efficient chromium (VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *137*, 119. [Crossref]

63. Pishnamazi, M.; Koushkbaghi, S.; Hosseini, S. S.; Darabi, M.; Yousefi, A.; Irani, M.; Metal organic framework nanoparticles loaded-PVDF/chitosan nanofibrous ultrafiltration membranes for the removal of BSA protein and Cr(VI) ions. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *317*, 113934. [Crossref]
64. Zia, Q.; Tabassum, M.; Meng, J.; Xin, Z.; Gong, H.; Li, J.; Polydopamine-assisted grafting of chitosan on porous poly (L-lactic acid) electrospun membranes for adsorption of heavy metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *167*, 1479. [Crossref]
65. Brandes, R., Belosinschi, D., Brouillette, F., Chabot, B.; A new electrospun chitosan/phosphorylated nanocellulose biosorbent for the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103477. [Crossref]
66. Lakhdhar, I.; Mangin, P.; Chabot, B.; Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization. *Journal of Water Process Engineering*, **2015**, *7*, 295. [Crossref]
67. Sakib, M. N.; Mallik, A. K., Rahman, M. M.; Update on chitosan-based electrospun nanofibers for wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2021**, *2*, 100064. [Crossref]
68. Guo, W.; Guo, R.; Pei, H.; Wang, B.; Liu, N.; Mo, Z.; Electrospinning PAN/PEI/MWCNT-COOH nanocomposite fiber membrane with excellent oil-in-water separation and heavy metal ion adsorption capacity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, *641*, 128557. [Crossref]