



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

“Desenvolvimento e avaliação de meios filtrantes com nanofibras eletrofiadas e agentes bactericidas aplicados na filtração de ar”

Ana Cláudia Canalli Bortolassi

São Carlos

Março de 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

“Desenvolvimento e avaliação de meios filtrantes com nanofibras eletrofiadas e agentes bactericidas aplicados na filtração de ar”

Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Vádila Giovana Guerra Béttega

São Carlos

Março de 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ana Claudia Canalli Bortolassi, realizada em 29/03/2019:

Mônica Lopes Aguiar

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar
UFSCar

Vádila Giovana Guerra Béttega

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega
UFSCar

Rosario Elida Suman Bretas

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar

P/ Mônica Lopes Aguiar

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
UFSCar

Wanderley Pereira Oliveira

Prof. Dr. Wanderley Pereira Oliveira
USP

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Eduardo Hiromitsu Tanabe e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Mônica Lopes Aguiar

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar

“Acredite que você pode, assim você já estará no meio do caminho”

(Theodore Roosevelt)

**À minha mãe, que nunca mediu esforços
para realizar nossos sonhos.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por estar do meu lado em todos os momentos da minha caminhada e pela oportunidade de alcançar mais uma vitória em minha vida.

Agradeço especialmente aos meus pais Cléo Alcides Bortolassi e Eny Canalli que sempre me incentivaram, apoiaram e deram suporte em toda minha vida. Em especial à minha mãe que nunca me deixou desistir e fez o possível e o impossível para me proporcionar estudos. Quero dedicar também a minha irmã Ana Paula que esteve sempre ao meu lado, pela amizade e por participar dos momentos mais importantes da minha vida.

À Prof^ª. Dra. Mônica Lopes Aguiar e Prof^ª. Dra. Vádila Giovana Guerra pela orientação, apoio, disposição, sugestões, conhecimentos adquiridos e oportunidades oferecidas desde o início do meu Mestrado.

Aos demais membros da banca, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Tanabe, pelas sugestões e contribuições para o trabalho desde o meu mestrado e à Prof^ª. Dra. Rosário Bretas pela oportunidade de começar a desenvolver nanofibras em seu laboratório e todo o conhecimento da área de materiais.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e torceram para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

À Bruna pelos anos de convivência dividindo o mesmo apartamento, por todo o conhecimento compartilhado, e também pelos momentos de comemorações das vitórias e paciência com as frustrações do curso.

À Laís, Paula de Paula, Priscila e Alan que sempre me acompanharam nas horas de alegria e de dificuldade durante o curso. Fizeram papel de família, me ouviram com muita paciência e me proporcionaram-me muitos momentos de alegria.

As minhas amigas de laboratório, em especial à Samirys, Ana Isabela e Camila pelos ensinamentos repassados ao longo do curso e a descontração dentro e fora dentro do laboratório.

Aos amigos e amigas conquistados do Departamento de Engenharia Química, em especial ao pessoal da secagem (Junia, Ronaldo, Nicholas, Lucas, João Pedro, Luiz Neto) pelos momentos de descontração durante o café, incluindo agregados como a Chayene.

Aos meus orientadores e amigos do Instituto Europeu de Membranas na França que me ajudaram durante o ano de intercâmbio e aos momentos de alegria no laboratório. Em especial também às minhas amigas Bárbara, Clarisse, Jaqueline e Camila que me proporcionaram os melhores momentos em Montpellier e foram como uma família nesse período distante.

Aos funcionários da Ufscar que de algum modo contribuíram para a realização desse trabalho. Principalmente ao Marcos, técnico do Laboratório, que sempre me ajudou quando eu encontrava dificuldades.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro disponibilizado durante o doutorado, à Capes pelo auxílio financeiro disponibilizado durante o doutorado sanduíche e à Fapesp pelo auxílio financeiro disponibilizado durante o projeto para a compra do equipamento utilizado.

Ao departamento de Engenharia Química da Ufscar pela infra-estrutura e equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao departamento de Engenharia de Materiais da Ufscar pela ajuda com os experimentos e as caracterizações realizadas.

A todos o meu sincero muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 <i>Nanopartículas</i>	21
3.2 <i>Nanofibras</i>	23
3.3 <i>Processo de electrospinning</i>	24
3.4 <i>Parâmetros que influenciam na produção de fibras</i>	27
3.5 <i>Polímeros</i>	30
3.6 <i>Filtração de gases</i>	31
3.7 <i>Tipos de filtros</i>	33
3.8 <i>Mecanismos de coleta</i>	34
3.8.1 <i>Mecanismo difusional</i>	35
3.8.2 <i>Mecanismo gravitacional</i>	38
3.8.3 <i>Mecanismo por interceptação direta</i>	39
3.8.4 <i>Mecanismo por impactação direta</i>	40
3.8.5 <i>Mecanismos eletroforético</i>	41
3.9 <i>Permeabilidade</i>	42
3.10 <i>Porosidade</i>	43
3.11 <i>Eficiência de coleta</i>	44
3.12 <i>Agentes bactericidas</i>	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 <i>Materiais</i>	51

4.1.1. Aparato experimental do processo electrospinning	52
4.1.1.1. Capela	52
4.1.1.2. Bomba	52
4.1.1.3. Coletor	53
4.1.1.4. Fonte de alta tensão	54
4.2. Metodologia	54
4.2.1. Produção do meio filtrante por electrospinning na França	55
4.2.2. Produção do meio filtrante por electrospinning no Brasil	58
4.2.3. Caracterizações das soluções	60
4.2.4. Caracterização dos meios filtrantes	60
4.2.5. Eficiência do meio filtrante	61
4.2.6. Fator de qualidade	63
4.2.7. Atividade Bactericida	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 Testes preliminares	66
5.2 Caracterização das soluções	69
5.3 Meios filtrantes produzidos na França	70
5.3.1 Caracterização dos meios filtrantes da França	71
5.3.2 Eficiência de filtração dos meios filtrantes da França	79
5.3.3 Atividade bactericida dos meios filtrantes da França	84
5.4 Meios filtrantes produzidos no Brasil	88
5.4.1 Caracterização dos meios filtrantes produzidos no Brasil	88
5.4.2 Eficiência de filtração dos meios filtrantes do Brasil	94
5.5 Comparação dos meios filtrantes da França e do Brasil	98
5.6 Filtros produzidos no Brasil utilizando menor velocidade do coletor	100
6. CONCLUSÕES	104
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Figura dos tamanhos das partículas	21
Figura 2 - Número de trabalhos publicados das aplicações das nanofibras por ano.....	23
Figura 3 - Áreas de aplicações de nanofibras produzidas por <i>electrospinning</i> patenteadas nos Estados Unidos da América (EUA).....	24
Figura 4 - Montagem esquemática de um Sistema de <i>Electrospinning</i>	25
Figura 5 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente	25
Figura 6 – Forças que atuam em um cone líquido	26
Figura 7 - Imagem da deposição de partículas de NaCl no filtro HEPA com fibras de vidro obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	33
Figura 8 - Mecanismo físico de coleta	42
Figura 9 - Curva da eficiência de coleta dos mecanismos em função do diâmetro da partícula.....	35
Figura 10 - Desenho esquemático da captura por difusão	36
Figura 11 - Desenho esquemático da captura por ação gravitacional.....	38
Figura 12 - Desenho esquemático da captura por interceptação direta	39
Figura 13 - Desenho esquemático da captura por impactação inercial.....	40
Figura 14 - Mecanismo de coleta eletroforético (a) Coulômbico e (b) Dipolo-imagem ...	42
Figura 15 – Capela utilizada A) França B) Brasil.....	52
Figura 16 – Bomba utilizada A) França B) Brasil	53
Figura 17 – Coletor cilíndrico utilizado A) França B) Brasil	53
Figura 18– Fonte de alta tensão utilizada A) França B) Brasil.....	54
Figura 19 – Unidade experimental do processo de <i>electrospinning</i> na França	57
Figura 20 – Meio filtrante após ser produzido.....	58
Figura 21 - Unidade experimental do processo de <i>electrospinning</i> no Brasil	58
Figura 22 - Unidade Experimental para determinar a permeabilidade e a eficiência do meio filtrante.....	62
Figura 23 – Capela de fluxo laminar.....	65
Figura 24 - Imagem da manta de fibra de vidro obtidas por MEV	67
Figura 25 – Filtro de PAN com substrato de fibra de vidro.....	67

Figura 26 - Imagens de nanofibras com solução de acetato de celulose obtida pelo MEV	68
Figura 27 – Filtro de PAN com diferentes agulhas.....	69
Figura 28 – Imagens do mapa elementar das nanofibras	72
Figura 29 – XPS das nanofibras de AgNPs/PAN	73
Figura 30 – Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras	74
Figura 31 - Queda de pressão versus velocidade	77
Figura 32 – Distribuição das nanopartículas usando solução de NaCl.....	80
Figura 33 - Eficiência de filtração das nanopartículas de meios filtrantes com prata e diferentes escalas a) Com substrato b) Sem substrato	81
Figura 34 - Eficiência de filtração das nanopartículas de diferentes meios filtrantes comparados com valores teóricos	82
Figura 35 - Teste de contato com ágar a) Concentração = 10^3 ufc/ml.....	84
Figura 36 - Teste de inibição das bactérias	85
Figura 37 – Teste bactericida líquido: valores do log de remoção obtidos contra <i>E.coli</i> depois de 5 horas.....	86
Figura 38 – Concentrações total de prata medidas nas suspensões de bactérias que foram recuperadas após 5 horas de testes bactericidas com diferentes filtros de nanofibras de Ag/PAN.....	87
Figura 39 - Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras A) PAN0.5_60 (B) PAN1_60 (C) PAN2_60 (D) PAN0.5_90 (E) PAN1_90 e (F) PAN2_90	89
Figura 40 – Queda de pressão versus velocidade superficial	92
Figura 41 - Eficiência de filtração das nanopartículas de diferentes meios filtrantes produzidos no Brasil comparados com valores teóricos.....	96
Figura 42 - Eficiência de filtração dos filtros com melhor desempenho	97
Figura 43 – Deposição de partículas de NaCl nas fibras de PAN	97
Figura 44 - Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras.....	101
Figura 45 – Eficiência de filtração das nanopartículas de meios filtrantes produzidos no Brasil com velocidade de rotação do coletor de 275 rpm.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos da variação dos parâmetros sobre a morfologia das fibras produzidas via eletrofição.....	29
Tabela 2 – Condição de operação na França	57
Tabela 3 - Condição de operação no Brasil	59
Tabela 4 – Valores da condutividade e viscosidade das soluções a 25°C	70
Tabela 5 – Valores do EDX da composição de porcentagem atômica dos filtros 0AgF, 1AgF, 10AgF, 100AgF, Tio2_F, ZnO_F e do substrato.....	72
Tabela 6 – Caracterização dos filtros produzidos na França e o substrato	76
Tabela 7 - Constante de permeabilidade (K1) dos filtros eletrofiados (Equação 4).	78
Tabela 8 – Queda de pressão e porosidade dos filtros eletrofiados	79
Tabela 9 – Fator de qualidade dos filtros produzidos na França	83
Tabela 10 - Caracterização dos filtros produzidos no Brasil e substrato.....	91
Tabela 11 – Umidade do ar durante os experimentos de <i>electrospinning</i> no Brasil.....	91
Tabela 12 - Constante de permeabilidade dos filtros eletrofiados	93
Tabela 13 – Queda de pressão e porosidade dos filtros eletrofiados	94
Tabela 14 – Fator de qualidade dos filtros produzidos no Brasil	98
Tabela 16 – Comparação dos meios filtrantes produzidos nesse trabalho.....	99
Tabela 15 – Meios filtrantes produzidos no Brasil utilizando velocidade de rotação do coletor de 275 rpm	102

RESUMO

A operação de filtração utilizando meios filtrantes fibrosos é bastante utilizado para a remoção de micropartículas de uma corrente de ar devido à simplicidade de uso, baixo custo operacional e as altas eficiências de coleta. Entretanto, a filtração de partículas submicrônicas ainda é bastante incipiente tanto em nível de Brasil quanto internacionalmente, como também o emprego de nanofibras nessa aplicação. Para se alcançar altas eficiências de coleta de partículas com baixas quedas de pressão, novas tecnologias na fabricação dos meios filtrantes estão surgindo, como por exemplo, a produção de meios filtrantes com nanofibras por meio do processo de *electrospinning*. Essa tecnologia é muito utilizada por ser simples e versátil, e utiliza força eletrostática para a obtenção de fibras com superfície de contato muito maior do que as produzidas por outros métodos. Além disso, com esse método é possível adicionar partículas na solução do polímero resultando em meios filtrantes com efeito bactericida. Porém, uma das dificuldades na produção desses meios filtrantes pelo processo *electrospinning* é o ajuste e controle dos vários parâmetros que influenciam na produção das nanofibras, como a concentração do polímero e dos agentes bactericidas, a proporção de solvente, o tempo de deposição das nanofibras no substrato, a distância do coletor e a tensão elétrica de deposição. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver meios filtrantes, por meio da técnica de *electrospinning*, capazes de filtrar partículas na faixa nanométrica e conter ação bactericida. Desse modo, os meios filtrantes foram produzidos utilizando o polímero poliacrilonitrila (PAN) e caracterizados por meio de Análises de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), diâmetro das fibras, espessura, porosidade, permeabilidade, queda de pressão para todos os filtros em estudo. As análises de EDX e XPS foram realizadas apenas para os filtros com adição de partículas de AgNO₃, TiO₂ e ZnO na solução de PAN. Após a caracterização, foram avaliadas a eficiência de filtração, fator de qualidade e efeito bactericida dos meios filtrantes. Os resultados dos experimentos na França apresentaram meios filtrantes com alta eficiência de filtração ($\approx 100\%$), alto fator de qualidade (0.04 Pa^{-1}) e efeito bactericida ($\approx 100\%$) contra 10^4 UFC/ml concentração inicial de bactéria *Escherichia coli* (*E.coli*). Para os meios filtrantes eletrofiados no Brasil avaliou-se o efeito da variação da vazão e do tempo de duração do *electrospinning* em relação à eficiência de filtração e queda de pressão. Observou-se que o meio filtrante (PAN2_90), no qual foi utilizado o maior vazão e tempo de produção das fibras, apresentou a melhor eficiência de filtração (99,91% para partículas de diâmetros de 100 nm), porém a maior queda de pressão ($197,35 \text{ Pa}^{-1}$). Os filtros que foram

desenvolvidos neste trabalho poderão ser aplicados em máscaras de ar e sistemas de purificação de ar, ou seja, com o objetivo de remover nanopartículas e bactérias do meio ambiente.

Palavras-chave: Eletrofiliação, filtração de ar, meio filtrante, nanofibras, nanopartículas.

ABSTRACT

Filtration processes using fibrous filter media are very used to retain microparticles in a stream air due to its simple use, low operational cost and high collection efficiency. However, the study of submicron particles filtration is still incipient internationally and in Brazil, and also the application of nanofibers in this area. New technologies producing filter media are being developed to achieve high particles collection efficiencies with low pressure drop such as production of filters with nanofibers using the electrospinning process. The electrospinning method is very used among several techniques to produce nanofibers because it is simple and versatile. This method uses electrostatic force to obtain fibers with high contact surface area compared with those produced by other methods. Moreover, it is possible to add particles to the polymer solution using this method resulting in biocide filters. However, one of the difficulties to produce these filter media is the adjustment and control of several parameters which influence on production of the nanofiber as polymer concentration, type of solvent, nanofibers deposition time on the substrate, distance from the collector and electric tension. Therefore, the aim of this work was to develop filter media enable to remove particles in nanoscale and with bactericidal effect using the electrospinning technique. All of the filters of this study were produced using the polymer polyacrylonitrila (PAN) and characterized by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), fiber diameter, thickness, porosity, permeability, pressure drop. The analyzes of EDX and XPS were evaluated just to filters with AgNO_3 , TiO_2 and ZnO particles added to PAN solution. After these analysis, efficiency filtration, quality factor and bactericidal effect of filter media were evaluated. The experiments' results from France showed filters with high efficiency filtration ($\approx 100\%$), high quality factor (0.04 Pa^{-1}) and bactericidal effect ($\approx 100\%$) against initial *E.coli* concentration of 10^4 CFU/ml . The flow rate and duration of electrospinning relating to filtration efficiency and pressure drop of the filters produced in Brazil were evaluated. PAN2_90 filter reached the highest filtration efficiency (99,91% for diameters of particles of 100 nm) but the highest pressure drop ($197,35 \text{ Pa}^{-1}$). Filters developed in this work can be applied in air masks and air purification system, in other words, aiming to remove nanoparticles and bacteria from the environment.

Keywords: Electrospinning, air filtration, filter media, nanofibers, nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos a preocupação com o meio ambiente tem crescido significativamente, devido ao crescente aumento da poluição do ar e as suas consequências para a flora, fauna e saúde da população. A poluição do ar se classifica como um problema de saúde pública, que tem relação com o crescente índice de mortalidade, principalmente em idosos e crianças, decorrentes de doenças de pulmonares e cardiopulmonares (SILVA et al., 2013). Um estudo publicado revelou que nanopartículas tóxicas provenientes da poluição atmosférica podem se depositar em quantidades "abundantes" no cérebro humano (MAHER et al., 2016). Na mesma pesquisa também são apresentados indícios de que as nanopartículas podem causar grandes impactos sobre a saúde, incluindo doenças neurodegenerativas, como Alzheimer, doença mental e redução das funções cognitivas.

A legislação tem se tornado mais rigorosa com a questão ambiental e a sociedade exigindo maior responsabilidade social e ambiental em relação ao meio ambiente. Esses fatores têm levado as empresas a buscarem melhorias nos processos de fabricação de seus produtos e novas tecnologias procurando a redução na emissão de poluentes na atmosfera.

Dentre os equipamentos utilizados na separação gás-sólido, os filtros de ar sempre ocuparam lugar de destaque, sendo um dos mais antigos e principais equipamentos empregados no controle de poluição do ar, que minimizam a emissão de material particulado da corrente gasosa. Atualmente, tem ganhado destaque, devido ao desenvolvimento de novos meios filtrantes mais econômicos e eficientes, capazes de coletar partículas ultrafinas e nanopartículas, que são nocivas à saúde da população, tanto no ambiente interno, como no externo.

No processo de filtração, a seleção do meio filtrante a ser utilizado é de fundamental importância. O meio filtrante deve ter alta eficiência de coleta das partículas, mínima queda de pressão e baixo custo operacional. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com a porosidade, a permeabilidade, o diâmetro das fibras e a espessura dos meios filtrantes. Portanto, na fabricação dos meios filtrantes devem-se levar em consideração todas essas características.

Na filtração de ar existem basicamente três tipos de meios filtrantes, entre eles estão os filtros de tecido, filtros fibrosos e filtros granulares (DULLIEN, 1989). Os filtros fibrosos, altamente eficientes na coleta de micropartículas, são muito empregados para separar material particulado de correntes gasosas, devido à simplicidade de produção e custo. Um filtro fibroso é constituído por

muitas fibras finas, de vários tamanhos, posicionadas mais ou menos perpendicularmente à direção do escoamento do fluido. Este pode ser fabricado de celulose, vidro, quartzo e polímeros (LEE e RAMAMURTHI *apud* FEITOSA, 2009), dependendo de sua aplicação. A tecnologia de nanofibras poliméricas tem recebido atenção cada vez maior, por apresentarem propriedades únicas como elevada área superficial, porosidade e ótimo desempenho mecânico, dentre outros (HUANG et al., 2003); características estas que as tornam ideais para aplicações em filtros de ar (GOPAL et al., 2006).

No entanto, atualmente o maior desafio é obter meios filtrantes que sejam eficientes na coleta de nanopartículas, tema ainda muito pouco explorado em nível nacional e internacional. Devido às propriedades promissoras das nanofibras, estudos recentes têm sido realizados com o objetivo de obter meios filtrantes com reduzida permeabilidade, baixa queda de pressão, menores diâmetros de fibras (nano), mínima espessura e alta eficiência de coleta para partículas ultrafinas, visando aplicação na filtração de ar. Acredita-se que a eficiência destes tipos de filtros na captura das nanopartículas devido à presença de fibras finas, pois quanto menor o diâmetro das fibras, maior a possibilidade de retenção das partículas no meio filtrante devido ao eficiente mecanismo de difusão Browniano e por interceptação (SUNDARRAJAN et al., 2014). Porém, esses meios filtrantes apresentam custo elevado e são escassas as empresas que detém essa tecnologia ainda pouco conhecida e explorada.

Atualmente, o método de eletrofiação ou *electrospinning* tem sido muito utilizado na nanotecnologia, por produzir facilmente fibras ultrafinas e estruturas fibrosas de vários polímeros com diâmetros da ordem de nanômetros. No processo de eletrofiação, uma solução polimérica dielétrica mantida pela sua tensão superficial no extremo de um tubo capilar é sujeita a um campo elétrico. Uma carga elétrica é induzida na superfície da solução por este campo elétrico. A repulsão mútua das cargas produz uma força diretamente oposta à tensão superficial. À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a superfície hemisférica da solução na ponta do tubo capilar se estira, tomando uma forma cônica conhecida como cone de Taylor. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico no qual a força elétrica repulsiva supera a força da tensão superficial, um jato quase estável, reto e eletricamente carregado é ejetado da ponta deste cone. Como este jato é eletricamente carregado, a sua trajetória pode ser controlada por outro campo elétrico. A formação e início deste jato são processos auto acelerantes. À medida que o jato se desloca pelo ar, o solvente da solução polimérica se evapora causando a instabilidades visco-elásticas. Este jato se subdivide em milhares de nanofibras, as quais se depositam aleatoriamente sob uma malha metálica coletora (TAYLOR, 1969). Assim, nanofibras contínuas são depositadas formando uma manta não tecida. As nanofibras produzidas pelo processo de eletrofiação diferem

das produzidas pelos processos convencionais em dois principais fatores: as fibras eletrofiadas possuem dimensões bem menores da ordem de nanômetros e são interligadas. Devido a estes fatores, são conhecidas como mantas não tecidos ou membranas (SANTOS, BRETAS, & CANOVA, 2011).

Alguns polímeros têm propriedades que são usadas como materiais para meios filtrantes. Dentre os polímeros utilizados no processo *electrospinning* tem-se a poliacrilonitrila (PAN), sendo suas nanofibras caracterizadas como fortes e resistentes (PAPKOV et al., 2013). Nanofibras de PAN têm sido usadas em filtração de ar e apresentado um bom desempenho na filtração (ZHANG et al., 2010). Os substratos são meios filtrantes contendo microfibras, na qual as nanofibras podem ser depositadas pelo processo de eletrofiação e espera-se que essa deposição aumente consideravelmente a eficiência dos meios filtrantes, quando comparado aos que possuem apenas microfibras. Salussoglia et al. (2016) verificaram que o meio filtrante composto de uma camada de nanofibras (polimérica), sobre o substrato de microfibras (celulose), apresentou um acréscimo na eficiência de coleta para nanopartículas menores de 80 nm e, dependendo das características das nanofibras, se observou uma redução com o aumento do tamanho das nanopartículas, na faixa de 80 a aproximadamente 300 nm, voltando a aumentar novamente acima desse valor. Portanto, é bastante incentivadora a perspectiva de se obter meios filtrantes objetivando maior eficiência na coleta de nanopartículas, com menor queda de pressão frente aos meios filtrantes comerciais atualmente utilizados, como os filtros HEPA na filtração de partículas ultrafinas que apresentam alta queda de pressão.

Outra característica importante que vem sendo utilizada em meios filtrantes é a adição de partículas com efeito bactericida que são usadas em purificação de ar interna e proteção respiratória, como máscaras de ar (VANANGAMUDI; HAMZAH; SINGH, 2015). Partículas de prata (Ag) têm um grande destaque em relação aos metais, pois são amplamente utilizadas em áreas biológicas, possui propriedades antimicrobianas e ópticas, e várias aplicações em catálise oxidativa. São também muito utilizadas e reconhecidas como agentes biocidas de amplo espectro, não tóxicas às células humanas e ação contra bactérias, fungos e vírus (KIM et al., 2007; LU et al., 2017; RAI; YADAV; GADE, 2009; SHRIVASTAVA et al., 2007). Os óxidos que merecem destaque também são as partículas de TiO₂ e ZnO, que também podem ser adicionadas às nanofibras para promover efeito bactericida (HWANG et al., 2011; LIU et al., 2009; ZHANG et al., 2007).

Entretanto, tem sido observado que as nanofibras produzidas com a adição direta de nanopartículas de prata na solução do polímero utilizada no *electrospinning* demonstrou redução na eficiência bactericida devido à aglomeração de partículas de prata e conseqüentemente redução na biodisponibilidade (SHI et al., 2011). Lala et al. (2007) estudou diferentes polímeros e concluiu que a PAN atua como um agente estabilizante para inibir a aglomeração de nanopartículas de prata. O dimetilformamida (DMF) usado como solvente também é capaz de reduzir os íons de prata à prata metálica em temperatura ambiente sem usar agente redutor (LEE et al., 2005; NAVALADIAN et al., 2007; SANTOS; RODRÍGUEZ; MARZÁN, 2000). Embora existam alguns estudos relacionados às nanofibras eletrofiadas com prata e polímero usadas na degradação catalítica (LIU et al., 2018), ainda assim a aplicação delas na filtração de ar é pouco explorada (AL-ATTABI et al., 2017a).

Portanto, a produção desses meios filtrantes ainda é um enorme desafio, já que são vários os parâmetros que influenciam a sua produção, tais como a concentração do polímero e das partículas adicionadas como agentes bactericidas, a proporção de solvente, o tempo de coleta das nanofibras, a distância do coletor e a tensão elétrica de operação, porque afetam a deposição e as características das nanofibras produzidas através do processo de *electrospinning* (LEUNG, HUNG, & YUEN, 2010; MATULEVICIUS et al., 2014; ZHANG *et al.*, 2010; DA SILVA & BRETAS, 2012).

Assim, a tarefa de fabricar esses meios filtrantes não é trivial, porque se necessita de um elevado tempo de desenvolvimento experimental até atingir os parâmetros ideais de produção das nanofibras; uma vez que utilizando soluções de polímeros geralmente ocorre a formação de gotas entre as fibras (MATULEVICIUS et al., 2016). Isto provavelmente acontece quando a vazão de cada solução está acima da faixa adequada ou a concentração do polímero não é apropriada. O ideal são fibras orientadas e sem a ocorrência de gotas. O tempo de deposição é outro parâmetro importante a ser analisado, porque a espessura das camadas de nanofibras depende deste parâmetro. Outra dificuldade é à distância do coletor até a agulha, a qual deve ser ajustada para que forme uma área adequada para posterior análise na unidade experimental de filtração. A tensão elétrica de operação também deve ser ajustada para que o processo de formação das nanofibras possa ocorrer.

Da Silva & Bretas (2012) prepararam e caracterizaram nanofibras de poliamida 6 (PA6) com quantidades diferentes de polianilina (PAni) pelo processo *electrospinning*. Durante os experimentos, todos os parâmetros foram ajustados, sendo que a umidade foi devidamente

controlada, para alcançar o melhor resultado possível. Verificou-se neste estudo que aumentando a concentração de PANi houve o aumento de diâmetro das fibras, baixa cristalinidade, temperatura de deposição mais alta e alongamento na ruptura.

Como não se sabem os componentes utilizados na produção dos meios filtrantes obtidos de empresas internacionais, torna-se difícil avaliar os filtros sem saber as suas propriedades. A importância em conhecer a produção desses meios filtrantes tem como objetivo aperfeiçoá-los para obtenção de maiores eficiências para a faixa de partículas nanométricas e baixa queda de pressão para reduzir o gasto energético. Considera-se que o domínio desse conhecimento é muito importante para o desenvolvimento tecnológico e industrial nacional.

Assim, visto que a tecnologia do processo *electrospinning* é escassa quando relacionada à produção de meios filtrantes utilizados na filtração de ar para remoção de nanopartículas, este trabalho teve por objetivo desenvolver meios filtrantes por meio da técnica de *electrospinning* capazes de filtrar partículas na faixa nanométrica e com efeito bactericida. Esses experimentos foram realizados na Universidade de Montpellier (França) e na Universidade Federal de São Carlos (Brasil). A meta é obter meios filtrantes mais resistentes, eficientes na remoção de nanopartículas, que apresentem baixa queda de pressão e ainda tenham efeito bactericida.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver meios filtrantes utilizando o processo *electrospinning* a serem utilizados em filtros de ar do setor industrial ou de ventilação artificial. A meta é obter meios filtrantes mais resistentes, eficientes e que apresentem baixa queda de pressão na remoção de nanopartículas, consequentemente mais econômicos e que possuam efeito bactericida. Os filtros que foram desenvolvidos neste trabalho poderão ser aplicados em sistemas de purificação de ar e serem usados como máscaras de ar e, ou seja, com o objetivo de eliminar nanopartículas do meio ambiente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

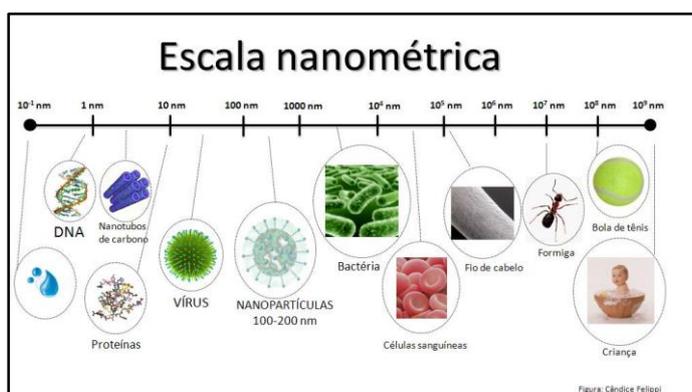
Neste tópico serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados à remoção de nanopartículas presentes no meio ambiente, bem como nanopartículas, nanofibras, processo *electrospinning* e os parâmetros de processo, polímeros, filtração de ar, agentes bactericidas, eficiência dos meios filtrantes e mecanismos de coleta, os quais são necessários para a fundamentação deste estudo.

3.1 Nanopartículas

Nanopartículas são partículas com uma ou mais dimensões na nanoescala (HANNAH & THOMPSON, 2008). A definição e a classificação sobre o tamanho das nanopartículas ainda não estão bem estabelecidas, porque não se chegou a um consenso científico sobre qual a faixa de tamanho tais partículas estão incluídas. Alguns autores, como: Aitken, Creely, & Tran (2004) e Davies (2001) atribuíram o termo nanopartículas a partículas cujo tamanho se encontra abaixo de 100 nm. Em contrapartida têm-se outros trabalhos que definem nanopartículas com outra faixa de tamanho, como Hinds (1999) que classificou nanopartículas como aquelas que se encontram abaixo de 50 nm.

Os olhos humanos são capazes de ver partículas até 40 micras sem o uso de um microscópio. Por meio da Figura 1 é possível comparar o tamanho das partículas e suas classificações. Percebe-se que o cabelo humano possui diâmetro em torno de 10^5 nm, portanto as nanopartículas filtradas pelos meios filtrantes são bem menores que um cabelo e é impossível de se ver a olho nu.

Figura 1 –Figura dos tamanhos das partículas



Fonte: www.tecsaugem.com.br/nanotecnologia.php

Por apresentar tamanho muito pequeno, as nanopartículas apresentam propriedades diferentes quando comparadas com o mesmo material em maior tamanho, possibilitando, dessa forma, a geração de novos produtos que podem apresentar melhores aplicações, uma vez que as partículas com diâmetro menores apresentam maior área superficial (CHEN et al., 1998). Bhatt & Tripathi (2011) comentaram que propriedades como solubilidade, transparência, cor, condutividade, pontos de fusão e comportamento catalítico variam consideravelmente com o tamanho da partícula. Dessa forma, podem-se criar novos métodos que utilizam nanopartículas em novas aplicações tecnológicas para o desenvolvimento de novos produtos.

Liu (2006) comenta que os resíduos das nanopartículas que provavelmente são gerados durante o processo produtivo, vão surgindo em vários ambientes aumentando a possibilidade de que os seres humanos sejam expostos a elas através de inalação, absorção cutânea e digestão. Devido ao amplo campo e aplicação das nanopartículas e à grande atenção que tem sido dada a elas, muitos estudos tem demonstrado seus efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente (AITKEN, CREELY & TRAN, 2004).

As partículas poluentes finas incluem pó mineral, carvão e pó de carbono (produzidas pela emissão nas indústrias), emissão de veículos, combustão, fumaça das queimadas nas florestas, entre outras fontes (ZHU et al., 2017). Além disso, existem certos contaminantes naturais que vão da faixa de nano a micrométricas e incluem: vírus, bactérias, alguns microrganismos, pólen, e aerossóis transportadores de vírus, que podem causar alergias ou doenças respiratórias, como o câncer de pulmão, doenças obstrutiva pulmonar crônica ou asma (CHUANFANG, 2012; MONTEFUSCO, 2005). Na verdade, uma série de estudos epidemiológicos tem sugerido que a poluição do ar com partículas finas pode ter influências adversas no sistema cardiovascular, como acidentes vasculares cerebrais, insuficiência cardíaca ou infarto do miocárdio (MANNUCCI et al., 2015; MENTZ; O'BRIEN, 2016).

Diversas pesquisas na área da epidemiologia e toxicologia atribuem que, quanto menor a dimensão das partículas expostas no ar, maior é a ocorrência de doenças cardiorrespiratórias (ZHAO et al., 2004). Segundo a United States Environmental Protection Agency (EPA), isto é explicado pelo fato de que partículas menores que 10 μm geralmente não são removidas pelo sistema respiratório superior e, por consequência, acabam atingindo os alvéolos pulmonares e a corrente sanguínea. Diante da ampla e crescente aplicação das nanopartículas e dos efeitos nocivos à saúde relacionados a elas, é de grande interesse que se desenvolva novas tecnologias capazes de diminuir a emissão destas partículas ou que se aprimorem os métodos comuns de controle de particulados, de modo que possam capturar esta faixa de tamanho.

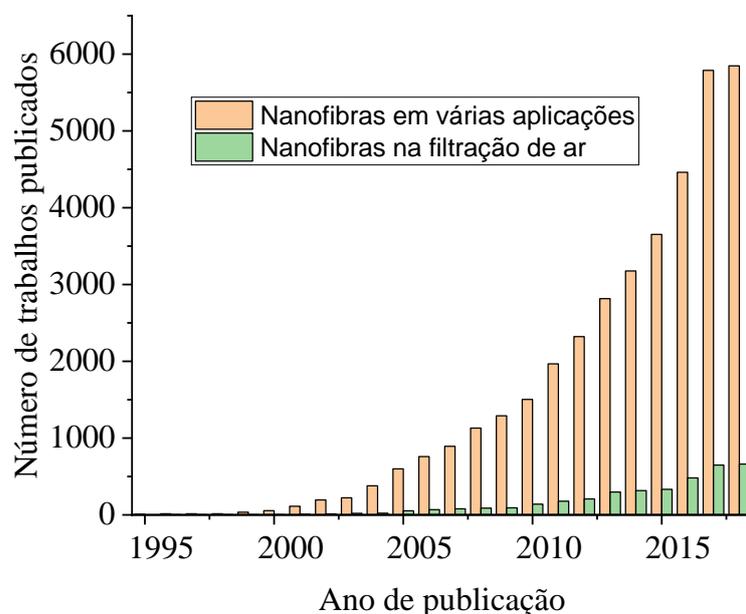
3.2 Nanofibras

A produção de nanofibras tem recebido amplo interesse nas últimas décadas, como pode ser visto na Figura 2, na qual é apresentado o número de publicações com trabalhos voltados ao tema por ano. Observa-se que os primeiros passos da área foram dados em 1995 com apenas dois trabalhos publicados, a partir de então este número foi crescendo exponencialmente e mantendo este ritmo até hoje, porém estudos aplicados na filtração de ar não são tão expressivos.

Esse crescente interesse nas nanofibras em relação às outras fibras se deve as suas propriedades, pois quando se reduz os diâmetros das fibras elas passam a apresentar características únicas como elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, porosidade, além de apresentarem um desempenho mecânico superior a qualquer forma de material conhecido (ZADOROSNY, 2013).

As fibras poliméricas com diâmetros na faixa de várias centenas de nanômetros podem ter diversas aplicações, tais como filtros, componentes de reforço em nanocompósitos, sensores óticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores (HUANG *et al.* 2003, DA SILVA & BRETAS, 2012).

Figura 2 - Número de trabalhos publicados das aplicações das nanofibras por ano

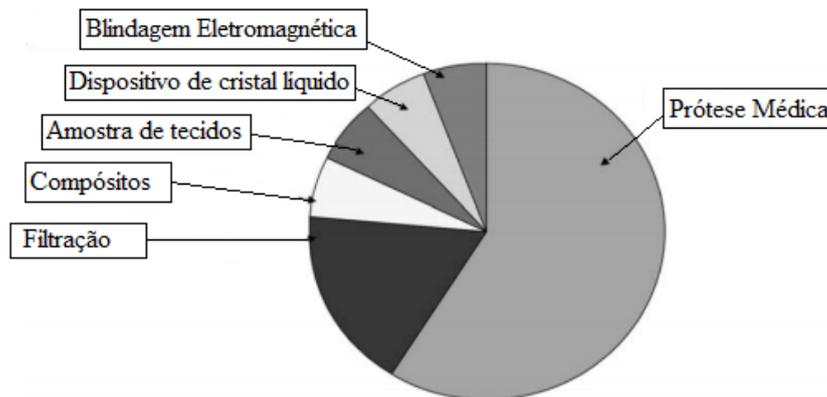


Fonte: Science Direct (2018)

3.3 Processo de *electrospinning*

A técnica de *electrospinning* é considerada a mais apropriada para a produção de nanofibras por ser de fácil manuseio e permitir controlar a estrutura e a morfologia das fibras. É possível obter fibras com diâmetros reduzidos e elevada relação de área por volume, tornando o método ainda mais atrativo. Para conseguir uma boa produção de nanofibras, a concentração da solução, a proporção de solvente, o tempo de coleta, a distância do coletor e a tensão elétrica de deposição devem ser controladas. As fibras podem ser utilizadas em diversas aplicações como roupas protetoras, filtração, cobertura de feridas, membranas, vasos sanguíneos artificiais, entre outras (SANTOS, BRETAS & CANOVAS, 2011). Yun et al. (2007), concluíram que o processo de *electrospinning* é uma tecnologia promissora na produção de filtros com alto desempenho. A Figura 3 apresenta diversas áreas de aplicação de nanofibras eletrofiadas patenteadas nos EUA, percebe-se que a filtração é a segunda maior área de aplicabilidade, mas infelizmente não se sabe ao certo quanto é a proporção para filtração de ar.

Figura 3 - Áreas de aplicações de nanofibras produzidas por *electrospinning* patenteadas nos Estados Unidos da América (EUA)

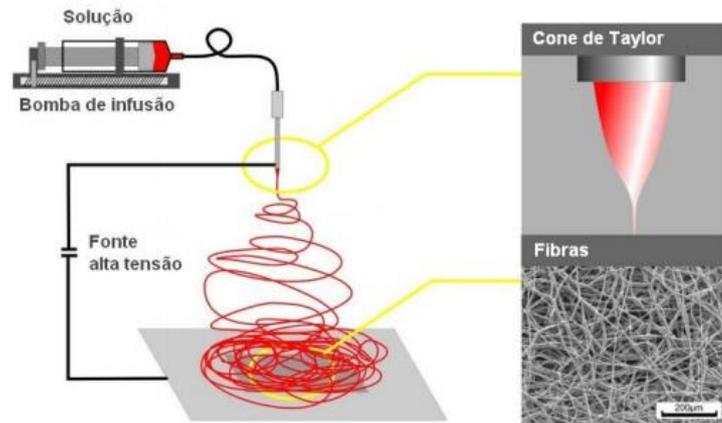


Fonte: Huang et al. (2003)

Para entender melhor como funciona o processo *electrospinning*, tem-se a Figura 4 que apresenta uma montagem esquemática desse sistema. O sistema é basicamente formado por uma bomba de infusão onde é colocada a solução, uma fonte de alta tensão e o coletor onde são depositadas as fibras. Um eletrodo é conectado à agulha que se encontra na ponta da seringa e o outro a um coletor rotativo, como utilizado nesse trabalho, que geralmente é o campo terra do sistema para criar uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor. Com aumento da tensão elétrica, o campo elétrico se intensifica causando a formação de uma gota que fica presa à ponta

da agulha. Esta força age em direção oposta à tensão superficial da gota causando seu alongamento. Ao atingir o equilíbrio entre a tensão superficial e a força eletrostática, forma-se um perfil cônico conhecido como cone de Taylor.

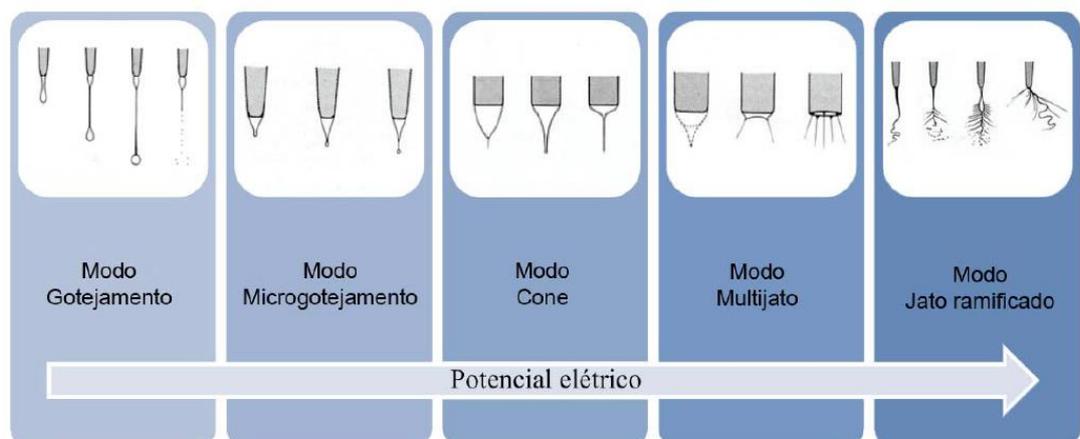
Figura 4 - Montagem esquemática de um Sistema de *Electrospinning*



Fonte: Lim et al. (2004)

Cloupeau & Prunet-Foch (1990) descreveram os diferentes modos de jatos que podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de um capilar contendo um líquido. Os diferentes modos dependem de fatores geométricos (como a distância entre a agulha e o coletor), do fluxo do material, de propriedades do líquido (como tensão superficial e condutividade elétrica) e do potencial aplicado. A Figura 5 exemplifica cada tipo de jato frente ao aumento gradual do potencial elétrico.

Figura 5 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente

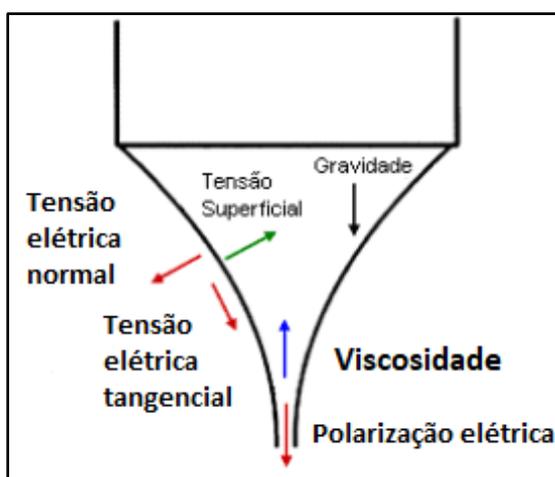


Fonte: Azad, Matthews, & Swary (2005)

Pode-se perceber que no modo gotejamento há ausência de um campo elétrico, pois a solução é liberada gota a gota. Com o aumento do potencial a partir do zero, inicia-se o modo chamado microgotejamento, na qual há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota. Isso pode ser explicado por dois motivos principais: o líquido é atraído ao coletor aterrado devido à ação do campo elétrico externo, e a tensão superficial é reduzida devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente. O modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, é obtido quando se tem maior potencial, e assim a gota é deformada pelo campo elétrico assumindo a forma de um cone. Em potenciais ainda maiores, o modo cone se torna instável e mais jatos emergem da superfície do líquido e inicia-se o modo multijato. O número de jatos aumenta com o aumento do potencial, ocorrendo ramificações devido à elevada quantidade de cargas elétricas instáveis no fluido. O jato não possui uma espessura uniforme e pode haver um ou mais jatos que emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direções. A condição modo cone é a ideal para ocorrer a formação de fibras por *electrospinning* (AZAD; MATTHEWS; SWARY, 2005; CLOUPEAU; PRUNET-FOCH, 1990).

Além da formação da instabilidade, o fluido durante o trajeto é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, processo chamado de espalhamento (*splaying*) (AZAD; MATTHEWS; SWARY, 2005). Enquanto a solução precursora é forçada para fora da agulha, por gravidade ou força externa, há forças atuando imediatamente no líquido, tais como gravidade, tensão superficial e tensões elétricas (Figura 6). Estas forças competem umas às outras para formar o cone de Taylor e, dependendo da situação de equilíbrio do cone, poderão ser ejetados gotas ou jatos.

Figura 6 – Forças que atuam em um cone líquido



Fonte: Comini et al. (2005)

A formação de um jato é fundamental na formação de nanofibras, porém depende de alguns fatores. A formação do jato pode ser dividida em quatro regiões (RENEKER; YARIN, 2008). O jato inicia na base do cone do Taylor e viaja como um único jato, decrescendo em diâmetro, em direção à terra do sistema. Em algum momento, o jato experimenta instabilidades originárias pelo efeito de cargas superficiais e praticamente desaparece a olho nu. Neste ponto, o jato experimenta o que é comumente denominado instabilidade de chicoteamento (*whipping*), onde o jato é acelerado, esticado e seco. A região final é a região coletora, na qual o jato e todas as instabilidades cessam e as fibras são coletadas.

3.4 Parâmetros que influenciam na produção de fibras

Neste item será descrito os parâmetros que afetam as características das fibras, tanto no preparo da solução que inclui a concentração da solução, viscosidade, condutividade, quanto no processo de produção das fibras utilizando a técnica de *electrospinning*, como a vazão, velocidade de rotação do coletor, voltagem, distância da agulha ao coletor e a duração do processo. Serão abordados também os parâmetros ambientais que afetam o desenvolvimento dos meios filtrantes no processo de fiação, como a umidade e temperatura.

No processo *electrospinning* busca-se alcançar fibras cada vez mais finas através do controle de parâmetros da solução tais como viscosidade e concentração. A concentração é um parâmetro crítico, pois deve-se observar que concentrações muito baixas ocasionam viscosidade muito baixa, podendo haver deficiências na secagem do material durante o curto trajeto das fibras no ar, devido ao excesso de solvente e falta de carga sólida, ocasionando a perda da forma da fibra ao atingir o coletor (DEMIR et al., 2002). A solução deve ter também uma tensão superficial suficientemente baixa, uma densidade de cargas alta e uma viscosidade adequada para prevenir o colapso do jato em gotas antes do solvente evaporar (FELTRE, 1995).

Para a formação das fibras ocorrer, é necessária a presença de um solvente com alta pressão de vapor (HE et al., 2002). Isto é um desafio quando se usa precursores cerâmicos, como alcóxidos, pois estes tendem a se combinar com certos polímeros e álcoois. Sistemas que utilizam água como solvente também funcionam, contudo se a pressão de vapor não for alta o suficiente, pode haver a formação excessiva de gotículas presas nas fibras. Em testes usando dietilenoglicol monoetil éter (RAMAKRISHNA et al., 2005), cujo ponto de ebulição é de aproximadamente 200°C, não houve a formação de fibras devido à falta de evaporação do solvente. Nestes casos, o aumento da distância entre o capilar e o coletor pode ser benéfico (ALVES, 2008). Leindecker,

Alves, & Bergmann (2013) obtiveram fibras de pentóxido de nióbio por *electrospinning* e observaram que, com o aumento da tensão elétrica, houve uma diminuição no diâmetro das fibras. Verificou-se também que não houve grande variação no diâmetro médio das fibras com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para as duas tensões de trabalho.

O diâmetro das fibras e os defeitos, como as gotas, estão entre os problemas mais frequentes encontrados na produção dos meios filtrantes. Demir et al. (2002) relataram que a concentração mais elevada das soluções poliméricas leva à diminuição do número de gotas. Fennessey & Farris (2004) observaram que a adição de um sal à solução de polímero pode diminuir a formação das gotas. Isso pode ser explicado devido à densidade mais elevada na superfície do jato da solução.

Para fabricar fibras uniformes, tensão superficial e cargas superficiais concorrem entre si, enquanto a viscosidade também tem um papel muito importante. A tensão superficial tenta minimizar a área superficial específica, transformando jatos em esferas (COMINI et al., 2005). Por outro lado, o excesso de cargas elétricas tende a aumentar a área superficial, o que favorece a formação de jatos mais finos. Enquanto isso, a viscosidade da solução do polímero resiste a mudanças rápidas na forma (RABOLT et al., 2003). Porém, neste trabalho o ideal é desenvolver fibras heterogêneas, uma vez que diferentes tamanhos dos diâmetros das fibras favorecem na captura das nanopartículas. A Tabela 1 apresenta os efeitos da variação dos parâmetros sobre a morfologia das fibras produzidas via eletrofição.

Para os sistemas contendo poli(óxido de etileno) (PEO) e poliacrilonitrila (PAN), os portadores de cargas primários são o polímero (FRIEDRIKH et al., 2003) e os solventes pouco voláteis (água e N,N-dimetilformamida). Entretanto, quando um solvente volátil é o principal portador de carga, as cargas são perdidas quando o solvente se evapora, resultando em fibras maiores, pois densidades de carga mais baixas que o calculado teoricamente são criadas (ALVES, 2008).

Demir et al. (2002) demonstraram o efeito da temperatura na uniformidade das fibras. Temperaturas mais altas para as soluções do polímero com a mesma concentração resulta em fibras com diâmetro mais uniformes. Pelipenko et al. (2013) investigaram a influência da umidade relativa no processo *electrospinning* e observaram que o diâmetro e o formato das fibras eletrofiadas podem ser alterados com o controle da umidade, pois isso afeta as propriedades mecânicas e a perda de homogeneidade na estrutura das fibras.

Tabela 1 - Efeitos da variação dos parâmetros sobre a morfologia das fibras produzidas via eletrofiação

Viscosidade/concentração	<ul style="list-style-type: none"> • Concentrações/viscosidades mais baixas produzem defeitos na forma de gotas que são reduzidos com aumento da concentração • Diâmetro das fibras aumenta com a concentração/viscosidade
Condutividade eletrônica da solução	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da condutividade auxilia a produção de fibras uniformes e sem gotas • Elevadas condutividades produzem fibras menores
Tensão superficial	<ul style="list-style-type: none"> • Nenhuma ligação conclusiva foi encontrada entre a tensão superficial e morfologia das fibras
Peso molecular do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Aumentando o peso molecular reduz o número de gotas
Momento de dipolo e constante dielétrica do solvente	<ul style="list-style-type: none"> • O sucesso da eletrofiação ocorre em solventes com elevada constante dielétrica
Vazão de alimentação	<ul style="list-style-type: none"> • O sucesso da eletrofiação ocorre em solventes com elevada constante dielétrica
Diferença de potencial	<ul style="list-style-type: none"> • Relação entre vazão de alimentação e diâmetro das fibras foi ambíguo • Vazões muito altas formam fibras que podem não secar até atingir o coletor
Distância de trabalho	<ul style="list-style-type: none"> • Uma distância mínima é necessária para se obter fibras secas • Para distâncias muito pequenas ou muito longas gotas foram observadas
Composição do coletor e geometria	<ul style="list-style-type: none"> • Fibras mais lisas resultaram de coletores de metal • Fibras mais alinhadas foram produzidas com um cilindro rotativo
Parâmetros ambientais	<ul style="list-style-type: none"> • Altas temperaturas causam um decréscimo na viscosidade da solução, resultando em fibras mais finas • Alta umidade resultou no aparecimento de poros circulares nas fibras

Fonte: Pham, Sharma, & Mikos (2006)

Em resumo, está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor (DHARMARAJ et al., 2004; SHAO et al., 2004a; VISWANATHAMURTHI et al., 2003a). Sabe-se também que a viscosidade da solução polimérica tem um papel importante no diâmetro das fibras (VISWANATHAMURTHI et al., 2004a, 2004b) e que a concentração da solução, que é proporcional a viscosidade, pode afetar o diâmetro das fibras (KANI et al., 1992; SHAO et al., 2004b). Por fim, sabe-se que a tensão elétrica utilizada durante o electrospinning também pode afetar o diâmetro da fibra (VISWANATHAMURTHI et al., 2003b; YANG et al., 2004).

3.5 Polímeros

Para se obter nanofibras heterogêneas é ideal que as soluções sejam compostas por polímeros e solubilizados por solventes apropriados para geração das fibras. Os polímeros são macromoléculas caracterizadas pelo tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia chamadas monômeros. Eles podem ser naturais, como a seda, celulose e as fibras de algodão, ou sintéticos, como o poli(acrilonitrila) (PAN), polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC) (ELIAS, 1997; MANO; MENDES, 1999).

Em solução, as interações entre moléculas de alto peso molecular acarretam um pronunciado aumento da viscosidade, que não se observa com as moléculas, os monômeros. A solubilidade dessas macromoléculas depende principalmente de sua estrutura química e do solvente, por exemplo, se as cadeias são lineares, ramificadas ou não, a dispersão molecular em solvente apropriado acarreta um aumento da dificuldade de escoamento das camadas do polímero, isto é, há um acréscimo na viscosidade, que não é significativo quando as moléculas são de baixo peso molecular. Quando as moléculas têm ramificações, o efeito sobre o aumento da viscosidade é prejudicado. Da mesma maneira, a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de filmes, a qual é a maneira mais simples e imediata de reconhecimento das macromoléculas, enquanto que soluções de substâncias sólidas de baixo peso molecular geram cristais ou pós (MANO; MENDES, 1999).

As fibras sintéticas obtidas do polímero poliacrilonitrila (PAN) são conhecidas comercialmente como fibras acrílicas, onde a sua composição é de no mínimo 85% em massa de unidades de acrilonitrila (MANTFORD, 2006). O crescimento na produção mundial de fibras acrílicas aumentou de 1 a 2% nos últimos anos. Diversas empresas da Europa e América do Norte se transferiram para China por questões de custo, por essa razão os Estados Unidos não produzem mais fibras acrílicas comercialmente e atualmente a produção de fibras acrílicas está centrada no Extremo Oriente. No Brasil, somente uma empresa produz fibras acrílicas para uso têxtil, a Radicifibras, do conglomerado italiano Radici Group com uma produção anual aproximada em 40.000 toneladas (MORGAN, 2005).

A PAN é empregada na indústria somente na forma de fibras há mais de 60 anos e é utilizada como matéria-prima da indústria têxtil e, em menor quantidade, como precursoras de fibras de carbono (BRITO J et al., 2013). Ela é muito utilizada como o polímero principal na síntese de membranas para filtração de água devido à elevada resistência e estabilidade química (WU; WAN; XU, 2012). Entretanto, as membranas de PAN são rapidamente infectadas por bactérias durante o processo de filtração devido à alta hidrofobicidade (ZHAO et al., 2012). A incrustação de poluentes como bactérias nos poros da membrana ou na superfície hidrofóbica podem afetar negativamente a permeabilidade (LIU et al., 2017). Existem duas estratégias para melhorar as propriedades das membranas poliméricas, uma é a funcionalização das membranas combinando metais ou óxidos de metal com polímero para desinfecção de bactérias (LIU et al., 2017). A outra é mudando as propriedades da superfície da membrana hidrofóbica em membrana hidrofílica (CHEN et al., 2013).

O solvente dimetilformamida (DMF) é amplamente empregado no processo de obtenção das fibras de PAN pela indústria. O DMF é um solvente orgânico altamente tóxico e de impacto ambiental significativo, geralmente utiliza-se solução de 25% PAN e 75% DMF. O emprego do DMF na produção de fibras de PAN implica para as indústrias um aumento do custo operacional devido à necessidade da recuperação deste solvente em uma planta de destilação (BRITO J et al., 2013).

3.6 Filtração de gases

Impedir que poluentes afetem o meio ambiente vem sendo uma preocupação crescente para as empresas, devido as leis mais rígidas e uma sociedade mais exigente nas questões ambientais.

Assim, a filtração de ar é um dos métodos mais antigos utilizados para realizar tal impedimento. Seu processo ocorre pela passagem do aerossol através do meio filtrante, na qual as partículas vão se depositando sobre a superfície do filtro. Essa operação possui alta eficiência de coleta para partículas micrométricas, fácil operação e manuseio, e economia (DONOVAN, 1985).

Filtração interna é quando as partículas que entram em contato com o meio filtrante são capturadas no interior do filtro. A torta de filtração, que é a camada de partículas formada após um intervalo de tempo, passa a ser a responsável pela captura das partículas na superfície do filtro, conhecida como filtração superficial (DULLIEN, 1989).

Durante a filtração, à medida que as partículas são depositadas no meio filtrante, tanto a queda de pressão quanto a eficiência de coleta tendem a aumentar. A queda de pressão aumenta devido ao aumento da resistência à passagem do fluxo provocada pela deposição das partículas. Já a eficiência aumenta devido à formação de cadeias de partículas (dendritos) sobre as fibras, sendo que estas partículas passam a atuar como coletores (CAI, 1989).

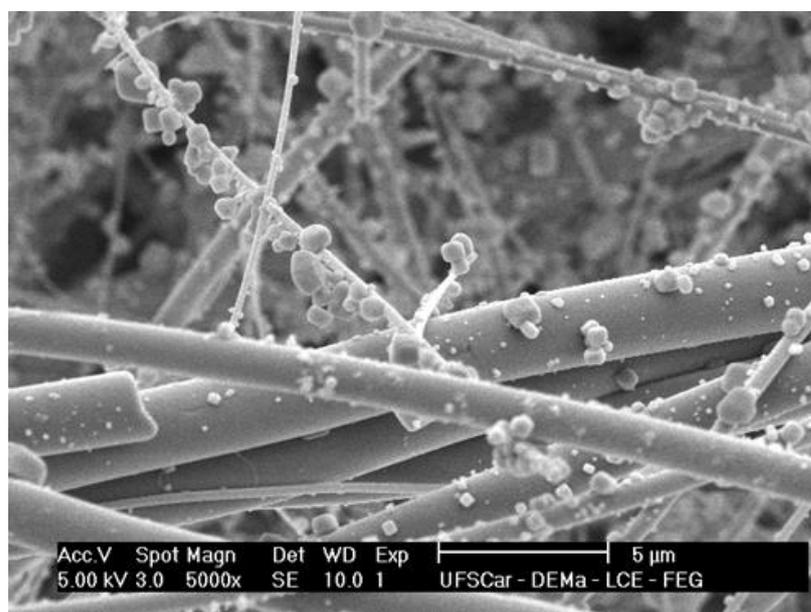
Bortolassi, Guerra, & Aguiar (2015), utilizando nanopartículas de NaCl, avaliaram os meios filtrantes contendo microfibras de vidro e de quartzo, na filtração de ar. Os autores observaram que as partículas tenderam a se depositar mais facilmente nas fibras de menores diâmetros, como mostra a Figura 7. No caso das fibras na escala nanométrica, Graham et al. (2002) descrevem que quando os diâmetros das fibras atingem tal escala a suposição da teoria da filtração, que considera o escoamento contínuo ao redor da fibra com a condição de não deslizamento na sua superfície, torna-se questionável. O efeito do deslizamento na superfície da fibra torna o arrasto sobre ela menor, quando comparado à condição de não deslizamento, ocasionando menor queda de pressão. Além disso, o escoamento do ar e, conseqüentemente de partículas, torna-se mais próximo às fibras, o que intensifica os mecanismos de eficiência de coleta de partículas por difusão e interceptação direta.

Podgórski, Balazy, & Gradón (2006) avaliaram um meio filtrante convencional e cinco filtros com nanofibras e os resultados dos experimentos confirmaram que meios filtrantes contendo nanofibras possuem maiores eficiências de filtração.

Na filtração de ar, são recentes as publicações que relatam pesquisas que empregam meios filtrantes com nanofibras que interceptam partículas finas. Al-Attabi et al. (2017) demonstraram desempenho de filtração superior dos meios filtrantes produzidos quando comparados com os filtros tradicionais. Outros trabalhos também encontraram os mesmos resultados quando analisaram a penetração de partículas de NaCl (MATULEVICIUS et al., 2016; YUN et al., 2007). Isso pode ser explicado devido à estrutura de poros em nanoescala interconectados, grandes áreas

de superfície específica, diâmetros de fibras finas e estrutura porosa, como também a habilidade de incorporar químicos ativos em uma superfície de nanoescala (ZHU et al., 2017). Um diferencial que vem sendo incorporado nas fibras dos meios filtrantes é a adição de partículas, como sais e óxidos, que servem como agentes bactericidas, assim além do meio filtrante ter um alto desempenho na filtração, pode também ser eficiente contra bactérias (SHALABY et al., 2018; VANANGAMUDI; HAMZAH; SINGH, 2015; WANG et al., 2016).

Figura 7 - Imagem da deposição de partículas de NaCl no filtro HEPA com fibras de vidro obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)



Fonte: Bortolassi, Guerra, & Aguiar (2015)

Alguns fatores devem ser avaliados para não interferirem no processo de filtração, como a característica do meio filtrante e do material particulado, a velocidade de filtração, a densidade e a viscosidade do gás, a temperatura, a umidade e a pressão do sistema.

3.7 Tipos de filtros

Na filtração de gases industriais existem basicamente três tipos de filtros, classificados como filtros de tecido, filtros fibrosos e filtros granulares (DULLIEN, 1989).

Um filtro fibroso é constituído por muitas fibras finas, de vários tamanhos, posicionado mais ou menos perpendicular à direção do fluxo do fluido. Os filtros fibrosos podem ser feitos

de celulose, vidro, quartzo e de fibras plásticas (LEE e RAMAMURTHI apud FEITOSA, 2009). O fluido passa através das regiões entre as fibras e as partículas que estão suspensas no fluido são removidos por sua colisão e aderência à superfície da fibra (DUNNETT e CLEMENT, 2006).

As fibras que constituem os meios filtrantes podem ser classificadas como microfibras e nanofibras. As nanofibras têm sido muito aplicadas ultimamente na filtração devido ao baixo peso, alta permeabilidade e ao tamanho do poro (Yun et al, 2007).

Antes de fazer a seleção dos meios filtrantes a serem utilizados na filtração, devem ser analisados as características dos filtros e os parâmetros do sistema, os quais incluem: temperatura, nível de umidade, tamanho da partícula, composição da corrente do gás, abrasividade da partícula e fatores mecânicos como limpeza e instalação (BARNETT, 2000).

Neste estudo, teve-se interesse pelos filtros fibrosos pela simplicidade de uso, baixo custo e por atingirem altas eficiências de coleta. Isto se deve ao fato de que as fibras podem ser feitas de vários materiais, como celulose, vidro, plástico, cerâmica ou metais. Suas aplicações incluem: a proteção respiratória, a amostragem do ar, limpeza de ambientes, a recuperação de produtos em processos industriais, sistemas de ventilação de edifícios etc.

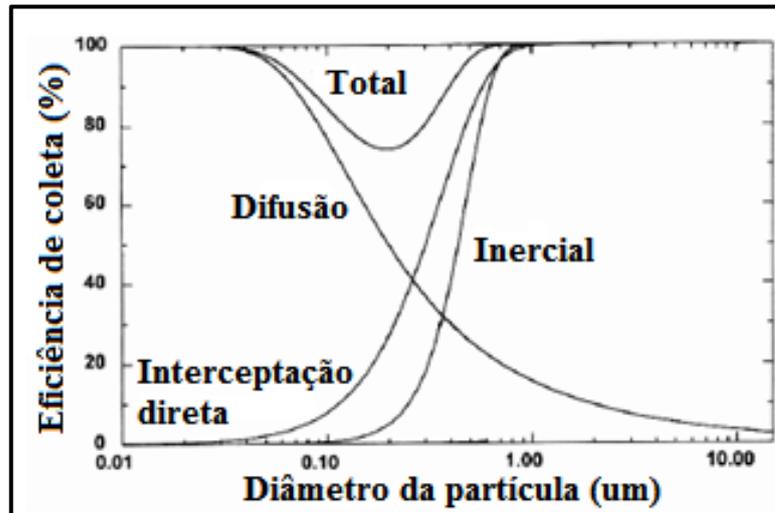
3.8 Mecanismos de coleta

A deposição das partículas em um meio filtrante deve-se aos mecanismos de coleta. Dentre os principais mecanismos atuantes, destacam-se o difusional, interceptação, impactação, gravitacional e eletroforético.

A Figura 8 representa um gráfico da eficiência de coleta em função do diâmetro da partícula com as respectivas curvas dos mecanismos de coleta. Esse gráfico se torna muito importante ao discutir os resultados, pois por meio dele é possível compreender alguns resultados e esclarecer o mecanismo de coleta atuante.

A seguir há uma breve abordagem dos principais mecanismos de coleta que atuam nos processos de filtração.

Figura 8 - Curva da eficiência de coleta dos mecanismos em função do diâmetro da partícula



Fonte: HINDS (1982)

3.8.1 Mecanismo difusional

O mecanismo difusional é o resultado do movimento aleatório (Browniano), na qual as partículas seguem várias direções, aumentando muito a probabilidade de se chocarem com as fibras e ali ficarem COURY (1983 *apud* TANABE, 2011). Este mecanismo ocorre, predominantemente, com partículas submicrômicas e em baixas velocidades de filtração.

As partículas pequenas não seguem perfeitamente as linhas de corrente de ar devido aos seus deslocamentos pelas constantes colisões das moléculas do ar, como pode ser visto na Figura 9. Ao reduzir a velocidade do gás, a eficiência tende a aumentar, porque o tempo de permanência no meio filtrante é maior (TANABE, 2011).

A eficiência de coleta devido ao mecanismo difusional de cada fibra individualmente pode ser obtida pela equação seguinte (LEE & LIU, 1982):

$$\eta_d = 1,6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} \quad (1)$$

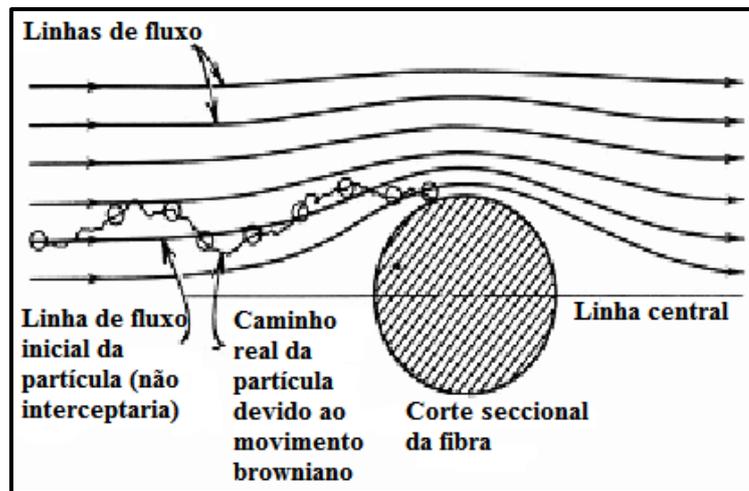
em que α é a densidade de empacotamento ($1-\varepsilon$), Ku é o coeficiente hidrodinâmico de Kuwabara e Pe é o número de Peclet, dados pelas equações:

$$Ku = -\frac{\ln \alpha}{2} - 0,75 + \alpha - 0,25\alpha^2 \quad (2)$$

$$Pe = \frac{U_0 d_f}{D} \quad (3)$$

sendo U_0 a velocidade do gás, d_f o diâmetro das fibras e D o coeficiente de difusividade.

Figura 9 - Desenho esquemático da captura por difusão



Fonte: HINDS (1982)

O coeficiente de difusividade D pode ser estimado por meio da equação de Stokes-Einstein quando associado ao movimento Browniano. Para partícula esférica de diâmetro d_f , o coeficiente de difusividade é representado por:

$$D = \frac{K_B C_c T}{3\pi\mu d_p} \quad (4)$$

sendo que K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, C_c o fator de escorregamento de Cunningham e μ a viscosidade do gás.

Para partículas muito pequenas o mecanismo difusional é significativo. Geralmente a deposição Browniana de partículas em um meio fibroso pode ser considerada como um processo de transferência de massa. Existe uma boa aderência entre a partícula e o coletor para condições de baixos números de Reynolds e $d_p < 1\mu\text{m}$ (STENHOUSE, 1975 *apud* STEFFENS, 2007), e o

processo pode ser considerado análogo à difusão molecular de um gás para um sólido. Assim, foi possível aplicar as correlações de transferência de massa convencionais, utilizando-se D em vez da difusividade molecular.

O termo C_c é conhecido como o fator de escorregamento de Cunningham, representado por (FUCHS, 1964, CLIFT *et al.*, 1978 *apud* STEFFENS, 2007):

$$C_c = 1 + Kn_f \left[1,246 * 0,42 * \exp \left(-\frac{0,87}{Kn_f} \right) \right] \quad (5)$$

O número de Knudsen (Kn_f) em relação ao diâmetro da fibra (d_f), pode ser calculado por:

$$Kn_f = \frac{2\lambda}{d_f} \quad (6)$$

sendo que λ é o livre caminho médio e pode ser calculado por (BEARD, 1976 *apud* STEFFENS, 2007):

$$\lambda = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot \mu \cdot T^{0,5}}{P'} \quad (7)$$

na qual P' é a pressão (bar), μ é a viscosidade (kg/m.s) e T é a temperatura absoluta (K).

A correlação desenvolvida por Lee e Liu (1982), apresentada na Equação (1), é aplicada em regime de fluxo contínuo, sendo caracterizado por baixos valores de números de Knudsen relativo à fibra coletora. Com isso, os efeitos de escorregamento tornam-se importantes na descrição do fluxo ao redor da fibra que são maiores para as fibras finas (LIU & RUBOW, 1990).

Dessa forma, Liu e Rubow (1990) sugeriram que o efeito de escorregamento do gás poderia ser levado em conta na Equação (1), através de um termo de correção (C_d):

$$\eta_d = 1,6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} C_d \quad (8)$$

em que C_d é expresso como

$$C_d = 1 + 0,388 Kn_f \left[\frac{(1-\alpha)Pe}{Ku} \right]^{1/3} \quad (9)$$

No entanto, PAYET *et al.* (1992) notaram que o valor de η_d da Equação (5) pode exceder a unidade para baixos valores de Peclet (Pe), ou seja, para partículas pequenas e para baixas velocidades de filtração. Desta forma, tais autores modificaram a Equação (5) para obter $\eta_d < 1$ para partículas muito finas:

$$\eta_d = 1,6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} C_d C_d' \quad (10)$$

$$C_d' = \frac{1}{1 + 1,6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} C_d} \quad (11)$$

3.8.2 Mecanismo gravitacional

O mecanismo gravitacional é o resultado do efeito da gravidade sobre a partícula, causando um desvio na sua trajetória normal, sendo representado pela

Figura 10. Quando o fluxo for de cima para baixo, as partículas tendem a se aproximarem do coletor, pois a eficiência de coleta depende da direção do fluxo e do sentido da corrente gasosa (COURY, 1983 *apud* TANABE, 2011). Este mecanismo é predominante para grandes partículas e baixas velocidades do gás.

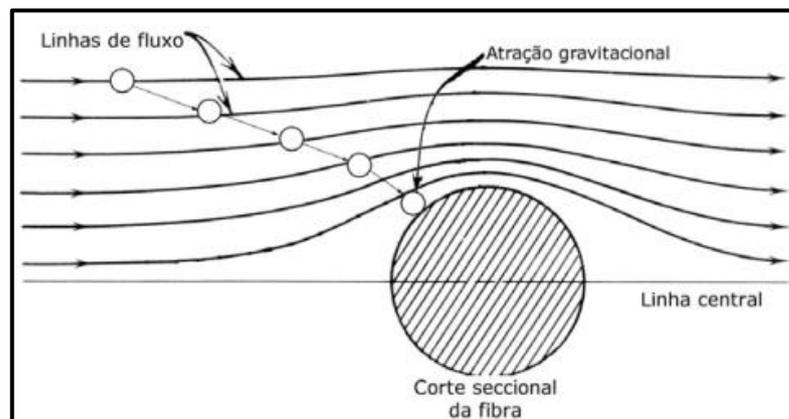
A eficiência de coleta pode ser descrita pelo mecanismo estimado por TIEN (2007 *apud* TANABE, 2011):

$$\eta_g = \frac{\alpha^{2/3} v_t}{U_o} \quad (12)$$

$$v_t = \frac{d_p^2 g \rho_p}{18\mu} \quad (13)$$

sendo que g é a aceleração da gravidade.

Figura 10 - Desenho esquemático da captura por ação gravitacional

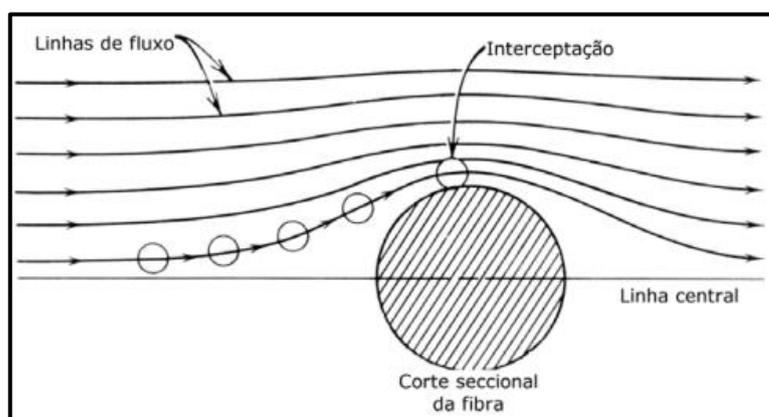


Fonte: HINDS (1982)

3.8.3 Mecanismo por interceptação direta

Ao seguir as linhas de corrente do gás, a partícula pode ser capturada quando seu centro passa pela superfície do coletor a uma distância menor ou igual ao seu raio, conforme Figura 11. Este mecanismo é significativo para partículas de diâmetro grande, com a ordem de grandeza do diâmetro da partícula (d_p) pouco abaixo do diâmetro do coletor (d_f) COURY (1983 *apud* TANABE, 2011). A coleta por esse mecanismo depende das propriedades de transporte do fluido e da razão entre diâmetro da partícula e diâmetro do coletor ($R=d_p/d_f$). Portanto, o mecanismo de interceptação direta é função desta razão, R .

Figura 11 - Desenho esquemático da captura por interceptação direta



Fonte: HINDS (1982)

Segundo LIU & RUBOW (1990) a descrição do fluxo ao redor da fibra precisa ser levada em conta no efeito de escorregamento em casos que o diâmetro da fibra é da mesma ordem de grandeza que o caminho livre médio das moléculas do gás. Esses autores propuseram a adição de um fator de correção na equação de eficiência de coleta do mecanismo de interceptação direta proposta por LEE & LIU (1982), sendo representada por:

$$\eta_{id} = 0,6 \left(\frac{1-\alpha}{Ku} \right) \frac{R^2}{1+R} C_r \quad (14)$$

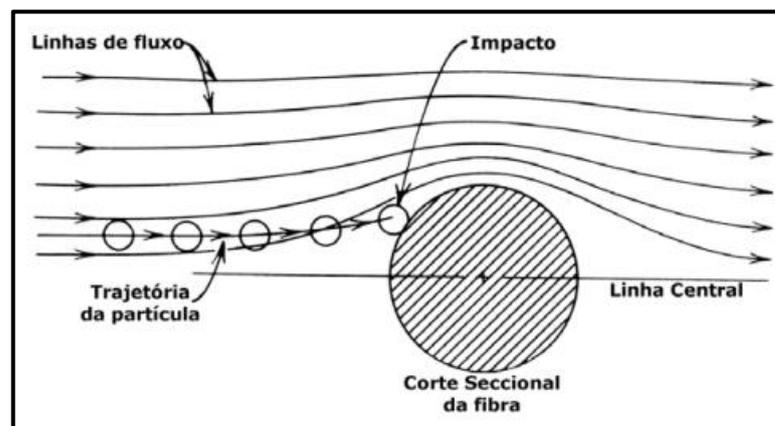
sendo,

$$C_r = 1 + \frac{1,996Kn_f}{R} \quad (15)$$

3.8.4 Mecanismo por impactação direta

Neste mecanismo, as linhas de corrente do gás se curvam ao passar em torno de um coletor, devido à inércia das partículas presentes em uma corrente gasosa. Com o aumento da massa, as partículas não conseguem acompanhar essas linhas de corrente, como pode ser visto na Figura 12. Este mecanismo é mais utilizado para altas velocidades do gás COURY (1983 *apud* TANABE, 2011; HINDS, 1999).

Figura 12 - Desenho esquemático da captura por impactação inercial



Fonte: HINDS (1982)

Contudo, quando se tem escoamento com elevado número de Re, a hipótese de perfeita aderência da partícula ao coletor torna-se questionável, principalmente para aerossóis sólidos. Neste caso, existe grande possibilidade da partícula chocar-se com o coletor (havendo a coleta) e, em seguida retornar à corrente gasosa por choque elástico. Segundo Steffens (2007), isto provavelmente é uma das razões que explicam os dados discrepantes encontrados na literatura para a eficiência de coleta inercial.

Landahal e Hermann (1949 *apud* SPURNY, 1998) propuseram um cálculo que determina a eficiência de filtração das partículas pelo mecanismo inercial:

$$\eta_i = \frac{St^3}{St^3 + 0,77St^2 + 0,22} \quad (16)$$

$$St = \frac{c_s \rho_p d_p^2 U_o}{18 \mu d_f} \quad (17)$$

na qual St é o número de Stokes e ρ_p a densidade da partícula.

Segundo Willeke e Baron (1993 *apud* TANABE, 2011), o número de Stokes (St) é o parâmetro básico para descrever o mecanismo inercial para coleta de partículas em filtros. Se o número de Stokes for alto, a probabilidade de coleta pelo mecanismo inercial aumenta, no entanto, se ele for pequeno uma baixa probabilidade de coleta por este mecanismo.

3.8.5 Mecanismos eletroforético

O mecanismo eletroforético é importante quando as partículas são carregadas eletricamente (STEFFENS, 2007) (Figura 13), o qual não foi o objetivo do presente estudo, visto que o equipamento de filtração possui fontes ionizantes que asseguram a neutralização de eventuais cargas eletrostáticas presentes nas partículas geradas.

Foi proposta por Coury (1983) uma equação para determinar a eficiência de coleta pelo mecanismo eletroforético a partir da partícula carregada:

$$\eta_e = 8,242 K_M^{0,494} \quad (18)$$

Esta equação pode ser usada para $St < 10^{-3}$ e $10^{-4} < K_M < 10^{-6}$, e K_M pode ser obtido pela equação:

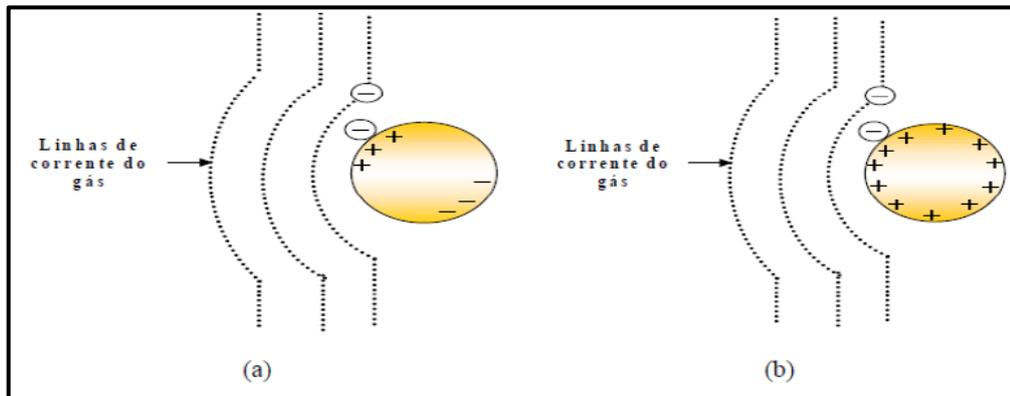
$$K_M = \frac{\gamma_c F_s q^2}{3\pi^2 \varepsilon_o d_p d_f^2 \mu v_s} \quad (19)$$

na qual, ε_o é a permissividade no vácuo e tem valor de $8,855E^{-12}$ A.s/V.m, q é a carga da partícula e γ_c é o coeficiente de polarização do coletor, dado pela equação:

$$\gamma_c = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_f}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_f} \quad (20)$$

em que ϵ_c é a constante dielétrica da partícula e ϵ_f a constante dielétrica do fluido.

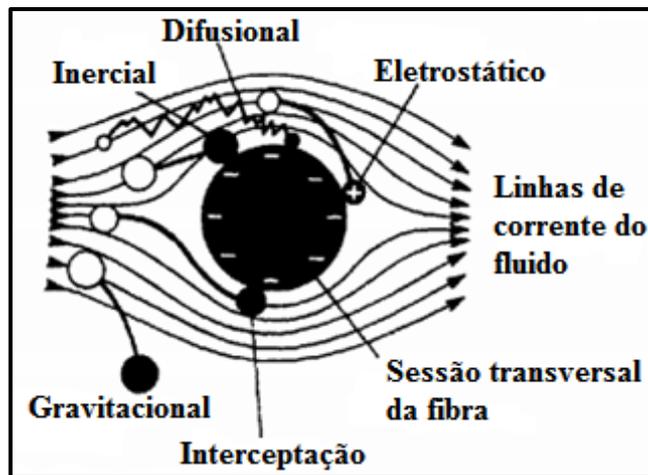
Figura 13 - Mecanismo de coleta eletroforético (a) Coulômbico e (b) Dipolo-imagem



Fonte: SPURNY (1998)

Haverá regiões com predomínio de mais de um mecanismo de captura, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Mecanismo físico de coleta



Fonte: Adaptado de Spurny (1998)

3.9 Permeabilidade

Um dos parâmetros que deve ser analisado em um meio filtrante é a permeabilidade, a qual indica a facilidade que o fluido tem de atravessar o meio filtrante. Segundo Barros (2014), a permeabilidade leva em consideração a completa interação entre o fluido e o meio filtrante e não apenas as características do fluido.

A equação de Forchheimer é utilizada para avaliar o escoamento de fluidos em meios porosos. O primeiro termo desta equação refere-se aos efeitos puramente viscosos e o segundo termo aos efeitos inerciais, conforme Equação 21 (INNOCENTINI, SEPULVEDA e ORTEGA, 2005).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} \cdot v_s + \frac{\rho_g}{k_2} v_s^2 \quad (21)$$

sendo que L representa a espessura do meio filtrante, μ a viscosidade do fluido, k_1 e k_2 são constantes de permeabilidade do meio filtrante, ρ_g representa a densidade do gás e v_s a velocidade da superfície. ΔP representa a queda de pressão que é a diferença entre a pressão de entrada e a de saída do filtro durante a passagem da corrente gasosa.

Como neste trabalho foram utilizadas baixas velocidades de filtração, o segundo termo da Equação 21 pode ser desprezado e a Equação 22 pode ser utilizada (INNOCENTINI, SEPULVEDA e ORTEGA, 2005). Assim, a permeabilidade dos meios porosos pode ser obtida por meio da Equação de Darcy. Esta equação avalia o escoamento de fluidos em meios porosos, relacionando os valores de perda de carga com a velocidade superficial.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} \cdot v_s \quad (22)$$

3.10 Porosidade

A porosidade é uma das caracterizações dos meios filtrantes mais difícil de realizar considerando a fragilidade das nanofibras e a precisão dos valores experimentais. Assim, como não se encontrou um teste experimental adequado para medição dos meios filtrantes deste trabalho, a porosidade foi determinada teoricamente para avaliar o espaço de vazios entre as fibras usando duas equações distintas.

Primeiramente, foi levado em conta a Equação de Ergun (1952), na qual foi utilizada em outros trabalhos para a medição da porosidade de meios filtrantes contendo microfibras (AGUIAR & COURRY, 1996) e está representada pela (Eq.23):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu v_s}{\varepsilon^2 d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon) \rho_g v_s^2}{\varepsilon^2 d_p} \quad (23)$$

onde (ρ_g) é a densidade do gás, (μ) é a viscosidade do gás, (ε) é a porosidade, (v_s) é a velocidade superficial de filtração, (d_p) é o diâmetro da partícula e (L) é a espessura do meio filtrante.

Diferente da Equação de Ergun, foi usada a Equação de Davies (1973) por outros autores (WANG, 2013; YANG & LEE, 2005) para determinar a porosidade de filtros fibrosos por meio do cálculo da fração de empacotamento (α) , uma vez que a porosidade é $1 - \alpha$.

$$\Delta P = \frac{vmUf(\alpha)}{r^2} \quad (24)$$

$$f(\alpha) = 64\alpha^{1,5}(1 + 56\alpha^3) \quad (25)$$

sendo, $0,006 < \alpha < 0,3$. Onde ΔP é a queda de pressão, v é a viscosidade do ar, m é a espessura do filtro, U é a velocidade frontal e r é o diâmetro da fibra.

3.11 Eficiência de coleta

Um parâmetro de fundamental importância na análise dos meios filtrantes é a eficiência de coleta, que é obtida experimentalmente por meio da técnica de mobilidade elétrica e possibilita a determinação da concentração de partículas antes e após a passagem pelo meio filtrante (BARROS; RODRIGUES CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014; BORTOLASSI & GUERRA & AGUIAR, 2016; BUHA & FISSAN & WANG, 2014; FEITOSA, 2009).

A eficiência de coleta, a queda de pressão e a permeabilidade são parâmetros usados para avaliar o desempenho de um meio filtrante. Para que um meio filtrante tenha um ótimo desempenho ele deve ter uma alta eficiência de coleta, baixa queda de pressão e baixa permeabilidade. A eficiência de coleta está relacionada com as características das partículas geradas, como o tamanho, a densidade, o formato, e as características do meio filtrante.

A eficiência de coleta é obtida experimentalmente por meio da técnica de mobilidade elétrica, na qual é calculada a quantidade de partículas antes e após a passagem pelo meio filtrante, sendo determinada pela equação:

$$E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (26)$$

em que C_o e C_e representam a concentração de partículas na entrada e na saída do meio filtrante, respectivamente.

Steffens (2007) e Barros (2014) avaliaram a eficiência dos filtros HEPA e de Poliéster e assumiram L_f como sendo o comprimento da fibra por unidade de volume, como nas equações:

$$L_f = \frac{\text{comprimento da fibra}}{\text{unidade de volume}} \quad (27)$$

$$\text{Comprimento da fibra} = L_f \cdot A \cdot dL \quad (28)$$

A área projetada pelas fibras cilíndricas desordenadas no plano da seção pode ser vista na equação:

$$A_p = d_f \cdot L_f \cdot A \cdot dL \quad (29)$$

em que d_f é o diâmetro da fibra, A é a área do filtro e dL um elemento diferencial de espessura do filtro.

A eficiência total de coleta (η_T) para uma única fibra pode ser representada pela equação:

$$\eta_T = \frac{\text{Número de partículas depositadas por unidade de tempo}}{\text{Número de partículas que chegam ao coletor por unidade de tempo}} = \frac{N_p}{N_c} \quad (30)$$

O número de partículas que chegam ao coletor por unidade de tempo por ser expresso pela equação:

$$N_c = C \cdot v \cdot d_f \cdot L_f \cdot A \cdot dL \quad (31)$$

em que C é a concentração de partículas no gás e v é a velocidade intersticial do gás que pode ser encontrada por:

$$v = \frac{v_s}{\varepsilon} \quad (32)$$

na qual v_s é a velocidade superficial do gás e ε a porosidade do meio filtrante.

Fazendo um balanço de massa para o número de partículas depositadas na seção por unidade de tempo N_p , tem-se:

$$N_p = -dC \cdot v_s \cdot A \quad (33)$$

em que $-dC$ representa a variação na concentração na entrada e saída da seção e $v_s \cdot A$ é a vazão volumétrica do gás.

Substituindo as Equações 31, 32 e 33 na Equação 30, tem-se:

$$-\frac{dc}{c} = \eta_T \frac{d_f}{\varepsilon} L_f dL \quad (34)$$

Integrando-se a Equação 34, utilizando os limites $L=0$ para $C=C_0$ e $L=L$ para $C=C_E$, obtém-se:

$$\ln \frac{C_E}{C_0} = -\frac{\eta_T L_f D_f L}{\varepsilon} \quad (35)$$

em que C_0 e C_E são as concentrações de partículas na entrada e saída do filtro, respectivamente.

A porosidade e a fração volumétrica ocupada pelas fibras podem estar relacionadas pela seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \beta \quad (36)$$

na qual β é a fração de volume ocupado pelas fibras e pode ser descrito pela equação:

$$\beta = \frac{\pi d_f^2}{4} L_f \quad (37)$$

Substituindo as Equações 36 e 37 na Equação 35, obtém-se:

$$P = \frac{C_E}{C_0} = \exp \left[-\frac{4L(1-\varepsilon)\eta_T}{\pi \varepsilon d_f} \right] \quad (38)$$

em que P é a penetração e representa a fração numérica de partículas que conseguem atravessar o filtro, ou seja, não são coletadas pelo meio filtrante.

Considera-se eficiência do filtro como a fração de partículas que são coletadas pela seção

filtrante, assim:

$$E = 1 - P = 1 - \exp \left[-\frac{4L(1-\varepsilon)\eta_T}{\pi \varepsilon d_f} \right] \quad (39)$$

É necessário que se conheça a eficiência total de cada fibra para encontrar a eficiência do meio filtrante. E isso é possível estimar por meio dos mecanismos de coleta atuantes, sendo função das características do aerossol a ser filtrado, das condições de escoamento e das características do meio filtrante (DUARTE FILHO, 1995 *apud* STEFFENS, 2007).

Steffens (2007) constatou que as equações da literatura não representaram satisfatoriamente os dados experimentais quando se utilizam os meios filtrantes com fibras heterogêneas, provavelmente pelo fato de utilizar um diâmetro médio para representar todas as fibras. Com isso, foi proposto uma subdivisão para o meio filtrante, na qual era visualizado um leito de fibras como sendo composto de vários leitos em sequência, cada um com fibras d_{fi} e porosidade ε_i . Portanto, a eficiência total do meio filtrante que apresenta fibras heterogêneas pode ser escrita de acordo com a equação:

$$E = 1 - P = 1 - \exp \left[\frac{-4L}{\pi} \sum_{i=1}^n \frac{(1-\varepsilon_i) \eta_{Ti}}{\varepsilon_i d_{fi}} \right] \quad (40)$$

em que ε_i e x_{fi} podem ser obtidos pelas equações:

$$\varepsilon_i = 1 - (1 - \varepsilon) \cdot x_{fi} \quad (41)$$

$$x_{fi} = \frac{n_i \cdot d_{fi}}{\sum n_i \cdot d_{fi}} \quad (42)$$

As propriedades físicas e químicas das fibras e das partículas são essenciais na determinação da eficiência dos meios filtrantes. Com isso, este estudo visa uma maior atenção na tecnologia de produção das nanofibras, uma vez que vários parâmetros influenciam na obtenção de fibras resistentes e com diâmetros pequenos, e também a determinação da solução para gerar nanopartículas, sendo que estas não podem reagir com as fibras.

Matulevicius *et al.* (2016) produziram meios filtrantes com nanofibras por *electrospinning* utilizando soluções de polímeros, entre eles acetato de polivinila (PVAc) e poliácridonitrila (PAN). Os dois polímeros produziram filtros com nanofibras muito eficientes no processo de filtração, porém o PVAc formou gotas nas nanofibras que tornaram os meios filtrantes irregulares para caracterização. Nesse estudo, os pesquisadores avaliaram também as

eficiências de filtração com uma ou mais camadas de nanofibras, utilizando partículas na faixa de 100-300 nm, geradas por meio da suspensão de cloreto de sódio (NaCl) e látex poliestireno (PSL), e concluíram que uma camada era suficiente para obter um ótimo desempenho de filtração. A faixa do diâmetro das fibras era de 149-535 nm e das partículas de 100-300 nm. Observou-se ainda que a eficiência de filtração foi maior quando partículas de 100 nm de NaCl foram utilizadas. Segundo DeCarlo et al. (2004), partículas irregulares de maior densidade de NaCl podem ter diâmetro aerodinâmico maior que o diâmetro físico, o que pode ter aumentado a captura das partículas de NaCl de 100 nm, devido à interação (pelo mecanismo de difusão) mais forte com a fibra.

Al-Attabi *et al.* (2018) produziram membranas eletrofiadas de PAN e avaliaram a filtração usando partículas de KCl para simular a poluição do ar na faixa de diâmetro de 300 nm a 12 μm . Os resultados obtidos foram de 73,8 a 99,78% de eficiência de separação e um fator de qualidade de 0,0224 Pa^{-1} para nanofibras de PAN a 12% com diâmetro de fibras de 858 nm. As nanofibras estudadas por eles também apresentaram excelentes propriedades termomecânicas e morfológicas. Outros trabalhos também compararam os meios filtrantes eletrofiados com os comerciais e verificaram que o fator de qualidade foi similar, porém os produzidos nos estudos apresentaram maior eficiência de filtração (77,70% - 99,61%) quando comparados aos comerciais (menos de 80%) (AL-ATTABI et al., 2017b, 2018, 2019).

3.12 Agentes bactericidas

Nanomateriais inorgânicos como os metais e seus óxidos tem alta atividade devido ao pequeno tamanho de partícula e grande área de superfície (HORIE; IWAHASHI, 2014). A adição de partículas com efeito bactericida nas nanofibras são usadas em purificação de ar interna e proteção respiratória, como máscaras de ar (VANANGAMUDI; HAMZAH; SINGH, 2015). Partículas de prata (Ag) têm um grande destaque em relação aos metais, pois são altamente utilizadas em áreas biológicas, apresentam propriedades antimicrobianas e ópticas, e possui aplicações de catálise oxidativa. São também muito utilizadas e reconhecidas como agentes biocidas de amplo espectro, que não são tóxicos às células humanas e tem alta ação contra bactérias, fungos e vírus (KIM et al., 2007; LU et al., 2017; RAI; YADAV; GADE, 2009; SHRIVASTAVA et al., 2007). A atividade antimicrobiana das partículas de prata pode ser originada da capacidade de atacar a superfície das células das membranas e com isso perturbar as funções respiratórias dos microrganismos (SHARMA; YNGARD; LIN, 2009). A ação

bactericida depende de vários fatores que incluem tamanho, forma e concentração dos agentes bactericidas (KIM et al., 2017; RAZA et al., 2016). Outro fator importante é analisar o tipo e concentração das bactérias, como também o tempo de contato entre a bactéria e o agente bactericida (KIM et al., 2017). A combinação da grande área superficial específica e a fina camada de nanofibras eletrofiadas com a atividade bactericida das partículas de prata resultam em um material antimicrobiano superior e versátil (CASTELLANO et al., 2007; RUJITANAROJ; PIMPHA; SUPAPHOL, 2010; SICHANI et al., 2009).

Entre os vários semicondutores conhecidos, o óxido de titânio (titânia – TiO₂), provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O dióxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. O óxido de titânio é amplamente utilizado no dia-dia e pode ser encontrado em pigmento de tintas brancas, em material bloqueador solar, em cosméticos, ou como carga em diversos produtos (CZANDERNA; RAMACHANDRA RAO; HONIG, 1958; YOGANARASIMHAN; RAMACHANDRA RAO, 1962).

O óxido de zinco (ZnO) pode também ser incorporado em polímeros, ou seja, em soluções poliméricas para o desenvolvimento de compósitos com o objetivo de melhorar sua aplicação como agente bactericida e seus elementos são essenciais para a saúde humana (Amornpitoksuk et al., 2011; Raghupathi, Koodali, & Manna, 2011). O ZnO tem sido um importante material industrial durante muito tempo e atualmente vem sendo objeto de interesse considerável, por apresentar uma combinação de propriedades físicas (relativa condutividade elétrica e térmica, absorção óptica na região do ultravioleta e estabilidade em temperaturas elevadas), químicas (estabilidade em pH neutro) e biológicas (ação antibacteriana). O tamanho de partícula bem como a morfologia são relatados como um grande desafio na investigação das propriedades do ZnO, tanto em escala micrométrica como também em escala nanométrica. A literatura descreve a atividade antibacteriana de suspensões contendo ZnO em tamanhos nano e micrométricos, observando que ambas apresentam a capacidade de inibir o crescimento de bactérias, tendo uma eficiência claramente superior nas suspensões de ZnO em tamanho nano quando comparadas com as de tamanhos micro (ZHANG et al., 2010a). O mecanismo proposto para a atividade antibacteriana do óxido de zinco sugere três possíveis caminhos. O primeiro é a interação química entre o ZnO e componentes da membrana celular da bactéria, seguido da interação física entre as nanopartículas de ZnO e a membrana celular da bactéria, e por último a combinação da interação

química e física. O óxido de zinco faz parte do grupo dos agentes inorgânicos antimicrobianos mais seguros e extremamente estáveis em relação aos 37 agentes antimicrobianos orgânicos. No entanto, o verdadeiro mecanismo para a inibição de micróbios ainda não é claramente compreendido (AMORNPTOKSUK et al., 2011).

Muitos são os trabalhos estudados na produção de nanofibras com agentes bactericidas, porém poucos são aplicados na filtração de ar. Abdo *et al.* (2013) produziram nanofibras de PAN com partículas de prata e converteram em nanofibras de carbono por calcinação para avaliação do efeito bactericida, porém não avaliaram a eficiência de filtração. Shalaby et al. (2018) também desenvolveram nanofibras de PAN adicionando AgNO_3 na solução com aplicação da filtração de água, porém apenas o efeito bactericida foi avaliado e testes de filtração não foram realizados. Por fim, Jatou, Kim & Ni (2019) produziram nanofibras de celulose adicionando partículas de prata utilizando dois métodos, como o tratamento térmico e o DMF como agente redutor. Ambos os métodos foram eficientes na produção das nanofibras e as caracterizações das mesmas foram realizadas, porém nenhum teste de filtração foi avaliado.

Outros trabalhos também foram realizados adicionando óxidos de zinco e dióxido de titânio nas soluções dos polímeros para produção de nanofibras com efeito bactericida (SHALABY et al., 2018; SOARES, 2013), porém poucos tem a funcionalidade de limpeza do ar, uma vez que a maioria é utilizado na avaliação da atividade catalítica (LIN; LI, 2003). Fibras eletrofiadas de TiO_2/ZnO foram produzidas para avaliar o efeito bactericida, porém sua eficiência de filtração também não foi analisada (HWANG et al., 2011).

Dessa forma, os trabalhos relacionados à produção de nanofibras utilizando o processo *electrospinning* vêm crescendo com o passar dos anos, porém ainda são poucos os aplicados à filtração de ar. Muitos são os parâmetros do processo que devem ser avaliados antes produzir as nanofibras e também quais os polímeros, solventes e agentes bactericidas que serão utilizados. Todos esses parâmetros devem ser estudados para atingir meios filtrantes com alta eficiência, baixa queda de pressão e alto efeito bactericida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os reagentes utilizados na preparação da solução para produzir os meios filtrantes, para a geração de partículas e o substrato utilizado para servir como coletor das nanofibras. Também será apresentado o procedimento experimental utilizando o método de *electrospinning* na produção do meio filtrante realizado na França e no Brasil, a caracterização, avaliação da eficiência dos meios filtrantes e o efeito bactericida, bem como todos os equipamentos necessários e as condições operacionais que foram aferidas para a execução dos testes.

4.1. Materiais

O polímero poliacrilonitrila (PAN; Mw~150,000 g/mol; CAS Número 25014-41-9) forma fibras fortes e resistentes e possui excelentes propriedades mecânicas. Este polímero juntamente com o solvente dimetilformamida (DMF; 99.8%; CAS Número 68-12-2), da marca Sigma Aldrich, foram utilizados como solução para fabricação das nanofibras pelo processo *electrospinning* produzidos tanto na França quanto no Brasil.

Para obter o efeito bactericida dos meios filtrantes, partículas de nitrato de prata (AgNO₃; Mw~ 169.87 g/mol; CAS Número 7761-88-8), óxido de zinco (ZnO; Mw~81,39 g/gmol; CAS Número 1314-13-2) e dióxido de titânio (TiO₂; Mw~79,87 g/gmol; CAS Número 13463-67-7), adquiridos também pela Sigma Aldrich, foram adicionados na solução para fabricação das nanofibras. A bactéria utilizada neste trabalho afim de avaliar o efeito bactericidas dos meios filtrantes foi a *Escherichia coli* (*E.coli*). A produção dos meios filtrantes com a adição dessas partículas ocorreu somente na França.

O substrato para coletar as nanofibras no coletor era formado de fibras de Polietileno tereftalato (PET) e foi fornecido pela empresa Freudenberg da Alemanha. Soluções de cloreto de sódio (NaCl; 99%; CAS Número 7647-14-5), obtidos pela Sigma Aldrich, foram utilizados na geração de nanopartículas empregadas nos testes de filtração para avaliar a eficiência dos meios filtrantes. Neste trabalho, as partículas geradas para simular as partículas do ar foram classificadas

como nanopartículas, uma vez que são partículas de NaCl e possuem diâmetros menores que 100 nm.

4.1.1. Aparato experimental do processo *electrospinning*

4.1.1.1. Capela

Primeiramente, a manipulação das soluções de polímero com o solvente deve ser realizada dentro de uma capela uma vez que se trabalha com solvente tóxico como o DMF. A Figura 15A representa a capela química utilizada na França e a Figura 15B a capela adquirida no Brasil (SP1040-15, Hipperquímica) de fibra de vidro com sistema de exaustão para que não ocorra a evaporação do solvente dentro do laboratório.

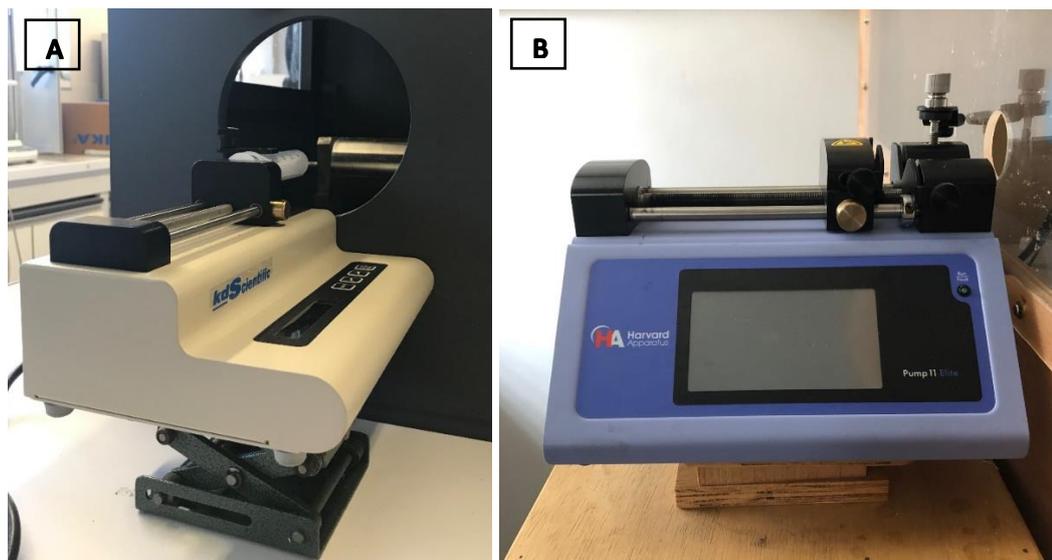
Figura 15 – Capela utilizada A) França B) Brasil



4.1.1.2. Bomba

A bomba é um equipamento de fundamental importância para manter constante a vazão da solução e um dos parâmetros necessários para controlar durante o processo de *electrospinning*. É nela onde a seringa com a solução é depositada e aos poucos liberam a solução. A Figura 16A mostra a bomba usada na França (KDS 100, KDScientific) e na Figura 16B a que foi utilizada no Brasil (Pump 11 Elite, Harvard Apparatus).

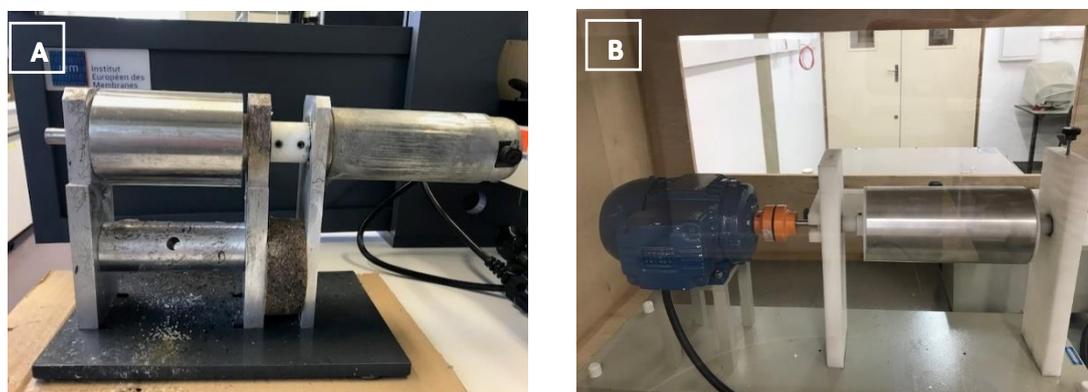
Figura 16 – Bomba utilizada A) França B) Brasil



4.1.1.3. Coletor

As fibras são produzidas e coletadas pelo coletor cilíndrico que se mantém em movimento durante todo o experimento. Ele é composto por um motor, um tacômetro e um cilindro de metal, na qual o material de metal ajuda as fibras se direcionarem para o coletor. O tacômetro funciona para controlar a velocidade de rotação, uma vez que essa é um dos parâmetros de grande importância no processo *electrospinning*. Em ambos os países os coletores foram desenvolvidos por técnicos especialistas e não adquiridos diretamente de alguma empresa. Porém o tamanho do coletor no Brasil (diâmetro= 20 cm) era maior que o usado na França (diâmetro= 10 cm) e isso facilita na obtenção de amostras com áreas maiores, para fazer as caracterizações e os testes em triplicata.

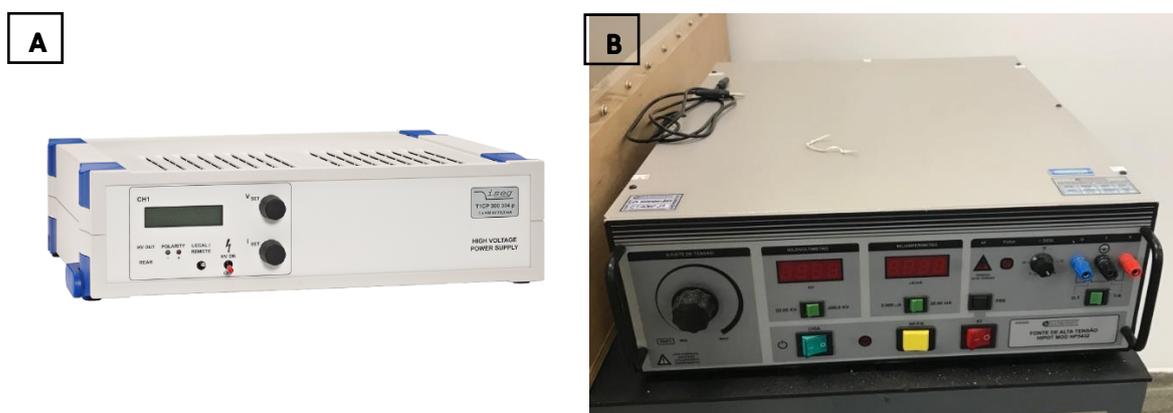
Figura 17 – Coletor cilíndrico utilizado A) França B) Brasil



4.1.1.4. Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão precisa de cuidado especial ao ser manuseada, pois ela é responsável por gerar o campo elétrico para formar as nanofibras. A alta voltagem é obtida quando o terminal positivo é conectado na agulha e o terminal negativo no coletor, assim um jato estável de líquido é ejetado da seringa quando o jato excede a voltagem crítica. Depois da evaporação do solvente, nanofibras eletrofiadas são produzidas e depositadas na superfície do coletor. Durante o experimento é quase impossível ver fibras muito finas sendo geradas, mas após um tempo é possível perceber a deposição no coletor, uma vez que essas fibras vão formando camadas mais espessas que o substrato. Este equipamento utilizado no Brasil (HIPOT CC EH 6005C, Eletroteste) opera com a tensão variando de 0 a 200kV e o utilizado na França (T1CP 300 304n, I-Seg) com a tensão variando de 0 a 30kV, porém a tensão em ambos os experimentos manteve a mesma de 25kV.

Figura 18– Fonte de alta tensão utilizada A) França B) Brasil



4.2. Metodologia

O processo de produção das nanofibras por *electrospinning* foi realizado inicialmente na Universidade de Montpellier, no Instituto Europeu de Membranas (IEM) na França. Nessa etapa adquiriu-se maiores conhecimentos sobre a técnica de fiação por *electrospinning*, obteve-se os reagentes ideais para produção dos meios filtrantes e os valores dos parâmetros a serem adotados. Na França foram desenvolvidos os meios filtrantes de PAN e, também, os meios filtrantes bactericidas em que foram adicionadas partículas de AgNO_3 , ZnO e TiO_2 . Depois de adquirido

tal conhecimento e com a aprovação do Projeto Regular pela FAPESP foi possível adquirir o aparato experimental para produção de meios filtrantes no Departamento de Engenharia Química da UFSCar no laboratório de Controle Ambiental. No Brasil, devido ao tempo gasto para adquirir o equipamento e realização de vários testes preliminares, realizou-se apenas os meios filtrantes de PAN (sem partículas bactericidas) variando o tempo de duração do *electrospinning* para posteriormente avaliar a filtração e queda de pressão.

4.2.1. Produção do meio filtrante por electrospinning na França

Antes de iniciar o processo de produção das fibras, a solução para a produção das nanofibras foi preparada utilizando um polímero e um solvente, em uma capela. O Erlenmeyer onde a solução foi preparada era bem vedado com o auxílio de um papel filme, para que a solução não evaporasse. A concentração da solução foi um parâmetro investigado, porque ela pode afetar tanto a resistência como o diâmetro das fibras e também, dependendo da concentração utilizada, pode ocorrer a formação gotas entre as fibras. Portanto, após vários testes preliminares foi possível determinar a concentração ideal para a solução de PAN/DMF a ser utilizada, que seria 8% de PAN (0,9472 g de PAN em 10 mL de DMF). Tentou-se utilizar 10% de PAN, mas para essa porcentagem a solução ficou mais viscosa dificultando a eletrofição das nanofibras e observou-se a formação de nanofibras com diâmetro maior que 800 nm. A solução de PAN/DMF ficou sobre agitação em um agitador magnético por 2 horas para que a solução final estivesse bem misturada à temperatura ambiente.

Outros experimentos na França foram realizados conforme descritos anteriormente, a única diferença é que foram adicionadas partículas bactericidas de AgNO₃ na solução de PAN/DMF. Diferentes quantidades de nitrato de prata (0/ 0,0094g/ 0,0947g/ 0,9472g) foram adicionadas na solução PAN/DMF e os filtros foram classificados como 0AgF, 1AgF, 10AgF e 100AgF, respectivamente. O tempo de agitação da solução aumentou para 48 horas em temperatura ambiente e proteção de luz com papel alumínio, tempo e condições necessárias para a redução dos íons de prata a partículas de prata, como pode ser visto na reação abaixo:



Era possível perceber a mudança de cor para um amarelo queimado indicando a formação de nanopartículas de prata (ARAGON; SOLE; BROWN, 2005; LALA et al., 2007) e posteriormente comprovado também pelos testes de XPS.

Partículas de ZnO e TiO₂ também foram adicionadas na solução de PAN/DMF para avaliar o efeito bactericida, neste caso foi utilizado 0,9472g de cada óxido em soluções diferentes. O tempo de agitação se manteve em 48 horas para que ficasse nas mesmas condições dos experimentos realizados com as partículas de prata. Porém a quantidade das partículas adicionadas foi feita apenas em uma concentração (1:1 polímero/óxido) e os filtros foram classificados como ZnO_F e TiO₂_F as soluções de PAN/DMF/ZnO e PAN/DMF/TiO₂, respectivamente.

A Figura 19 ilustra o processo do *electrospinning* utilizado na França, que é basicamente formado por um reservatório (seringa) onde a solução é adicionada, uma fonte de alta tensão para gerar o campo elétrico de 25kV e um coletor de metal, onde as fibras eram depositadas. O coletor é constituído por um motor e um tacômetro que serve para manter a velocidade de rotação em 550 rpm. A solução polimérica contida no reservatório, usualmente uma seringa de plástico de 12 ml, é forçada a escoar por uma agulha de metal fina (0,7mm) com o auxílio de uma bomba de infusão na presença de um campo elétrico externo até atingir o tubo coletor de metal que é envolto por uma manta de fibra de PET. A bomba de infusão garante que a vazão da solução se mantenha constante (0,2ml/h) e a agulha é a responsável para que a solução polimérica escoe até o coletor. Quando o campo elétrico é suficientemente intenso (25kV) para superar a tensão superficial de uma dada solução polimérica, um jato de solução é formado e acelerado pelo campo elétrico na direção do eletrodo aterrado, que serve de coletor para as fibras. As fibras são formadas enquanto o jato está sendo acelerado com uma voltagem controlada pela fonte de alta tensão, ou seja, durante o tempo no qual o jato da solução é formado a partir da agulha até chegar ao coletor, e essa distância foi mantida em 15 cm. Isso acontece porque ocorre o alongamento do jato e a evaporação do solvente, fazendo com que as macromoléculas se enovolem, levando assim à deposição da fibra seca no coletor. Após vários testes realizados com a manta de fibra de vidro, notou-se que ela desfazia muito fácil ao manuseá-la, portanto foi definido a manta de PET para envolver o coletor devido às suas fibras resistentes. Todo esse procedimento foi testado variando os parâmetros do processo até se definir a condição ótima para produção dos meios filtrantes, na qual estão dispostos na Tabela 2. Durante os experimentos também foram controladas a temperatura e umidade para não afetar a geração nas nanofibras, assim foram mantidos em 30°C e 50%, respectivamente, e os meios filtrantes produzidos (Figura 20).

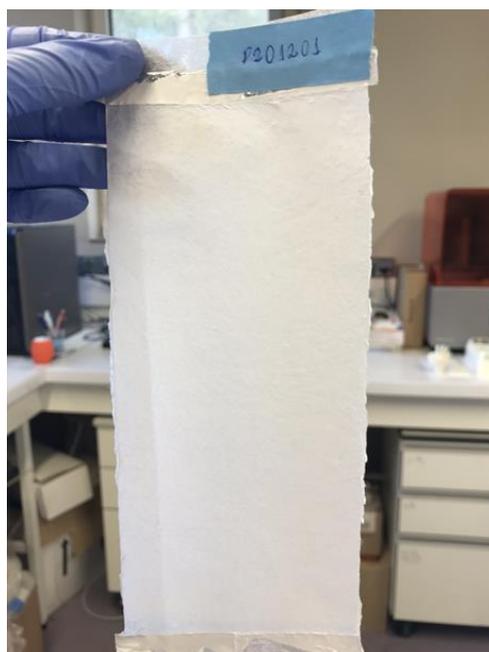
Figura 19 – Unidade experimental do processo de *electrospinning* na França



Tabela 2 – Condição de operação na França

PAN	0,9472 g (8%)
DMF	10 ml
0AgF	0,0000g AgNO ₃
1AgF	0,0094g AgNO ₃
10AgF	0,0947g AgNO ₃
100AgF	0,9472 g AgNO ₃
ZnO_F	0,9472 g ZnO
TiO ₂ _F	0,9472 g TiO ₂
Substrato	PET
Vazão da solução	0,2 ml/h
Voltagem	25 kV
Distância do coletor	15 cm
Velocidade de rotação do coletor	550 rpm
Duração do <i>electrospinning</i>	1 hr

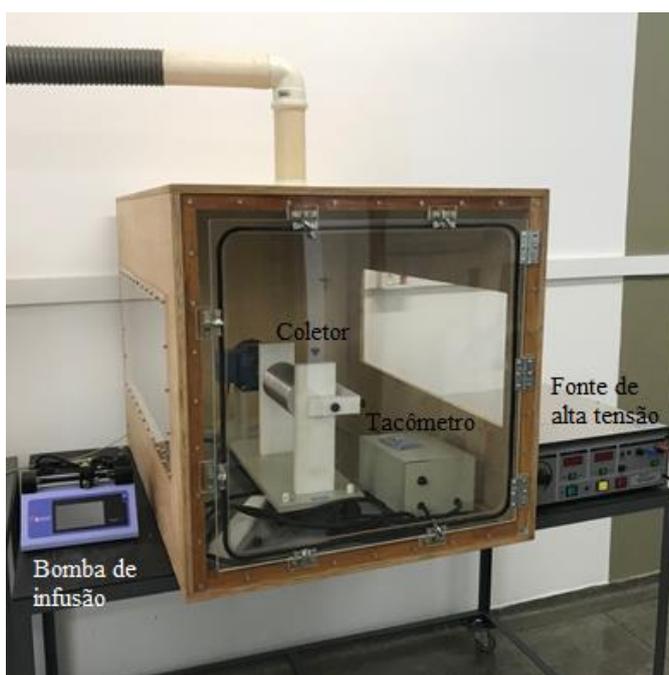
Figura 20 – Meio filtrante após ser produzido



4.2.2. Produção do meio filtrante por *electrospinning* no Brasil

Como já foi visto anteriormente, alguns experimentos foram realizados primeiramente na França e as condições para se obter nanofibras para a produção de meios filtrantes foram testadas para depois serem aplicadas no equipamento adquirido no Laboratório de Controle Ambiental I (Figura 21).

Figura 21 - Unidade experimental do processo de *electrospinning* no Brasil



No Brasil, a solução de 0,9472g de PAN e 10 ml de DMF também foi mantida sobre agitação em um agitador magnético por 2 horas para que a solução final estivesse bem diluída. Após o preparo da solução foram testadas algumas condições de operação e fixou-se os valores de alguns parâmetros, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 - Condição de operação no Brasil

PAN	8%
DMF	10 ml
Substrato	PET
PAN0.5_60	PAN 0,5ml/h 60min
PAN1_60	PAN 1ml/h 60min
PAN2_60	PAN 2ml/h 60min
PAN0.5_90	PAN 0,5ml/h 90min
PAN1_90	PAN 1ml/h 90min
PAN2_90	PAN 2ml/h 90min
Vazão da solução	0,5/ 1,0/ 2,0 ml/h
Voltagem	25 kV
Distância do coletor	15 cm
Velocidade de rotação do coletor	550 rpm
Duração do <i>electrospinning</i>	1 e 1,5 hr

Como se pretendia avaliar melhor o desempenho desses filtros em relação à eficiência de filtração e queda de pressão, parâmetros como a vazão da solução e duração do *electrospinning* foram variados, pois sabe-se que a deposição das nanofibras influenciam fortemente no desempenho dos mesmos. Os filtros foram denotados como PAN0.5_60, PAN1_60, PAN2_60, PAN0.5_90, PAN1_90 e PAN2_90, na qual o primeiro número refere-se à vazão da solução (ml/h) e o segundo ao tempo de *electrospinning* (min). Por exemplo, PAN0.5_60 é referente ao filtro de PAN produzido na vazão 0,5 ml/h e tempo de 60 min, e os outros parâmetros foram mantidos iguais para todos os filtros.

4.2.3. Caracterizações das soluções

Viscosidade e condutividade

A viscosidade e condutividade da solução foram determinadas para compreender como a adição de partículas bactericidas afeta as características das nanofibras. Sabe-se que aumentando a concentração dessas partículas, a solução tende a ficar mais viscosa. Assim, um viscosímetro spindle 29 (TC-650, AMETEK Brookfield) e um medidor de condutividade elétrica (TEC-4MP, Tecnal) instalados no Departamento de Engenharia Química (DEQ - UFSCar) foram utilizados nessas análises.

4.2.4. Caracterização dos meios filtrantes

Após a produção dos meios filtrantes, foi possível realizar a caracterização dos mesmos, bem como as Análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), diâmetro das fibras, espessura, porosidade, permeabilidade, queda de pressão para todos os filtros em estudo, com exceção do XPS que foi uma análise apenas para os filtros com partículas de prata.

Primeiramente foram realizadas análises estruturais e morfológicas como as análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e mapa elementar para analisar a porcentagem atômica de diferentes elementos usando o microscópio Zeiss EVO HD15 acoplado com o detector Oxford X-MaxN EDX. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi obtida com uma fonte monocromática Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV) para verificar se o nitrato de prata adicionado na solução foi reduzido à partículas metálicas de prata. As análises de XPS foram determinadas utilizando o equipamento Thermoelectron ESCALAB 250. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para determinar a distribuição do diâmetro das fibras e foram obtidas na França pelo microscópio Hitachi S4800 (Japan) e no Brasil pelo Modelo Philips XL-30 FEG. As amostras foram recobertas com ouro puro para a condução dos elétrons antes de serem analisadas. Após obter as imagens, utilizou-se o Programa Image J1.29X para analisá-las, como foi apresentado no trabalho de Bortolassi *et al.* (2016). A distribuição do diâmetro das fibras foi determinada usando 100 fibras de cada meio filtrante.

Outra caracterização realizada nos filtros foi a medição da espessura usando um paquímetro (Starrett), e também os filtros foram pesados para comparar a massa de deposição das fibras. A porosidade foi determinada teoricamente para avaliar o espaço de vazios entre as fibras usando a Equação de Ergun (1952). Alguns autores (WANG, 2013; YANG; LEE, 2005) determinaram a porosidade por meio do cálculo da fração de empacotamento (α) da Equação de Davies (1973), uma vez que a porosidade é $1 - \alpha$.

A permeabilidade é outro parâmetro da caracterização que foi determinada e ela indica a facilidade que o fluido tem de atravessar o meio filtrante. A permeabilidade leva em consideração a completa interação entre o fluido e o meio filtrante e não apenas as características do fluido (BARROS, CIRQUEIRA, & AGUIAR, 2014). Neste trabalho foram utilizadas baixas velocidades de filtração, portanto, a permeabilidade dos meios porosos pode ser obtida por meio da Equação de Darcy. Esta equação avalia o escoamento de fluidos em meios porosos, relacionando os valores de perda de carga com a velocidade superficial (INNOCENTINI, SEPULVEDA & ORTEGA, 2005).

Os experimentos de permeabilidade dos meios filtrantes foram analisados em sua totalidade no Brasil com a passagem de ar limpo pela Unidade Experimental (Figura 22) que se encontra no Laboratório de Controle Ambiental I. A velocidade superficial foi variada de 0,3 a 3 cm/s e a queda de pressão foi medida com o auxílio de um manômetro digital (VelociCalc Model 3A-181WP09, TSI) conectado à linha de filtração como foi descrito por Bortolassi et al. (2016). Com isso, foi possível obter a reta e a constante de permeabilidade (k_1) a partir da Equação de Darcy. Foram realizadas réplicas de cada procedimento com o mesmo meio filtrante.

4.2.5. Eficiência do meio filtrante

Antes de iniciar os testes de eficiência foi verificado se ocorria vazamento na linha de filtração, também deve-se avaliar a distribuição de tamanhos de nanopartículas geradas. Assim, após a avaliação da linha de filtração foi possível iniciar os experimentos de filtração.

A eficiência do meio filtrante foi medida utilizando a Unidade Experimental esquematizada na Figura 22, na qual consiste de um compressor de ar (Shulz), filtros de purificação de ar (Modelo A917A-000 e 8104N-0A0-000), gerador de partículas (Modelo 3079A, TSI), secador de difusão (Modelo 3062, TSI), fonte neutralizadora (Modelo 3054, TSI), um

dispositivo de filtração, um rotâmetro digital (Modelo 41403, TSI) e um dispositivo SMPS, formado pelo classificador eletrostático (Modelo 3080, TSI), analisador de mobilidade diferencial e contador de partículas ultrafinas (Modelo 3776, TSI).

Figura 22 - Unidade Experimental para determinar a permeabilidade e a eficiência do meio filtrante



A solução aquosa de NaCl (0.1g/L) foi utilizada na geração de nanopartículas para simular a contaminação de nanopartículas no ar na faixa de 7,4-289 nm, utilizando um analisador de partículas por mobilidade elétrica (SMPS) conectado à linha de filtração. No início dos experimentos foi possível obter a distribuição das partículas e após uma hora de filtração, as partículas foram contadas antes e depois do meio filtrante com o auxílio de um analisador de partículas por mobilidade elétrica, para assim obter a eficiência de coleta dos meios filtrantes.

Os testes de filtração foram realizados mantendo a velocidade superficial de 5 cm/s, vazão do ar comprimido de 1500 ml/min e área de filtração de 5.3 cm². O procedimento foi realizado em triplicata afim de obter resultados mais precisos.

Após obter os resultados experimentais das eficiências de filtração dos meios filtrantes, foi possível fazer uma comparação com os valores teóricos usando a equação da eficiência de coleta total dos mecanismos.

4.2.6. Fator de qualidade

O fator de qualidade é um fator muito importante na qual analisa o desempenho do meio filtrante com relação à queda de pressão e à eficiência de remoção das partículas, neste caso com partículas de diâmetro de 100 nm, definido pela equação (HINDS, 1982):

$$Q_F = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (43)$$

onde a queda de pressão através do filtro é representada por ΔP e a eficiência de remoção por η .

4.2.7. Atividade Bactericida

Os testes antibactérias foram realizados com a bactéria não patológica Gram-negativa *Escherichia coli* (K12 DSM 423, de DSMZ, Alemanha) utilizando uma capela de fluxo laminar (Figura 23). A cultura de Caldo Lisogênio (LB) Miller foi usada para cultivar a bactéria, na contagem e testes de difusão em agar. Para cada experimento, uma nova suspensão de bactéria era preparada para congelar alíquotas de *E.coli* estocadas a -20°C . Primeiramente, as alíquotas foram reidratadas em LB médio por 3 horas a 30°C e agitação de 160 rpm. Assim, as alíquotas reidratadas foram inoculadas em um LB médio novo (5% v/v) e incubados a 30°C sob agitação constante de 160 rpm por toda a noite para atingir a fase de crescimento estacionária. Depois disso, as suspensões de bactérias cultivadas foram coletadas por centrifugação (10 min e 4000 rpm) e a cultura média foi descartada para remover nutrientes do LB médio. Os sedimentos recuperados foram suspensos em água mineral (Cristaline Sainte Cécile, France [Ca^{2+}] = 39 mg.L^{-1} , [Mg^{2+}] = 25 mg.L^{-1} , [Na^+] = 19 mg.L^{-1} , [K^+] = 1.5 mg.L^{-1} , [F^-] < 0.3 mg.L^{-1} , [HCO_3^-] = 290 mg.L^{-1} , [SO_4^{2-}] = 5 mg.L^{-1} , [Cl^-] = 4 mg.L^{-1} , [NO_3^-] < 2 mg.L^{-1}) para evitar crescimento de bactérias. A absorbância da suspensão das bactérias foi medida em 600 nm para avaliar a concentração da bactéria, de acordo com a curva de calibração obtida anteriormente no Laboratório do Instituto Europeu de Membranas (IEM). Finalmente, as células bacterianas foram diluídas em água mineral para obter concentrações bacterianas na faixa de 10^8 to 10^3 UFC mL^{-1} . Para avaliar a ação bactericida da superfície do meio filtrante de Ag/PAN, testes de contato foram primeiramente realizadas em placas de agar. Um pequeno volume (40 μL) da suspensão bacteriana em torno de 10^3 UFC mL^{-1} foi depositado no filtro de PAN esterilizado e no filtro Ag/PAN (com 1, 10 e 100% de Ag), ZnO/PAN e TiO_2 /PAN. As amostras do material tinham tamanhos de 2,25 cm^2 . Os materiais foram colocados em contato com um LB agar nutritivo por 6 horas e depois removido. As placas foram incubadas a 37°C por toda noite para permitir que as

colônias de bactérias crescessem e depois fossem contadas, sabendo que cada colônia originou de uma bactéria original. As placas de controle foram simultaneamente feitas e consistiam em depositar a suspensão bacteriana diretamente no ágar LB, e os testes também foram realizados em triplicata.

Testes líquidos também foram realizados para complementar os testes de atividade bactericida das nanofibras utilizando reatores de tubos de vidro de 10 ml com tampas respiráveis. Para cada teste, os reatores foram completados com 10 ml de suspensão bacteriana e uma amostra do material de Ag/PAN (2,25 cm²) foi imersa na suspensão bacteriana. Os reatores foram incubados por 5 horas em temperatura ambiente (20 ± 2°C) e sob constante agitação (160 rpm), protegido de luz com um papel alumínio. Os reatores controles foram carregados simultaneamente: (i) somente com bactéria, sem as amostras (ii) com uma amostra de PAN (2,25 cm²) que foi anteriormente desinfetada com radiação UV por 30 min. As concentrações de bactérias foram monitoradas em cada reator pelo método de ensaio de placa e o desenvolvimento foi correlacionado com o desempenho bactericida do material.

Para o método de placa de ensaio, cada amostra foi imediatamente diluída em solução salina (NaCl) para neutralizar o efeito de qualquer Ag(+I) que poderia ter sido liberada do material. Cada diluição foi espalhada em um específico nutriente ágar e incubado a 37°C durante toda a noite. Uma vez que a bactéria tinha crescido nas placas, a colônia era contada. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as concentrações das bactérias na amostra foram calculadas como a média do número de colônias dividido pelo volume inoculado do específico ágar levando em conta o fator de diluição correspondente. O limite de quantificação foi 25 UFC.ml⁻¹ e a análise quantitativa da prata liberada do material foi realizada no final de cada cinética bactericida líquida, depois de 5 horas. Para essas análises, cada amostra foi diluída duas vezes com 0,2% de HNO₃ para solubilizar a prata. Antes da solubilização, amostras foram filtradas com filtro de acetato de celulose Millipore de 0,2 µm para reter qualquer nanopartícula de prata que poderia ter sido liberada do material. Assim, as amostras foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (Perkin Elmer).

Figura 23 – Capela de fluxo laminar



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos em testes preliminares e a caracterização da produção de nanofibras na França e no Brasil utilizando o processo *electrospinning*, bem como a avaliação da eficiência de remoção das partículas, fator de qualidade e atividade bactericida. Entre as caracterizações estão: as caracterizações da solução como viscosidade e condutividade e as caracterização das nanofibras como as Análises de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), diâmetro das fibras, espessura, porosidade, permeabilidade, queda de pressão para todos os filtros em estudo, com exceção do XPS que foi uma análise apenas para os filtros com partículas de prata. Por fim, serão feitas possíveis comparações entre os filtros produzidos na França e no Brasil.

5.1 Testes preliminares

Primeiramente, a escolha do substrato requer muita atenção, pois a manta deve ser composta por fibras de material rígido que sustentem a deposição das fibras e também não interfiram na realização dos experimentos de filtração. O primeiro substrato testado era composto por microfibras de vidro e as imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura estão dispostas na Figura 24. Por meio delas foi possível observar que as fibras estão dispostas como tranças e verificou-se que a faixa média do diâmetro das fibras foi de 19,25 μ m. Porém, após os testes de filtração notou-se que os filtros estavam deformados, pois as fibras da manta se soltavam facilmente e também não tinham aderência com as fibras produzidas, como pode ser visto na Figura 25. Dessa forma, após analisar alguns trabalhos, o substrato foi substituído por um outro formado por fibras de PET, pois este possui características estruturais e mecânicas altamente atrativas (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2007). Outra interessante característica é que a superfície da manta tende a ser hidrofóbica devido à rigidez e baixa energia da superfície (LI et al., 2013a).

Figura 24 - Imagem da manta de fibra de vidro obtidas por MEV

A) Ampliação 35x B) Ampliação 1000X

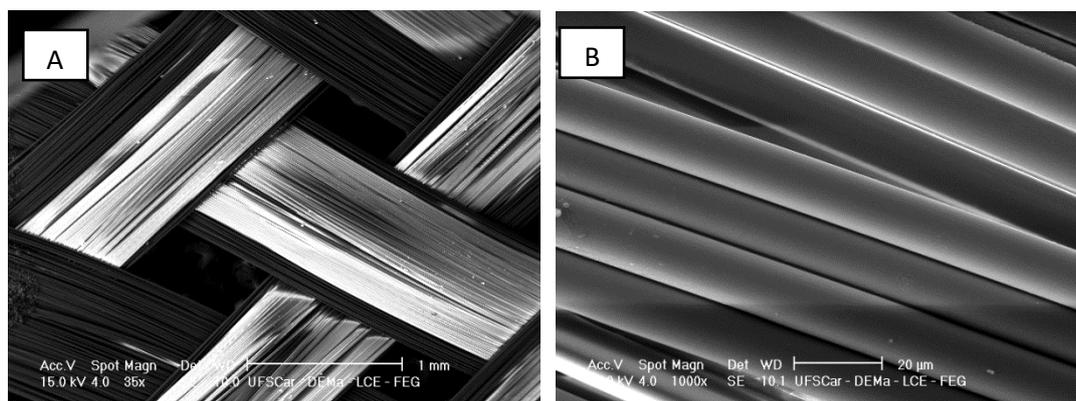
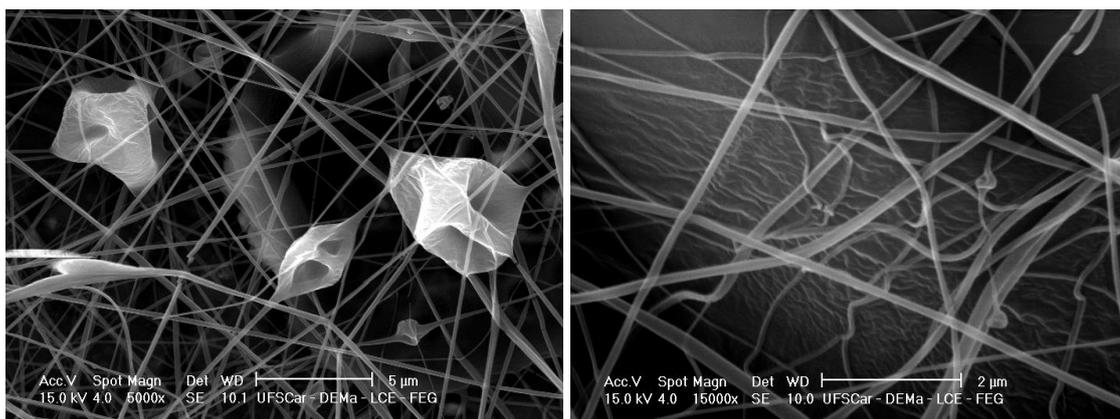


Figura 25 – Filtro de PAN com substrato de fibra de vidro



Alguns ensaios preliminares foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) para analisar a concentração e a viabilidade da solução na eletrofição. Foram testados alguns parâmetros no preparo da solução de acetato de celulose, como a temperatura, tempo para dissolver a solução e a rotação, e verificou-se que utilizando temperatura de 50°C e rotação 100 rpm foi possível dissolver a solução. Percebeu-se também que utilizando a solução de acetato de celulose (11%) com acetona, diclorometano e dimetilformamida (2/1/1 v/v/v) não foi possível eletrofiar. Provavelmente porque o uso de diclorometano utilizado como solvente nessa solução e condições no processo *electrospinning* não é eficaz, pois não foi possível eletrofiar em nenhum teste. Visto que utilizando a mesma concentração e sem o reagente diclorometano as fibras foram produzidas. Assim, utilizou-se solução de acetato de celulose (11%) com acetona, dimetilformamida (2/1 v/v), com velocidade da bomba a 4×10^{-4} cm/s, distância do coletor de 15 cm e obteve-se o meio filtrante que pode ser visto na Figura 26.

Figura 26 - Imagens de nanofibras com solução de acetato de celulose obtida pelo MEV



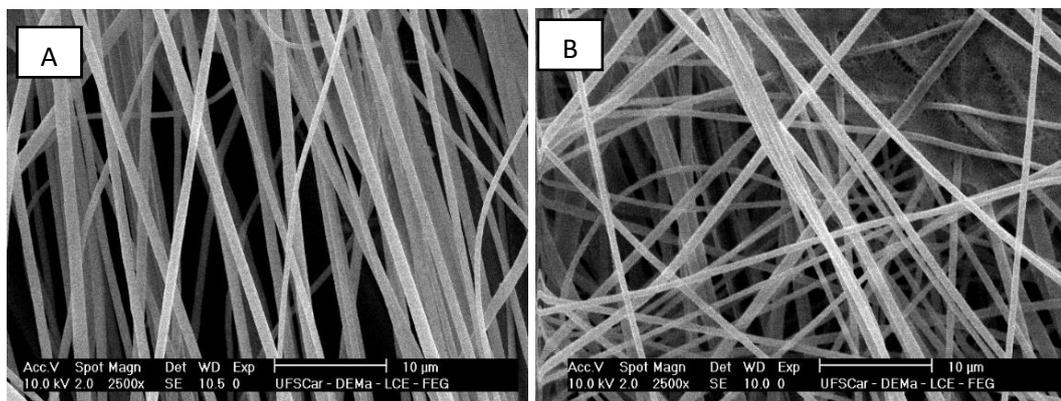
Foi possível observar que possuem gotas entre as nanofibras, isso provavelmente aconteceu porque a velocidade da bomba estava acima do ideal. Mas mesmo assim, obteve-se fibras com diâmetros de 1,96 a 3,06 μm que são eficientes na remoção de partículas utilizando meios filtrantes. Uma vez que quanto menor o diâmetro da fibra, mais eficiente se torna o meio filtrante (BORTOLASSI et al., 2015). Portanto, verificou-se que ainda faltavam alguns parâmetros para ajustar e alcançar as nanofibras desejadas, uma vez que estas se apresentam quebradas e não uniformes. Assim, nesse trabalho optou-se por utilizar outro polímero na qual os parâmetros já estavam sendo estudados no Instituto Europeu de Membranas (IEM – França).

Testes com diferentes agulhas também foram realizados a fim de definir qual seria o tamanho ideal para obter as nanofibras. A Figura 27A apresenta imagens do MEV obtidas com agulha de diâmetro de 40x1,2 mm e Figura 27B utilizando a agulha de tamanho 30x0,7mm. Observa-se que utilizando a agulha de maior diâmetro obtém-se fibras mais alinhadas, mas como sabemos, fibras desalinhadas facilitam na captura das nanopartículas, uma vez que estas estão dispostas de forma aleatória. Portanto, nesse trabalho optou-se por utilizar agulhas de tamanho de diâmetro de 30x0,7 mm.

Testes preliminares referentes à adição de partículas bactericidas também foram realizados e, portanto, não foram produzidos filtros de TiO_2 e ZnO nas concentrações de 1 e 10% por verificar que eles não teriam o efeito bactericida esperado nessas baixas concentrações e continuavam com aglomerações. Assim, somente filtros com 100% de TiO_2 e ZnO foram testados.

Figura 27 – Filtro de PAN com diferentes agulhas

A)40x1,2 B)30x0,7



5.2 Caracterização das soluções

Para compreender como a adição de diferentes quantidades de partículas bactericidas mudou as características das nanofibras, foram avaliadas as análises de viscosidade e de condutividade das soluções. Estes valores referentes às soluções de Ag/TiO₂/ZnO/PAN encontram-se dispostos na Tabela 4. Observa-se nesta tabela que ambos valores aumentaram com a adição das partículas de prata, a viscosidade foi medida a 25°C e obteve-se 471cP para a solução de 0% Ag/PAN e 933cP para a de 100% Ag/PAN. Verifica-se também que uma alta viscosidade resulta em uma maior dificuldade do jato da solução ser liberado na agulha, sendo confirmado em outros trabalhos (LI et al., 2013b). Observa-se que não houve variação na condutividade quando as partículas de TiO₂ e ZnO foram adicionadas na solução de PAN, porém a viscosidade foi alterada. Assim, a condutividade e viscosidade são mais altas para a solução de 100% Ag/PAN, causando a deposição de camadas de fibras mais finas e leves em comparação com o filtro 10AgF. Assumiu-se que a competição entre a viscosidade e a condutividade é responsável pelo aumento do diâmetro das nanofibras do filtro de 10AgF em comparação com os filtros 0AgF, 1AgF e 100AgF.

De acordo com Demirsoy et al. (2016), partículas de prata geralmente possuem dois efeitos diferentes no diâmetro das nanofibras. Primeiramente, as nanopartículas adicionadas na solução de polímero e a aglomeração das partículas nas fibras podem aumentar o diâmetro das fibras. Além disso, as nanopartículas podem também diminuir o diâmetro das fibras devido ao aumento da condutividade do jato durante o processo *electrospinning* produzindo nanofibras menores. Neste estudo, verificou-se que a adição de partículas causou primeiramente um aumento

do diâmetro das fibras para o filtro 10AgF, seguindo de um decréscimo no diâmetro das fibras do filtro 100AgF devido à influência da condutividade e da viscosidade das soluções.

Tabela 4 – Valores da condutividade e viscosidade das soluções a 25°C

Soluções	Condutividade (mS/cm)	Viscosidade (cP)
0% Ag/PAN	0,09	471
1% Ag/PAN	0,18	475
10% Ag/PAN	0,50	522
100% Ag/PAN	2,11	933
100% TiO ₂ /PAN	0,09	452
100% ZnO/PAN	0,08	567

5.3 Meios filtrantes produzidos na França

Com a oportunidade de fazer um intercâmbio na França e a experiência do grupo de pesquisa do Instituto Europeu de Membranas, a PAN foi o polímero a ser escolhido nesse trabalho devido as nanofibras serem caracterizadas como fortes e resistentes, como foi visto em outros trabalhos anteriormente, e o substrato PET com suas características necessárias para sustentar as fibras.

Meios filtrantes contendo diferentes concentrações de partículas de prata foram produzidos por *electrospinning* e denotados como 0AgF, 1AgF, 10AgF e 100AgF usando 0g AgNO₃, 1wt% AgNO₃, 10wt% AgNO₃ e 100wt% AgNO₃, respectivamente. Também foram produzidos meios filtrantes com adição de partículas de TiO₂ e ZnO. Após a produção, esses filtros foram caracterizados utilizando EDX, XPS, imagens de MEV, diâmetro das fibras, espessura, porosidade, permeabilidade, queda de pressão para todos os filtros em estudo, com exceção do XPS que foi uma análise apenas para os filtros de Ag/PAN. E também foram analisados a eficiência de filtração, fator de qualidade e atividade bactericida dos meios filtrantes.

5.3.1 Caracterização dos meios filtrantes da França

Primeiramente, foram realizadas análises elementares das nanofibras dos filtros de Ag/TiO₂/ZnO-PAN usando Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para analisar a composição de porcentagem atômica dos filtros e encontram-se dispostas na Tabela 5. Os resultados de EDX mostraram que a porcentagem atômica de prata aumentou com o aumento das partículas de AgNO₃ na solução de PAN e confirmaram a presença de Ti e Zn nos filtros TiO₂_F e ZnO_F, respectivamente. Observou-se que a porcentagem atômica da prata, dióxido de titânio e óxido de zinco são menores que as introduzidas na sessão experimental. Isso pode ser explicado pela grande contribuição do substrato feito de PET à composição elementar medido pelo EDX devido à fina camada de nanofibras depositadas por *electrospinning* no substrato e a alta porosidade do filme depositado. Mas ainda assim as partículas estão distribuídas uniformemente pela superfície das amostras confirmando a boa dispersão das partículas bactericidas pelas fibras. Porém, a Figura 28 demonstrou que a quantidade de partículas de Ti e Zn nas fibras é menor quando comparada à Ag, provavelmente porque houve uma aglomeração maior daquelas partículas ao produzir as fibras, visto que as porcentagens estão acima das de prata (Tabela 5). Baseado nesses dados, as nanofibras com partículas bactericidas foram devidamente fabricadas e depositada no substrato de PET usando o processo *electrospinning* para produzir filtros de ar.

Uma caracterização realizada apenas para analisar a efetiva redução das partículas de prata nas nanofibras foi feita utilizando análises de XPS. Primeiramente, a superfície da PAN foi avaliada e os resultados mostraram os espectros detectados na faixa de 0-1100 eV de um diâmetro de 500 µm. O sinal de *background* foi removido utilizando o método de Shirley (1972). As concentrações da superfície atômica foram determinadas das áreas dos picos fotoelétricos usando o fator sensibilidade atômica reportado por Scofield (1976). Energias de ligação de todos os níveis principais foram referidos à C-C de C 1s carbono em 284,72 eV. As nanofibras eletrofiadas de 100AgF foram também analisadas nas mesmas condições (Figura 29B). A visão geral dos espectros demonstrou que os átomos de C, Ag, O e N estão presentes nas nanofibras de Ag/Pan. A Figura 29C mostrou o espectro fotoelétrico de Ag 3d e dois picos foram detectados em 368,25 e 374,25 eV, correspondendo às energias de ligação de Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2}, respectivamente (ELECHIGUERRA et al., 2005; LIU et al., 2014). Assim, os resultados confirmaram que os íons de prata inicialmente presentes na solução de Ag/PAN foram reduzidos à nanopartículas de prata metálica usando a solução de PAN e DMF.

Figura 28 – Imagens do mapa elemental das nanofibras

a) 1AgF b) 10AgF c) 100AgF d) TiO₂_F e) ZnO_F

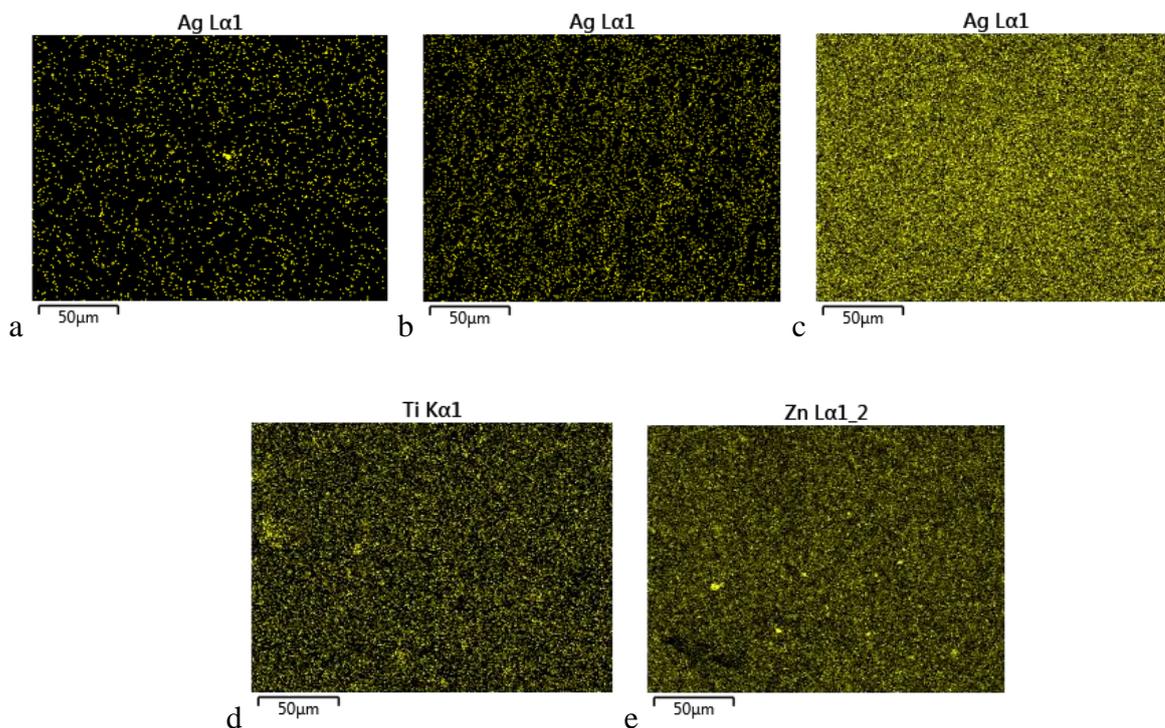
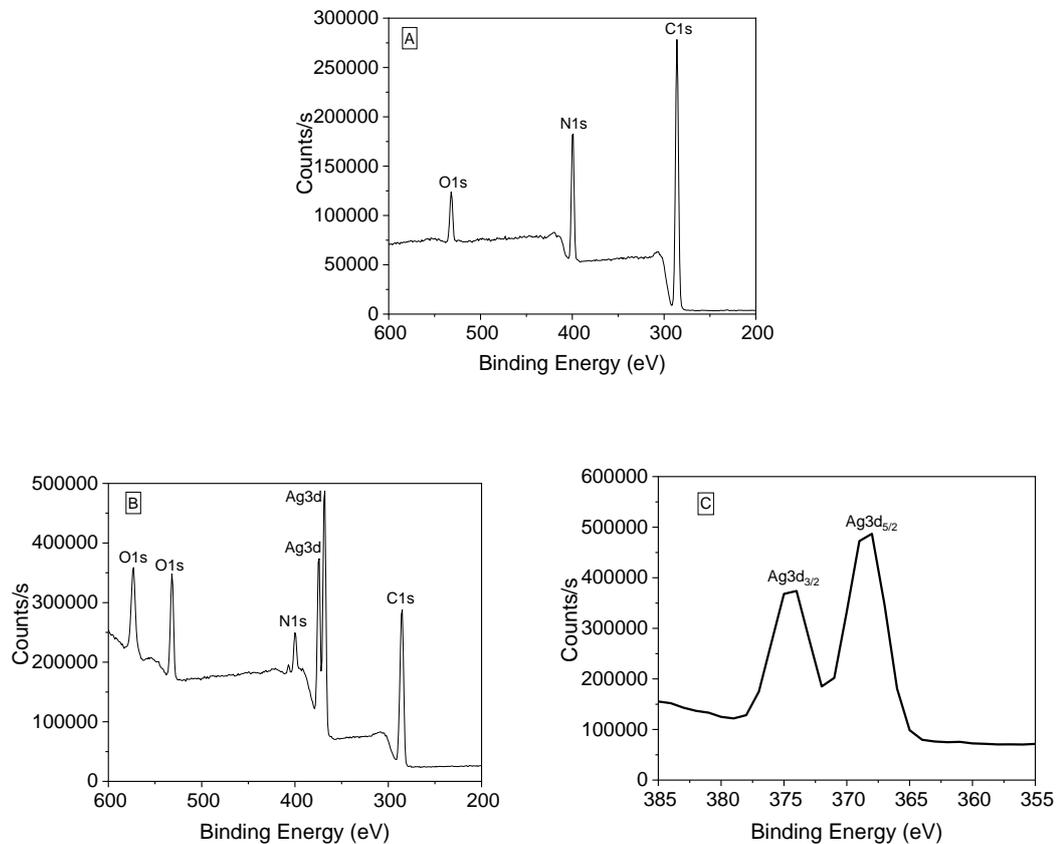


Tabela 5 – Valores do EDX da composição de porcentagem atômica dos filtros 0AgF, 1AgF, 10AgF, 100AgF, Tio2_F, ZnO_F e do substrato

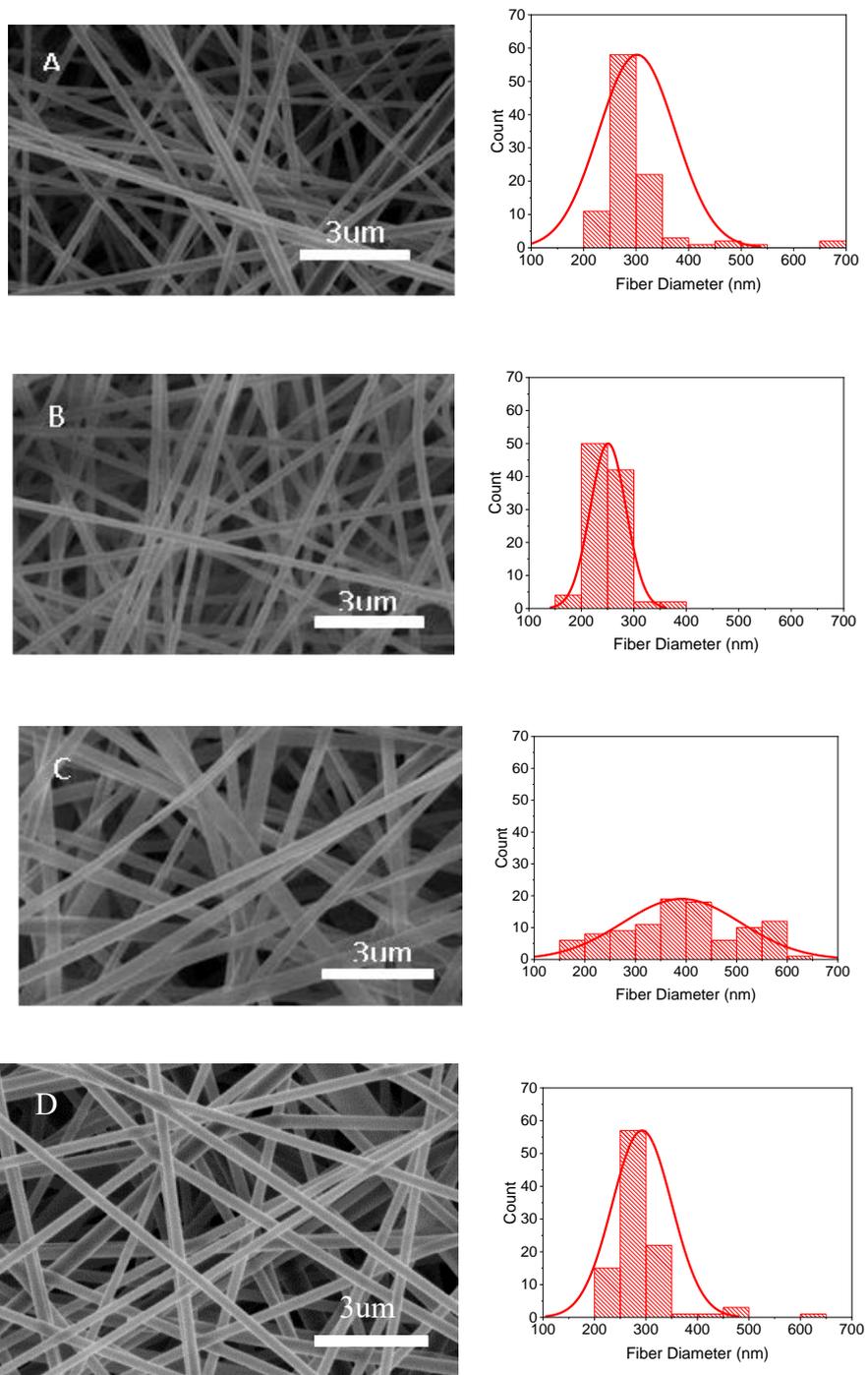
Porcentagem atômica						
Filtros	Ag	Ti	Zn	C	N	O
0AgF	0±0	0±0	0±0	74±1	23±1	2±1
1AgF	<1	0±0	0±0	73±1	20±1	6±1
10AgF	<1	0±0	0±0	70±1	24±1	5±1
100AgF	3±1	0±0	0±0	61±1	26±1	10±1
TiO ₂ _F	0±0	7±1	0±0	65±1	13±1	13±1
ZnO_F	0±0	0±0	6±1	70±1	18±1	6±1
S	0±0	0±0	0±0	63±4	2±1	17±5

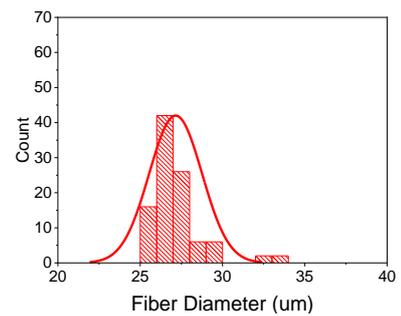
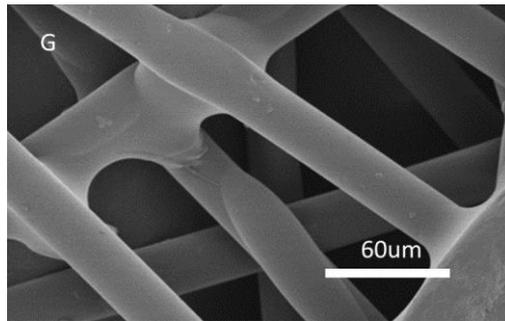
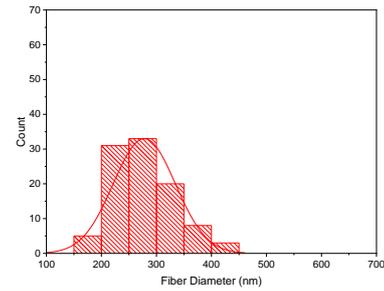
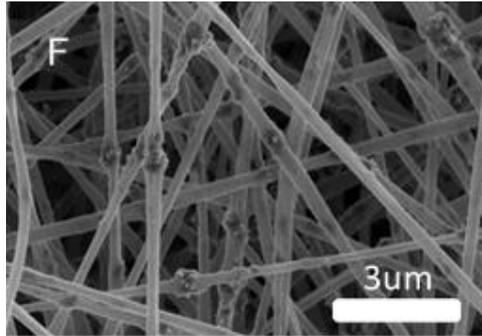
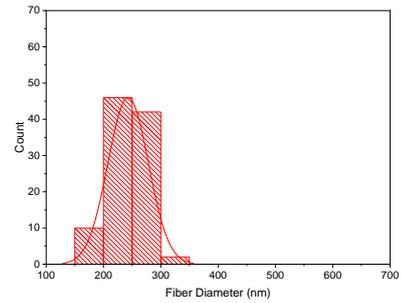
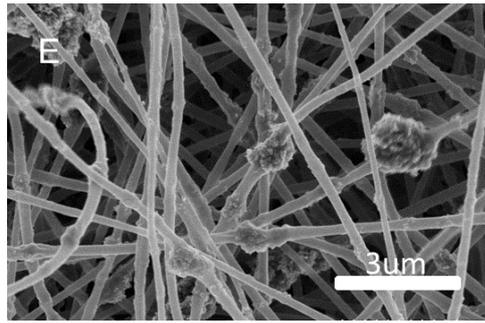
Figura 29 – XPS das nanofibras de AgNPs/PAN
 (A)0AgF e (B)100AgF. (C)100AgF na faixa de 385-355eV



Imagens do MEV dos meios filtrantes foram obtidas e analisadas as distribuições dos diâmetros das nanofibras afim de investigar as características morfológicas das nanofibras de Ag/PAN depois da produção utilizando o processo *electrospinning*. A Figura 30 apresenta imagens dos meios filtrantes obtidas do MEV e a distribuição do diâmetro das fibras referente à cada um. A barra nas figuras apresenta a distribuição das medições, enquanto a linha refere-se à aproximação da função de distribuição baseada na aproximação de distribuição Gaussiana. Todos os meios filtrantes produzidos na França apresentaram diâmetros de fibras de aproximadamente 250 nm, com exceção do filtro 10AgF (Figura 30C) que foi em torno de 400 nm, provavelmente pelo aumento da viscosidade e condutividade da solução, como foi visto anteriormente no item 5.2. Foi evidente também que os filtros de TiO₂_F (Figura 30E) apresentaram maior rugosidade na superfície das fibras, resultado da tendência de aglomeração das nanoesferas de TiO₂ devido ao pequeno tamanho das partículas (21nm) comparado às partículas de ZnO (<110 nm)(YAR et al., 2017).

Figura 30 – Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras (A) 0AgF, (B) 1AgF, (C) 10AgF, (D) 100AgF, (E) TiO₂_F, (F) ZnO_F e (G) S





A média dos diâmetros, espessura, peso dos meios filtrantes produzidos na França estão dispostos na Tabela 6. Foi possível notar que não houve mudança significativa na espessura dos meios filtrantes quando as nanofibras foram depositadas, pois a camada formada era muito fina. As amostras foram pesadas depois do processo de *electrospinning* e percebe-se que aumentando as partículas de prata na solução o peso das amostras diminuiu. Isto pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da solução quando as partículas de nitrato de prata foram adicionadas na solução, resultando em um número menor de nanofibras depositado no substrato. Com relação aos valores de espessura e peso, verifica-se que com o aumento das partículas nas soluções, houve uma leve queda nesses valores. E comparando com os filtros de TiO₂_F e ZnO_F a diferença é mínima.

Tabela 6 – Caracterização dos filtros produzidos na França e o substrato

Filtros	Concentração de PAN (%)	Concentração de partículas (g)	Média do diâmetro das fibras (nm)	Espessura (mm)	Peso (g/m^2)
0AgF	8	0	301 \pm 7	0,20 \pm 0,01	75,08 \pm 3
1AgF	8	0,0094 AgNO ₃	251 \pm 3	0,18 \pm 0,01	75,50 \pm 5
10AgF	8	0,0947 AgNO ₃	391 \pm 12	0,18 \pm 0,01	62,09 \pm 1
100AgF	8	0,9472 AgNO ₃	292 \pm 6	0,17 \pm 0,01	62,53 \pm 4
TiO ₂ _F	8	0,9472 TiO ₂	242 \pm 0	0,20 \pm 0,01	79,86 \pm 3
ZnO_F	8	0,9472 ZnO	289 \pm 0	0,17 \pm 0,01	80,77 \pm 3
S	0	0	27000 \pm 0	0,16 \pm 0,01	61,07 \pm 1

Para tornar o meio filtrante mais eficiente na remoção das partículas é necessário que o filtro seja permeável e com baixa queda de pressão. Portanto, a velocidade da superfície foi variada de 0,3 a 3 cm/s e as quedas de pressões (ΔP) dos filtros (0AgF, 1AgF, 10AgF, 100AgF, TiO₂_F, ZnO_F) e substrato foram obtidas usando um manômetro digital. Na Figura 31 verifica-se que as quedas de pressão começam baixas quando a velocidade superficial era 0,3 cm/s e aumentaram conforme o aumento da velocidade superficial. O filtro 1AgF atingiu a maior queda de pressão em 3 cm/s, seguido dos filtros, 10AgF, TiO₂_F, 0AgF, ZnO_F e 100AgF. Observou-se também que o substrato usado não teve efeito significativo na queda de pressão, portanto, a manta utilizada de PET não interferiu no desempenho dos meios filtrantes.

A alta queda de pressão dos filtros 1AgF e 10AgF comparada com 0AgF é explicada pelo fato de que com a adição das partículas de prata na solução, a viscosidade aumentou e também aumentou o entrelaçamento das cadeias de polímeros. Esse entrelaçamento superou a tensão da superfície resultando em nanofibras eletrofiadas uniformes sem gotas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2015). Portanto, com o aumento da deposição das nanofibras no substrato a queda de pressão aumentou porque diminuiu os espaços de vazios entre as fibras dificultando a passagem de ar pelo filtro.

Por outro lado, obteve-se o filtro 100AgF com a menor queda de pressão quando comparada com os filtros 0AgF, 1AgF e 10AgF. Na verdade, a solução tem uma certa dificuldade ao atravessar a agulha quando a concentração excede o valor crítico e isso faz com que a taxa de deposição das nanofibras no coletor diminua (HAIDER et al., 2013). Isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade da solução de 471 a 933 cP quando a concentração de Ag foi variada de 0 a 100%. Esse resultado sugere que o aumento da concentração das partículas na solução de PAN diminui a queda de pressão como já foi mencionado (BARHATE; LOONG; RAMAKRISHNA, 2006; ZHANG et al., 2011).

Os valores das constantes de permeabilidade para os filtros avaliados foram obtidos pela igualdade do coeficiente angular da curva com a razão μ/k_1 e encontram-se dispostos na Tabela 7. O coeficiente angular foi determinado a partir de um ajuste linear ($y=ax$) para cada filtro da Figura 31. Os desvios padrões de cada ponto são apresentados no gráfico, porém quase não aparecem devido ao pequeno valor. Assim, o filtro 100AgF possui a maior constante de permeabilidade (k_1) comparada com os outros filtros na velocidade de 0,03 m/s, pois o ar passa mais facilmente através desse filtro atingindo uma menor queda de pressão (68 Pa). As permeabilidades dos meios filtrantes estão diretamente relacionadas com as quedas de pressões, dessa forma o filtro com menor permeabilidade é o filtro 1AgF.

Os filtros TiO₂_F e ZnO_F utilizam a mesma concentração das partículas (100%) que o filtro 100AgF e as mesmas condições de operação, facilitando assim a comparação dos mesmos. Na Figura 31 é possível verificar que a queda de pressão do filtro TiO₂_F foi maior que ZnO_F e 100AgF, isso ocorreu devido à maior aglomeração das partículas na produção das nanofibras, como pôde ser visto na Figura 30E. E o filtro ZnO_F apresentou similar queda de pressão do filtro 100AgF devido à grande quantidade de espaço de vazios entre as fibras.

Figura 31 - Queda de pressão versus velocidade

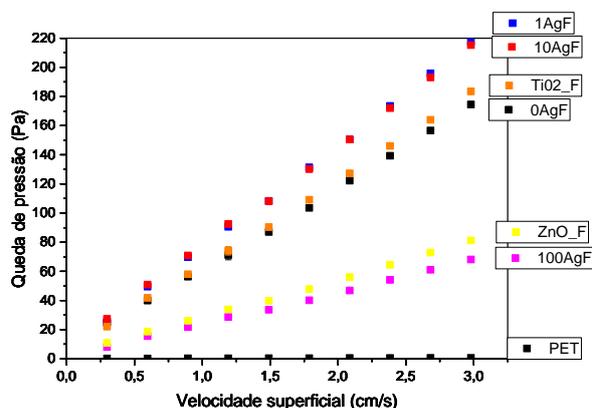


Tabela 7 - Constante de permeabilidade (K1) dos filtros eletrofiados (Equação 4).

Filtros	K1 (m ²)
0AgF	6,11E ⁻¹³
1AgF	4,58E ⁻¹³
10AgF	4,58E ⁻¹³
100AgF	1,83E ⁻¹²
TiO ₂ _F	6,11E ⁻¹³
ZnO_F	9,17E ⁻¹³
S	1,46E ⁻¹⁰

Por fim, as últimas caracterizações realizadas foram as medidas de queda de pressão a 0,03 m/s utilizando um manômetro digital e a porosidade a qual foi analisada por meio de equações teóricas, e estão dispostas na Tabela 8. De acordo com a teoria clássica de filtração, geralmente baixa velocidade superficial é usada nos experimentos de filtração de ar devido ao mecanismo de coleta de difusão das pequenas partículas nessa velocidade, isso explica o fato de ter sido usado uma baixa velocidade para medir a queda de pressão. A Equação de Ergun já foi utilizada para a faixa micrométrica (AGUIAR; COURRY, 1996) obtendo ótimos resultados, no entanto para a faixa nanométrica é ainda desconhecida, assim optou-se por calcular a porosidade utilizando também a Equação de Davies, que já foi citada por alguns pesquisadores (WANG, 2013; YANG; LEE, 2005; YANG et al., 2013). Com os resultados obtidos utilizando as duas correlações foi possível compará-los. A porosidade medida pela teoria, dependendo do modelo, pode ser relacionada com a queda de pressão, espessura, velocidade superficial, fração de empacotamento e diâmetro das fibras. Os valores de constante de permeabilidade e porosidade obtidos nesse trabalho estão de acordo com aqueles reportados por Barhate, Loong & Ramakrishna (2006). Eles investigaram as propriedades estruturais e de transporte das membranas eletrofiadas em relação aos parâmetros de processo, a fim de entender a distribuição, deposição e orientação das fibras nos meios filtrantes nanofibrosos. Eles também utilizaram a Equação de Darcy para medir a permeabilidade e a porosidade foi estimada pelo peso e volume da amostra. Mesmo utilizando um outro método para medir a porosidade nesse trabalho, a

porosidade obtida ($\approx 97\%$) foi similar ao do trabalho citado quando diferentes quantidades de partículas de prata, dióxido de titânio e óxido de zinco, foram adicionadas na solução de PAN. Quando a porosidade foi analisada comparando as Equações de Ergun e de Davies, observou-se que os valores ficaram bem próximos, com uma diferença de aproximadamente 1,25%. E também os resultados de porosidade obtidos pela Equação de Ergun apresentaram ótima estimativa para medir a porosidade de meios filtrantes com nanofibras.

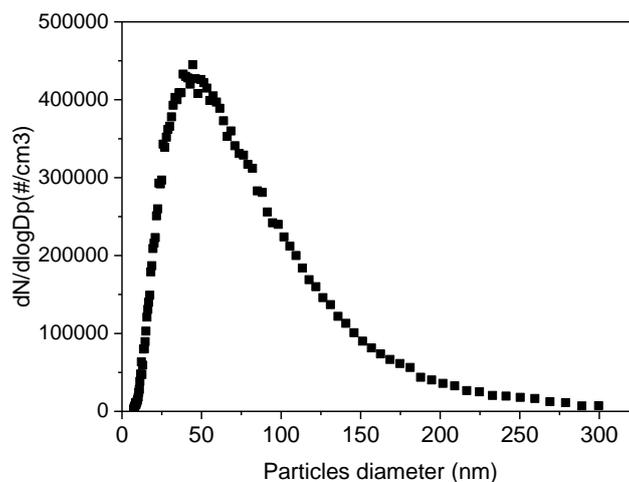
Tabela 8 – Queda de pressão e porosidade dos filtros eletrofiados

Filtros	ΔP em 0.03 m/s (Pa)	Porosidade (Eq. Ergun) (%)	1- α (Eq. Davies) (%)
0AgF	174,50 \pm 0,25	96,89 \pm 0,00	98,28 \pm 0,00
1AgF	217,33 \pm 0,17	97,05 \pm 0,00	98,32 \pm 0,00
10AgF	215,23 \pm 0,12	95,50 \pm 0,00	97,00 \pm 0,00
100AgF	68,13 \pm 0,18	98,00 \pm 0,00	99,02 \pm 0,00
TiO ₂ _F	183,47 \pm 0,03	97,45 \pm 0,00	98,67 \pm 0,00
ZnO_F	81,17 \pm 0,07	97,89 \pm 0,00	98,91 \pm 0,00
Substrato	0,6 \pm 0,00	99,97 \pm 0,00	99,15 \pm 0,00

5.3.2 Eficiência de filtração dos meios filtrantes da França

A distribuição granulométrica das nanopartículas geradas a partir da solução de cloreto de sódio pode ser vista na Figura 32, na qual foi utilizada uma área de filtração de 5,3 cm². Esta figura ilustra a curva padrão da geração de partículas que foi utilizada em todos os experimentos, na qual foram detectadas partículas compreendidas na faixa de 9 a 300 nm com o auxílio de um analisador de partículas por mobilidade elétrica (SMPS), acoplado à linha de filtração.

Figura 32 – Distribuição das nanopartículas usando solução de NaCl

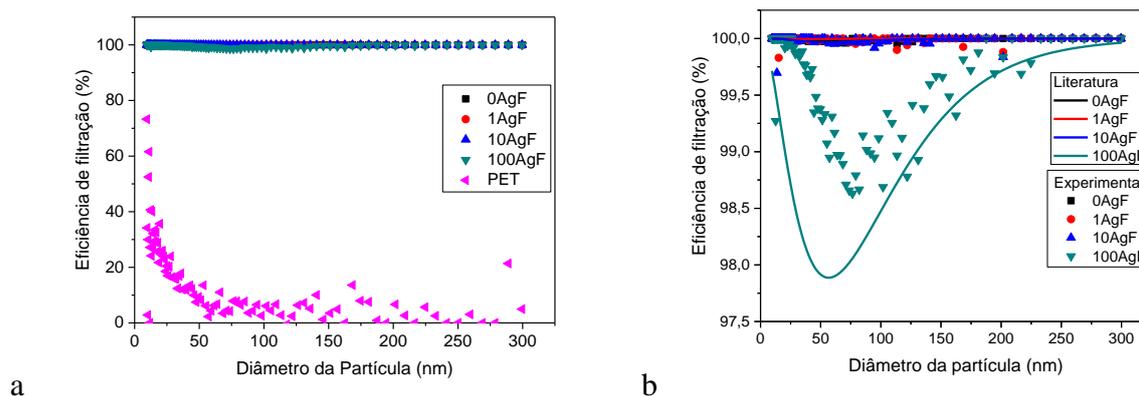


Conforme a Figura 33A ilustra, a eficiência de filtração do substrato é muito baixa, portanto a manta de PET pode ser usada como suporte das nanofibras sem influenciar na eficiência de filtração. Com o aumento das camadas de deposição das nanofibras, a eficiência de filtração de filtros comuns aumentou, a qual é diretamente proporcional à queda de pressão (ZHANG et al., 2010b). Isso explica o fato que os filtros 0AgF, 1AgF e 10AgF atingiram a maior eficiência de filtração ($\approx 100\%$) e também a maior queda de pressão (≈ 200 Pa). Assim, para atingir a maior eficiência de filtração, a alta queda de pressão é inevitável para os filtros de ar em geral, um efeito que causa grandes perdas energéticas (FISK et al., 2002; LIU et al., 2017). Assim, altas eficiências de filtração e fator de qualidade foram obtidos pelos filtros aqui estudados quando comparados aos filtros comerciais (AL-ATTABI et al., 2018; RYU; CHUNG; KWAK, 2015).

Desconsiderando a curva de eficiência do substrato, obtém-se um gráfico com escala diferente (Figura 33B) dos meios filtrantes 0AgF, 1AgF, 10AgF, e 100AgF comparados com os valores teóricos. Assim, os resultados mostraram que o filtro 100AgF foi menos eficiente na remoção de partículas quando comparado com os outros filtros devido à pequena área da superfície específica, mas mesmo assim ainda obteve eficiência acima de 98.6%. A curva característica de filtração do 100AgF teve o mesmo comportamento da curva dos mecanismos de coleta estudado por Hinds (1999). Os diferentes mecanismos de coleta precisam ser analisados para melhor explicação das curvas de filtração. Três principais mecanismos para determinar a eficiência de filtração em função do tamanho das partículas são conhecidos: interceptação, impactação inercial e difusão. Partículas maiores que $0,4 \mu\text{m}$ de diâmetro serão capturadas devido aos mecanismos de impactação e interceptação. Geralmente, partículas médias na faixa de $0,1$ e $0,4 \mu\text{m}$ de diâmetro são consideradas as que mais penetram no filtro e são capturadas pelos

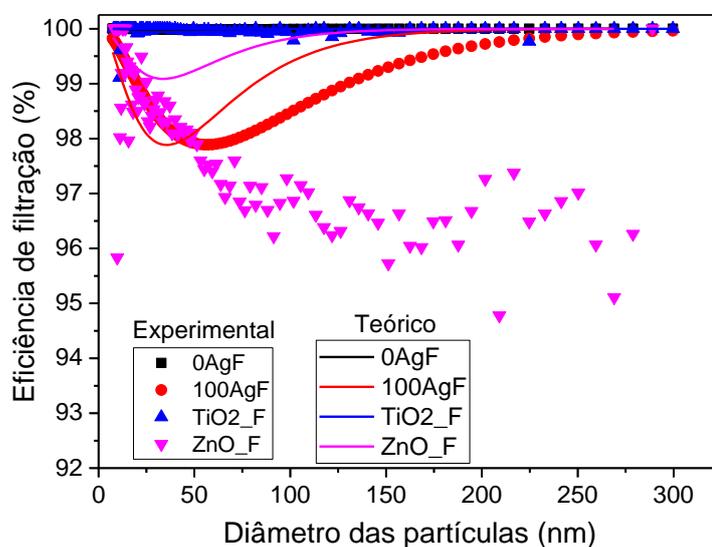
mecanismos de difusão e interceptação. Partículas menores que 0,1 μm são capturadas pelo mecanismo de difusão. Um filtro fibroso é geralmente menos efetivo para remover partículas na faixa de diâmetro de 0,1 a 0,4 μm . Partículas entre essa faixa de diâmetro são entretanto muito grandes para serem removidas pelo mecanismo de difusão e muito pequenas pelo de interceptação e impactação, decaindo a eficiência do filtro nessa faixa (TSI, 2012). Isso também pode ser usado para medir a eficiência de coleta total dos meios filtrantes nos padrões Europeus pela soma dos mecanismos de difusão, interceptação, inercial e gravitacional. O mecanismo mais predominante entre eles é o de difusão. É possível notar que a curva de eficiência experimental é parecida com a curva teórica de Hinds (1999). Um leve desvio é relatado devido aos parâmetros usados para medir a eficiência, como o diâmetro das fibras e das partículas, a espessura e a porosidade.

Figura 33 - Eficiência de filtração das nanopartículas de meios filtrantes com prata e diferentes escalas a) Com substrato b) Sem substrato



Testes de eficiência de filtração também foram realizados quando foram produzidos filtros com óxidos de titânio e zinco nas nanofibras. A Figura 34 apresenta a eficiência de filtração dos meios filtrantes 0AgF, 100AgF, TiO₂_F e ZnO_F, uma vez que todos apresentam a mesma concentração de partículas adicionadas na solução de PAN, com exceção do 0AgF que é feito apenas de PAN e DMF. Foi possível perceber que o filtro com menor eficiência de filtração foi o ZnO_F, seguido do 100AgF, TiO₂_F e 0AgF. Isso provavelmente pode ser explicado pelo fato do filtro ZnO_F ser mais permeável, o que facilita a passagem das partículas pelas fibras sem que se depositem nelas.

Figura 34 - Eficiência de filtração das nanopartículas de diferentes meios filtrantes comparados com valores teóricos



O fator de qualidade (QF) é um fator muito importante na análise do desempenho dos meios filtrantes relacionados com os valores de diâmetros de partículas de 100 nm e encontram-se dispostos na Tabela 9. Um fator de qualidade alto significa que o filtro possui uma alta eficiência de filtração e baixa queda de pressão. Assim, o filtro 100AgF apresentou o maior fator de qualidade devido à baixa queda de pressão (68Pa) e também a alta eficiência de coleta (>98,65%) para remover nanopartículas (9-300nm) da corrente de ar. Dessa forma, mesmo o filtro 100AgF apresentando menor eficiência de filtração comparada aos outros filtros, ainda vale a pena utilizá-lo, mas também ainda depende de onde vai ser utilizado o meio filtrante, pois algumas salas limpas exigem remoção das partículas de 100%.

Um número limitado de estudos baseados na teoria de filtração investigou o fator de qualidade dos filtros de nanofibras e comparando esses estudos foi possível perceber que os filtros produzidos neste estudo são compostos de polímero PAN com diâmetros de fibras pequenos (~300nm), isso provavelmente explica o alto fator de qualidade (WANG; KIM; PUI, 2008; YUN et al., 2007; ZHANG et al., 2010b). Porém, deve-se destacar que a velocidade, tamanho da partícula e composição do material podem ser diferentes dos utilizados em outros estudos. Wang et al. (2016) demonstraram alta eficiência de filtração (99,972%), baixa queda de pressão (57 Pa) e fator de qualidade satisfatório $0,14 \text{ Pa}^{-1}$, porém foram utilizadas partículas de tamanho de 300-500 nm. Geralmente, é mais difícil de remover nanopartículas do ar quando comparadas às

micropartículas, e isso é um diferencial deste trabalho, visto que a faixa de partículas avaliadas foi de 9 a 300 nm. Esta é uma faixa de difícil filtração e devido a isso pode causar muitas doenças. Este trabalho se destaca por possuir altos valores de fatores de qualidade dos filtros ($0,05 \text{ Pa}^{-1}$) mesmo usando nanopartículas para simular a contaminação do ar. Os meios filtrantes estudados aqui mesmo adicionando partículas bactericidas às nanofibras alcançaram valores similares de fator de qualidade comparados com outros estudos de filtro de PAN. Portanto, além de serem eficientes na remoção de nanopartículas, também evitam o crescimento de bactérias.

Tabela 9 – Fator de qualidade dos filtros produzidos na França

Amostras	Fator de qualidade (Pa^{-1})
0AgF	0,05
1AgF	0,04
10AgF	0,04
100AgF	0,06
TiO ₂ _F	0,04
ZnO_F	0,04

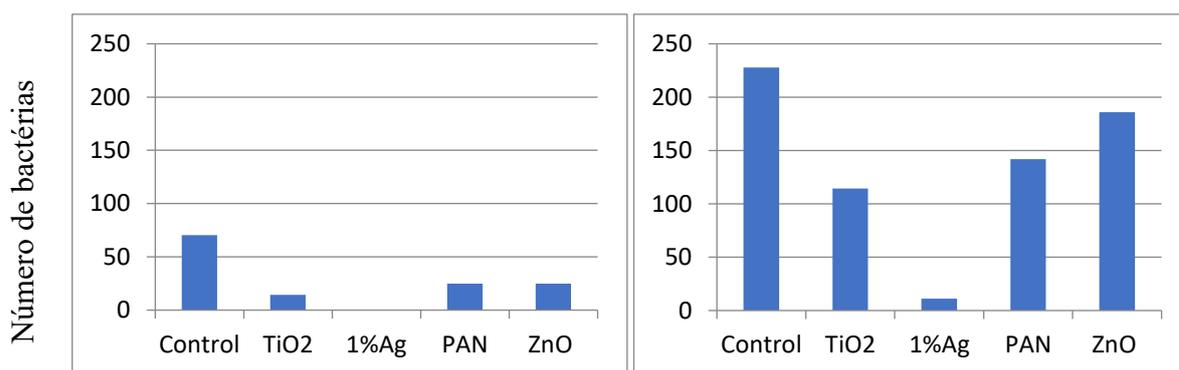
De acordo com os padrões da União Europeia para filtro HEPA e ULPA (EN 1822, 2009), o filtro 0AgF pode ser considerado como H13 (Filtros de alta eficiência de Ar Particulados – HEPA > 99,95% eficiência de coleta), os filtros 1AgF e 10AgF como E12 (Filtros de eficiência de Ar Particulados– HEPA > 99,5% eficiência de coleta) e o filtro 100AgF como E11 (EPA > 95% eficiência de coleta). Como apresentado pela ISO de Salas Limpas, os filtros 0AgF, 1AgF, 10AgF e TiO₂_F são classificados como ISO Classe 3 e o filtro 100AgF e ZnO_F como ISO Classe 4, pois excedeu o limite da concentração máxima de partículas de $0,1 \mu\text{m}$ em diâmetro que é de $1000 \text{ partículas/m}^3$ de ar.

5.3.3 Atividade bactericida dos meios filtrantes da França

A fim de avaliar as propriedades bactericidas das superfícies das fibras de Ag/TiO₂/ZnO/PAN, testes de contato com ágar foram realizados com concentrações de 10³ ufc/ml e 10⁴ ufc/ml de bactérias *E.coli* (Figura 35).

Figura 35 - Teste de contato com ágar a) Concentração = 10³ ufc/ml

b) Concentração = 10⁴ ufc/ml



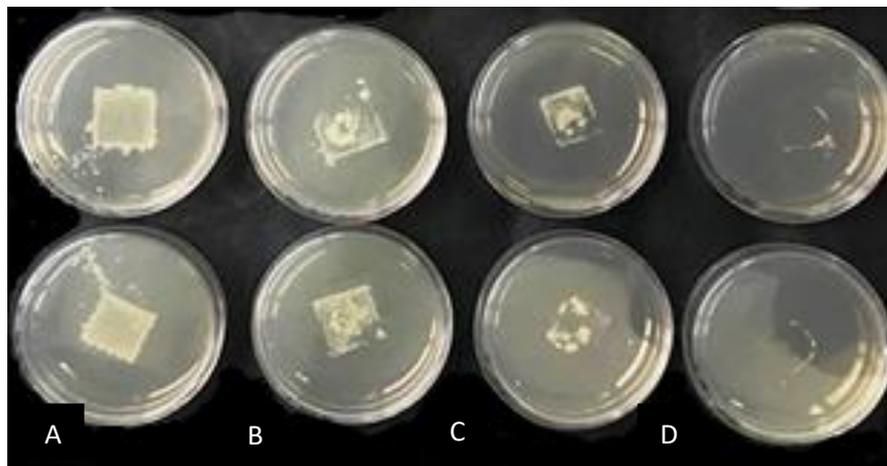
Os resultados da Figura 35 mostraram que as colônias diminuíram com as fibras somente de PAN quando comparadas com o controle na concentração de 10³ ufc/ml (25 versus 87). Como as fibras de PAN não relataram que possuem atividade bactericida, foi suposto também adsorção bacteriana nas amostras de PAN de concentração 10⁴ ufc/ml. Além disso, a superfície de 1AgF foi capaz de inativar quase todas as bactérias que foram colocadas em contato com o material depois de 6 horas de contato. Depois de realizadas as triplicatas, somente um teste apresentou uma colônia, enquanto os outros dois não apresentaram nenhuma colônia. Os resultados realçam a atividade bactericida das fibras de Ag/PAN mesmo contendo a menor concentração de prata (1% Ag/PAN) nas soluções testadas.

Os testes bactericidas também foram testados com os óxidos de TiO₂ e ZnO e observou-se que as fibras de TiO₂_F apresentaram maior eficiência para eliminar as bactérias quando comparadas com as de ZnO_F, visto que as concentrações foram iguais. A Figura 36 ilustra bem o efeito bactericida das partículas, uma vez que a placa de 100AgF quase não apresenta resquícios de bactérias, ao contrário da placa de ZnO_F que apresenta colônias por toda parte onde a amostra contaminada por bactérias foi depositada. Provavelmente isso ocorreu devido ao pequeno tamanho das partículas de TiO₂ (21nm) comparado às partículas de ZnO (<110nm). Já as fibras de 1AgF também apresentaram ação bactericida superior mesmo quando uma concentração

muito menor de prata foi utilizada, pois sabe-se que a prata é um elemento com propriedades bactericidas específicas para inativar uma variedade de microrganismos devido à produção de espécies reativa de oxigênio (PARK et al., 2009).

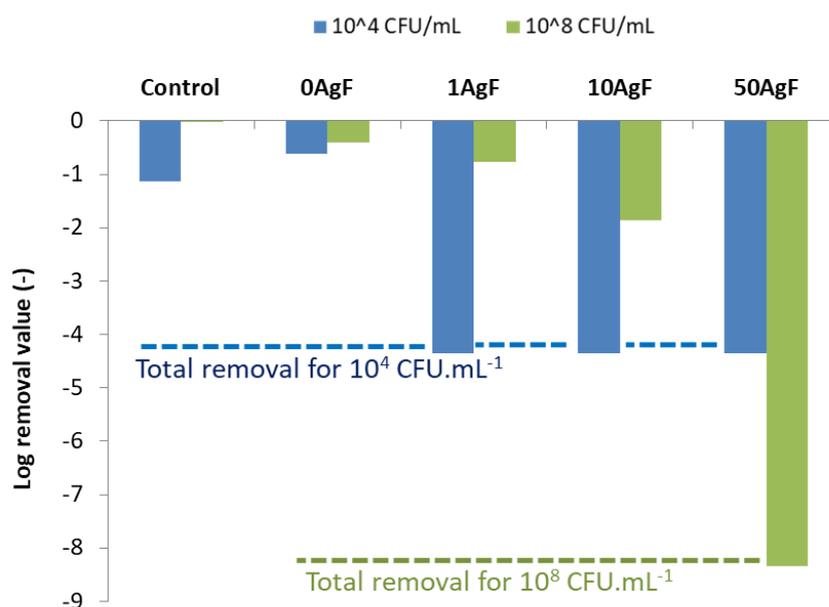
Figura 36 - Teste de inibição das bactérias

A) ZnO_F B) TiO₂_F C) 0AgF D) 100AgF



Testes líquidos também foram realizados a fim de expor o material à altas concentrações bactericidas (até 10^8 UFC/ml) e avaliar as partículas de prata liberadas do material. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos dos testes bactericida com os filtros de Ag/PAN, PAN e os controles sem materiais. Vale a pena notar que os valores de remoção log podem ser considerados significativamente diferentes se a diferença de pelo menos 1 log for observada entre dois valores. Os resultados evidenciaram que a PAN não possui efeito bactericida quando comparado à amostra de controle independente da concentração de bactéria utilizada (10^8 ou 10^4 UFC/ml). Por outro lado, os filtros de Ag/PAN apresentaram remoção total das bactérias na concentração de 10^4 UFC/mL, indicando que as nanofibras foram dotadas com propriedades bactericidas eficientes devido à adição das nanopartículas de Ag. Verifica-se também que os filtros de 100AgF inativaram todas as bactérias quando utilizado a concentração de 10^8 UFC/mL. Esse resultado é consistente com o fato que a ação bactericida depende de vários fatores, como a natureza e concentração dos agentes bactericidas, o tipo e concentração de bactéria e o tempo de contato entre a bactéria e o agente bactericida. Assim, o filtro de 100AgF é mais eficiente que os outros filtros quando altas concentrações de bactérias (10^8 UFC/ml) foram utilizadas, devido à alta concentração de partículas adicionadas.

Figura 37 – Teste bactericida líquido: valores do log de remoção obtidos contra *E.coli* depois de 5 horas



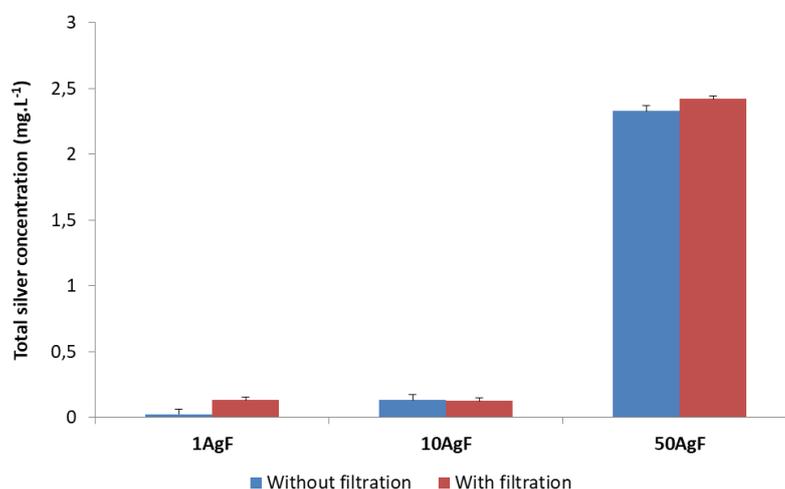
O log de remoção é definido como o logaritmo (base 10) da taxa de concentração das bactérias C (UFC/ml) medidos após 5 horas de reação da concentração inicial de bactérias C_0 (UFC/ml). O valor do log de remoção de $-\log(C_0)$ é atribuído ao caso particular da remoção total. Um log de remoção que corresponde à redução de bactérias de 90% é geralmente aceitado como o mínimo valor permitindo a comprovação do efeito biocida (ORGANIZATION, 2011).

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) foi realizada para testar a concentração total de Ag na solução que foram recuperadas após 5 horas de testes bactericidas e estão representadas na Figura 38. Análises foram analisadas por AAS e a solubilização de prata foi avaliada por acidificação suspensa que foi feita tanto diretamente quanto depois da filtração na membrana de acetato de celulose (0,2 μm – tamanho do poro). Como demonstrado por análises de XPS, a prata foi reduzida à Ag(0) e a prata liberada foi deduzida como sendo nanopartículas metálicas de prata. As amostras também foram analisadas diretamente ou pré-filtradas em um filtro de 0,2 μm . A Figura 37 mostra que independente do material, a etapa de filtração não afeta as concentrações medidas, significando que os diâmetros das partículas de prata são menores que 200 nm. Este resultado está de acordo com as imagens do MEV (Figura 30), na qual as partículas não são visíveis nas fibras, provavelmente por essas partículas terem diâmetros menores que 50 nm.

Para as amostras de 1AgF e 10AgF, a concentração de prata não excedeu 0,13 mg/L, sugerindo que a superfície do material foi responsável pelo efeito bactericida. Além disso, a concentração de partículas liberadas se mantém muito próxima do limite máximo de prata

autorizado nas águas para beber (0,1 mg/L) (EPA, 2012), na qual possibilita novas aplicações desses filtros.

Figura 38 – Concentrações total de prata medidas nas suspensões de bactérias que foram recuperadas após 5 horas de testes bactericidas com diferentes filtros de nanofibras de Ag/PAN



Por meio dos resultados obtidos, uma melhora significativa no desempenho de filtração revelou que a deposição de partículas de prata na solução de PAN para produzir nanofibras eletrofiadas é uma eficiente maneira de melhorar os meios filtrantes fibrosos, na qual além de serem eficientes na remoção de nanopartículas, também podem ser usados como material bactericida. Os resultados mostraram que os filtros 1AgF e 10AgF tem valores de porosidade, permeabilidade, eficiência de filtração e atividade bactericida semelhantes. O filtro de 100AgF tem a menor queda de pressão e a maior porosidade e permeabilidade, entretanto, tem menor eficiência de filtração (>98%) comparando com os outros filtros de prata (≈100%). Porém, dependendo da aplicação esse filtro pode ser muito bem aproveitado. Além disso, o filtro 100AgF apresenta a maior atividade bactericida quando a concentração inicial de 10⁸UFC/ml foi utilizada, mas observaram algumas partículas liberadas do material após os experimentos de AAS.

Quando comparados filtros de diferentes concentrações de prata com os filtros produzidos com óxidos, percebe-se que o filtro 100AgF tem destaque quanto à atividade bactericida. Em relação à eficiência de filtração, o filtro mencionado se comportou conforme a curva do mecanismo de difusão e obteve uma eficiência mínima de 98% com partículas de diâmetro em torno de 50 nm e o filtro ZnO_F apresentou uma eficiência de aproximadamente 97% para partículas maiores que 50nm. Já o filtro TiO₂_F não apresentou ser um bom filtro aplicado como biocida, no entanto foi o que apresentou melhor eficiência de filtração quando comparado aos filtros mencionados, em torno de 100%.

5.4 Meios filtrantes produzidos no Brasil

Após o período de intercâmbio na França foi possível aplicar os conhecimentos no Brasil. Portanto, com o auxílio de um projeto Fapesp foi possível implementar a técnica de *electrospinning* no Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química (UFSCar) e produzir meios filtrantes com alta eficiência de filtração de nanopartículas. Deu-se continuidade com os experimentos realizados com o polímero de PAN e o substrato de PET, devido as suas excelentes qualidades já mencionadas.

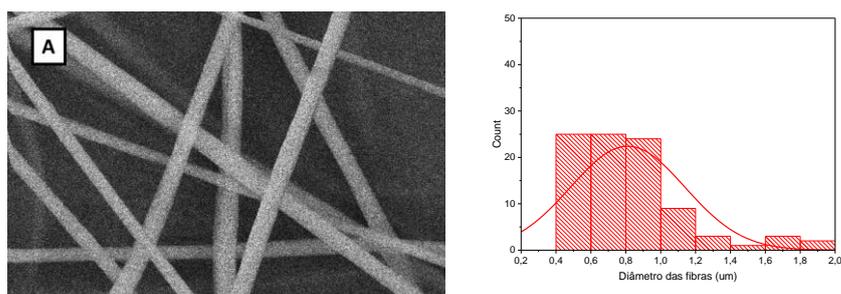
Como pretendia-se avaliar melhor o desempenho desses filtros em relação à eficiência de filtração e queda de pressão, parâmetros como a vazão da solução e duração do *electrospinning* foram variados, pois sabe-se que a deposição das nanofibras influenciam fortemente no desempenho dos mesmos. Sabe-se que aumentando a deposição das nanofibras no substrato, a eficiência de filtração tende a aumentar e conseqüentemente a queda de pressão também. Meios filtrantes contendo as mesmas concentrações de PAN/DMF foram produzidos por *electrospinning* e denotados como PAN0.5_60, PAN1_60, PAN2_60, PAN0.5_90, PAN1_90, PAN2_90, na qual o primeiro número refere-se à vazão da solução e o segundo ao tempo de produção das fibras. Por exemplo, PAN0.5_60 refere-se ao filtro de PAN produzido com a vazão da solução de 0,5 ml/h e tempo de *electrospinning* de 60 min, e os outros parâmetros são iguais para todos os filtros e estão dispostos na Tabela 3. Após a produção, esses filtros foram caracterizados utilizando imagens de MEV, diâmetro das fibras, espessura, porosidade, permeabilidade, queda de pressão para todos os filtros em estudo. E também foram analisados a eficiência de filtração e fator de qualidade dos meios filtrantes.

5.4.1 Caracterização dos meios filtrantes produzidos no Brasil

Imagens do MEV dos meios filtrantes foram obtidas e assim analisadas as distribuições dos diâmetros das nanofibras afim de investigar as características morfológicas das nanofibras de PAN depois da produção utilizando o processo *electrospinning*. A Figura 39 apresenta imagens dos meios filtrantes obtidas no MEV e a distribuição do diâmetro das fibras referente à cada um. A barra nas figuras apresenta a distribuição das medições, enquanto a linha refere-se à aproximação da função de distribuição baseada na aproximação de distribuição Gaussiana.

A Tabela 10 apresenta os valores de espessura e o peso dos meios filtrantes, e observa-se que estes aumentaram com o aumento da vazão da solução e do tempo de produção. Os meios filtrantes produzidos no Brasil com tempo de 90 min apresentaram diâmetros de fibras menores de 600 nm, porém os de duração de 60 min mostraram diâmetros acima desse valor, chegando até 800 nm. Como todos os valores dos parâmetros utilizados foram os mesmos, com exceção do tempo de produção das fibras que foi modificado, e sabendo que o diâmetro das fibras não altera com o tempo de produção, foram analisadas as condições climáticas dos experimentos. Os testes foram realizados em dias diferentes, portanto, notou-se uma variação na umidade do ar e isso provavelmente ocasionou a variação do diâmetro das fibras. Segundo Li & Wang (2013), a baixa umidade aumenta a velocidade de evaporação do solvente e isso pode secar totalmente o solvente, facilitando a produção das nanofibras com diâmetros menores. Caso contrário, a alta umidade resulta em diâmetro de fibras mais espesso, porque as cargas no jato podem ser neutralizadas e as forças de alongamento se tornam pequenas. Dessa forma, os valores da umidade do ar durante a produção dos meios filtrantes no Brasil encontraram-se entre 36% e 59%, enquanto na França ela se encontrava em torno de 40% (veja Tabela 11). Comparando-se os filtros de mesma vazão com diferentes tempos de duração, verifica-se que o diâmetro das fibras aumentou com o aumento da umidade, pois o filtro PAN0.5_60, obtido no Brasil, alcançou maior diâmetro das fibras quando comparado ao filtro PAN0.5_90. Dessa forma, como a vazão foi a mesma e apenas o tempo de duração da produção das nanofibras variou, provavelmente o fator responsável pela variação do diâmetro das fibras foi a umidade e o tempo. O mesmo aconteceu com os outros meios filtrantes quando houve um aumento na umidade do ar, o diâmetro das fibras aumentou. Yuan *et al.* (2004) demonstrou que longas distâncias favorecem a produção de fibras menores, provavelmente pelo solvente ter mais tempo para evaporar, o que pode supor também que fibras menores ocorrem quando o processo de *electrospinning* leva mais tempo para finalizar.

Figura 39 - Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras A) PAN0.5_60 (B) PAN1_60 (C) PAN2_60 (D) PAN0.5_90 (E) PAN1_90 e (F) PAN2_90



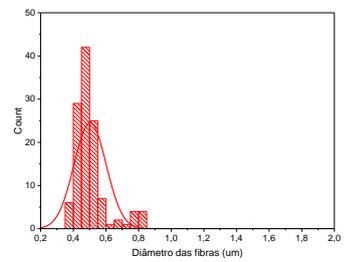
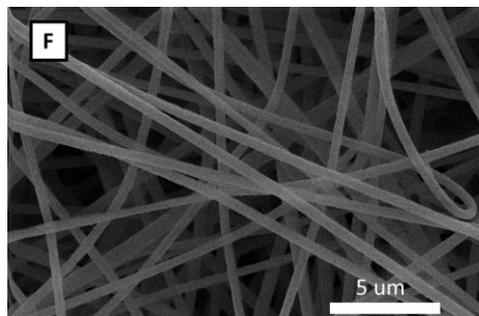
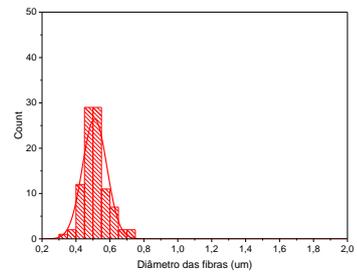
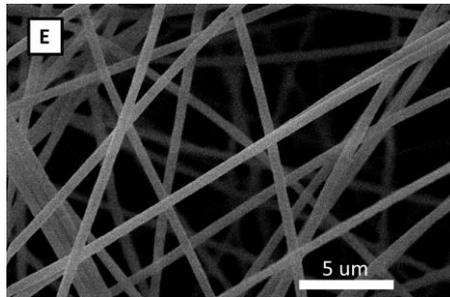
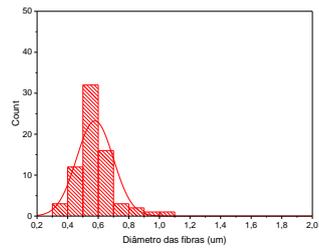
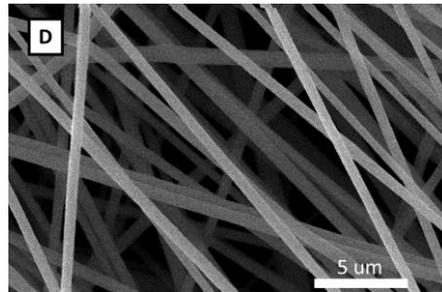
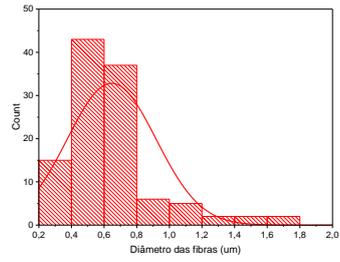
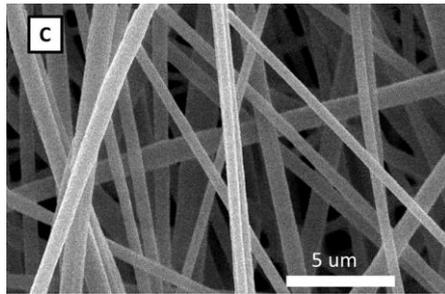
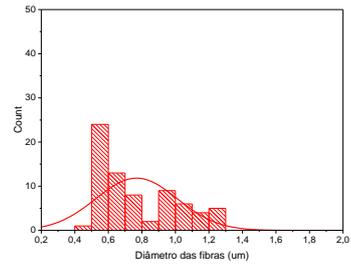
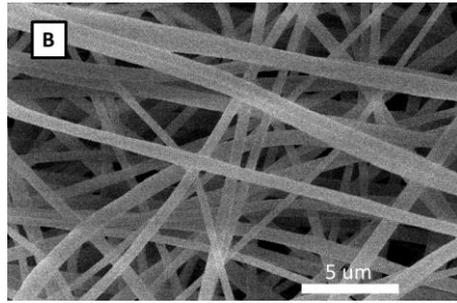


Tabela 10 - Caracterização dos filtros produzidos no Brasil e substrato

Filtros	Vazão da solução (ml/h)	Tempo de preparo das fibras (min)	Média do diâmetro das fibras (nm)	Espessura (mm)	Peso (g/m ²)
PAN0.5_60	0,5	60	811±0,04	0,16±0,01	52,82±3
PAN1_60	1	60	768±0,02	0,17±0,01	77,65±3
PAN2_60	2	60	646±0,03	0,20±0,01	75,00±3
PAN0.5_90	0,5	90	578±0,01	0,17±0,01	66,20±3
PAN1_90	1	90	510±0,01	0,18±0,01	86,87±3
PAN2_90	2	90	503±0,01	0,19±0,01	112,12±3
S	0	0	27000±0,00	0,16±0,01	61,07±1

Tabela 11 – Umidade do ar durante os experimentos de *electrospinning* no Brasil

Filtros	Umidade (%)
PAN0.5_60	59
PAN1_60	46
PAN2_60	46
PAN0.5_90	44
PAN1_90	37
PAN2_90	36

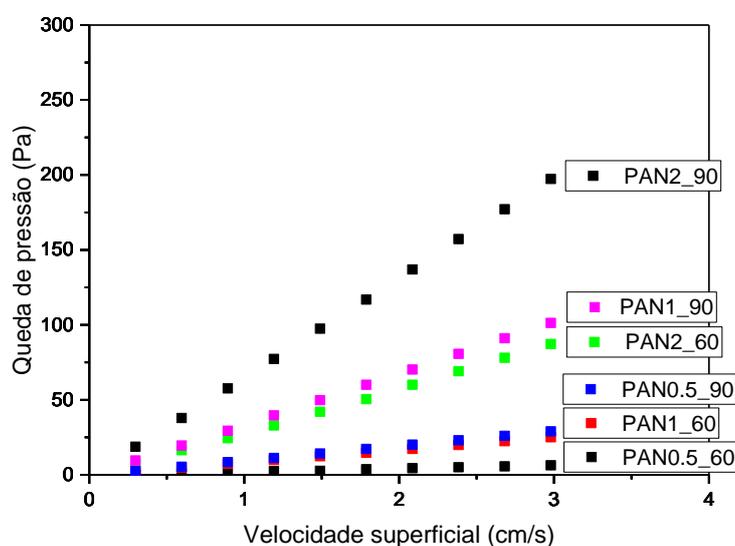
Para tornar o meio filtrante mais eficiente na remoção das partículas é necessário que o filtro seja permeável e com baixa queda de pressão. Portanto, a velocidade superficial foi variada de 0,3 a 3 cm/s e as quedas de pressões (ΔP) dos filtros (PAN0.5_60, PAN1_60, PAN2_60, PAN0.5_90, PAN1_90, PAN2_90) foram obtidas usando um manômetro digital. Na Figura 40 é possível verificar que as quedas de pressão começam baixas quando a velocidade superficial é 0,3 cm/s e aumentam conforme o aumento da velocidade superficial. Os desvios padrões de cada

ponto são apresentados no gráfico, porém são muito pequenos e não aparecem. O filtro PAN2_90 atinge a maior queda de pressão em 3 cm/s, seguido dos filtros, PAN1_90, PAN2_60, PAN0.5_90, PAN1_60 e PAN0.5_60. Foi possível notar anteriormente que o substrato usado não teve efeito significativo na queda de pressão, portanto, não foi incluso nesse gráfico.

A alta queda de pressão do filtro PAN2_90 comparada aos filtros PAN1_90 e PAN2_60 é explicada pelo fato que foi utilizada o dobro da vazão do filtro PAN1_90 e também o tempo de produção das fibras foi maior que do filtro de PAN2_60. Portanto, observa-se que se utilizar 1 ml/h de fluxo da solução em 90 min, a constante de permeabilidade é a mesma quando se utiliza o dobro de vazão da solução em um tempo menor (Tabela 12). Assim, com o aumento da deposição das nanofibras no substrato a queda de pressão aumentou, pelo fato que diminuiu os espaços de vazios entre as fibras dificultando a passagem de ar pelo filtro.

Por outro lado, obteve-se o filtro PAN0.5_60 com a menor queda de pressão quando comparada aos outros filtros. Isso se deve à pequena deposição das fibras no substrato, pois utilizou-se a menor vazão e o menor tempo de duração estudados neste trabalho. Esse resultado sugere que a vazão da solução em estudo deve ser maior que 0,5 ml/h quando utilizado a bomba mencionada, já o tempo pode ser mantido o mesmo desde que a vazão aumente. Caso contrário, a deposição das fibras não será suficiente para preencher os espaços de vazios necessários para obter um filtro com alta eficiência de filtração.

Figura 40 – Queda de pressão versus velocidade superficial



Conseqüentemente, o filtro PAN0.5_60 possui a maior constante de permeabilidade (k_1) comparada com os outros filtros na velocidade de 0,03 m/s (Tabela 12). Assim, o ar passa mais facilmente através do filtro PAN0.5_60 e tem uma menor queda de pressão (6,25 Pa). As permeabilidades dos meios filtrantes estão diretamente relacionadas com as quedas de pressões, dessa forma o filtro com menor permeabilidade é o filtro PAN2_90.

Tabela 12 - Constante de permeabilidade dos filtros eletrofiados

Filtros	K_1 (m ²)
PAN0.5_60	1,83E ⁻¹¹
PAN1_60	3,67E ⁻¹²
PAN2_60	9,17E ⁻¹³
PAN0.5_90	3,67E ⁻¹²
PAN1_90	9,17E ⁻¹³
PAN2_90	6,11E ⁻¹³
S	1,46E ⁻¹⁰

Por fim, as últimas caracterizações realizadas foram as medidas de queda de pressão a 0,03 m/s utilizando um manômetro digital e a porosidade na qual foi analisada por meio de equações teóricas, e estão dispostas Tabela 13. Observa-se que as quedas de pressão aumentaram com o aumento da vazão e do tempo, isto é explicado devido a esses parâmetros afetarem diretamente a deposição das nanofibras, por exemplo, quanto maior a vazão da solução e maior o tempo de experimento, mais fibras o coletor vai receber. E por esse motivo também, a porosidade cai com o aumento da vazão e do tempo de produção. As porosidades dos meios filtrantes mostram que são filtros com bastante espaço de vazios entre as fibras, um destaque ao PAN2_90 que apresentou menor porosidade e a maior queda de pressão, provavelmente pela maior quantidade de fibras depositadas quanto ao tempo e à vazão. Ao comparar a porosidade dos filtros com relação às diferentes equações utilizadas, verifica-se que os valores obtidos foram bem próximos, com uma diferença de aproximadamente 1,2%.

Tabela 13 – Queda de pressão e porosidade dos filtros eletrofiados

Filtros	ΔP em 0.03 m/s (Pa)	Porosidade (Eq. Ergun) (%)	1- α (Eq. Davies) (%)
PAN0.5_60	6,25±0,05	98,35±0,00	99,18±0,00
PAN1_60	24,95±0,05	96,95±0,00	98,17±0,00
PAN2_60	87,20±0,00	95,71±0,00	97,01±0,00
PAN0.5_90	28,90±0,00	97,59±0,00	98,62±0,00
PAN1_90	101,30±0,10	96,09±0,00	97,41±0,00
PAN2_90	197,35±0,65	94,86±0,00	96,18±0,00
Substrato	0,6±0,00	99,97±0,00	99,15±0,00

5.4.2 Eficiência de filtração dos meios filtrantes do Brasil

A distribuição granulométrica das nanopartículas geradas a partir da solução de cloreto de sódio foi apresentada na Figura 32. As mesmas condições foram utilizadas para avaliar a eficiência de filtração dos meios filtrantes, com partículas compreendidas na faixa de 9 a 300 nm.

O grande diferencial deste trabalho realizado no Brasil além de testar os parâmetros utilizados na França, foi avaliar o quanto a vazão da solução e o tempo de duração do processo *electrospinning* iriam influenciar na eficiência de filtração dos meios filtrantes e na queda de pressão. Sabe-se que esses parâmetros aumentam a camada depositada no substrato e assim a queda de pressão e a eficiência também iriam aumentar, mas testá-los é a melhor forma de compreender quais seriam os valores dos parâmetros necessários a serem utilizados e quais os mecanismos de coleta seriam os atuantes.

Desta forma, obteve-se a Figura 41, na qual representa a eficiência de filtração das nanopartículas dos meios filtrantes PAN0.5_60, PAN1_60, PAN2_60, PAN0.5_90, PAN1_90 e PAN2_90. Observa-se que os filtros produzidos em um tempo de duração de 60 min apresentaram baixa eficiência de filtração (<60% para partículas de 100nm) quando utilizada

vazão de 0,5 e 1 ml/h. Por outro lado, os filtros produzidos em 90 min, apenas o filtro de vazão 0,5 ml/h apresentou baixa eficiência de filtração ($\approx 60\%$ para partículas maiores que 100nm). Portanto, para ambos os tempos de duração do processo *electrospinning*, a vazão de 0,5 ml/h utilizando a bomba referida não é suficiente para produzir filtros com alta eficiência de filtração, pois a taxa de deposição das nanofibras no substrato ainda foi baixa.

Comparando os testes experimentais com as curvas obtidas pela teoria, observa-se que as eficiências de filtração dos experimentos apresentam-se mais baixas que os previstos pela literatura quando o tempo de *electrospinning* foi de 60 min. Já para os experimentos com duração de 90 min e vazões de 1 e 2 ml/h, as curvas teóricas apresentaram filtração abaixo da apresentada experimentalmente, uma vez que foram utilizadas apenas na tentativa de ajustar o modelo. Isso provavelmente ocorreu devido aos parâmetros utilizados para medir a eficiência de filtração teórico, na qual incluem o diâmetro das fibras e das partículas, espessura e porosidade.

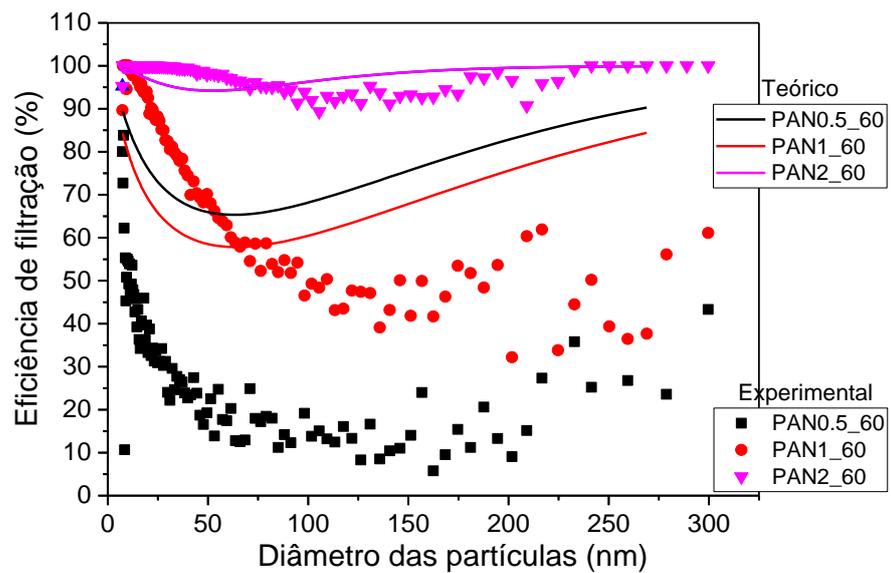
Desconsiderando os filtros com baixa eficiência de filtração e aumentando a escala do gráfico, foi possível obter a Figura 42. Verifica-se que ambos os filtros (PAN2_60, PAN1_90 e PAN2_90) possuem eficiência de filtração maior que 90%, com destaque ao filtro PAN2_90 que possui a maior eficiência de filtração (100%), maior vazão da solução (2ml/h) e também um maior tempo de deposição das nanofibras (90min), porém maior queda de pressão (197,35Pa). A curva teórica foi utilizada para se realizar uma aproximação na tentativa de ajustar o modelo, porém apresentou-se abaixo dos valores obtidos experimentalmente, provavelmente devido aos parâmetros necessários para calcular a eficiência total, como o diâmetro das fibras e das partículas, espessura e porosidade.

Com o auxílio da Figura 8, na qual representa a eficiência de coleta com relação aos diâmetros das partículas e mecanismos de coleta, é possível observar que o mecanismo predominante na coleta das partículas menores que 100 nm é o de difusão. Pois este é o resultado de um movimento aleatório (Browniano), na qual as partículas seguem várias direções, aumentando muito a probabilidade de se chocarem com as fibras e ali ficarem. Este mecanismo ocorre, predominantemente, com partículas submicrômicas e em baixas velocidades de filtração (COURY, 1983). Como a solução de NaCl utilizada para simular as partículas presentes no ar foi de apenas 0,1 g/L, a quantidade de partículas depositadas nas fibras é pequena, como pode ser visto na Figura 43. Também foi possível verificar que os mecanismos de interceptação e inercial atuaram para partículas maiores que 1 μm . Os mecanismos citados foram os mais importantes

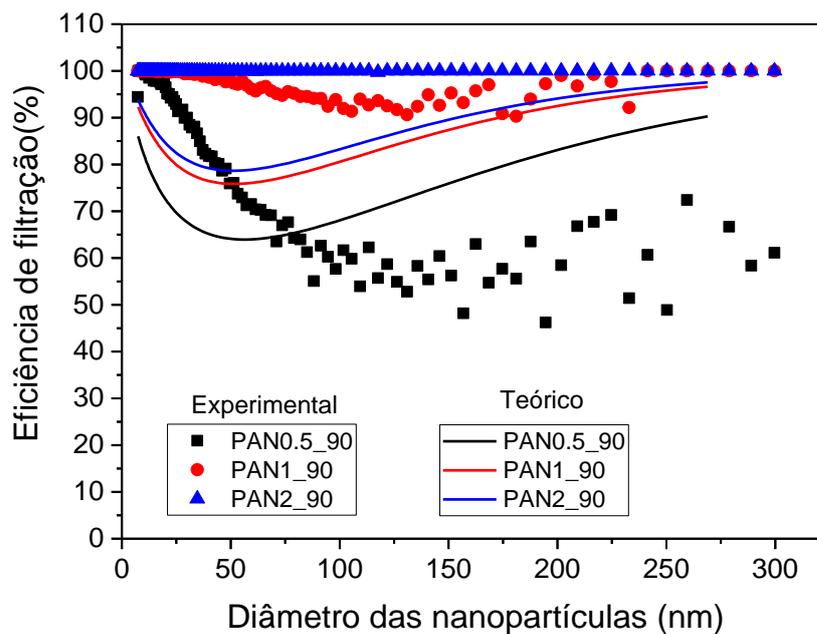
nesse trabalho e dependem de vários parâmetros como a velocidade do ar, diâmetro da fibra e da partícula, porosidade, entre outros.

Figura 41 - Eficiência de filtração das nanopartículas de diferentes meios filtrantes produzidos no Brasil comparados com valores teóricos

a) Tempo=60min b) Tempo=90min



a)



b)

Figura 42 - Eficiência de filtração dos filtros com melhor desempenho

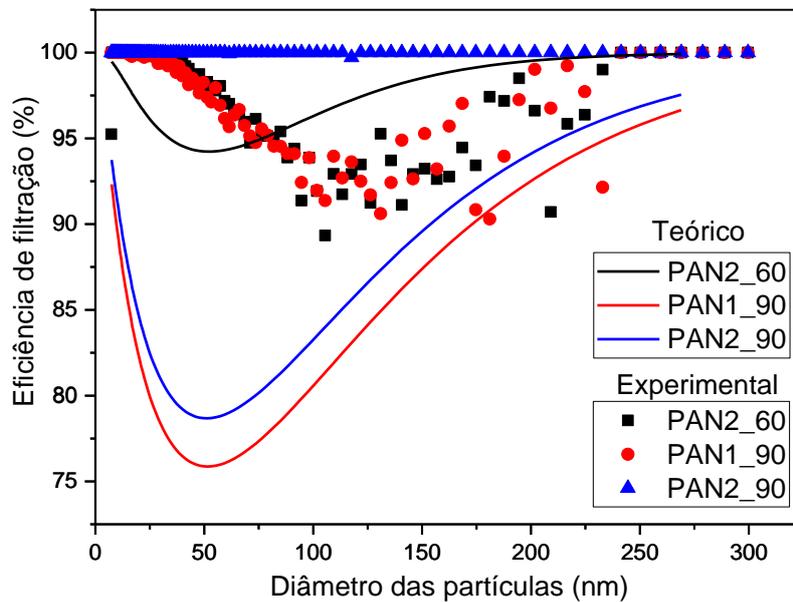
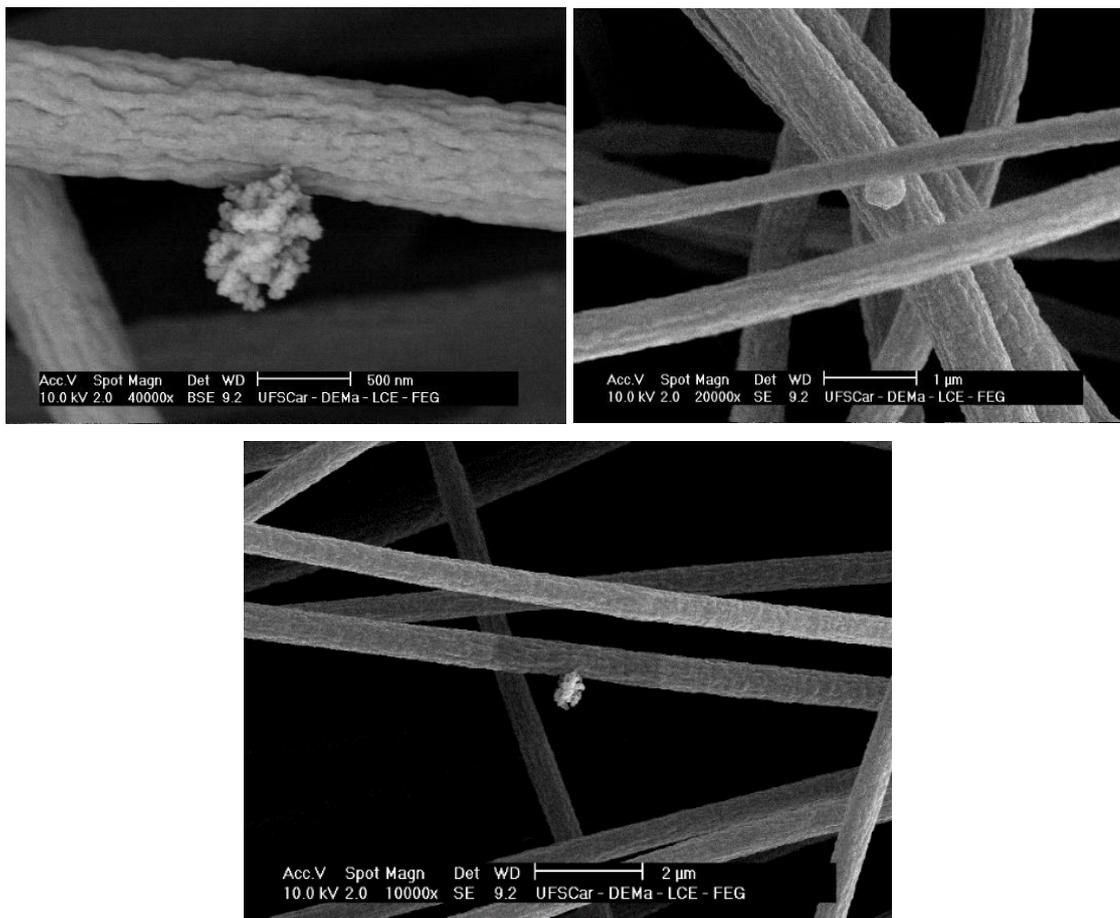


Figura 43 – Deposição de partículas de NaCl nas fibras de PAN



Como foi apresentado, o fator de qualidade é uma análise dos meios filtrantes em relação à queda de pressão e eficiência de filtração, e os valores encontram-se na Tabela 14. Verifica-se que o filtro com o maior fator de qualidade foi o PAN0.5_60, porém foi ele também que apresentou a menor coleta das partículas. Isso pode ser explicado pelo fato desse filtro ter apresentado uma queda de pressão muito menor que os outros filtros, exibindo uma diferença de 96,83% entre o maior e menor valor. Com isso, constata-se que esse parâmetro avaliativo prioriza uma menor queda de pressão ao invés de uma alta eficiência de coleta. Assim, excluindo o PAN0.5_60 devido à baixa eficiência de filtração, observa-se que o filtro PAN2_60 seria a melhor opção com relação aos outros meios filtrantes.

Tabela 14 – Fator de qualidade dos filtros produzidos no Brasil

Filtros	Fator de qualidade (Pa ⁻¹)
PAN0.5_60	0,05
PAN1_60	0,02
PAN2_60	0,04
PAN0.5_90	0,03
PAN1_90	0,03
PAN2_90	0,03

5.5 Comparação dos meios filtrantes da França e do Brasil

Após desenvolvidos todos os meios filtrantes, foi possível construir a Tabela 15, na qual apresenta uma comparação entre todos os meios filtrantes produzidos nesse trabalho. Assim, a seguinte tabela apresenta os valores dos diâmetros das fibras, espessura, permeabilidade, eficiência de filtração para partículas de diâmetros de 100 nm e queda de pressão a 3 cm/s.

Como os meios filtrantes produzidos na França continham partículas bactericidas adicionadas à solução de PAN, com exceção do 0AgF, apenas esse filtro foi usado para comparar com os produzidos no Brasil, uma vez que foram produzidos apenas com PAN e DMF. Destaca-

se que a vazão de solução utilizada na França foi de 0,2 ml/h e no Brasil este parâmetro foi variado em 0,5, 1 e 2 ml/h. Não foi possível testar a produção do meio filtrante com vazão de 0,2 ml/h no Brasil porque a vazão de 0,5 ml/h já era insuficiente para a deposição das nanofibras no substrato, isto pôde ser observado no resultado da alta permeabilidade do filtro PAN0.5_60. Ressalta-se que as condições climáticas foram diferentes nesses países e que a unidade experimental também, provavelmente essa é a explicação das fibras terem apresentado diâmetro diferentes entre os países e não ser possível fiar no Brasil com a mesma vazão utilizada na França de 0,2 ml/h. Mesmo assim, observou-se que o filtro do brasileiro PAN2_90 apresentou alta eficiência de filtração (99,91%) como o francês 0AgF (99,98%). Porém, o filtro brasileiro obteve maior queda de pressão (197,35 Pa⁻¹) quando comparado ao 0AgF (174,50 Pa⁻¹).

Tabela 15 – Comparação dos meios filtrantes produzidos nesse trabalho

Filtros	Diâmetro das fibras (nm)	Espessura (mm)	Permeabilidade	Eficiência de filtração (%)	Queda de pressão (Pa ⁻¹)
S	27±0	0,16±0,01	1,46E ⁻¹⁰	6,08±1,71	0,6±0,0
0AgF	301±7	0,20±0,01	6,11E ⁻¹³	99,98±0,01	174,50±0,25
1AgF	251±3	0,18±0,01	4,58E ⁻¹³	100±0,00	217,33±0,17
10AgF	391±12	0,18±0,01	4,58E ⁻¹³	99,97±0,01	215,23±0,12
100AgF	292±6	0,17±0,01	1,83E ⁻¹²	98,68±0,09	68,13±0,18
TiO ₂ _F	242±0	0,20±0,01	6,11E ⁻¹³	99,78±0,01	183,47±0,03
ZnO_F	289±0	0,17±0,01	9,17E ⁻¹³	96,86±0,27	81,17±0,07
PAN0.5_60	811±0,04	0,16±0,01	1,83E ⁻¹¹	31,21±2,23	6,25±0,05
PAN1_60	768±0,02	0,17±0,01	3,67E ⁻¹²	44,97±2,28	24,95±0,05
PAN2_60	646±0,03	0,20±0,01	9,17E ⁻¹³	94,77±0,57	87,20±0,00
PAN0.5_90	578±0,01	0,17±0,01	3,67E ⁻¹²	55,94±1,34	28,90±0,00
PAN1_90	510±0,01	0,18±0,01	9,17E ⁻¹³	95,74±0,02	101,30±0,10
PAN2_90	503±0,01	0,19±0,01	6,11E ⁻¹³	99,91±0,07	197,35±0,65

É possível verificar que entre os meios filtrantes produzidos neste trabalho, os filtros que se destacam com maior eficiência de filtração são: 1AgF, 0AgF, 10AgF e PAN2_90. Entre eles, o filtro que possui menor queda de pressão é o 0AgF, porém não possui nenhum efeito bactericida nas fibras, como também o PAN2_90. Portanto, os filtros 1AgF e 10AgF tem destaque pela alta eficiência de filtração e o efeito bactericida. Dessa forma, comparando esses dois filtros, adicionando apenas 0,0094g de AgNO₃ na solução de PAN foi suficiente para atingir alta eficiência de filtração e atividade bactericida, além do baixo custo devido à menor quantidade de partículas de prata usada.

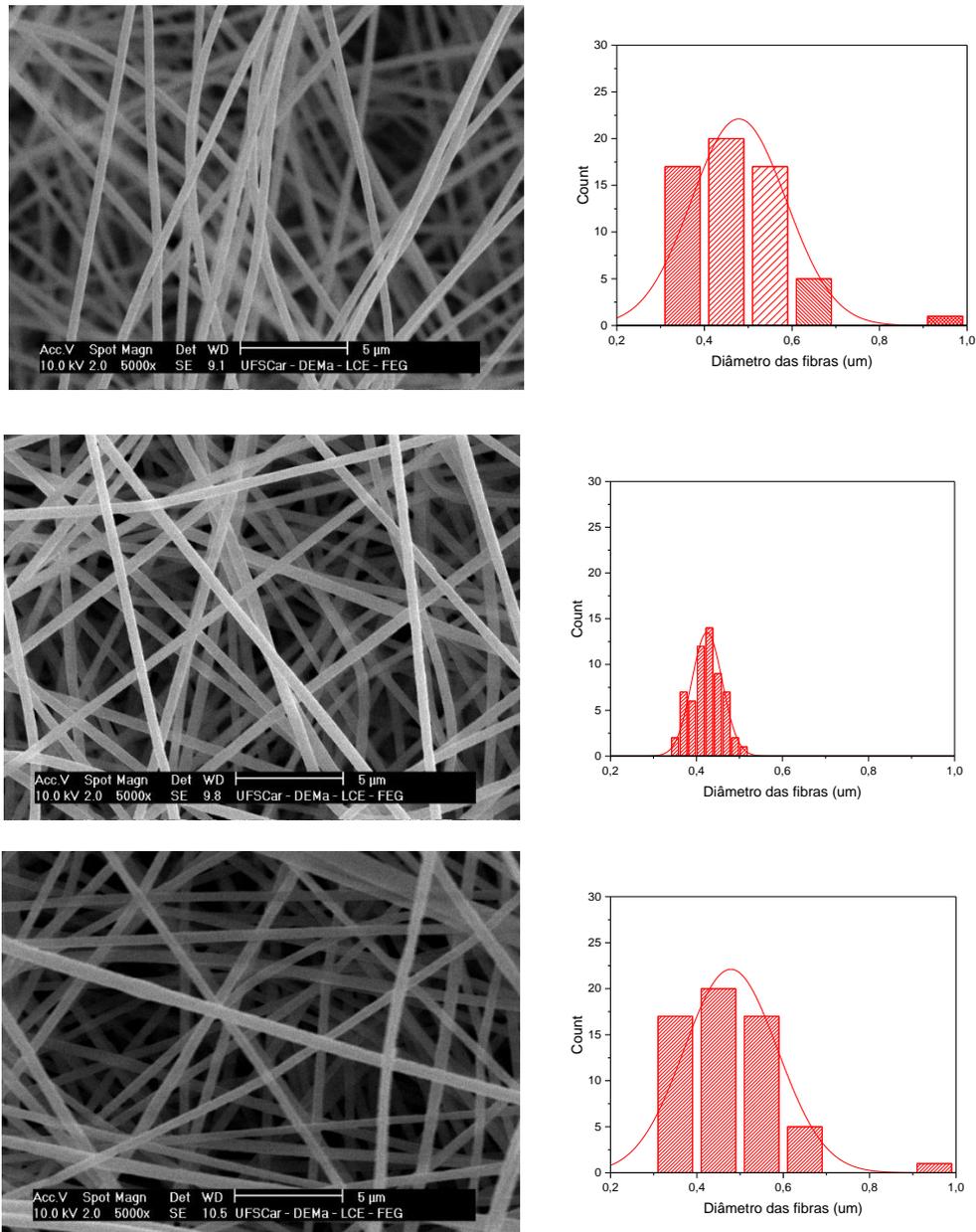
5.6 Filtros produzidos no Brasil utilizando menor velocidade do coletor

Como foi possível analisar, os meios filtrantes produzidos no Brasil apresentaram diâmetros de fibras maiores quando comparados com os produzidos na França utilizando praticamente os mesmos parâmetros. Dessa forma, verificou-se que utilizando a mesma velocidade de rotação da França (550 rpm) o campo elétrico não é o mesmo, uma vez que o diâmetro do coletor no Brasil (d=20cm) é o dobro que o coletor da França (d=10cm). Assim, foram realizados experimentos com a metade da velocidade de rotação já utilizada, neste caso utilizou-se 275 rpm, para analisar se os diâmetros das fibras diminuía com a variação da velocidade do coletor.

A Figura 44 apresenta as imagens dos meios filtrantes obtidas pelo MEV e a distribuição do diâmetro das fibras produzidas a uma velocidade de rotação de 275 rpm. As nomenclaturas dos meios filtrantes foram denominadas de acordo com os valores dos parâmetros utilizados, primeiramente referente à vazão, depois ao tempo e por último à velocidade de rotação. Por exemplo, o meio filtrante PAN2_90_275 refere-se ao filtro de PAN produzido com uma vazão de 2 ml/h, tempo de 90 minutos e velocidade de rotação de 275 rpm.

Figura 44 - Imagens dos filtros do MEV e distribuição do diâmetro das fibras

(A) PAN2_90_275, (B) PAN1_90_275, (C) PAN2_60_275



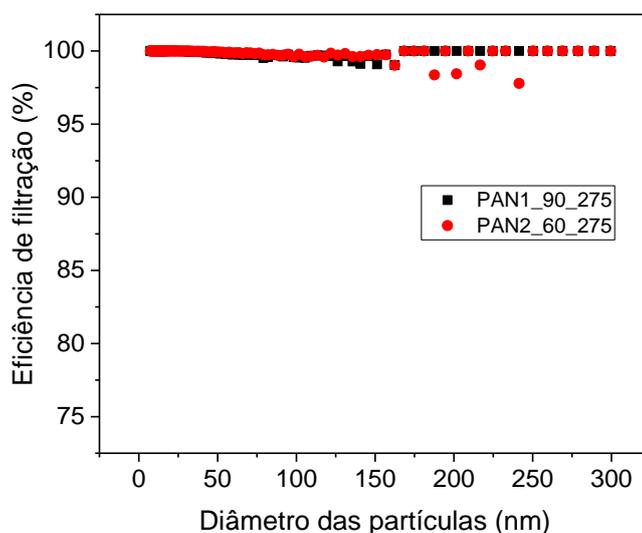
Na Figura 44 é possível observar que as fibras foram depositadas aleatoriamente sobre o substrato e que o diâmetro médio das fibras foi menor que 500 nm. Portanto, houve uma redução no diâmetro das fibras quando a velocidade de rotação do coletor diminuiu pela metade. Essa redução foi de 15, 17 e 26% para os filtros PAN2_90, PAN1_90, PAN2_60, respectivamente (Tabela 16). Isso pode ser explicado pelo fato que o campo elétrico também diminuiu, favorecendo a formação de fibras com diâmetros menores.

Tabela 16 – Meios filtrantes produzidos no Brasil utilizando velocidade de rotação do coletor de 275 rpm

Filtros	Vazão da solução (ml/h)	Tempo de produção das fibras (min)	Velocidade de rotação do coletor (rpm)	Média do diâmetro das fibras (nm)
PAN2_90_27.	2	90	275	424±0,004
PAN1_90_27.	1	90	275	424±0,004
PAN2_60_27.	2	60	275	478±0,01

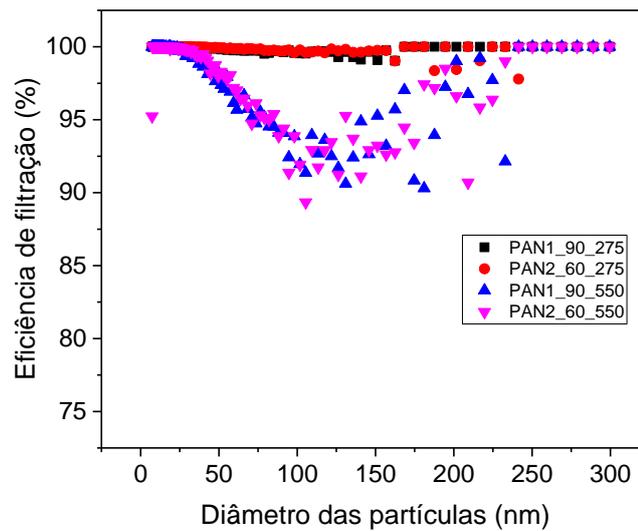
Após a produção dos meios filtrantes, foi possível analisar a eficiência dos mesmos na remoção de nanopartículas, com exceção do filtro PAN2_90_275, pois devido à área da amostra ser menor que a área da amostra necessária para avaliar a eficiência de filtração não foi possível avaliar a eficiência. Dessa forma, a Figura 45 apresenta a eficiência de filtração dos meios filtrantes PAN1_90_275 e PAN2_60_275 para partículas na faixa de 7 a 300 nm. Entre os meios filtrantes analisados, o filtro PAN1_90_275 foi o que obteve maior eficiência de filtração, sendo maior que 99%.

Figura 45 – Eficiência de filtração das nanopartículas de meios filtrantes produzidos no Brasil com velocidade de rotação do coletor de 275 rpm



Portanto, fazendo um comparativo entre os meios filtrantes produzidos com os mesmos parâmetros e variando apenas a velocidade de rotação obteve-se a Figura 46. É possível perceber que diminuindo a velocidade de rotação do coletor, a eficiência dos meios filtrantes aumentou porque o diâmetro das nanofibras foi menor.

Figura 46 – Comparação da eficiência de filtração das nanopartículas de meios filtrantes produzidos no Brasil com velocidade de rotação do coletor de 275 rpm e 550 rpm



6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, foi possível concluir que:

- A solução para produção das nanofibras utilizando o método *electrospinning* produziu fibras quebradas e com gotas quando se utilizou o diclorometano nas condições testadas.
- O substrato de fibra de vidro não foi eficiente para deposição das nanofibras, uma vez que as fibras se desfaziam facilmente durante os testes de filtração.
- Viscosidade e condutividade aumentam com a adição de partículas de Ag na solução de PAN.
- Os resultados dos experimentos na França apresentaram meios filtrantes com alta eficiência de filtração ($\approx 100\%$), alto fator de qualidade (0.04 Pa^{-1}) e efeito bactericida ($\approx 100\%$) contra 10^4 UFC/ml concentração inicial de bactéria *E.coli*.
- Os meios filtrantes no Brasil apresentaram maior diâmetro das fibras e menor eficiência de filtração quando comparado aos produzidos na França.
- As partículas de AgNO_3 adicionadas na solução de PAN para produção do meio filtrante francês 1AgF foram suficientes para atingir o maior desempenho na filtração (100%) e possuir efeito bactericida na concentração inicial de 10^4 UFC/mL de bactérias *E.coli*, além do baixo custo devido à menor quantidade de partículas de prata usada.
- O meio filtrante brasileiro PAN2_90, utilizando o maior fluxo de vazão e tempo de duração do *electrospinning*, apresentou a melhor eficiência de filtração (99,91% para partículas de diâmetros de 100 nm), porém maior queda de pressão ($197,35 \text{ Pa}^{-1}$).
- O filtro brasileiro PAN2_90 apresentou alta eficiência de filtração (99,91%) como o francês 0AgF (99,98%), porém, o filtro brasileiro obteve uma queda de pressão 11,57% maior que o francês.
- Os parâmetros utilizados neste trabalho para produção dos meios filtrantes obtiveram sucesso para produzir fibras finas heterogêneas e com adição de partículas eficientes contra bactérias.
- Diminuindo a velocidade de rotação do coletor, diminui o diâmetro das nanofibras produzidas e conseqüentemente melhora a eficiência de filtração.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver uma técnica para determinar a porosidade dos meios filtrantes;
- Diminuir os diâmetros das fibras utilizando o processo de *electrospinning* do DEQ;
- Utilizar outros óxidos para avaliar a atividade bactericida nas fibras;
- Produzir o próprio substrato a ser utilizado na deposição das fibras;
- Medir as propriedades mecânicas das nanofibras produzidas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDO, H. S. et al. Antibacterial Effect of Carbon Nanofibers Containing Ag Nanoparticles. **Fibers and Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 1985–1992, 2013.

AGUIAR, M. L.; COURY, J. R. Cake formation in fabric filtration of gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 35, p. 3673–3679, 1996.

AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. **Nanoparticles : An occupational hygiene review** **Health and Safety Executive**. [s.l: s.n.].

AL-ATTABI, R. et al. High efficiency poly(acrylonitrile) electrospun nanofiber membranes for airborne nanomaterials filtration. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], 2017. a.

AL-ATTABI, R. et al. Pore engineering towards highly efficient electrospun nanofibrous membranes for aerosol particle removal. **Science of the total Environment**, [s. l.], v. 625, p. 706–715, 2017. b.

AL-ATTABI, R. et al. High efficiency poly (acrylonitrile) electrospun nanofiber membranes for airborne nanomaterials filtration. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 1700572, n. 20, p. 1–10, 2018.

AL-ATTABI, R. et al. Wrinkled silica doped electrospun nano-fiber membranes with engineered roughness for advanced aerosol air filtration. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 215, n. December 2018, p. 500–507, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.049>>

ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: Caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008. [s. l.], 2008.

AMORNPITOKSUK, P. et al. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. **Powder Technology**, [s. l.], v. 212, n. 3, p. 432–438, 2011.

ARAGON, D.; SOLE, ML; BROWN, S. Outcomes of an infection prevention project focusing on hand hygiene and isolation practices. **AACN Clin Issues**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 121–32, 2005.

AZAD, A. M.; MATTHEWS, T.; SWARY, J. Processing and characterization of electrospun Y₂O₃- stabilized ZrO₂ (YSZ) and Gd₂O₃-doped CeO₂ (GDC) nanofibers. **Materials Science**

and Engineering B, [s. l.], v. 123, p. 252–258, 2005.

BARHATE, R. S.; LOONG, C. K.; RAMAKRISHNA, S. Preparation and characterization of nanofibrous filtering media. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 283, n. 1–2, p. 209–218, 2006.

BARROS, P. M.; CIRQUEIRA, S. S. R.; AGUIAR, M. L. Evaluation of the Deposition of Nanoparticles in Fibrous Filter. In: MATERIALS SCIENCE FORUM 2014, **Anais...** [s.l: s.n.]

BHATT, I.; TRIPATHI, B. N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 82, n. 3, p. 308–317, 2011.

BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Characterization and performance of different fibrous filter media for collecting nanoparticles. In: FILTECH 2015, **Anais...** [s.l: s.n.]

BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 175, p. 79–86, 2016.

BRITO J, C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: Processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 764–770, 2013.

BRUNA, Aline; BRETAS, Rosario E. S. Preparation and characterization of PA6 / PAni-TSA nanofibers. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 162, n. 17–18, p. 1537–1545, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.07.018>>

BUHA, J.; FISSAN, H.; WANG, J. Filtration behavior of silver nanoparticle agglomerates and effects of the agglomerate model in data analysis. **Nanotechnology for Sustainable Development, First Edition**, [s. l.], p. 359–370, 2014.

CAI, J. Some remarks on efficiency due to dentrite formation. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 20, p. 959–962, 1989.

CASTELLANO, J. J. et al. Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs. **International Wound Journal**, [s. l.], v. 4, n. 2, 2007.

CHEN, D. R. et al. Validation of TiO₂ particle size distribution measured by scanning mobility

- particle sizer. **Industrial Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 46, p. 6269–6272, 1998.
- CHEN, Y. et al. Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 228, p. 12–20, 2013.
- CHUANFANG, Y. Aerosol filtration application using fibrous media - an industrial perspective. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 1–9, 2012.
- CLOUPEAU, M.; PRUNET-FOCH, B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. **Journal of Electrostatic**, [s. l.], v. 25, p. 165–184, 1990.
- COMINI, E. et al. Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties. **Sensors and Actuators B**, [s. l.], v. 111–112, p. 2–6, 2005.
- COURY, J. R. **Electrostatic effects in granular bed filtration in gases**. 1983. Cambridge University, [s. l.], 1983.
- CZANDERNA, A. W.; RAMACHANDRA RAO, C. N.; HONIG, J. M. The anatase-rutile transition. Part 1.—Kinetics of the transformation of pure anatase. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 54, p. 1069–1073, 1958.
- DAVIES, C. N. **Air filtration**. London: Academic Press, 1973.
- DAVIES, R. Particle science and technology – a view at the millennium. **Powder Technology**, [s. l.], v. 119, p. 45–57, 2001.
- DECARLO, P. F. et al. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. **Aerosol Science and Technology**, [s. l.], v. 38, p. 1185–1205, 2004.
- DEMIR, M. M. et al. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 3303–3309, 2002.
- DEMIRSOY, N. et al. The effect of dispersion technique, silver particle loading, and reduction method on the properties of polyacrylonitrile – silver composite nanofiber. **Journal of Industrial Textiles**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 1173–1187, 2016.
- DHARMARAJ, N. et al. Nickel titanate nanofibers by electrospinning. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 87, n. 1, p. 5–9, 2004.

DONOVAN, R. P. **Fabric filtration for combustion sources**. New York: Marcel Dekker Inc., 1985.

DULLIEN, F. A. L. **Introduction to industrial gas cleaning**. San Diego.

ELECHIGUERRA, J. L. et al. Corrosion at the Nanoscale : The case of silver nanowires and nanoparticles. **Chemical Materials**, [s. l.], n. 7, p. 6042–6052, 2005.

ELIAS, H. G. **An introduction to polymer science**. 1a Ed ed. [s.l.] : Verlog Chemie, 1997.

EN 1822. **High efficiency air filters (EPA, HEPA and ULPA)**, 2009.

EPA. **Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories** Office of Water, United States Environmental Protection Agency 822-S-12-001, , 2012.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 889–94, 1952.

FEITOSA, N. R. **Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. 2009. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2009.

FELTRE, R. **Química V.2 - Físico-química**. [s.l.] : Moderna, 1995.

FENNESSEY, S. F.; FARRIS, R. J. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns. **Polymer**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 4217–4225, 2004.

FISK, W. J. et al. Performance and costs of particle air filtration technologies. **Indoor Air**, [s. l.], v. 12, p. 223–234, 2002.

FRIEDRIKH, S. V et al. Controlling the fiber diameter during electrospinning. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 90, n. 14, p. 144502 1-4, 2003.

GOPAL, R. et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 281, n. 1–2, p. 581–586, 2006.

GRAHAM, Kristine et al. Polymeric Nanofibers in Air Filtration Applications. **Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separation Society**, [s. l.], p. 9–12, 2002.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. A comprehensive review summarizing the effect of

electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, [s. l.], 2015.

HAIDER, Sajjad et al. Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 20, p. 105, 2013.

HANNAH, W.; THOMPSON, P. .. Nanotechnology, risk and the environment: a review. **Journal of Environmental Monitoring**, [s. l.], v. 10, p. 291–300, 2008.

HE, W. et al. Fabrication of collagen-coated biodegradable copolymer nanofiber and their potential for endothelial cell growth. **Biomaterials**, [s. l.], v. 43, p. 3303–3309, 2002.

HINDS, W. C. **Aerosol Technology Properties, Behavior and Measure of Airborne Particles**. 2ed. ed. New York.

HORIE, M.; IWAHASHI, H. The impact of the physicochemical properties of manufactured nanoparticles on in vitro and in vivo evaluation of particle toxicity. **Journal of Physical Chemistry & Biophysics**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 2–5, 2014.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

HWANG, S. H. et al. Electrospun ZnO/TiO₂ composite nanofibers as a bactericidal agent. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 47, n. 32, p. 9164–9166, 2011.

INNOCENTINI, M. D. M. SEPULVEDA, F.; ORTEGA, F. Permeability. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, [s. l.], p. 313–340, 2005.

JATOI, A. W.; KIM, I. S.; NI, Q. Q. A comparative study on synthesis of AgNPs on cellulose nanofibers by thermal treatment and DMF for antibacterial activities. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 98, p. 1179–1195, 2019.

KANI, K. et al. Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO₃ thin films. **Journal of Materials Science Letters**, [s. l.], v. 11, n. 23, p. 1605–1607, 1992.

KIM, D. H. et al. Effect of the size and shape of silver nanoparticles on bacterial growth and metabolism by monitoring optical density and fluorescence intensity. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 210–217, 2017.

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

LALA, N. L. et al. Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 97, n. 6, p. 1357–1365, 2007.

LEE, H. K. et al. One-step preparation of ultrafine poly(acrylonitrile) fibers containing silver nanoparticles. **Materials Letters**, [s. l.], v. 59, n. 23, p. 2977–2980, 2005.

LEE, K. W.; LIU, B. Y. H. Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters. **Aerosol Science and Technology**, [s. l.], v. 1, p. 147–166, 1982.

LEINDECKER, G. C.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). **Unisinos**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 102–110, 2013.

LEUNG, W. W. F.; HUNG, C. H.; YUEN, P. T. Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 71, n. 1, p. 30–37, 2010.

LI, G. et al. Super hydrophilic poly (ethylene terephthalate) (PET)/poly(vinyl alcohol) (PVA) composite fibrous mats with improved mechanical properties prepared via electrospinning process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 436, p. 417–424, 2013. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.014>>

LI, J. et al. Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 7, n. 8, p. 683–689, 2013. b.

LIM, T. C. et al. Recent advances in tissue engineering applications of electrospun nanofibers. **Material Technology**, [s. l.], v. 19, p. 20–27, 2004.

LIN, C. Y.; LI, C. S. Effectiveness of titanium dioxide photocatalyst filters for controlling bioaerosols. **Aerosol Science and Technology**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 162–170, 2003.

LIU, B. Y. H.; RUBOW, K. L. Efficiency, pressure drop and figure of merit of high efficiency fibrous and membrane filter media. In: PROCEEDINGS OF THE 5TH WORLD FILTRATION CONGRESS 1990, Nice. **Anais... Nice**

LIU, G. et al. A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation. **Sustainable Cities and Society**, [s. l.], v. 32, n. April, p. 375–396, 2017.

LIU, H. et al. The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 448, n. 1, p. 154–159, 2014.

LIU, Wen-Tso. Nanoparticles and their biological and environmental applications. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s. l.], v. 102, p. 1–7, 2006.

LIU, Y. et al. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157:H7. **Journal of Applied Microbiology**, [s. l.], v. 107, n. 4, p. 1193–1201, 2009.

LIU, Y. et al. Self-Assembled AgNP-containing nanocomposites constructed by electrospinning as efficient dye photocatalyst materials for wastewater treatment. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 35, 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/8/1/35>>

LU, S. et al. Preparation of silver nanoparticles/polydopamine functionalized polyacrylonitrile fiber paper and its catalytic activity for the reduction 4-nitrophenol. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 411, p. 163–169, 2017.

MAHER, B. A. et al. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 113, n. 39, p. 10797–10801, 2016.

MANNUCCI, P. M. et al. Effects on health of air pollution: a narrative review. **Intern Emerg Med**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 657–662, 2015.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2a Ed ed. [s.l.] : Edgar Blucher Ltda, 1999.

MANTFORD, C. Acrylic Fibers are synthetic fibers. **Ezine Articles**, [s. l.], 2006.

MATULEVICIUS, J. et al. Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2014, 2014.

MATULEVICIUS, Jonas et al. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media. **Journal**

of Aerosol Science, [s. l.], v. 92, p. 27–37, 2016.

MENTZ, R. J.; O'BRIEN, E. C. Air pollution in patients with heart failure. **JACC: Heart Fail**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 65–67, 2016.

MONTEFUSCO, A. S. F. The use of nonwovens in air filtration. **Filtration Separation**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 30–31, 2005.

MORGAN, P. **Carbon Fibers and their composites**. 1a Ed ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

NAVALADIAN, S. et al. Thermal decomposition as route for silver nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 44–48, 2007.

ORGANIZATION, World Health. **Guidelines for drinking-water quality, Chapter 7 (microbial aspects)**, 2011.

PAPKOV, D. et al. Simultaneously strong and tough ultrafine continuous nanofibers. **ACS Nano**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 3324–3331, 2013.

PARK, H. J. et al. Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 1027–1032, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.002>>

PAYET, S. et al. Penetration and pressure-drop of Hepa filter during loading with submicron liquid particles. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 23, p. 723–735, 1992.

PELIPENKO, J. et al. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 456, n. 1, p. 125–134, 2013.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A Review. **Tissue Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1197–1211, 2006. Disponível em: <<https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ten.2006.12.1197>>

PODGORSKI, A.; BALAZY, A.; GRADON, L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 61, n. 20, p. 6804–6815, 2006.

RABOLT, J. et al. Enhancing the Properties of Nanoscale Electrospun Polymer Fibers Through Chemical Architecture, Surface Texturing and Optimization of Processing Protocols. In:

NANOSCALE SCIENCE AND ENGINEERING GRANTEES CONFERENCE 2003, Delaware, USA. **Anais...** Delaware, USA

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009.

RAMAKRISHNA, S. et al. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. [s.l: s.n.].

RAZA, M. et al. Size- and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 74, 2016. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/6/4/74>>

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, [s. l.], v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>>

RUJITANAROJ, P.; PIMPHA, N.; SUPAPHOL, P. Preparation, characterization, and antibacterial properties of electrospun polyacrylonitrile fibrous membranes containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Sciences**, [s. l.], v. 116, p. 1967–1976, 2010.

RYU, S.; CHUNG, J. W.; KWAK, S. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nanofiber composites on the positioning of Ag–TiO₂ nanoparticles. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 117, p. 9–17, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353815002018>>

SALUSSOGLIA, A. I. P. et al. Caracterização e desempenho de filtros com nanofibras e HEPA utilizando nanopartículas. **Meio filtrante**, [s. l.], p. 1–13, 2016.

SANTOS, Camila R.; BRETAS, Rosario E. S.; CANOVA, Thomas. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6, 6 e Argila Montmorilonita. [s. l.], v. 21, p. 398–408, 2011.

SANTOS, I. P.; RODRÍGUEZ, C. S.; MARZÁN, L. M. L. Self-Assembly of Silver Particle Monolayers on Glass from Ag⁺ Solutions in DMF. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 221, n. 2, p. 236–241, 2000.

Science Direct. 2018.

SCOFIELD, J. H. Hartree-Slater Subshell Photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV.

Journal of electron spectroscopy and related phenomena, [s. l.], v. 8, p. 129–137, 1976.

SHALABY, T. et al. Electrospun nanofibers hybrid composites membranes for highly efficient antibacterial activity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 162, n. April, p. 354–364, 2018.

SHAO, C. et al. Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 625–627, 2004. a.

SHAO, C. et al. A novel method for making ZrO₂ nanofibres via an electrospinning technique. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 267, n. 1–2, p. 380–384, 2004. b.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 145, n. 1–2, p. 83–96, 2009.

SHI, Q. et al. Durable antibacterial Ag/polyacrylonitrile (Ag/PAN) hybrid nanofibers prepared by atmospheric plasma treatment and electrospinning. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 1402–1409, 2011.

SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. **Physical Review B**, [s. l.], v. 5, p. 4709, 1972.

SHRIVASTAVA, S. et al. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 18, n. 22, 2007.

SICHANI, G. N. et al. In Situ Preparation, electrospinning, and characterization of polyacrylonitrile nanofibers containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 116, p. 1021–1029, 2009.

SILVA, A. M. C. et al. Particulate matter originating from biomass burning and respiratory. **Rev Saúde Pública**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 345–352, 2013.

SOARES, L. G. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2013.

SPURNY, K. .. **Advances in aerosol filtration**. Florida: CRC Press LLC, 1998.

STEFFENS, J. **Desempenho de filtros fibrosos operando na remoção de partículas**

nanométricas de aerossóis. 2007. [s. l.], 2007.

SUNDARRAJAN, S. et al. Electrospun Nanofibers for Air Filtration Applications. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 75, p. 159–163, 2014.

TANABE, E. H. **Desempenho de meios filtrantes na filtração de gases a altas pressões.** 2011. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2011.

TAYLOR, G. **Electrically Driven Jets.** [s.l.] : Proc R Soc Lond A Math Phys Sci, 1969.

TSI. Mechanisms of filtration for high efficiency fibrous filters. In: **Application Note ITI-041.** [s.l: s.n.].

United States Environmental Protection Agency - EPA. [s.d.].

VANANGAMUDI, A.; HAMZAH, S.; SINGH, G. Synthesis of hybrid hydrophobic composite air filtration membranes for antibacterial activity and chemical detoxification with high particulate filtration efficiency (PFE). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 801–808, 2015.

VELEIRINHO, B.; REI, M. F.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mats. **Wiley InterScience**, [s. l.], v. 46, p. 460–471, 2007.

VISWANATHAMURTHI, P. et al. Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 374, n. 1–2, p. 79–84, 2003. a.

VISWANATHAMURTHI, P. et al. Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 49, n. 6, p. 577–581, 2003. b.

VISWANATHAMURTHI, P. et al. Preparation and morphology of palladium oxide fibers via electrospinning. **Materials Letters**, [s. l.], v. 58, n. 26, p. 3368–3372, 2004. a.

VISWANATHAMURTHI, P. et al. Ruthenium doped TiO₂ fibers by electrospinning. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 679–682, 2004. b.

WANG, J. Effects of Particle Size and Morphology on Filtration of Airborne Nanoparticles. **Kona Powder and Particle Journal**, [s. l.], v. 30, 2013.

WANG, J.; KIM, S. C.; PUI, D. Y. H. Investigation of the figure of merit for filters with a

single nanofiber layer on a substrate. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 39, p. 323–334, 2008.

WANG, Z. et al. A novel hierarchical structured poly(lactic acid)/titania fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2016, 2016.

WU, Q.; WAN, L.; XU, Z. Structure and performance of polyacrylonitrile membranes prepared via thermally induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 409–410, p. 355–364, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.006>>

www.tecsaugem.com.br/nanotecnologia.php. [s.d.].

YANG, S.; LEE, G. W. M. Filtration characteristics of a fibrous filter pretreated with anionic surfactants for monodisperse solid aerosols. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 36, p. 419–437, 2005.

YANG, X. et al. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 176–178, 2004.

YANG, X. et al. Model simulation and experiments of flow and mass transport through a nano-material gas filter. **Applied Mathematical Modelling**, [s. l.], v. 37, n. 20–21, p. 9052–9062, 2013.

YAR, A. et al. Electrospun TiO₂/ZnO/PAN hybrid nanofiber membranes with efficient photocatalytic activity. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 47, p. 29806–29814, 2017.

YOGANARASIMHAN, S. R.; RAMACHANDRA RAO, C. N. Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.—Factors affecting the anatase-rutile transformation. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 58, p. 1579–1589, 1962.

YUAN, X. et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer international**, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004.

YUN, K. M. et al. Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 62, n. 17, p. 4751–4759, 2007.

ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de**

vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução. 2013. Faculdade de Engenharia (UNESP), [s. l.], 2013.

ZHANG, L. et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 479–489, 2007.

ZHANG, L. et al. Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1625–1636, 2010. a.

ZHANG, P. et al. In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Nanoscale**, [s. l.], v. 3, p. 3357, 2011.

ZHANG, Q. et al. Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 230–236, 2010. b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850209001724>>

ZHAO, B. et al. Comparison of diffusion characteristics of aerosol particles in different ventilated rooms by numerical method. **ASHRAE Transactions**, [s. l.], v. 110 PART 1, p. 88–95, 2004.

ZHAO, X. et al. Grafting perfluoroalkyl groups onto polyacrylonitrile membrane surface for improved fouling release property. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 415–416, p. 824–834, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.075>>

ZHU, M. et al. Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 302, n. 1, p. 1600353, 2017.