

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

Daniela Patrícia Freire Bonfim

**Produção de meios filtrantes a partir de
garrafas PET recicladas para aplicações em
filtração de ar com alta eficiência de coleta de
nanopartículas através da técnica de
*Electrospinning***

São Carlos
Julho de 2021

DANIELA PATRÍCIA FREIRE BONFIM

Produção de meios filtrantes a partir de garrafas PET recicladas para aplicações em filtração de ar com alta eficiência de coleta de nanopartículas através da técnica de *Electrospinning*.

Exame de defesa de Tese de Doutorado apresentado à Universidade Federal de São Carlos como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

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

São Carlos
Julho de 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Daniela Patricia Freire Bonfim, realizada em 29/07/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar (UFSCar)

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega (UFSCar)

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe (UFSCar)

Prof. Dr. Wanderley Pereira Oliveira (USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

“Ouça sempre a instrução de seu pai e não despreze o ensino de sua mãe. Eles serão um enfeite para a sua cabeça e um enfeite para o seu pescoço.”

Provérbios de Salomão

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e da persistência, por ter guiado os meus passos para que essa trajetória fosse repleta de bênçãos.

Aos meus pais, Ronaldo e Hélia, obrigado pela oportunidade, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Meus exemplos de bondade, honestidade, simplicidade e amor. Meus maiores exemplos. Amo vocês!

Às minhas irmãs, Livia e Renata, por, mesmo à distância, estarem sempre presentes e dispostas a me ajudar. Pela confiança, motivação e compreensão pelos momentos de ausência. Amo vocês! A toda minha família, obrigada!

Em especial à minha orientadora Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar, muito obrigada por todo incentivo, orientação, paciência e dedicação, por todo seu esforço para a melhoria e conclusão deste trabalho. Principalmente, por acreditar em mim e em meu trabalho, por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal e pela confiança depositada em mim durante esses anos. Muito obrigada por ter sido mais que uma orientadora, uma grande amiga e “mãe” em São Carlos.

Agradeço também a Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega pela co-orientação nesta jornada. Obrigada por contribuir para a realização desta pesquisa, pelo apoio, incentivo, paciência, disponibilidade e ensino. Sua dedicação a este trabalho fez toda a diferença para que pudesse ser concluído. E também por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal. Muito obrigada por sempre estar presente.

À Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas por todo apoio e parceria desde o início deste projeto. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado.

Ao prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira pelo auxílio, ensino e pelas caracterizações das soluções feitas no LAPROFAR - FCFRP/USP.

Aos membros da banca examinadora, tanto da qualificação quanto da defesa, Prof. Dr. Eduardo H. Tanabe, Profa. Dra Rosário E. Bretas, Prof. Dr. Wanderley P. de Oliveira pela disposição em contribuírem significativamente para a melhoria deste trabalho.

À Fabiana Guimarães Souza Cruz, aluna de pesquisa científica da Prof. Dra. Mônica Lopes Aguiar e à Maria Sirlene Morais, pela parceria, colaboração, incentivo e amizade cultivada durante esse tempo.

Ao Bruno de Araújo Lima, aluno de pós doutorado da Prof. Dra. Mônica Lopes Aguiar, pelos testes realizados com os EPI's.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos compartilhados ao longo desses quatro anos. Ao Técnico Marcos pela disponibilidade e conhecimento compartilhado durante o trabalho. Obrigada pelo apoio sincero em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSCar pela oportunidade e apoio assim como à CAPES pelo financiamento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Controle Ambiental que se tornaram grandes amigos durante esses anos. Foi um prazer enorme esses anos juntos na “salinha da Turma da Mônica”, vocês foram indispensáveis para que esse tempo fosse prazeroso, com muito companheirismo, conhecimento compartilhado, apoio e incentivo, desde os cafezinhos e bate-papo depois do almoço, os ‘help’ no laboratório, as discussões sobre filtros, nossas idas aos Cafés da cidade, as festas de confraternização e as “terapias em grupo”. Vou sentir muita saudade! Em especial aqueles com os quais eu tive mais tempo de convivência: Ana Isabela, Ana Cláudia, Bruno L., Bruno C., Camila, Bárbara, Eduardo, Flávia, Max e Raíssa. Aos novos alunos, agradeço também pelo pouco tempo de convívio, aproveitem, porque é um excelente grupo de pesquisa e um dos melhores.

Agradeço também aos colegas da Pós Graduação pelo convívio agradável no DEQ.

Aos meu queridos professores e amigos Demian Fabiano e Edson Nucci, por todo apoio e incentivo desde o início desta jornada.

Aos amigos que fiz em São Carlos, muito obrigada pela acolhida, consideração, amizade, carinho e zelo. Vocês contribuíram para que este período fosse de crescimento pessoal e profissional. Em especial, Ana Isabela, Bárbara, Cássia, Janaína e Thamara. Minhas amigas queridas, que estiveram sempre presentes, nos momentos tristes e alegres, sempre com um abraço apertado, as melhores palavras, as risadas mais gostosas e uma parceria sem fim. E não menos importantes, mas peças fundamentais para que esse tempo fosse mais leve, com muito companheirismo, motivação e momentos alegres, Alan, Camila, Ediane, Magna, Roberta, Tássia, Tayana e Thiago. Vocês são a prova de que “em todo o tempo se ama o amigo e na angustia se nasce um irmão”.

Aos meus amigos de BH por sempre incentivarem esse caminho percorrido. Obrigada pela amizade, cumplicidade, palavras de apoio e incentivo, e por também, compreenderem os momentos de ausência, principalmente às amigas da Revista, Juliana, Diogo e Pedro.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada. Está finalizado mais este desafio e estou pronta para o próximo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 FILTRAÇÃO	7
2.2 MECANISMOS DE COLETA	11
2.2.1 Intercepção direta	13
2.2.2 Mecanismo difusional	13
2.2.3 Mecanismo inercial	15
2.2.4 Mecanismo gravitacional	15
2.2.5 Mecanismo eletrostático	16
2.2.6 Eficiência Global	17
2.3 PERMEABILIDADE, POROSIDADE E QUEDA DE PRESSÃO	19
2.4 POLITEREFTALATO DE ETILENO – PET.....	20
2.5 ELETROFIAÇÃO	26
2.5.1 Parâmetros da solução	28
2.5.2 Parâmetros do processo	32
2.5.3 Parâmetros ambientais	37
2.6 FILTRAÇÃO E ELETROFIAÇÃO	38
2.7 NANOFIBRAS E O ATUAL CENÁRIO: EPI'S	43
3. OBJETIVOS	49
3.1 OBJETIVO GERAL	49
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1MATERIAIS	51
4.2 MÉTODOS	51
4.2.1 Produção dos meios filtrantes	51
4.2.2 Caracterização e análise do meio filtrante	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Análise comparativa da composição das garrafas PET	62
5.2 Viscosidade da solução	62
5.3 Caracterização das membranas	63
5.4 Ensaio de Tensão-deformação	67
5.5 Parâmetros de processamento	69
5.5.1 Concentração polimérica	69
5.5.2 Vazão de alimentação	72
5.5.3 Diâmetro da agulha de eletrofiação	74

5.5.4 Velocidade de rotação do coletor metálico	75
5.5.5 Intensidade do campo elétrico: Voltagem e Distância agulha-coletor	76
5.5.6 Tempo de coleta	77
5.6 Desempenho de filtração	78
5.6.1 Microfibras de diâmetro elevado	79
5.6.2 Microfibras de baixo diâmetro médio	81
5.6.3 Nanofibras	84
5.6.4 Análise comparativa: microfibras <i>versus</i> nanofibras	86
5.6.5 Filtros PET <i>versus</i> Filtros HEPA	87
5.6.6 Aplicação das membranas como EPI's	90
6. CONCLUSÕES	97
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
Anexos	
A. PUBLICAÇÕES REFERENTES À ESTA TESE	124
B. PROJETO DE PESQUISA.....	125

FIGURA 1. MECANISMOS FÍSICOS DE COLETA.	11
FIGURA 2. INTERAÇÃO DOS MECANISMOS DE COLETA E EFICIÊNCIA RESULTANTE DOS MESMOS.	18
FIGURA 3. REAÇÃO DE SÍNTESE DE PET A PARTIR DOS MONÔMEROS AT E EG.	21
FIGURA 4. PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO PET EM ETAPAS.	22
FIGURA 5. RECICLAGEM MECÂNICA DE PLÁSTICOS.	23
FIGURA 6. ESQUEMA DE TÉCNICAS DE RECICLAGEM DE PLÁSTICOS.	23
FIGURA 7. CONFIGURAÇÃO BÁSICA DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO.	27
FIGURA 8. RELAÇÃO ENTRE DIÂMETRO DE FIBRAS E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO PARA DIFERENTES VISCOSIDADES [CP] (CURVAS DE DIFERENTES CORES).	29
FIGURA 9. IMAGENS DE MEV DAS NANOFIBRAS DE PLA ELETROFIADAS A PARTIR DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. (A) 7% EM PESO; (B) 9% EM PESO; (C) 10% EM PESO E (D) 12% EM PESO.	30
FIGURA 10. FOTOGRAFIA ESTROBOSCÓPICA DO JATO DE <i>ELECTROSPINNING</i>	32
FIGURA 11. RELAÇÃO ENTRE DIÂMETRO DE FIBRAS E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO PARA DIFERENTES VOLTAGENS.	33
FIGURA 12. DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES. OS CARACTERES GEOMÉTRICOS REPRESENTAM AS VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO E PARA CADA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ASSUMEM UMA COR DIFERENTE.	34
FIGURA 13. RELAÇÃO ENTRE DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS E A DISTÂNCIA ENTRE AGULHA-COLETOR (Q = 0,1ML/H E SOLUÇÃO PEI/DMA/THF A 12%) (A) DADOS EXPERIMENTAIS COM VARIAÇÕES; (B) DADOS TEÓRICOS PARA TRÊS VOLTAGENS APLICADAS 15, 20 E 30 KV.	35
FIGURA 14. IMAGENS DE MEV DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS A PARTIR DE SOLUÇÃO DE PA6 COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO. (A) 5MIN; (B) 10 MIN E (C) 15 MIN.	37
FIGURA 15. IMAGEM DO NOVO CORONAVÍRUS E DO AEROTRANSORTE DE AEROSSÓIS DE ACORDO COM O CENTRO DE CONTROLE E PREVENÇÃO DE DOENÇAS (CDC).	43
FIGURA 16. FOTOGRAFIA DOS EPI'S UTILIZADOS NOS TESTES.	51
FIGURA 17. GARRAFAS PET CORTADAS PARA O PREPARO DAS SOLUÇÕES.	52
FIGURA 18. SOLUÇÃO DE PET PARA ELETROFIAÇÃO.	52
FIGURA 19. DEPOSIÇÃO DAS FIBRAS SOB O COLETOR METÁLICO DURANTE O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO.	53
FIGURA 20. UNIDADE EXPERIMENTAL DO ELETROFIAÇÃO DO LABORATÓRIO DE CONTROLE AMBIENTAL.	56
FIGURA 21. FLUXOGRAMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL.	58
FIGURA 22. UNIDADE EXPERIMENTAL DE TESTES PARA NANOPARTÍCULAS.	58
FIGURA 23. DISPOSITIVO DE FILTRAÇÃO: (A) MEIO FILTRANTE COM ÁREA DE 5,2 CM ² , (B) ÁREA DE FILTRAÇÃO E (C) DISPOSITIVO ENCAIXADO NA LINHA DE NANOPARTÍCULAS.	60
FIGURA 24. MAPEAMENTO POR EDX DOS ELEMENTOS CARBONO, OXIGÊNIO, SILÍCIO E ALUMÍNIO: (A) ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA: PET PURO, (B) ANÁLISE ELEMENTAR: PET PURO, (C) ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA: PET-GARRAFA, (D) ANÁLISE ELEMENTAR: PET-GARRAFA, (E) ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA: PET20%_3 E (F) ANÁLISE ELEMENTAR: PET20%_3.	63
FIGURA 25. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO POLIMÉRICA.	64
FIGURA 26. CURVAS DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES DE PET: (A) 20%; (B) 12%, (C) 10% E (D) 7%.	65
FIGURA 27. CURVAS DE ENSAIO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS POR ELETROFIAÇÃO: (A) MICROFIBRAS PET20%_3, PET12%_1 E PET12%_2 E (B) NANOFIBRAS PET10%_6, PET10%_7 E PET10%_8.	67
FIGURA 28. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS A PARTIR DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES POLIMÉRICAS: (A) 7%, (B) 10%, (C) 12% E (D) 20 % (P/P) DE PET.	70

FIGURA 29. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS E DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS FIBRAS: (A) E (B) PET20%_3 (C) E (D) PET12%_1.....	71
FIGURA 30. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS E DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS FIBRAS: (A) E (B) PET12%_1 E (C) E (D) PET12%_2.....	73
FIGURA 31. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS A PARTIR DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E DIFERENTES DIÂMETROS DE AGULHA DE ELETROFIAÇÃO. CONCENTRAÇÃO DE 20% EM PET: (A) PET20%_5: 1,2 MM DE DIÂMETRO DE AGULHA E (B) PET20%_1: 0,7 MM DE DIÂMETRO DE AGULHA. CONCENTRAÇÃO DE 10% EM PET: (C) PET10%_6: 0,55 MM DE DIÂMETRO DE AGULHA E (D) PET10%_7: 0,3 MM DE DIÂMETRO DE AGULHA.....	74
FIGURA 32. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS COM SOLUÇÃO A 20% (P/P) DE PET A PARTIR DE DIFERENTES DISTÂNCIAS DE TRABALHO E DIFERENTES VALORES DE VOLTAGEM APLICADAS: (A) PET20%_1: 15 CM E 20 KV, (B) PET20%_2: 15 CM E 25 KV E (C) PET20%_3: 10 CM E 20 KV.....	76
FIGURA 33. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE FIBRAS ELETROFIADAS COM SOLUÇÃO A 12% (P/P) DE PET EM DIFERENTES TEMPOS DE OPERAÇÃO: (A) PET12%_3 POR 3H E (B) PET12%_4 POR 6H.....	77
FIGURA 34. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS NANOPARTÍCULAS DE NaCl.....	78
FIGURA 35. CURVAS DE EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA AS AMOSTRAS: PET20%_1, PET20%_2 E PET20%_3 COM VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	80
FIGURA 36. CURVAS DE EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA PET SUPORTE COM VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	81
FIGURA 37. CURVAS DE EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA PET12%_1 E PET12%_2 COM VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	82
FIGURA 38. IMAGEM DA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE NaCl NO FILTRO PET12%_2 OBTIDAS PELO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) APÓS A FILTRAÇÃO.....	83
FIGURA 39. CURVAS DE EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA PET10%_6, PET10%_7 E PET10%_8 COM VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	85
FIGURA 40. EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA FILTROS HEPA: (A) QUARTZO E (B) POLIÉSTER, PARA A VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	88
FIGURA 41. CURVAS DE EFICIÊNCIA FRACIONÁRIA PARA EPI'S E MEMBRANAS DE PET COM VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8CM/S.....	93
FIGURA 42. QUEDA DE PRESSÃO PARA VELOCIDADE DE FILTRAÇÃO IGUAL A 4,8 CM/S.....	94

TABELA 1. CLASSIFICAÇÃO DE FILTROS ABSOLUTOS DE ACORDO COM A NORMA EN 1822: EPA (EFFICIENCY PARTICULATE AIR FILTER), HEPA (HIGH EFFICIENCY PARTICULATE ARRESTANCE) E ULPA (ULTRA LOW PENETRATION AIR).	10
TABELA 2. RESUMO DOS PRINCIPAIS TESTES EXIGIDOS PELAS NORMAS EN 14689, ASTM F2100 E NBR 15052.	45
TABELA 3. CAPACIDADE DE FILTRAÇÃO DE DIFERENTES RESPIRADORES DE ACORDO COM AS NORMAS EN 149-2001+A1-2009, NIOSH-42CFR84 E GB2626-2006.	46
TABELA 4. POLÍMEROS MAIS UTILIZADOS PARA CONFECÇÃO DE EPI'S.	46
TABELA 5. PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES PET20%.	54
TABELA 6. PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES PET12%.	54
TABELA 7. PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES PET10%.	55
TABELA 8. PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES PET7%.	55
TABELA 9. PARÂMETROS PARA O FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE PARTÍCULAS POR MOBILIDADE ELÉTRICA.	61
TABELA 10. PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS SOLUÇÕES: K, ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA E N, ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DOS FLUIDOS DE ACORDO COM A LEI DAS POTÊNCIAS.	64
TABELA 11. CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS FILTRANTES.	66
TABELA 12. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PET20%_1, PET20%_2 E PET20%_3.	79
TABELA 13. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PET12%_1 E PET12%_2.	81
TABELA 14. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO DAS NANOFIBRAS: AMOSTRAS PET10%_6, PET10%_7 E PET10%_8.	84
TABELA 15. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO DAS NANOFIBRAS: AMOSTRAS PET20%_3, PET12%_1 E PET10%_8.	87
TABELA 16. DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO, FATOR DE QUALIDADE E CLASSIFICAÇÃO PARA FILTROS PET E ABSOLUTOS DE ACORDO COM A NORMA EN1822.	89
TABELA 17. CARACTERÍSTICAS DOS MEIOS FILTRANTES E DESEMPENHO DE FILTRAÇÃO COMPARATIVO PARA MEMBRANAS DE PET E EPI'S.	91
TABELA 18. FATOR DE QUALIDADE PARA MEMBRANAS DE PET E EPI'S COMERCIAIS PARA INTERVALOS DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DIFERENTES.	95

A poluição do ar e a poluição decorrente de resíduos sólidos são consideradas problemas globais e colocam em risco a saúde humana, principalmente, devido à emissão de partículas finas liberadas na atmosfera e o descarte impróprio de garrafas plásticas pós-consumo. O processo de filtração utilizando meios filtrantes fibrosos é bastante utilizado para a remoção de material particulado de uma corrente de ar ou gases porque possuem simplicidade de uso, reduzido custo e conseguem atingir altas eficiências de coleta para micro e nanopartículas. As propriedades dos materiais contendo plásticos os tornam candidatos potenciais para confecção de fibras devido às suas características estruturais e mecânicas. Assim, esta pesquisa teve como objetivo desenvolver meios filtrantes a partir de resíduos de politereftalato de etileno (PET) pela técnica de eletrospinning (em inglês, *electrospinning*), dispensando o uso de membranas microporosas como suporte para remover nanopartículas do ar. O processo de eletrospinning foi realizado alterando-se a concentração da solução de polímero, o diâmetro da agulha, o tempo de processamento, a vazão de alimentação e a velocidade de rotação do coletor. O diâmetro médio das micro e nanofibras do meio filtrante produzido variou de 4,88 para 0,6 μm e foi possível concluir que a resistência mecânica aumentou com a redução do diâmetro das fibras. Os meios filtrantes produzidos apresentaram alta resistência mecânica (4,5 MPa), permeabilidade correspondente ou até mesmo inferior a um filtro HEPA ($6,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$), alta porosidade (99%) alta eficiência de coleta para nanopartículas (cerca de 100% para partículas de 7 a 300 nm) e baixa queda de pressão (19,4 Pa) levando a um menor consumo de energia. A alta eficiência de remoção de nanopartículas, que englobam bactérias, fungos e também vírus, principalmente SARS-CoV-2 (cerca de 100 nm), é um excelente resultado para as membranas eletrospinnadas aqui desenvolvidas, podendo ser aplicadas como filtros de ar internos, onde ar extremamente limpo é necessário (por exemplo, hospitais, zonas limpas de produtos farmacêuticos e indústria alimentícia, aeronáutica, entre outras) e também para confecção de tecidos de proteção e EPI's.

Palavras-chave: Nanofibras, eletrospinning, filtração de ar, nanotecnologia, meios filtrantes.

ABSTRACT

Air pollution and solid pollution are considered global problems, and endanger human health mainly due to the improper disposal of solid wastes, as the post-consumer plastic bottles.. The filtration process using fibrous filter media is widely used to remove particulate matter from an air stream because they are simple to use, low cost and can achieve high collection efficiencies. The properties of plastics make them potential candidates for nanofiber mat formers due to their attractive structural and mechanical characteristics. Thus, this research aimed to develop filtering media from PET waste using the electrospinning technique, dispensing with the use of microporous membranes as a support to remove nanoparticles from the air. The electrospinning process was carried out by changing the concentration of the polymer solution, the needle diameter, the processing time, the feed rate and the collector rotation speed. The average diameter of micro and nanofibers of the filter media produced ranged from 4.88 to 0.6 μm and it was possible to conclude that the mechanical strength increased with the reduction of the fiber diameter. The filter media produced showed high mechanical strength (4.5 MPa), adequate permeability ($6.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$) and high porosity (99%), reaching high collection efficiency (about 100% for particles from 7 to 300 nm) and low pressure drop for the removal of viable aerosol nanoparticles. Therefore, the developed electrospun membranes can be applied as indoor air filters, where extremely clean air is needed (e.g., hospitals, clean zones of pharmaceutical and food industry, aircraft, among others) and also for making protective fabrics and PPE's.

Keywords: Nanofibers, electrospinning, air filtration, nanotechnology, filter media.

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar causa impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente, particularmente, nos países em desenvolvimento ou emergentes [1,2]. Segundo a OMS, nove em cada dez pessoas respiram ar contendo altíssima concentração de poluentes, o que mostra que os níveis de poluição do ar permanecem perigosamente altos em muitas partes do mundo. Estimativas revelam um alarmante número de mortes de, aproximadamente, 7 milhões de pessoas todos os anos, causadas pela poluição ambiental, sendo 3,8 milhões devido à exposição em ambientes fechados [3]. Os prejuízos à saúde causados pela poluição do ar podem ser relatados como: complicações de origem fisiológica, como por exemplo, comprometimento do sistema nervoso, função cerebral e cognitiva; o aumento na taxa de mortalidade e internações hospitalares, devido às doenças respiratórias e cardiovasculares e até diabetes; como também os impactos psicológicos que acometem indivíduos ou grupos, uma vez que reduzem as condições de bem-estar, promovendo ansiedade e depressão, e pode até mesmo, aumentar o risco de suicídio [2,4–7]. Outro fator que é importante destacar é o acréscimo dos gastos devido às perdas de produtividade no trabalho, que têm grandes custos sociais e causam uma pressão econômica imensa [1].

O material particulado (PM) é uma mistura complexa de partículas e gotículas de líquidos, e seus principais componentes incluem carbono orgânico e elementar, além de outras matérias orgânicas e substâncias inorgânicas como sílica, nitrato e sulfato. A classificação é feita de acordo com o tamanho da partícula em PM_{2,5} e PM₁₀ e se referem às partículas com diâmetro aerodinâmico abaixo de 2,5 e 10 μm , respectivamente. Estes são os mais importantes poluentes atmosféricos e representam graves ameaças à saúde pública [8–10]. Yang e Zhang, reportaram que um aumento de 1% na exposição anual às partículas finas (PM_{2,5}) corresponde a um aumento de 2,9% nas despesas relacionadas à saúde [1]. Ainda, de acordo com um estudo da *Global Burden of Disease* (GBD), a exposição à material particulado é a causa mais frequente de mortes relacionadas à poluição ambiental em todo o mundo, estimada em aproximadamente, 8,8 milhões de mortes prematuras por ano [11].

Outro problema que causa grande preocupação ambiental é a poluição oriunda de resíduos sólidos urbanos, como a gerada por embalagens plásticas descartáveis, principalmente, de politereftalato de etileno (PET), por serem inadequadamente descartadas após o consumo [12,13]. Considerando esse dano, é necessário investigar

novos processos tecnológicos de reciclagem ou de transformação para esse resíduo polimérico já que em relação ao uso de plásticos, observa-se um constante crescimento como consequência do desenvolvimento de suas funcionalidades, com destaque para a produção de garrafas PET, cujo consumo tende a alcançar a marca de 583 bilhões até o final do ano 2021 [14]. Como resultado, os resíduos gerados pelas embalagens PET causam grande preocupação ambiental devido ao longo tempo de decomposição desse material, cerca de 400 anos, bem como, do seu descarte inadequado pós-consumo. Essa condição pode provocar sérias e danosas consequências à saúde pública e ao meio ambiente, como a contaminação dos rios, lagos e represas que abastecem as cidades, além de causar o entupimento de bueiros em dias de chuva forte provocando inundações em centros urbanos [15]. Dessa forma, a reciclagem de resíduos de polímeros plásticos é uma preocupação crescente em todo o mundo [14,16,17]. O uso do PET proveniente de garrafas plásticas descartadas constitui-se uma opção viável, uma vez que este polímero pode ser reciclado várias vezes em uma ampla gama de produtos. Embora existam muitas vantagens em usar o PET reciclado para diminuir a produção do PET virgem, nem toda a demanda por PET no mercado hoje pode ser atendida através da reciclagem. O PET utilizado para fabricação de garrafas existe como um termoplástico semicristalino com alta resistência à tração, resistência química e uma estabilidade térmica razoável [13,17], o que permite seu uso em várias aplicações, como no desenvolvimento de fibras e compósitos [12,18–23].

Importante destacar que o estudo de materiais reciclados tem despertado grande interesse nas últimas décadas devido à necessidade de redução do lixo somada à busca por novas fontes de materiais. Dentre eles, os produtos oriundos de PET tem despertado na comunidade científica um grande interesse ao investigar novos processos tecnológicos de reciclagem ou de transformação desse resíduo polimérico [17]. Atualmente, sabe-se da aplicação na produção de nanocompósitos na indústria de material de construção civil, além do destaque alcançado na pesquisa em relação ao seu uso no desenvolvimento de membranas para tratamento de águas residuais [19,21,23].

Diante do crescimento da preocupação com a qualidade do ar e do excesso de material plástico acumulado, somados às restrições do controle de particulados ultrafinos cada vez mais intolerantes pelas leis ambientais, inúmeras tecnologias de filtração do ar têm sido desenvolvidas uma vez que a filtração é um dos processos mais utilizados para capturar partículas do ar [24]. Nesse contexto o desenvolvimento de novos materiais, inclusive aqueles provenientes de materiais reciclados, com alta

eficiência na coleta de partículas finas, predominantemente na faixa nanométrica, torna-se fundamental para o controle da poluição ambiental. Ademais, é importante lembrar que os microrganismos aerotransportados como vírus, bactérias e fungos (e seus fragmentos), também são classificados como material particulado, ou mais especificamente, bioaerossóis, que variam em tamanho, e que, portanto, são facilmente carregadas pelo vento e podem flutuar por um longo tempo na atmosfera [25]. Se inalados ou aderidos por humanos, eles se tornam um perigoso grupo de agentes etiológicos para doenças respiratórias e infecciosas humanas, como Influenza vírus, Rhinovirus, *Mycobacterium tuberculosis* e o SARS-CoV-2, causador da Doença do Coronavírus (COVID-19) que atualmente se constituiu um grande problema de saúde pública [26,27]. Conforme relatado na literatura, o uso de meios filtrantes, principalmente nanofibras, apresenta grande potencial para a fabricação de tecidos de proteção, máscaras e respiradores devido as propriedades de barreira (interações entre o material particulado e as fibras) [28,29].

De forma geral, a filtração ocorre pela passagem do aerossol através do meio filtrante no qual as partículas são depositadas na superfície, sendo esse processo financeiramente viável, fácil de operar e altamente eficiente quando comparado às outras formas de separação [30]

Dois parâmetros muito utilizados para determinar o desempenho da filtração são a eficiência de coleta e a queda de pressão, ambos relacionados entre si através do fator de qualidade de um meio filtrante [31]. Por esse motivo, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos meios filtrantes com alta eficiência de filtração de partículas e baixa queda de pressão têm se destacado nos últimos anos, já que eles apresentam-se mais eficientes e confiáveis na proteção contra poluentes atmosféricos, entretanto, ainda é um desafio produzir filtros com alto fator de qualidade [32–34].

Fibras de diferentes materiais, incluindo vidro, poliéster, polipropileno e celulose, têm sido empregadas em filtros convencionais em diferentes aplicações. Entretanto, geralmente apresentam baixa eficiência de filtração de partículas finas (menores que 2,5 μm) devido ao elevado diâmetro das microfibras e ao grande tamanho dos poros [35,36]. Além disso, os tradicionais filtros HEPA apresentam elevada queda de pressão o que aumentam os custos operacionais [37]. Em contrapartida, membranas com nanofibras exibem performances superiores quando comparadas aos materiais de filtração tradicionais, além de características únicas que despertam grande interesse em vários campos de aplicação [24].

A necessidade de se desenvolver novos materiais com excelentes propriedades químicas favoreceu ainda mais o avanço da tecnologia de filtração, juntamente com o progresso no campo da ciência e da tecnologia dos materiais. Neste cenário, os nanomateriais desempenham um papel importante, uma vez que a possibilidade de adaptar funcionalidades de tamanho e superfície oferecem excelentes perspectivas para o projeto de novos materiais além de melhorar seu desempenho [38].

Dentre as características principais a elevada relação superfície-volume e o alto desempenho de filtração se destacam, assim, conclui-se que o uso de nanofibras em detrimento dos filtros convencionais melhora a eficiência de coleta das partículas, principalmente, em escala nanométrica [32–34,39].

Uma variedade de técnicas de processamento como: desenho, modelo de síntese, separação de fases, automontagem, eletrofiação [40], *forcespinning* [41]; deposição de camada atômica [42,43], entre outras, têm sido usadas para preparar nanofibras poliméricas nos últimos anos. Dentre elas, destaca-se o processo de eletrofiação (em inglês, *electrospinning*) que consiste em produzir nanofibras por meio da ação de forças elétricas [44]. Tal processo se distingue dos demais processos de produção pela versatilidade em processar diferentes materiais como polímeros, fundidos ou em solução, além do coprocessamento de misturas poliméricas, bem como, da possibilidade de alterar a reticulação química das nanofibras formadas. Além da habilidade em controlar diâmetro, morfologia, orientação, estrutura das fibras e composição química [45], permite também o alcance de propriedades finais, tais como resistência mecânica, densidade, elasticidade, porosidade e área de superfície carregada, dentre outras [38]. Por isso, a eletrofiação é considerada um método relativamente simples e eficiente para produzir fibras submicrométricas a partir de soluções de diferentes polímeros e misturas poliméricas. Assim, a tecnologia de nanofibras eletrofiadas emergiu como alternativa para ser aplicada em meios filtrantes utilizados na filtração de ar de alta performance para a captura de nanopartículas durante as operações de separação gás-sólido [46].

Apesar dos avanços tecnológicos, a dificuldade em produzir um meio filtrante a partir da técnica da eletrofiação é conhecida uma vez que são vários os parâmetros que devem ser ajustados para obtenção de um filtro eficiente. Os principais parâmetros são a concentração do polímero quando em solução, a taxa de solvente, o tempo de coleta das nanofibras, a velocidade de rotação do coletor, a distância de trabalho (ponta da agulha até o coletor), o diâmetro da agulha, a vazão de alimentação e a voltagem de operação, que afetam, significativamente, a orientação e a morfologia das nanofibras obtidas e

devem ser devidamente controlados. Deste modo, a tarefa de fabricar esses meios filtrantes não é trivial, porque é necessário um elevado tempo de desenvolvimento experimental até atingir os parâmetros ideais de produção das nanofibras [47].

Uma grande variedade de polímeros tem sido usada na preparação dessas nanofibras porque apresentam propriedades adequadas para a fabricação de meios filtrantes para as mais diversas aplicações, principalmente na separação gás-sólido. Portanto, um estudo detalhado dos mesmos se faz necessário para produzir fibras com características próprias a serem aplicadas na filtração de ar, pouco explorada, que no último ano ganhou um grande destaque devido a pandemia decorrente da COVID-19. Dentre os polímeros mais utilizados estão as poliamida, as poliimida, o poliestireno, a poliacrilonitrila, o poliácido acético, o acetato de polivinila [47–49], além dos polímeros naturais como celulose e quitosana. Há ainda nanofibras “verdes” oriundas de sementes de milho [50] bem como, aquelas produzidas a partir de material reciclado, como por exemplo, o politereftalato de etileno ou PET para aplicações em tratamento de efluentes líquidos [12,19,23].

Em meio aos polímeros utilizados no processo de eletrospinning a poliacrilonitrila (PAN) tem se destacado devido às suas nanofibras [51] que têm sido usadas para confecção de meios filtrantes apresentando um bom desempenho em relação à eficiência de filtração [47,52,53].

Como as nanofibras, muitas vezes, apresentam-se como materiais frágeis, estudos anteriores demonstraram a importância do suporte para prevenção de ruptura ou falha na membrana [54] e, de tal modo, a escolha do suporte deve ser feita observando as propriedades do material para garantir aderência das nanofibras bem como resistência mecânica adequada. Esse suporte constitui-se muitas vezes em uma membrana microporosa na qual são depositadas as nanofibras. Entre os suportes mais utilizados, o uso do PET pode ser uma boa alternativa devido às suas propriedades mecânicas que são favoráveis aos ensaios de filtração, garantindo resistência apropriada para diversas aplicações, tanto para micro quanto para nanofiltração [19,21,23,49].

Os meios filtrantes não tecidos de PET podem desempenhar um papel importante na filtração de partículas por causa de sua estrutura porosa e baixo custo de fabricação, em combinação com suas propriedades mecânicas exclusivas [12,13,16,19,21,23,55,56]. A utilização de garrafas PET pós-consumo para a fabricação de materiais funcionais poderia compensar o custo da reciclagem e incentivar a coleta de garrafas PET pós-consumo [14,17].

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi produzir meios filtrantes resistentes, com alta eficiência na remoção de nanopartículas presentes no ar e reduzida queda de pressão, a partir de micro e nanofibras obtidas de garrafas PET pós-consumo pela técnica de *electrospinning*. Além disso, investigou-se a influência dos parâmetros de eletrofiação nas propriedades estruturais e morfológicas das membranas para se obter meios filtrantes com alto fator de qualidade para diversas aplicações, como por exemplo, filtros internos e para EPI's, como máscaras e respiradores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos fundamentais aplicados à filtração de ar, mecanismos de coleta e suas equações, como também aqueles que dizem respeito ao desempenho da filtração como eficiência de coleta, permeabilidade e queda de pressão. Será apresentada uma breve revisão sobre as normas que regulamentam a classificação de filtros. Também será apresentado um tópico relacionado ao PET envolvendo suas características, origem, processos de reciclagem e exemplos de como o PET reciclado tem sido utilizado em diversos setores industriais e em pesquisas. A técnica de eletrofiação será descrita assim como os principais parâmetros e sua influência na morfologia das fibras e, principalmente, como essas características influenciam a filtração de ar. Além disso, será abordado como os filtros podem ser utilizados como equipamentos de proteção individual considerando a atual situação mundial e seus desafios.

2.1 FILTRAÇÃO

A filtração é a operação unitária que se refere à separação mecânica entre as fases particulada e fluida utilizando um meio poroso. Este meio poroso que recebe o nome de meio filtrante ou filtro tem a propriedade de reter a fase particulada e ser permeável a fase fluida. O fluido que escoar através do meio filtrante é chamado filtrado e o acumulado de partículas sobre o filtro recebe o nome de torta de filtração [57].

De forma geral, filtros granulares são compostos de leitos comprimidos de partículas granulares, os quais são utilizados de forma extensa no tratamento de água e esgoto. Filtros de membrana atuam principalmente na filtração superficial, sendo constituídos de materiais perfurados ou materiais fibrosos altamente compactados, resultando em uma porosidade inferior àquela encontrada em filtros fibrosos. Finalmente, filtros de tecido são compostos por fibras têxteis processadas de forma compacta. Nesses filtros, a maioria das partículas não penetra o material, mas são capturadas na superfície [57]. Filtros fibrosos correspondem aos filtros mais utilizados na filtração de gases, devido a sua habilidade de alcançar altas eficiências de coleta e baixa queda de pressão. Isso se torna possível, principalmente, pelo grande número de materiais que podem ser utilizados para a elaboração desses filtros, como cerâmicas, vidros, plásticos, metais, entre outros [58,59].

Um filtro fibroso é constituído por várias fibras em forma de fios, em tamanhos variados, posicionados normalmente à direção do fluido. Durante a filtração o fluido percorre a região entre as fibras e as partículas são coletadas pela colisão e aderência à superfície das fibras [60,61].

Para determinar o desempenho da filtração consideram-se a eficiência de coleta e a queda de pressão como parâmetros principais, sendo estes limitados pela velocidade superficial do gás. Normalmente, é esperada uma eficiência de coleta total de mais de 99%, além de baixas quedas de pressão durante a operação [59]. A eficiência total de filtração de cada fibra inclui vários mecanismos de coleta, que devem ser claramente definidos para melhor compreender o sistema: aerossol a ser filtrado, meio filtrante e condições de escoamento [36,62]. Importante ressaltar, que 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 operação de filtração pode ser dividida em duas categorias principais com base na região em que atua. Quando a filtração ocorre no interior do meio filtrante, constituído de fibras não tecidas, esse mecanismo intitula-se filtração de profundidade e ainda não há a formação da torta de filtração. As partículas vão sendo capturadas à medida que percorrem o corpo do meio filtrante e após algum tempo de operação a torta de filtração vai se formando na superfície deste meio filtrante. Neste momento a filtração passa a ser classificada como superficial, etapa em que a torta de filtração passa a ser responsável pela captura de partículas [63].

Ao longo dos anos várias teorias sobre o mecanismo de filtração foram difundidas, principalmente, aquelas baseadas no movimento browniano, que sugere que o processo de filtração do ar ocorre em diferentes estágios [36]. A filtração em filtros fibrosos (meio filtrante), como descrito anteriormente, acontece praticamente em duas etapas, porém, dependendo do meio filtrante ou de como a torta é formada, pode ocorrer em apenas uma ou mais etapas. No primeiro estágio, verifica-se a deposição ou penetração do material particulado nas fibras em que a queda de pressão varia lentamente, devido a interação entre as fibras e as partículas (força de adesão), até que uma fina camada de poeira seja depositada sobre a fibra. Quando isso ocorre, a queda de pressão aumenta linearmente com o tempo de filtração e a interação começa a ocorrer entre partícula-partícula (força coesiva). Dependendo do meio filtrante, o primeiro estágio pode ser praticamente inexistente e a queda de pressão aumenta rapidamente de acordo com o segundo estágio do processo de filtração [61,64]. Quanto ao escoamento de ar com bai-

xa concentração de partículas, o primeiro passo é o principal para a filtração. Assim, quando as nanofibras são utilizadas para filtrar nanopartículas em baixas concentrações, o tempo de filtração tende a ser longo para formar a torta e, conseqüentemente, a variação da queda de pressão se torna mais lenta, sendo considerado estacionário. No entanto, se nanofibras são usadas para filtrar concentrações muito altas de nanopartículas e micropartículas, a formação de torta de filtração será observada em tempos relativamente curtos [61].

A eficiência requerida de um filtro é determinada pela sua aplicação. Para tanto, os filtros são classificados de acordo com normas internacionais através de testes padronizados sendo as principais a norma americana ASHRAE 52.2 e a europeia EN 799. Ambas padronizam testes de eficiência nos quais a velocidade de filtração recomendada é de 5cm/s e a vazão deve permanecer constante. No Brasil, tem-se a norma ABNT NBR 16101:2012 que foi baseada na norma europeia EN799 e determina a eficiência para filtros grossos, médios e finos para filtração de partículas em suspensão no ar [65].

Filtros absolutos são conhecidos por estarem entre os mais eficientes filtros disponíveis para aprisionar partículas de diâmetros diferentes. São projetados para ter mais de 99,99% de eficiência e são rotineiramente usados para filtragem de ar em locais como salas limpas (indústrias alimentares e farmacêuticas), ambientes hospitalares, respiradores, veículos, etc., e são regulamentados pelo padrão europeu EN 1822 [37,46,59]. Existem três classificações para eles: EPA, HEPA e ULPA, que estão relacionadas a quão próximo de 100% de eficiência se aproximam, em ordem crescente de eficiência indo de 85 a 99,999995% para partículas de 0,1 a 0,3 μm [37,65]. A Tabela 1 apresenta a classificação dos filtros de acordo com a eficiência de filtração.

Apesar da grande utilização dos filtros absolutos, sobretudo o HEPA, alguns problemas são relatados na literatura como o aumento da queda de pressão devido ao entupimento e a formação (às vezes rápida) da torta de filtração, alterações estruturais devido a umidade além da formação de colônias de bactérias e fungos o que acelera a necessidade de limpeza ou de troca do filtro [37,46,57]. Por esse motivo, vários pesquisadores têm relatado o uso combinado de filtros HEPA.

Tabela 1. Classificação de filtros absolutos de acordo com a norma EN 1822: EPA (Efficiency Particulate Air Filter), HEPA (High Efficiency Particulate Arrestance) e ULPA (Ultra Low Penetration Air).

Classificação	Eficiência Global (%)
E10	85
E11	95
E12	99,5
H13	99,95
H14	99,995
U15	99,9995
U16	99,99995
U17	99,999995

(Adaptado de [66])

É comum encontrar meios filtrantes resultantes da deposição em filtros HEPA de camadas de nanofibras, que pode ser posicionada antes do microfiltro, para filtração de superfície ou após, para carregamento em profundidade e retenção de poeira [46]. Charvet e colaboradores (2018) [59] investigaram o desempenho da associação de meios filtrantes em relação à eficiência de coleta e queda de pressão e concluíram que a adição de um filtro médio ou grosso, composto por microfibras, a montante de um filtro HEPA, reduz significativamente o aumento da queda de pressão mantendo eficiência de coleta próxima a 100%. De acordo com os autores, adicionar uma fina camada de nanofibras antes do meio filtrante melhora a eficiência de filtragem, enquanto uma camada de microfibras após fornece resistência mecânica [59]. Já Wang e colaboradores (2008) [67] destacaram que um aumento da espessura e da densidade de empacotamento da camada de nanofibras em filtros de camada dupla (fibras micrométricas monodispersas e nanofibras) melhora o desempenho de filtração para partículas maiores que 100 nm [67].

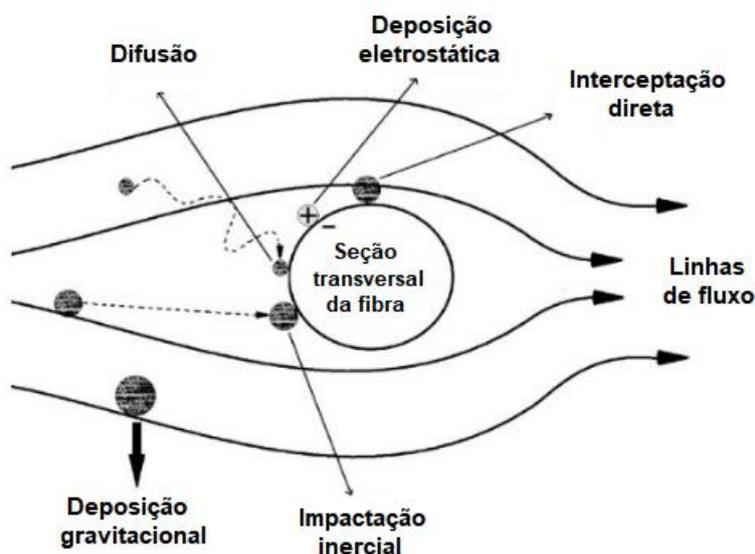
A utilização de nanofibras para filtração de nanopartículas tem sido relatada na literatura com bastante frequência como opção de melhorar o desempenho de filtros absolutos, principalmente, para solucionar o problema de elevada queda de pressão destes filtros [34,46,58,68,69]. Inúmeras são as pesquisas que relatam o uso de nanofibras como meios filtrantes na remoção de partículas finas de correntes de ar cujo desempenho avaliado foi superior aos meios filtrantes tradicionais [24,70]. Isso pode ser explicado devido à estrutura de poros em nanoescala interconectados, grandes áreas de su-

perfcie específica, diâmetros de fibras finas e estrutura porosa, como também a habilitade de incorporar químicos ativos em uma superfície de nanomateriais [36,38,71]. Portanto, nanofibras eletrofiadas têm forte potencial em diversos setores como saúde e meio ambiente, uma vez que podem de forma eficiente e eficaz capturar diferentes poluentes presentes na atmosfera [55,58].

2.2 MECANISMOS DE COLETA

De acordo com a teoria clássica da filtração, existem, principalmente, cinco mecanismos para capturar partículas durante a filtração que são interceptação direta, impaction inercial, efeito difusional (difusão browniana), efeito gravitacional e efeito eletrostático (ou eletroforético) que estão esquematizados na Figura 1. A predominância de um ou mais mecanismos está relacionada ao tamanho da partícula a ser filtrada, à velocidade de escoamento do gás, às características do fluido e ao diâmetro das fibras que compõem o meio filtrante (bem como sua distribuição), sendo este último passível de controle pela técnica de eletrofiação [36].

Figura 1. Mecanismos físicos de coleta.



Fonte: Adaptado de [72].

Sabe-se que o transporte de partículas de um fluido está fortemente ligado às interações que se dão entre as moléculas do gás e as partículas presentes nele. O número de Knudsen é um adimensional que determina esta interação, representado pela equação 1 [73]:

$$K_n = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (1)$$

em que λ é o caminho livre médio das moléculas no gás e d_p é o diâmetro das partículas.

Este adimensional caracteriza o comportamento da partícula em relação ao gás, sendo que o tamanho da partícula influencia o comportamento do aerossol e as leis que determinam suas propriedades [73]. O caminho livre médio das moléculas pode ser obtido pela equação 2:

$$\lambda = 2,15 * 10^{-4} . \mu . P . T^{0,5} \quad (2)$$

em que P é a pressão, μ é a viscosidade do ar e T a temperatura absoluta do gás.

Assim sendo, em se tratando de partículas com diâmetros reduzidos, de tal maneira que apresentam tamanhos da mesma ordem de grandeza do caminho livre médio das moléculas ($K_n \gg 1$), tais partículas não avistam o meio gasoso como uma massa contínua, mas como um aglomerado de partículas. Por outro lado, se a partícula for maior que o caminho livre médio ($K_n \ll 1$), ela enxergará o gás como um meio contínuo. No caso da hipótese de escoamento contínuo, a correção do efeito de interações a nível molecular, quando as partículas que escoam no fluido são pequenas, pode ser feita pelo fator de escorregamento de Cunningham (Fs) [73]:

$$F_s = 1 + K_n \left[1,246 + 0,42 * e^{\left(\frac{-0,87}{K_n}\right)} \right] \quad (3)$$

O fator de escorregamento de Cunningham (Fs) leva em conta a não-continuidade do meio para partículas que apresentam tamanho próximo ao caminho livre médio (λ). Assim, a partir destes conceitos definidos para compreender a interação entre o gás e as partículas constituintes, torna-se mais simples apresentar a descrição de cada mecanismo de coleta que são representações idealizadas dos fenômenos físicos que promovem o contato partícula-fibra.

Os cinco mecanismos de coleta serão descritos nos tópicos seguintes bem como suas equações. Detalhes sobre equações para estimar mecanismos de fibra para captura de partículas e eficiência de fibra única podem ser encontrados na literatura [74].

2.2.1 Intercepção direta

A coleta por intercepção direta está relacionada ao tamanho das partículas a serem filtradas. Considerando d_p o diâmetro da partícula, se o centro de massa da partícula estiver a uma distância menor que $d_p/2$ da superfície do coletor durante o escoamento ela será coletada. No entanto, este mecanismo é significativo somente para partículas muito grandes com d_p de ordem de grandeza pouco abaixo do diâmetro das fibras do coletor. Dessa forma, a ocorrência de intercepção direta é resultado da relação entre o tamanho da partícula e o diâmetro das fibras do coletor [75]. Logo, uma partícula que segue as linhas de corrente do gás pode ser capturada quando seu centro de massa passar pela superfície do coletor a uma distância menor ou igual ao seu raio. Para altas velocidades de escoamento a inércia das partículas faz com que elas colidam diretamente com o coletor, e para baixas velocidades de escoamento, as partículas deslocam-se segundo as linhas de escoamento do fluido tornando desprezível este mecanismo de coleta [36]. Neste caso, o efeito do escorregamento do gás deve ser levado em conta na descrição do fluxo ao redor das fibras (casos em que o diâmetro da fibra é da mesma ordem de grandeza que o caminho livre médio das moléculas de gás). Assim a equação deve ser escrita como:

$$\eta_{id} = 0,6 \left(\frac{1 - \alpha}{K_u} \right) \left(\frac{R^2}{1 + R} \right) C_r \quad (4)$$

em que K_u é o coeficiente hidrodinâmico de Kuwabara, α é a densidade de empacotamento ($1 - \varepsilon$), R a razão entre o diâmetro da partícula e do coletor ($R = d_p/d_f$) e C_r dado pela equação 5:

$$C_r = 1 + \frac{1,996K_{nf}}{R} \quad (5)$$

em que K_{nf} é definido como o número de Knudsen em relação ao diâmetro da fibra (d_f).

2.2.2 Mecanismo Difusional

Este mecanismo resulta do movimento aleatório a que pequenas partículas estão sujeitas em um gás, conhecido como difusão browniana e ocorre, principalmente, em partículas submicrônicas e em baixas velocidades de filtração. O mecanismo difusional

é representado a partir da probabilidade de captura das partículas pelas fibras como resultado da agitação térmica das moléculas do ar. Pela teoria cinética dos gases, as moléculas do ar estão em constante movimento, chocando-se entre si com grande frequência. Assim, pequenas partículas também são deslocadas por estas constantes colisões, difundindo-se tão rapidamente quanto menor for sua massa. Devido a este fenômeno, a trajetória das partículas desvia-se das linhas de corrente de ar podendo vir a se chocar aleatoriamente com as fibras. Com a redução da velocidade do gás, a eficiência aumenta, pois o tempo de permanência no meio filtrante é maior [73].

Geralmente a deposição Browniana de partículas em um meio fibroso pode ser considerada como um processo de transferência de massa. Para condições de baixos números de Reynolds e diâmetro de partícula menor que 1 μm existe uma boa aderência entre partícula e coletor e o processo pode ser considerado análogo à difusão molecular de um gás para um sólido [75]. Torna-se, portanto, possível aplicar as correlações de transferência de massa convencionais, utilizando-se o coeficiente de difusividade D associado ao movimento Browniano que pode ser estimado a partir da equação de Stokes-Einstein.

A eficiência de coleta devido ao mecanismo difusional de cada fibra individualmente pode ser obtida pela equação 6:

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

em que Ku é o coeficiente hidrodinâmico de Kuwabara e Pe é o número de Peclet, dados pelas equações seguintes:

$$Ku = -\frac{1}{2} \ln(1 - \varepsilon) - \frac{3}{4} + (1 + \varepsilon) - \frac{1}{4} (1 - \varepsilon)^2 \quad (7)$$

$$Pe = \frac{v_s d_f}{D} \quad (8)$$

em que D é o coeficiente de difusividade para partículas de diâmetro esférico d_p , e pode ser obtido pela equação:

$$D = \frac{K_b T F_s}{3\pi\mu d_p} \quad (9)$$

em que K_b é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, μ a viscosidade do fluido e F_s o fator de escorregamento de Cunningham.

2.2.3 Mecanismo inercial

Este mecanismo resulta da inércia da partícula que está sendo carregada pela corrente gasosa uma vez que as linhas de fluxo do gás se curvam ao passar em torno do coletor e a capacidade da partícula acompanhar estas linhas decresce com o aumento de sua massa, devido à inércia. Este mecanismo é predominante para altas velocidades de gás [36]. Contudo, em escoamento com elevados números de Reynolds (Re), a hipótese de perfeita aderência da partícula ao coletor torna-se bastante questionável, principalmente para aerossóis sólidos. Neste caso, existe grande possibilidade de a partícula chocar-se com o coletor (havendo a coleta) e em seguida retornar à corrente gasosa por choque elástico. Esta é, provavelmente, uma das razões que explicam os dados discrepantes encontrados na literatura para eficiência de coleta inercial [75,76].

O número de Stokes é o parâmetro que descreve o mecanismo de impactação inercial para coleta de partículas em meios filtrantes. Altos números de Stokes refletem alta probabilidade de coleta por este mecanismo, enquanto baixos números de Stokes refletem baixa probabilidade de coleta. Este parâmetro pode ser obtido pela equação 10:

$$St = \frac{F_s d_p^2 \rho_p v_s}{18 \mu d_f} \quad (10)$$

em que ρ_p e d_p são, respectivamente, a densidade e o diâmetro das partículas. A eficiência deste mecanismo foi então proposta como exemplificado pela equação 11.

$$\eta_i = 0,075 St^{\frac{6}{5}} \quad (11)$$

2.2.4 Mecanismo gravitacional

A coleta gravitacional é o resultado do efeito da gravidade sobre a partícula, causando um desvio na sua trajetória normal sendo dominante para baixas velocidades do gás e grandes partículas. A eficiência depende da direção do fluxo, já que em um fluxo de cima para baixo existe tendência das partículas se aproximarem do coletor e vice-versa no fluxo de baixo para cima [36]. A eficiência de coleta por este mecanismo pode ser dada pela equação:

$$\eta_g = \frac{(1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} v_t}{v_s} \quad (12)$$

em que V_t é a velocidade terminal da partícula e pode ser determinada pela equação:

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

em que g é a aceleração da gravidade, d_p é o diâmetro da partícula e μ a viscosidade do fluido.

2.2.5 Mecanismo eletrostático

Embora a maioria das partículas de aerossol e fibras em um filtro carreguem algumas cargas elétricas, os níveis de carga não são suficientemente altos para que a deposição eletrostática se torne significativa. Uma abordagem simples para tirar vantagem das forças eletrostáticas é empregar fibras altamente carregadas, como em um filtro eletrostático [76]. Logo, o mecanismo eletrostático é importante quando as partículas são carregadas eletricamente, causando desvio em sua trajetória o que confere grande importância às forças eletrostáticas no processo de filtração. Tais forças podem proporcionar aumento na eficiência de filtração e, no caso da existência da torta, causar a formação de tortas menos compactas, que oferecem menor resistência ao escoamento do gás [73]. Quando as partículas e fibras carregam as cargas opostas, uma atração eletrostática aparece entre elas. Isso resulta na atração de partículas pelas paredes das fibras, o que é um mecanismo especialmente útil para partículas muito finas. Coury (1983) propôs uma equação para determinar a eficiência de coleta pelo mecanismo eletrostático a partir da partícula carregada como na equação 14 [77]:

$$\eta_e = 8,242 K_m^{0,494} \quad (14)$$

A equação 15 pode ser usada para $St < 10^{-3}$ e $10^{-4} < K_m < 10^{-6}$ e K_m ser obtida através dela:

$$K_m = \frac{\gamma_c F_s q^2}{3\pi^2 \varepsilon_0 d_p d_f^2 \mu v_s} \quad (15)$$

sendo ε_0 a permissividade no vácuo com valor igual a $8,855 \times 10^{-12}$ A.s/V.m, q a carga da partícula e γ_c o coeficiente de polarização do coletor, dado pela equação 16:

$$\gamma_c = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_f}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_f} \quad (16)$$

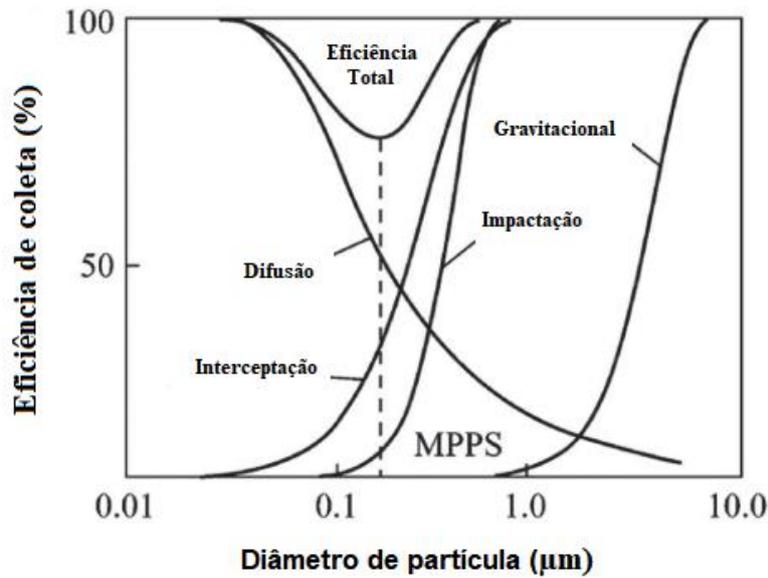
em que ε_c é a constante da partícula e ε_f a constante dielétrica do fluido.

2.2.6 Eficiência Global

Geralmente, admite-se eficiência total de coleta de um coletor como a soma das eficiências individuais, porém, isto não é inteiramente correto, uma vez que há influência de um mecanismo sobre o outro [74,76]. A Figura 2 apresenta a relação entre o tamanho da partícula, mecanismos predominantes e eficiência de coleta. Essas relações foram determinadas para um filtro cuja espessura é igual a 1 mm, a porosidade igual a 0,95%, o diâmetro do coletor igual a $2,0 \mu\text{m}$ e a velocidade de filtração igual a $0,1 \text{ m/s}$ [78].

A partir da análise das curvas da Figura 2, pode-se verificar que existem regiões com predomínio de mais de um mecanismo de coleta, sendo que nestas regiões ocorre maior penetração de partículas através do meio filtrante, ou seja, regiões de eficiência mínima. De acordo com a Figura 2, pode-se observar que o mecanismo difusional é o mais atuante em partículas menores que $0,1 \mu\text{m}$ enquanto que o mecanismo inercial e o de interceptação direta são mais atuantes para partículas maiores que $1,0 \mu\text{m}$. Na região correspondente ao diâmetro de partículas entre $0,1$ e $1,0 \mu\text{m}$ é possível notar a região de eficiência mínima mencionada anteriormente. Nessa região, devido à maior penetração de partículas no filtro, há a redução da eficiência global de coleta, como pode ser observado na curva de eficiência total presente no gráfico. À medida que o diâmetro aumenta (faixa de $0,1$ a $0,4 \mu\text{m}$) a filtração se torna menos eficiente, considerando que as partículas são muito grandes para um efeito de difusão efetivo, mas ainda muito pequenas para um impacto significativo dos mecanismos de interceptação [79,80].

Figura 2. Interação dos mecanismos de coleta e eficiência resultante dos mesmos.



Fonte: Adaptado de [78].

É possível verificar nas curvas teóricas que a diminuição do tamanho das fibras aumenta a eficiência de coleta para todas as faixas de tamanho de partícula, assim como para variações na porosidade e velocidade do ar [81], tais resultados justificam o uso de nanofibras em aplicações de filtração de ar. Além disso, o aumento da porosidade, que significa o aumento de vazios na espessura do meio filtrante, diminui a eficiência da coleta na faixa de partículas nanométricas [49]. Portanto, a porosidade do filtro também deve ser controlada na fabricação do meio filtrante, não apenas para proporcionar baixo consumo de energia por meio de baixa queda de pressão, mas também para proporcionar alta eficiência de coleta [82]. Por fim, deve-se notar que o aumento da velocidade do ar diminui a eficiência da coleta, o que está fortemente associado à diminuição da eficiência do mecanismo de difusão para essa faixa de tamanho de partícula [83].

É importante ressaltar que a eficiência de coleta de um filtro fibroso depende muito das propriedades de uma única fibra [61,75]. A eficiência da filtração experimental pode ser expressa pela concentração de partículas no fluxo de ar de entrada e saída. A eficiência experimental da filtração (η) pode ser expressa na seguinte equação:

$$\eta = \frac{G_1 - G_2}{G_1} = \frac{Q(N_1 - N_2)}{N_1 Q} = 1 - \frac{N_2}{N_1} \quad (17)$$

em que G_1 e G_2 são a quantidade de partículas no fluxo de ar de entrada e saída ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$); N_1 e N_2 são a concentração de partículas no fluxo de ar de entrada e saída

($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); e Q é o fluxo volumétrico ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Existem modelos matemáticos que tentam prever a eficiência baseado nas equações que descrevem cada mecanismo. Essas equações estão disponíveis no Hinds (inclusive o somatório delas) [84], conforme já mencionado. Portanto, a eficiência total é o somatório das eficiências por cada mecanismo o que corresponde à interação de todos os tipos de processos e depende, principalmente, do tamanho da partícula, da velocidade de filtração e do diâmetro da fibra, este último pode ser controlado pelo processo de eletrofiação, como mencionado anteriormente [36].

2.3 PERMEABILIDADE, POROSIDADE E QUEDA DE PRESSÃO

A permeabilidade é uma propriedade de transporte importante que está ligada à estrutura geométrica de materiais fibrosos porosos já que influencia o fluxo de fluidos através desses materiais [85]. Dessa forma, o arranjo das fibras pode impedir ou favorecer a passagem do fluxo de ar através do filtro, sendo a permeabilidade um parâmetro que representa a resistência encontrada pelo fluido ao atravessar um meio filtrante. É importante destacar que este parâmetro não leva em conta apenas as características do fluido, mas considera a completa interação entre o fluido e a estrutura do meio filtrante. A Equação de Forchheimer é empregada para avaliar o escoamento de fluidos em meios porosos, como demonstrado na equação 18:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho_g}{k_2} v_s^2 \quad (18)$$

sendo que o primeiro termo da refere-se aos efeitos puramente viscosos e o segundo termo refere-se aos efeitos inerciais [31]. Em que L representa a espessura do filtro, μ a viscosidade do fluido, ρ_g a densidade do gás, v_s a velocidade superficial do gás e k_1 e k_2 as constantes de permeabilidade do meio poroso. Para o fluxo de fluidos através de meios porosos fibrosos, a permeabilidade intrínseca pode ser obtida pela Equação de Darcy [73,86]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (19)$$

Tal equação é tradicionalmente empregada para avaliar o escoamento de fluidos em meios porosos relacionando os valores de queda de pressão com a velocidade super-

ficial e será aqui utilizada. A porosidade foi determinada teoricamente a fim de avaliar a fração de vazios entre as fibras usando a equação de Ergun (1952) [49]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{(150(1 - \varepsilon)^2 \mu v_s)}{\varepsilon^3 d_f^2} + \frac{(1,75(1 - \varepsilon) \rho_g v_s^2)}{\varepsilon^3 d_f} \quad (20)$$

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_f é o diâmetro da fibra e L é a espessura do meio filtrante [29]. Dessa forma, a resistência de filtração (ΔP) é expressa pela equação 20:

$$\Delta P = \frac{2 * C' v^2 L \rho_g}{\pi d_f^2} \text{ (Pa)} \quad (21)$$

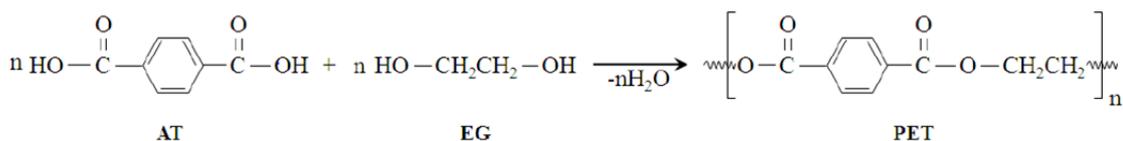
em que C' é o coeficiente de resistência determinado experimentalmente, v a velocidade de filtração (m/s), L é a espessura da camada de filtração (m), ρ_g é a densidade do gás (kg.m^{-3}) e d_f é o diâmetro da fibra (m) [61].

2.4 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

Nos últimos anos, os plásticos vêm substituindo cada vez mais materiais convencionais, como metal e madeira, não apenas por seu custo mais baixo, mas também pelo desenvolvimento contínuo de sua funcionalidade. Esses materiais permitem a acomodação adequada e transporte seguro de vários produtos através de embalagens plásticas de variados tamanhos, configurações, com resistência mecânica e química, constituindo excelente barreira contra gases e odores, além de transparência e brilho [13]. No entanto, apesar de seu aspecto físico comercialmente interessante, são suas propriedades químicas que os fazem tecnologicamente atraentes e ao mesmo tempo um problema ambiental, quando descartados inadequadamente. Dentre eles, pode-se destacar o politereftalato de etileno, mais conhecido como PET, que é uma resina plástica muito usada para produzir embalagens, principalmente, garrafas de plástico para água mineral, suco e refrigerantes, que se tornam resíduos após o uso em um curto intervalo de tempo [12,21].

O PET é um poliéster termoplástico formado a partir dos monômeros do ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG) através de reação de condensação com a eliminação de água, conforme mostrado na Figura 3 [87].

Figura 3. Reação de síntese de PET a partir dos monômeros AT e EG.

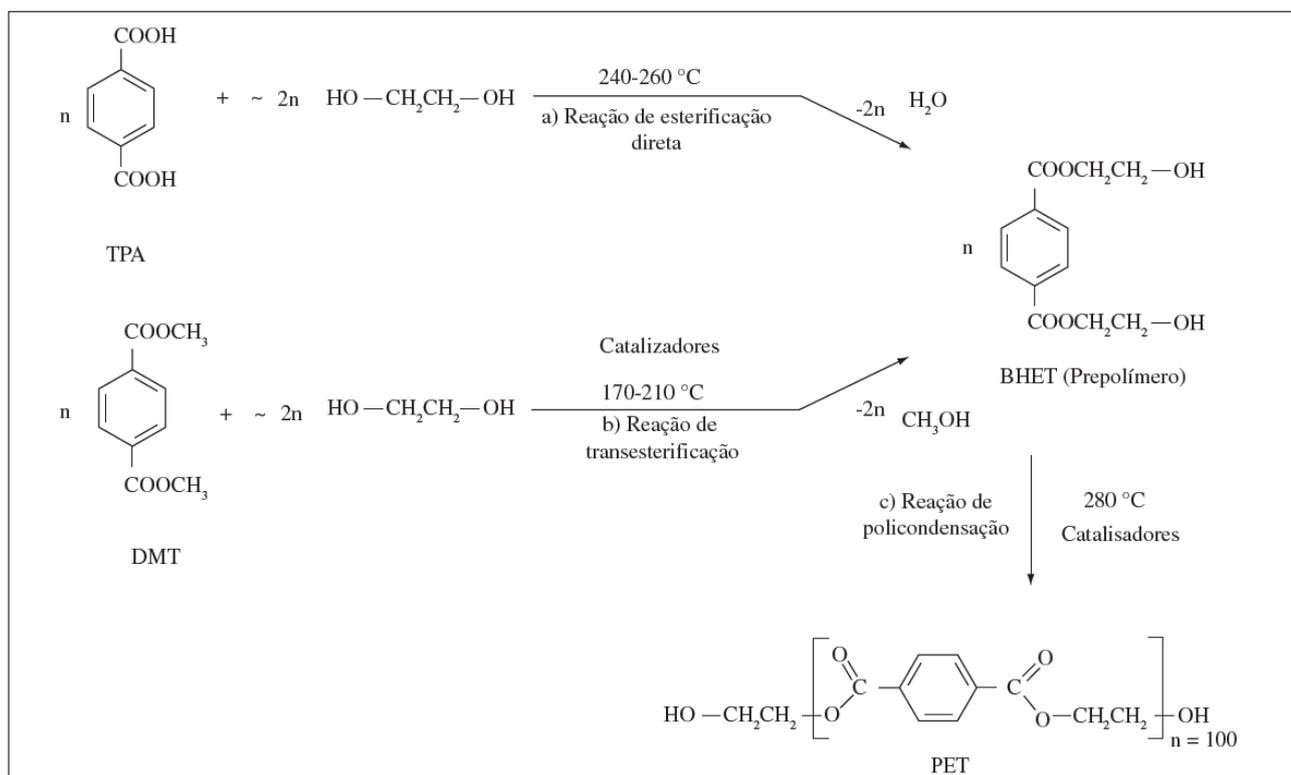


Fonte: Adaptado de [87]

Já a produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação: (I) pré-polimerização, (II) policondensação (como exemplificado na Figura 4) e (III) polimerização no estado sólido [88]. A etapa I, consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, que pode ser obtido através da reação de esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) ou por transesterificação de éster tereftalato de dimetileno (DMT).

O PET foi sintetizado pela primeira vez em 1941 por Whinfield e Dickson da DuPont, empresa de referência na fabricação de produtos químicos dos EUA, e o mesmo foi comercializado em 1950 como fibras *Dracon* e *Terylene*. Em meados da década de 1970, com o desenvolvimento de novos processos para obtenção da resina para confecção de garrafas, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens nos Estados Unidos, Canadá, Oeste Europeu e expandiu-se pelo restante do mundo. No Brasil, o uso do PET teve início apenas em 1988, também sendo utilizado primordialmente no setor têxtil e logo depois na produção de embalagens diversas, com destaque para o envase de refrigerantes carbonatados. Assim pode-se dizer que a popularização dos produtos embalados em PET, principalmente bebidas, aconteceu a partir dos anos 70 do século XX. Já as primeiras ações de reciclagem aconteceram nos EUA e Canadá na década seguinte uma vez que o descarte inadequado dos materiais plásticos pós-consumo ofereciam sérios danos ao meio ambiente [15]. Entretanto, sabe-se que para determinar o impacto ambiental causado por um produto, é preciso estimar o tempo de decomposição desse material. A decomposição dos plásticos depende substancialmente da presença de vários aditivos que lhes conferem características não comuns o que contribui para um longo período de decomposição, podendo variar de 100 a 500 anos no meio ambiente. Segundo Piva e Wiebeck (2004), a forma mais indicada para lidar com esse problema é a de transformar o lixo plástico em nova matéria-prima, reintegrando-o ao processo produtivo [87].

Figura 4. Produção industrial do PET em etapas.



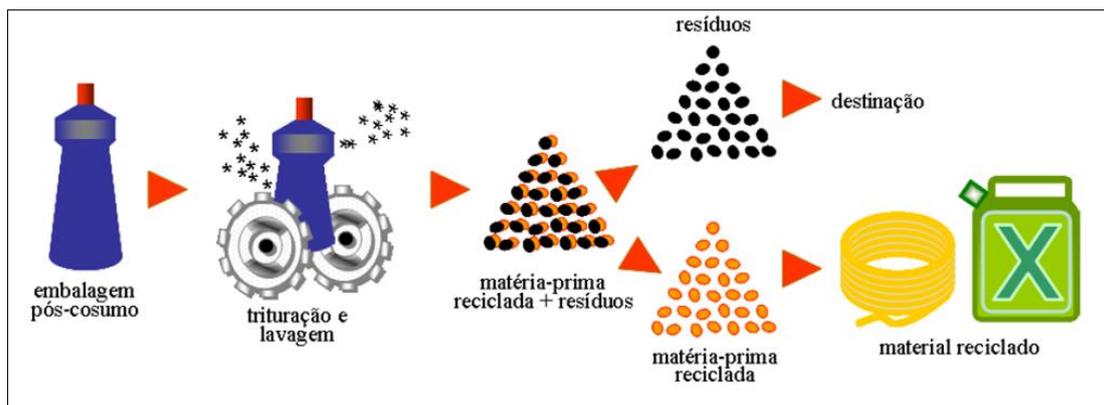
Fonte: Adaptado de [88].

Existem vários fatores envolvidos na produção, uso e destinação do PET que o configuram como um material agressivo ao meio ambiente. Um dos principais fatores está na sua produção que utiliza grandes quantidades de uma fonte valiosa e não renovável de energia como o petróleo. Nesse sentido, a melhor forma de reaproveitar o material bem como economizar energia do processo produtivo é através da reciclagem [14]. As tecnologias de reciclagem de PET foram avançando por mais de uma década como uma necessidade de reduzir o acúmulo em aterros, sendo as mais comumente empregadas para reciclar resíduos oriundos de PET a reciclagem mecânica e a química [14], conforme ilustrado no esquema da Figura 5.

A reciclagem pode ser resumida em três principais [13,89,90], sendo a reciclagem primária aquela onde há a conversão mecânica dos resíduos plásticos pós-industriais em produtos com características equivalentes àsquelas dos produtos originais; a reciclagem secundária, que se baseia na conversão mecânica de resíduos plásticos pós-consumo em novos materiais com valor inferior aos de origem, como, por exemplo, as sacolas de lixo oriundas de resíduos de polipropileno. A diferença entre as reciclagens primária e secundária é a alta contaminação presente nos polímeros pós-consumo. Já a

reciclagem terciária ou química consiste na redução de massa molar do polímero através de métodos térmicos, termo catalíticos ou solvólise (quebra da cadeia polimérica com diferentes agentes químicos) visando à produção de insumos químicos ou frações correspondentes a combustíveis. Por exemplo, a obtenção de monômeros de partida através de processos de despolimerização.

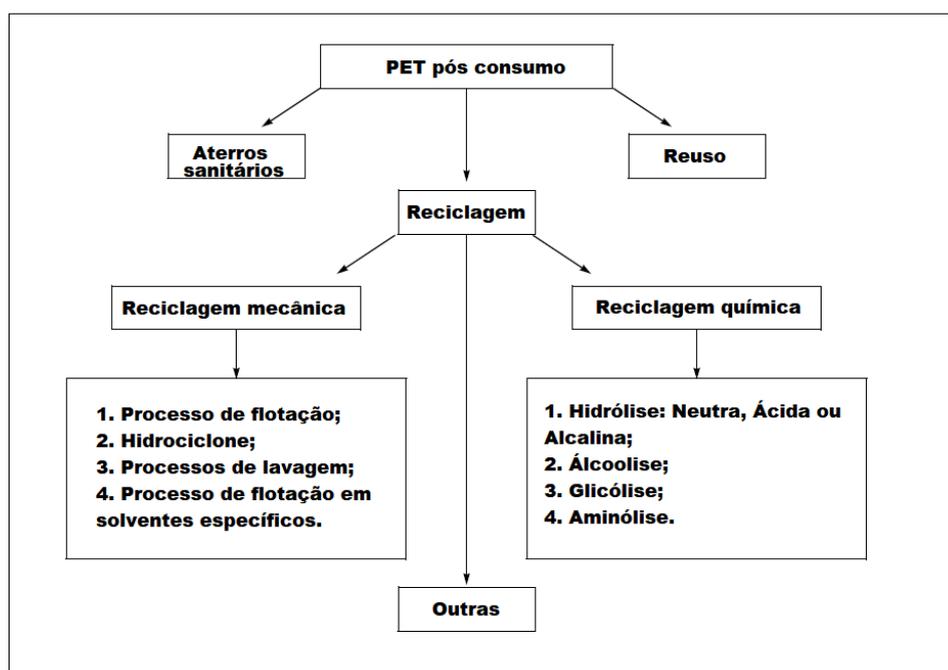
Figura 5. Reciclagem mecânica de plásticos.



Fonte: Adaptado de [91].

O esquema apresentado na Figura 6, sugerido por Dutt e Soni [15] aponta as técnicas mais utilizadas para o processo de reciclagem.

Figura 6. Esquema de técnicas de reciclagem de plásticos.



Fonte: Adaptado de [15].

Em resumo, a reciclagem mecânica refere-se a processos que envolvem a fusão, trituração ou granulação de resíduos plásticos sendo que os plásticos devem ser classificados antes da reciclagem. Os processos de lavagem e secagem configuram-se, atualmente, como os mais simples e eficazes para a reciclagem de garrafas PET. Já a reciclagem química consiste na redução da cadeia polimérica em unidades menores passíveis de serem usadas para sintetizar polímeros virgens. As outras rotas de reciclagem incluem biodegradação, degradação enzimática e térmica e reações de eliminação, cujo objetivo é aumentar a estabilidade do material.

No Brasil, a reciclagem mecânica é predominante entre os processos de reciclagem dos resíduos de PET e os produtos obtidos podem ser aproveitados em diversos setores e com diferentes aplicações. A aplicação em produtos têxteis, fitas de arquear, resinas químicas e as embalagens fazem parte do destino do PET reciclado. A reciclagem de resíduos plásticos recebeu atenção mundial significativa, pois pode reduzir os recursos de fabricação, economizar energia na produção e minimizar o impacto geral no meio ambiente [16]. Sendo assim, os méritos da reciclagem de PET bem-sucedida são mais pronunciados se o PET reciclado puder ser usado para remover poluentes do meio ambiente [15], como é a ideia central deste trabalho.

Zhang e colaboradores (2019) estudaram a adição de PET reciclado em materiais isotáticos de polipropileno (PP) de alto desempenho para melhorar as propriedades mecânicas. Os resultados indicaram que a introdução da r-PET na matriz PP seguida de compatibilizadores diversos promoveu aumento da resistência à tração e à flexão do PP. Segundo os autores, o reforço de r-PET na matriz de polipropileno é comprovado pela melhora das propriedades mecânicas à medida que o conteúdo de r-PET adicionado também aumenta [16].

Khorram e colaboradores (2017) sintetizaram nanofibras de politereftalato de etileno reciclado a partir de garrafas PET funcionalizadas com quitosana para confecção de membranas adsorptivas para uso na remoção de cromo (IV) de água contaminada. Os autores relataram que a produção de tais membranas alcançou eficiência de 93,7% de remoção de um corante da indústria têxtil, cromo (IV), após cinco ciclos consecutivos, garantindo um alto desempenho de uso na descontaminação de efluentes [19].

Santos e colaboradores (2017) estudaram a influência da adição de celulose e lignina nas fibras de PET em relação à morfologia e propriedades mecânicas. Os resultados demonstraram que a adição de lignina e celulose melhoram as propriedades mecânicas. Também foram feitas análises da influência da viscosidade das soluções em rela-

ção ao diâmetro médio das fibras, porém, não foi mencionada aplicação prática das fibras obtidas [22].

Zander e colaboradores (2016) produziram membranas de filtração para tratamento de efluentes líquidos também a partir de garrafas PET pós-consumo. As membranas de nanofibras obtidas através de eletrofição apresentaram diâmetros de fibra próximos a 100 nm cuja eficiência de filtração alcançada foi próxima de 99%. Eles ainda analisaram o potencial biocida através da funcionalização com amônio quaternário e biguanida (agentes antimicrobianos) para redução da incrustação biológica e alcançaram resultados favoráveis tanto para bactérias *gram* positivas quanto para negativas [12].

Strain e colaboradores (2015) produziram fibras a partir de garrafas PET recicladas utilizando a técnica de eletrofição. Foram produzidas fibras cujo diâmetro médio variou de 0,4 até 4,3 μm . Eles também avaliaram as propriedades mecânicas das fibras produzidas e concluíram que elas são promissoras para aplicações em que a alta resistência mecânica é desejada. Nos ensaios de remoção de material particulado oriundos da fumaça de cigarro, foi observado um aumento da eficiência de coleta [21].

Há relatos na literatura de fibras de PET revestidas com nanocatalisadores de Au/ZrO₂ para remoção de formaldeído e gases de carbono com resultados de conversão para CO₂ e H₂O de até 90% [92]. A remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de uma enorme diversidade de fontes é necessária para diminuir os riscos à saúde em ambientes externos e internos sendo a adsorção uma maneira também eficaz de diminuir o nível de COV [93–95].

Esses estudos recentes mostram como a reciclagem e produção de novos materiais tem despertado grande interesse entre os pesquisadores [18,96,97]. Cada vez mais a busca por novas fontes de matérias primas, sobretudo, as renováveis, tem sido o objetivo das pesquisas. No entanto, em relação ao reprocessamento, o uso de material de reciclagem também tem seus desafios (por exemplo, qualidade instável, impurezas), uma vez que o polímero puro é misturado com aditivos para melhorar as propriedades do material [90]. Neste trabalho, para minimizar o efeito desses aditivos e também o processo de reciclagem que provoca uma alteração prejudicial nas propriedades do material, foram utilizados apenas frascos com o mesmo volume e do mesmo fabricante. Além disso, apenas a parte central das garrafas foi usada. A reciclagem de materiais plásticos, principalmente, o PET, é um grande desafio à comunidade científica e os resultados já existentes nos impulsionam a buscar continuamente formas de converter esse resíduo em um novo material com grande potencial de aplicação na engenharia.

2.5 ELETROFIAÇÃO

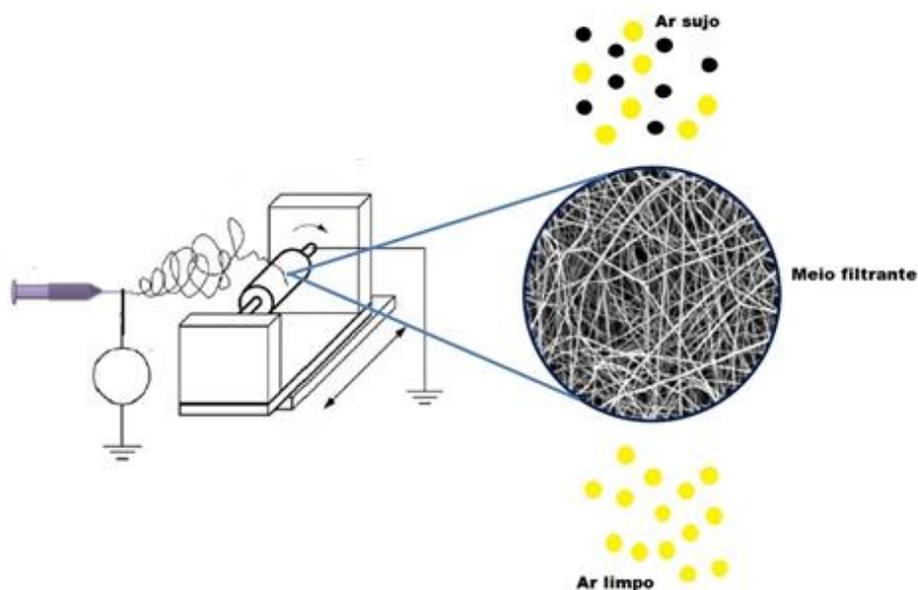
A eletrofiação tem sido reconhecida como uma técnica eficiente para a fabricação de fibras ultrafinas a partir de uma variedade de materiais que incluem polímeros, cerâmicos e compósitos [98–100]. Constitui um método relativamente simples e de baixo custo para produzir fibras submicrométricas por meio da ação de forças elétricas a partir da solução de um polímero [44,101].

O processo utilizando polímero fundido muitas vezes é chamado de eletrofiação por polímero fundido. Este processo é mais desafiador do que a eletrofiação a partir de solução polimérica já que a configuração experimental deve considerar os aspectos relacionados às propriedades de fusão, além de algumas características do processo como fusão em altas temperaturas, alta viscosidade do polímero fundido e baixa condutividade. Embora os processos em si sejam semelhantes, existem diferenças quanto ao mecanismo de obtenção de fibras [102]. Enquanto na eletrofiação de soluções a evaporação do solvente assim como o campo elétrico aplicado são os responsáveis pela fiação, quando ocorre com polímero fundido é o gradiente de temperatura quem assume essa função [103].

No entanto, a utilização do polímero fundido é bastante promissora e apresenta inúmeras vantagens como a eliminação do tratamento de solventes orgânicos perigosos após o processo, principalmente, em aplicações biomédicas onde o resíduo pode ser citotóxico. Em segundo lugar, um maior rendimento pode ser alcançado já que não haverá perda de massa devido à evaporação do solvente além do problema de alguns polímeros, como polietileno e polipropileno, que não tem solventes adequados à temperatura ambiente. Em sistemas multicomponentes, como os nanocompósitos, em muitos casos existe uma grande dificuldade em encontrar um solvente que solubilize ambos os polímeros [72]. Porém, quando se compara esse processo com a eletrofiação de soluções poliméricas verifica-se que não existem muitos trabalhos de pesquisa relacionados ao polímero fundido [36]. Dessa forma, optou-se por descrever o processo de eletrofiação a partir de soluções poliméricas já que neste trabalho o foco é a produção de meios filtrantes a partir de solução de politereftalato de etileno.

Basicamente o aparelho de eletrofiação é constituído de três partes principais, uma fonte de alta tensão, uma seringa contendo a solução e um coletor metálico. Um esquema com a configuração do processo pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. Configuração básica do processo de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de [104].

No processo de eletrofiação, a solução é mantida numa seringa, acoplada a uma bomba, para que a taxa de alimentação seja constante e controlável. Sob a ação de um campo eletrostático elevado na superfície da gota na ponta da seringa, a mesma se alonga e torna-se cônica num formato conhecido como cone de Taylor [38]. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico em que a força repulsiva elétrica supera a força de tensão superficial, o jato de solução carregado é ejetado sobre o coletor [105,106]. Uma vez que este jato é carregado, a sua trajetória pode ser controlada pelo campo elétrico. À medida que o jato se desloca no ar, o solvente evapora e a fibra de polímero carregada se estabelece aleatoriamente sobre o coletor [46,100]. Em relação à fonte de alta tensão, embora uma fonte de alimentação de corrente contínua (DC) seja mais popular, fontes de alimentação de corrente alternada (CA) também foram relatadas em aplicações desta técnica. Além disso, o tipo de agulha e sua configuração também são fatores responsáveis por preparar nanofibras diferentes assim como a forma e o movimento do coletor metálico podem ser ajustados para controlar a orientação da fibra [36,38].

Apesar da relativa facilidade de uso da eletrofiação, existe uma série de parâmetros que podem afetar significativamente a formação e a estrutura da fibra sendo estes relacionados com o tipo de solução, processamento e condições ambientais [70,107].

Em relação à solução, pode-se destacar a concentração do polímero, a massa molecular do polímero, a volatilidade do solvente, a condutividade elétrica da solução bem como a tensão superficial. Já nos parâmetros relacionados ao processamento, pode-

se destacar a força do campo elétrico e a vazão do fluxo. Há também que considerar as condições ambientais que influenciam a formação de fibras como temperatura e umidade [36]. Dessa forma, pode-se concluir que essa série de parâmetros afeta diretamente o processo de eletrofição, e, por conseguinte, afeta também as características do material obtido [40].

Na maioria dos casos, as fibras eletrofiadas se depositam de forma aleatória na superfície do coletor formando um tapete de nanofibras. No entanto, nanofibras alinhadas também podem ser produzidas usando técnicas controladas de deposição de fibras como o uso de um coletor de tambor rotativo ou de disco rotativo e eletrodos estáticos paralelos como por exemplo placas de cobre [35,107,108]. Até agora, um grande número de materiais poliméricos e inorgânicos foram eletrofiados e é sabido que podem apresentar morfologias diferentes, tais como as de superfície porosa [70], concha e casca ou “*core-shell*” [38] e estruturas lado-a-lado [44].

A partir do uso da técnica de eletrofição, relativamente simples e de fácil aplicação, mais de 50 diferentes tipos de polímeros têm sido utilizados para o processamento de fibras com diferentes diâmetros e aplicações [40,109,110]. Como já mencionado, vários são os parâmetros que interferem na estrutura e morfologia da fibra, e por esse motivo, merecem ser destacados.

2.5.1 Parâmetros da solução

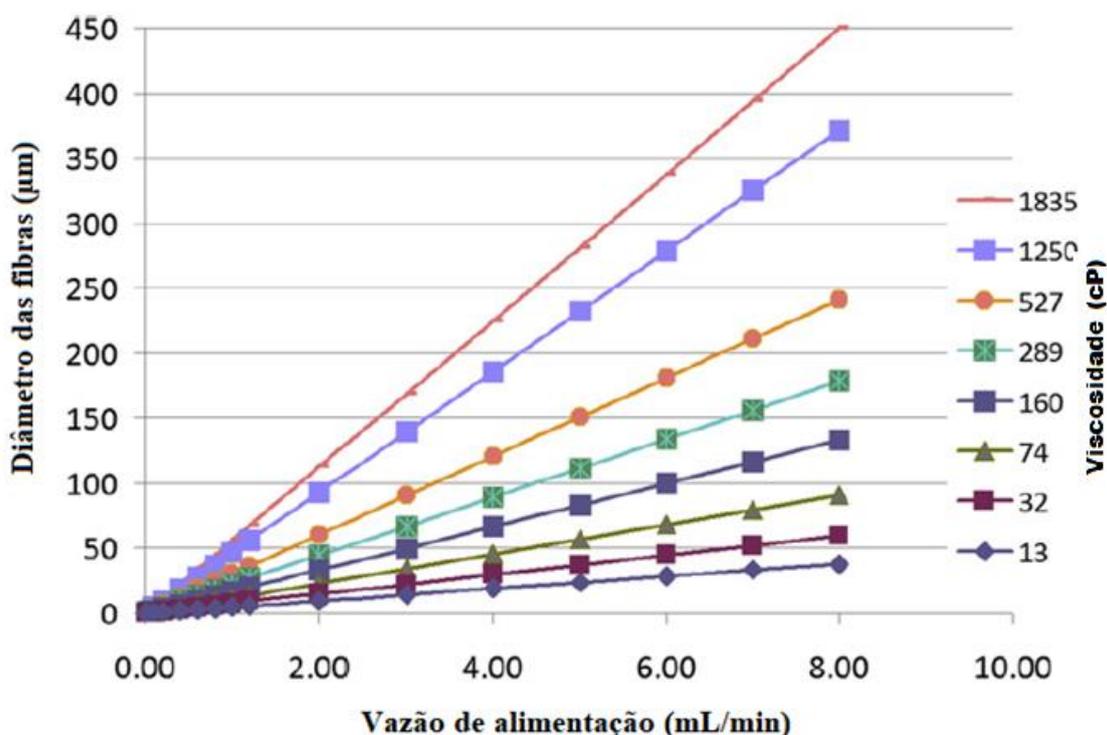
Os parâmetros principais da solução incluem concentração, massa molecular do polímero, viscosidade, condutividade elétrica, volatilidade do solvente e tensão superficial. Tais características influenciam diretamente a morfologia e a geometria das fibras obtidas por eletrofição já que estão relacionadas com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do tipo polímero-solvente [36,111,112]. Como as nanofibras resultam da evaporação do solvente ou da solidificação dos jatos de fluido, o diâmetro da fibra será diretamente influenciado pelo formato do jato, assim como pelo seu conteúdo já que o jato inicial pode ou não ser dividido em vários jatos [113]. Porém, neste trabalho o ideal é desenvolver fibras heterogêneas, uma vez que diferentes tamanhos dos diâmetros das fibras favorecem a captura das nanopartículas.

Se não houver divisão, considera-se a viscosidade um dos parâmetros mais significativos para determinar o diâmetro da fibra, sendo que quanto maior a viscosidade, maior será o diâmetro de fibra. Contudo, quando um polímero sólido é dissolvido em

um solvente, a viscosidade da solução é proporcional à concentração do polímero, logo, quanto maior a concentração do polímero, maiores serão os diâmetros de nanofibras resultantes [32,114].

O aumento da viscosidade determina um "quase linear" aumento do diâmetro da fibra, fato este observado por Cramariuc e colaboradores (2013) [115] que pode ser verificado na Figura 8, e, portanto, pode-se afirmar que a viscosidade é um fator importante no controle da morfologia da fibra [115]. Já o contrário, uma redução na concentração e, conseqüente, diminuição na viscosidade acarreta formação de fibras com defeitos estruturais chamados de *beads*, um problema comum na eletrofiação. Tais defeitos caracterizam-se por pequenas aglomerações na superfície da fibra acarretando em não uniformidade de diâmetro e estão intimamente relacionados com valores baixos de viscosidade [115,116].

Figura 8. Relação entre diâmetro de fibras e vazão de alimentação para diferentes viscosidades [cP] (curvas de diferentes cores).



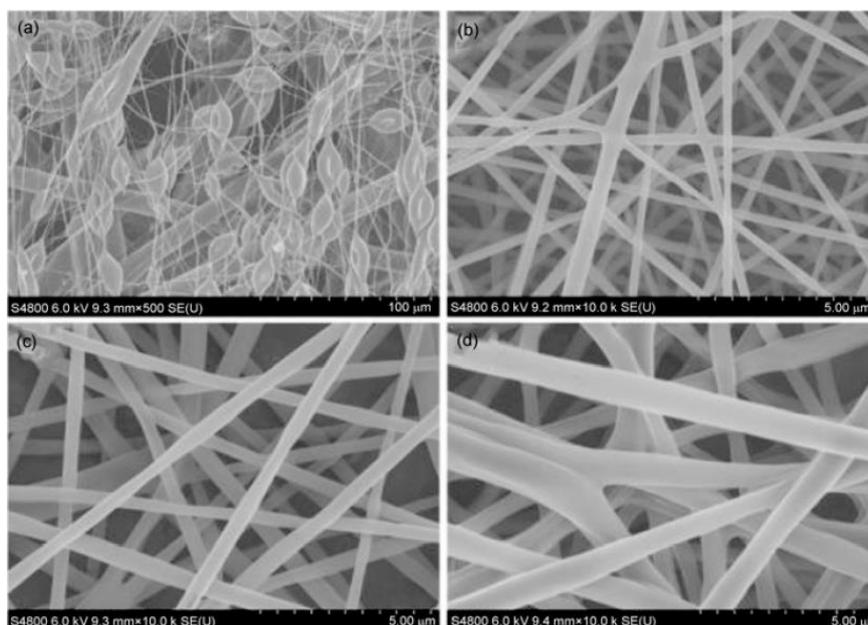
Fonte: adaptado de [115].

Essa influência considerável da concentração de solução no diâmetro resultante da fibra se dá principalmente pela relação próxima entre a concentração, viscosidade da solução e tensão superficial da mesma. Soluções com concentrações muito baixas resultam em viscosidades baixas, as quais não conseguem resistir à deformação das fibras a

partir do campo elétrico aplicado antes de atingirem o coletor. Já concentrações muito altas resultam em elevadas forças viscoelásticas, que resistem ao alongamento durante o processo e, conseqüentemente, fibras de maior diâmetro são formadas [112].

Portanto, pode-se deduzir que baixas concentrações favorecem a formação de contas (ou *beads* ou defeitos, como são descritos na literatura), em contrapartida concentrações mais altas, e com isso, maior viscosidade, promove o aumento do diâmetro bem como a obtenção de fibras mais uniformes, conforme relatado na literatura [70,112]. Assim, é preciso um controle rígido dessa concentração porque o aumento demasiado pode acarretar em fibras não uniformes, muitas vezes em forma de fitas, sendo, portanto, necessário determinar qual a concentração ideal para obter fibras contínuas e diâmetro definido. Vale lembrar que isso também dependerá dos outros parâmetros experimentais e do tipo de polímero usado [36]. Essas diferenças foram muito bem descritas por LI e colaboradores (2014) que avaliaram a eletrofiação de PLA em diferentes concentrações e obtiveram fibras com contas (Figura 9 A) , com superfície uniforme (Figura 9 B) e não uniformes em função do aumento da concentração (Figuras 9 C e D) [98].

Figura 9. Imagens de MEV das nanofibras de PLA eletrofiadas a partir de diferentes concentrações. (A) 7% em peso; (B) 9% em peso; (C) 10% em peso e (D) 12% em peso.



Fonte: Adaptado de [98].

A massa molecular dos componentes da solução é outro fator de suma importância no processo e este também está intimamente relacionado com a uniformidade das

fibras já que interfere na rigidez dielétrica, tensão superficial, condutividade elétrica e, novamente, na viscosidade [36]. Soluções cujos componentes apresentam baixa massa molecular tendem a formar fibras com diâmetros não uniformes e com defeitos estruturais (contas). Entretanto, Casper e colaboradores (2004) notaram que soluções com polímeros de massas moleculares excessivamente elevadas também acarretam em fibras não favoráveis já que apresentam distorções tanto na forma quanto no tamanho [105].

A escolha do solvente adequado é essencial para a eletrofiação, já que sua evaporação é crucial para a formação de fibras uniformes, quanto maior a volatilidade maior a facilidade de solidificação, e com isso, fibras lisas e finas serão obtidas [36]. No entanto, a determinação correta do solvente a ser utilizado é essencial para o sucesso da eletrofiação uma vez que eles apresentam diferentes propriedades em relação à condutibilidade, viscosidade, volatilidade e tensão superficial [99]. Tal fato foi relatado por Wannatong e colaboradores (2004) que compararam fibras de poliestireno (PS) obtidas a partir de quatro soluções com diferentes solventes m-cresol, tolueno, THF e DMF. Foi verificado que o diâmetro das fibras resultantes diminuiu com o aumento da densidade de solvente e do ponto de ebulição [117].

A condutividade elétrica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas devido a uma maior mobilidade dos íons ou cargas elétricas em solução. No processo de eletrofiação, a aplicação do campo elétrico externo promove uma orientação alongada na gota, como resultado do acúmulo de cargas, e então há a formação do cone de Taylor. Quanto maior a condutividade da solução, menor será o diâmetro das fibras, porque haverá um melhor alongamento da gota devido a uma maior densidade de cargas. A adição de um sal, de nanopartícula metálica ou de nanotubo de carbono à solução também permite que o processo de eletrofiação produza nanofibras mais uniformes com pouco ou nenhum defeito (contas). Oliveira e colaboradores (2009) [118] eletrofiaram soluções de PVA/água e PVA/água/cloreto de alumínio e verificaram diminuição no diâmetro médio das fibras com a adição do cloreto de alumínio [118].

A tensão superficial é outra propriedade da solução que não pode ser desconsiderada. Ela é afetada pela concentração de polímero, solvente e adição de outras substâncias químicas e tem sido demonstrado que tem efeitos variados no diâmetro da fibra e pode afetar a tensão crítica na qual o processo de fiação se inicia [119].

Para que ocorra a formação do jato, a força repulsiva de Coulomb deve superar a tensão superficial, sendo assim, se a tensão for muito elevada comparada à força repulsiva, poderá dificultar a formação do jato uma vez que é preciso romper a tensão super-

ficial para que ele seja liberado. A Figura 10 apresenta uma foto do jato ejetado após a formação do cone de Taylor.

Figura 10. Fotografia estroboscópica do jato de *electrospinning*.



Fonte: Adaptado de [120].

A relação entre a tensão superficial e o campo elétrico, pode ser mostrada matematicamente de acordo com a equação 22:

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (22)$$

em que V_c é a voltagem crítica, H é a distância entre a ponta da agulha e o coletor, L é o comprimento da agulha de raio R e γ é a tensão superficial do líquido.

De acordo com a Equação 22, pode-se dizer que apesar da tensão superficial baixa, por exemplo, haverá a formação do jato correto desde que a voltagem seja corretamente aplicada. No entanto, não é possível concluir que a tensão superficial seja um fator que influencia diretamente a morfologia da fibra, essa hipótese só é verdadeira quando todas as outras propriedades são mantidas constantes [36,115]

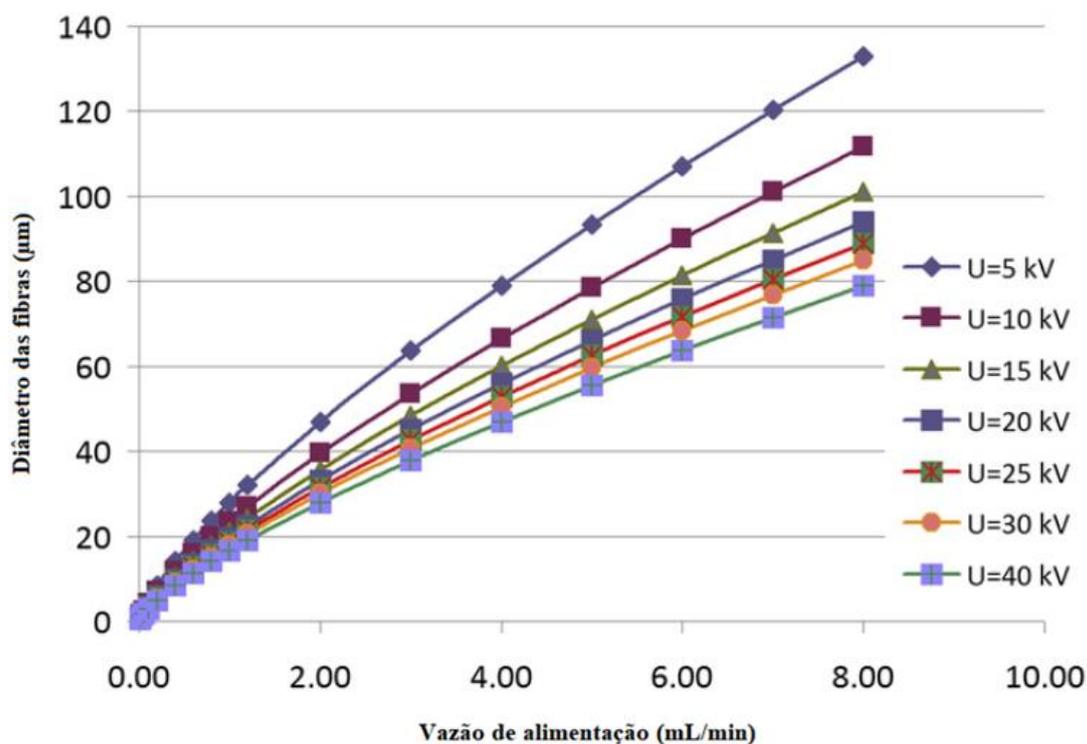
2.5.2 Parâmetros do processo

O efeito da intensidade do campo elétrico aplicado e suas consequências no processo de eletrofiação estão relacionados com as propriedades da solução como condutividade, resistividade e tensão superficial. A força do campo elétrico deve ser suficiente

para romper o equilíbrio das forças de coulomb e tensão superficial para que o jato da solução seja ejetado, sendo assim, quanto maior a intensidade do campo elétrico menor será o diâmetro da fibra já que haverá um jato mais esticado. Vale lembrar que a força do campo elétrico está intimamente relacionada com a tensão aplicada no sistema bem como da distância da ponta da agulha até o coletor [36,38,115].

A redução do diâmetro verificado por Cramariuc e colaboradores (2013) [115] apresentado na Figura 11 é determinada pelo aumento do campo elétrico como resultado do aumento da voltagem aplicada conforme demonstrado pela Equação 22.

Figura 11. Relação entre diâmetro de fibras e vazão de alimentação para diferentes voltagens.



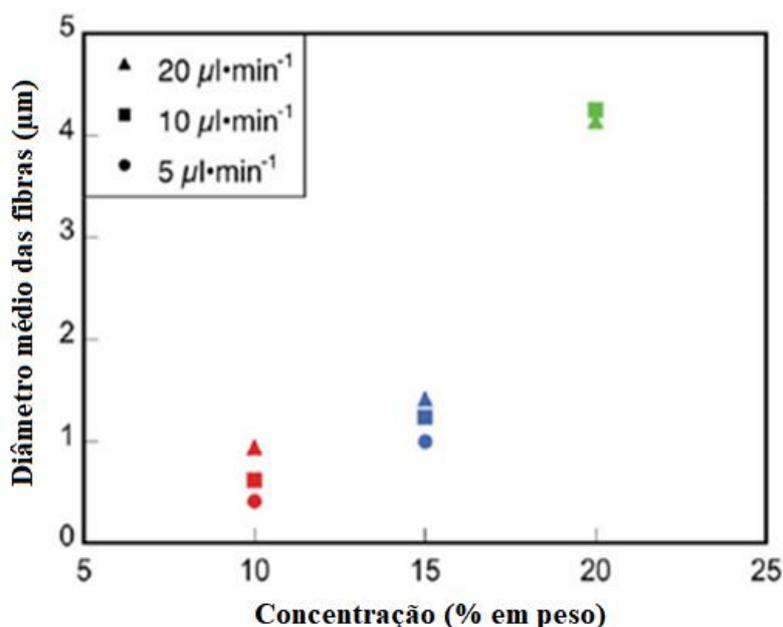
Fonte: Adaptado de [115].

Assim sendo, o sucesso da eletrofição está intimamente relacionado com a aplicação correta da tensão elétrica, uma vez que influencia a deformação da gota e a formação do jato. Por isso, uma baixa tensão elétrica aplicada pode acarretar na instabilidade do jato da solução polimérica promovendo a formação de fibras não-uniformes e ainda a presença de defeitos (contas). Por outro lado, se uma tensão elétrica excessiva é empregada, tende a formar fibras mais grossas e não uniforme o que pode alterar as propriedades das nanofibras [38,47].

Outro fator de grande importância é a vazão da solução a partir da agulha já que a vazão da solução influencia o tamanho das gotículas e, conseqüentemente, afeta a morfologia das fibras. A velocidade de escoamento do fluxo determina a quantidade de solução disponível para a eletrofição [112,121]. Se a velocidade de escoamento for muito alta, o jato não pode ser totalmente esticado por ação do campo eletrostático, então haverá um aumento correspondente no tamanho das gotas, gerando fibras com diâmetros maiores, já o contrário, favorece a formação de fibras com diâmetros menores [38]. Casper e colaboradores (2004) observaram que o diâmetro da fibra e o diâmetro do poro aumentaram devido a uma maior taxa de solução [105]. O mesmo foi observado por Subbiah e colaboradores (2005), onde o tamanho médio dos poros aumentou de 90 para 150 nm quando a vazão aumentou, além da obtenção de fibras com defeitos estruturais [122].

Strain e colaboradores (2015) analisaram o comportamento da eletrofição em três diferentes condições de vazão de alimentação e concentração da solução. Foi observado um efeito maior sobre o diâmetro por parte do aumento da concentração do que em relação à vazão de alimentação, porém, é importante ressaltar que existe diferença quando a vazão de alimentação não é constante, como pode ser verificado na Figura 12 [21].

Figura 12. Diâmetro médio das fibras em função do tempo de deposição para diferentes concentrações de soluções. Os caracteres geométricos representam as vazões de alimentação e para cada concentração da solução assumem uma cor diferente.

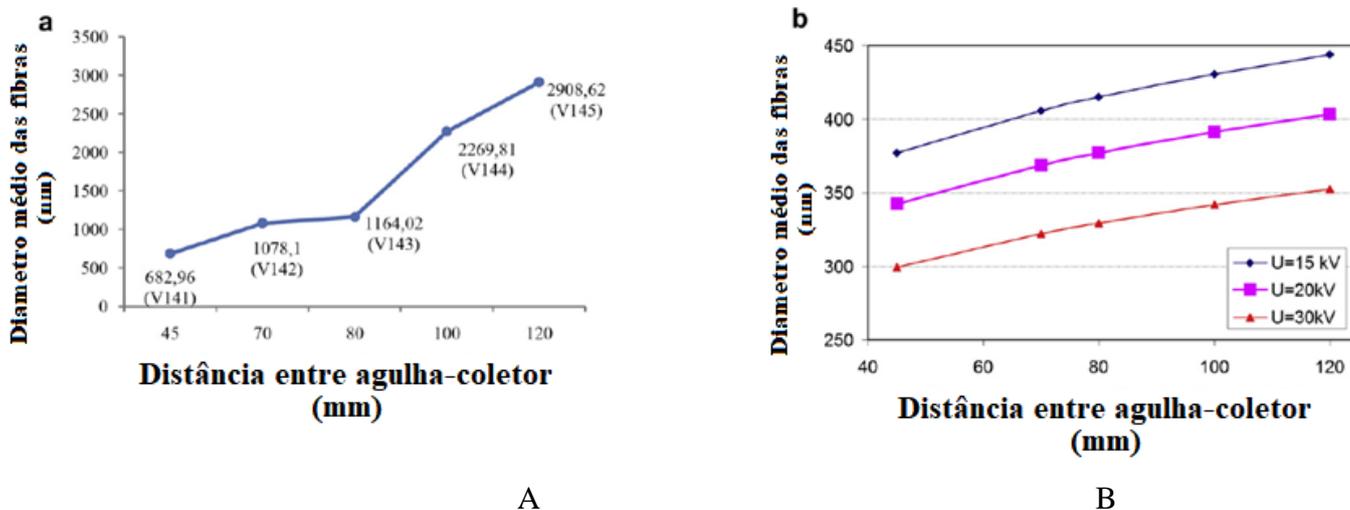


Fonte: Adaptado de [21].

Outro parâmetro que merece bastante atenção é a distância da ponta da agulha até o coletor, uma vez que, tal distância deve ser suficientemente adequada para a atuação correta do campo elétrico bem como promover condições favoráveis para que haja a completa evaporação do solvente ou solidificação do material fundido [36,38]. Tal distância é conhecida como distância de trabalho e é fundamental para a formação adequada de fibra, uma vez que durante esta trajetória ocorre a evaporação do solvente, permitindo a formação de fibras uniformes. Por exemplo, se a distância de trabalho é muito pequena, filmes ou fibras na forma de fita tendem a se formar. Geralmente, os solventes voláteis requerem menores distâncias comparadas aos não voláteis, que podem variar de alguns até dezenas de centímetros [36].

Cramariuc e colaboradores (2013) demonstraram a influência da distância da agulha até o coletor em relação ao diâmetro das nanofibras obtidas experimentalmente com alguns parâmetros fixos como taxa de alimentação e concentração da solução para diferentes voltagens [115], como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13. Relação entre diâmetro médio das fibras e a distância entre agulha-coletor ($Q = 0,1\text{ml/h}$ e solução PEI/DMA/THF a 12%) (A) Dados experimentais com variações; (B) dados teóricos para três voltagens aplicadas 15, 20 e 30 kV.



Fonte: Adaptado de [115].

Como pode ser verificado na Figura 13, o comportamento experimental foi semelhante ao teórico de acordo com a equação 23:

$$d_f = \left(\frac{\rho Q^3}{2\pi^2 I E_\infty} \right)^{1/4} \cdot Z^{-1/4} \quad (23)$$

em que, d_f é o diâmetro da fibra, $I=U/R$, por considerar apenas a condução da corrente; $R=r_s I/S$, a resistência elétrica do jato; $I=Z$, o comprimento do jato (m); $S=\pi h^2/4$, a seção do jato (m^2) e r_s , a resistividade da solução (Ωm), substituindo e rearranjando a equação 23, tem-se a equação 24 [115]:

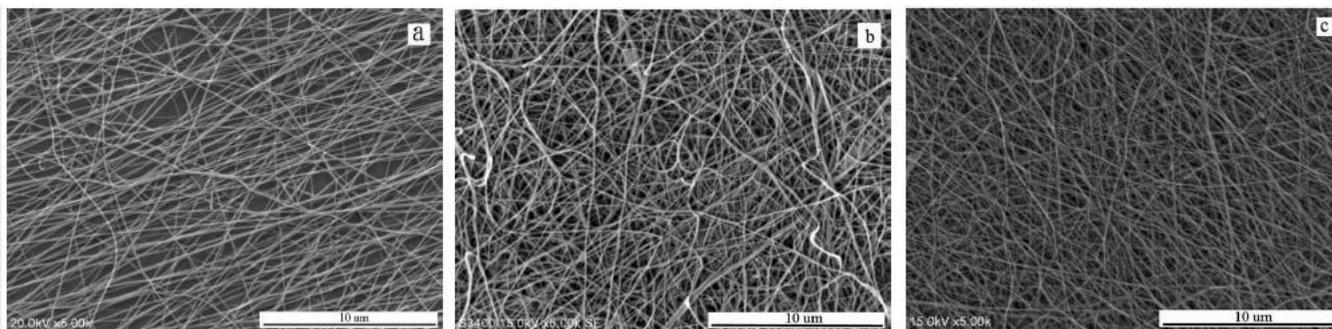
$$d_f = \left(\frac{2r_s \rho Q^3}{\pi^3} \frac{Z}{U^2} \right)^{1/6} [m] \quad (24)$$

A partir da análise da Figura 13 e da Equação 24, pode-se averiguar que o diâmetro das fibras (d_f) varia com o comprimento do jato (Z). Segundo os autores, os experimentos realizados com dimetilacetamida e tetrahydrofurano também revelaram dependência direta do diâmetro da fibra com a distância agulha-coletor. Importante ressaltar, que um aumento da distância de trabalho acima de um valor ótimo, que é determinado pela correlação de parâmetros construtivos e reológicos, leva a formação de fibras com defeitos (fibras coalescentes) [115].

Matuvalcius e colaboradores (2014) estudaram diferentes condições cujos resultados demonstraram que a espessura das fibras e o peso dependem da distância da agulha até o coletor, assim como também, do tempo de coleta [32].

O tempo de coleta é uma outra variável que interfere na morfologia das fibras, no entanto, como relatado por Guibo e colaboradores (2012), o tempo de deposição não alterou o diâmetro das fibras, mas promoveu um aumento da espessura da camada de nanofibras formadas (densidade de nanofibras sob o substrato) e, conseqüentemente, diminuiu o tamanho médio dos poros [123]. Tal fato pode ser observado na Figura 14, que apresenta imagens de microscopia eletrônica das mantas produzidas em diferentes tempos de operação de eletrofição. Tais nanofibras foram eletrofiadas a uma distância agulha-coletor de 8 cm e com uma voltagem de 16kV aplicada, sendo a taxa de alimentação também constante e igual a $0,2mL.h^{-1}$.

Figura 14. Imagens de MEV de nanofibras eletrofiadas a partir de solução de PA6 com diferentes tempos de deposição. (A) 5min; (B) 10 min e (C) 15 min.



Fonte: Adaptado de [123].

2.5.3 Parâmetros ambientais

A influência das condições ambientais não foi estudada extensivamente, mas tem sido relatada que a temperatura pode influenciar o diâmetro da fibra, alterando a viscosidade do jato de polímero assim como a umidade também pode afetar a taxa de evaporação do solvente, que por sua vez afeta o diâmetro e a morfologia das fibras [36,70]. Embora esses parâmetros possam ser facilmente manipulados em configurações comuns de laboratórios, eles devem ser controlados o máximo possível para produzir resultados reprodutíveis.

Sabe-se que a umidade influencia diretamente a morfologia da fibra porque um aumento na umidade promove aumento do número de poros na fibra [105]. A temperatura não só influencia a taxa de volatilização do solvente na solução de polímero como também afeta a viscosidade da solução. Importante ressaltar que temperaturas elevadas aumentam a taxa de volatilização e diminuem a viscosidade da solução reduzindo significativamente o diâmetro da fibra.

Diante disso, pode-se dizer que a obtenção das nanofibras com características específicas para cada aplicação implica em vários ensaios experimentais uma vez que os parâmetros relacionados com a solução de polímero (concentração, viscosidade, peso molecular, volatilidade do solvente, condutividade e tensão superficial), bem como, aqueles relacionados ao processo (voltagem aplicada e campo elétrico, taxa de alimentação da solução de polímero, distância da ponta da agulha até o coletor e tempo de deposição) e as condições ambientais precisam ser previamente determinados.

2.6 FILTRAÇÃO E ELETROFIAÇÃO

Recentemente, com o avanço da nanociência e nanotecnologia, junto com o progresso contínuo no campo das nanofibras, aplicações de filtração de ar usando membranas eletrofiadas ganhou popularidade notável [34,39,124]. O estado da arte aponta inúmeros trabalhos sobre nanofibras aplicadas à filtração de efluentes líquidos, [24,32–34], e já é crescente o número de trabalhos publicados em relação à efluentes gasosos [29,53,104,125]. As nanofibras ao serem adicionadas em meios filtrantes promovem o aumento da eficiência de coleta das partículas comparadas aos meios filtrantes convencionais por possuírem características como alta relação superfície volume, pequeno tamanho de poro e pequenos diâmetros de fibras [46,70]. Essas características tem permitido a ampla utilização em diversos campos de filtração, incluindo filtros de ar para cabine automotiva, respiradores descartáveis, sala limpa, sistemas de purificação de ar, equipamentos de limpeza de gases industriais, purificadores de ar interior, entre outros dispositivos [80].

Em relação ao uso de nanofibras para a filtração de ar é importante considerar o Fator de Qualidade (QF), um parâmetro que é frequentemente usado para avaliar o desempenho geral do meio filtrante, já que combina o efeito da eficiência global de coleta com a queda de pressão. Normalmente, quanto maior o QF, melhor é a capacidade de filtração da membrana, porém, o QF é influenciado pela velocidade da filtração [83]. Geralmente, uma alta velocidade de filtração levará a um valor mais baixo de QF, como foi relatado por vários pesquisadores que analisaram o efeito do fator de qualidade em filtros de nanofibras [24,49,81,126]. Esse parâmetro que é usado para avaliar o desempenho geral de filtração pode ser determinado a partir da equação 25:

$$QF = -\frac{\ln(1 - \eta)}{\Delta P} \quad (25)$$

em que η é a eficiência global de filtração e ΔP é queda de pressão através das membranas. Um filtro com excelente desempenho apresenta um elevado fator de qualidade e isso é alcançado quando a eficiência de filtração é alta e a queda de pressão baixa, constituindo o grande desafio da filtração.

Leung e colaboradores (2010) relataram meios filtrantes com fator de qualidade próximo de $0,02 \text{ Pa}^{-1}$ quando a velocidade foi de 5 cm.s^{-1} [126], enquanto Busher e colaboradores (2013) apresentaram uma análise teórica do desempenho esperado da filtra-

ção em membranas (1 μm de diâmetro médio da fibra) cujo fator de qualidade foi inferior a $0,01 \text{ Pa}^{-1}$ [127]. Bortolassi e colaboradores também obtiveram valores de fator de qualidade próximos a $0,04 \text{ Pa}^{-1}$ e $0,06 \text{ Pa}^{-1}$ para baixas velocidades de filtração ($5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) em testes de nanofiltração utilizando nanofibras eletrofiadas a partir de solução de PAN [49]. Embora uma comparação direta entre esses resultados não possa ser realizada devido a diferentes condições do experimento, a comparação de fatores de qualidade entre os meios filtrantes produzidos se faz importante já que eles representam uma relação entre a eficiência e a queda de pressão.

Matulevicius e colaboradores (2014) avaliaram como as condições experimentais de síntese das nanofibras de PA6 e PA6/6 influenciam a morfologia do material utilizado como meio filtrante. A partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura os autores observaram a formação de quatro tipos diferentes de estruturas das fibras formadas que foram definidas como fibras, fibras uniformes, fibras unidas e “*spider net-like*” (semelhantes a teias de aranha) e que tais diferenças foram consequência das variações quanto à concentração do polímero na solução, bem como, da utilização de diferentes solventes [32]. Foi concluído que a variável que apresenta maior influência no diâmetro das fibras é concentração da solução, porém, também foram apontadas diferenças a partir dos efeitos da voltagem aplicada, força do campo elétrico, distância de trabalho e tempo de deposição. Diante disso, a análise comparativa das características de nanofibras de PA 6/6 e PA 6 obtidas revelou que o PA 6/6 apresenta maior potencial para ser usado em aplicações de filtração uma vez que apresentou 90% de eficiência e baixa queda de pressão. Segundo Maze e colaboradores (2008), fibras de menores diâmetros aumentam a disponibilidade de área de superfície e levam a uma menor queda de pressão, o que também foi relatado por Sundarrajan e colaboradores (2014) que concluíram que a redução do diâmetro da fibra implicou em aumento da eficiência de filtração [30,39].

Uma característica importante em relação às nanofibras produzidas é que a maioria delas não apresentam resistência à tração favoráveis aos processos de filtração. Por serem muito finas e frágeis, acabam se rompendo quando há a passagem de um fluxo gasoso. Dessa forma, uma alternativa encontrada é a utilização de um substrato na confecção de meios filtrantes. Esse substrato seria uma membrana porosa na qual as nanofibras seriam depositadas, já que o uso de um suporte permitiria a manutenção de suas propriedades [39,46]. Wang e colaboradores (2008) investigaram a influência que a camada de nanofibras depositada sobre um substrato exerce sobre a queda de pressão e

eficiência. Os testes realizados mostraram que a adição de camadas de nanofibras aumenta não só a eficiência de filtração, mas também a queda de pressão sendo, portanto, necessário utilizar o fator de qualidade para análise de performance. Segundo os autores, o fator de qualidade está relacionado com o tamanho de partícula penetrante, velocidade de fluxo, diâmetro das fibras e da densidade de nanofibras sobre o substrato e que este fator tende a aumentar, porém, não indiscriminadamente.[34]. Deve-se utilizar substratos capazes de preservar a integridade das nanofibras sem, no entanto, aumentar a queda de pressão de modo a inviabilizar o uso do meio filtrante.

Bortolassi e colaboradores (2019) confeccionaram nanofibras de PAN sob um substrato de PET e obtiveram resultados excelentes em relação à nanofiltração cuja eficiência alcançada foi próxima a 100% [49]. Outra alternativa reportada para reforçar as propriedades mecânicas seria a combinação de polímeros em solução. Wang e colaboradores (2013) desenvolveram uma membrana nanoestruturada a partir de misturas de Policloreto de Vinil e Poliuretano (PVC/PU) cujo desempenho de filtração foi excelente além da melhora significativa das propriedades mecânicas na direção horizontal com resistência à tração próxima a 9,9 MPa [128]. Foi relatada alta eficiência de filtração (99,5%) e baixa queda de pressão (144 Pa), resultados que garantiram desempenho aceitável desses materiais nanocompósitos frente às nanofibras sintetizadas com polímeros puros ou em solução. Seu grupo também sintetizou membranas a partir de misturas poliméricas como nylon 6 e PAN ($2,94 \text{ g.m}^{-2}$) ultraleve que alcançou eficiência de filtração de 99,99%.

No presente trabalho o grande diferencial foi a obtenção de meios filtrantes contendo apenas nanofibras já que apresentaram excelentes resultados em ensaios de tensão-deformação dispensando a utilização de um suporte para as nanofibras.

Zhang e colaboradores (2016) estudaram a estabilidade térmica de nanofibras de poliimida sintetizadas a partir da técnica de eletrospinação alterando a concentração da solução polimérica bem como a tensão aplicada mantendo as outras variáveis constantes. Os autores testaram a estabilidade térmica em diferentes condições de filtração da fumaça proveniente de combustão de motor de carro em condições cuja temperatura variou de 25 a 380° C e notaram que a morfologia das fibras permaneceu inalterada até 370° C quando foi possível constatar a ruptura da fibra assim como deformação e distorção. Após a síntese e análise de estabilidade, foram feitos testes de filtração e comparação com filtros comerciais convencionais produzidos a partir de outros polímeros (PAN e PVP) e concluiu-se que a fibra de poliimida apresentou melhor eficiência de

filtração, menor queda de pressão assim como maior estabilidade térmica com melhores performances a 350° C [129].

Matulevicius e colaboradores (2016), estudaram de forma comparativa a produção de diversos meios filtrantes a partir de diferentes soluções poliméricas em arranjos distintos. Eles concluíram que a estrutura em multicamadas diminui o fator de qualidade já que membranas compostas de uma única camada de nanofibras apresentam melhor desempenho de filtração. Os autores relataram que nanofibras de PVA e PAN podem ser amplamente aplicadas em filtração de ar desde que a temperatura de operação não ultrapasse o ponto de fusão de PVA [47]. Guibo e colaboradores (2013) também relataram que o aumento da camada de nanofibras resulta em membranas mais espessas e que isso leva a uma maior queda de pressão [48].

A combinação de estruturas também tem sido relatada na literatura como alternativa para aumentar a eficiência de filtração de material particulado. Li e colaboradores (2017) eletrofiaram nanofibras de poliimida em feltro de aramida perfurado para aumentar a adesão entre as camadas de fibras. Os autores relataram que a presença das nanofibras diminuíram os custos operacionais de limpeza e troca do meio filtrante e que esse filtro híbrido alcançou eficiência de coleta de 94,83% cujo fator de qualidade foi igual a 0,0214 Pa⁻¹ [130].

Outros pesquisadores relatam a associação de micro e nanofibras para a confecção de membranas. Deng e colaboradores (2019) relataram que as fibras em microescala (3 µm) atuaram como suporte para as nanofibras (300 nm), melhorando a permeabilidade do meio filtrante enquanto as nanofibras, devido à maior relação área/volume, melhoraram o desempenho da filtração para até 99,87% para nanopartículas. Este trabalho fornece uma nova estratégia para o desenvolvimento de materiais aplicados à filtração do ar [131].

Membranas biodegradáveis também sido relatadas na Literatura cuja eficiência de coleta atingiu valores próximos a 100%. Segundo Almeida e colaboradores (2020), as nanofibras de acetato de celulose/brometo de cetilpiridínio (CA/CPB) apresentam permeabilidade adequada e alta eficiência de filtração para nanopartículas de aerossol (que podem incluir carbono negro e o novo coronavírus) [29].

Em relação aos efluentes líquidos também tem sido relatada a utilização de nanofibras como materiais adsorventes no tratamento de águas residuais [12,132]. Qureshi e colaboradores (2017) relataram o excelente desempenho de nanofibras produzidas a partir de semente de milho como adsorventes para remoção de contaminantes oriundos

da indústria têxtil. Tais nanofibras apresentaram uma capacidade extraordinariamente alta para a absorção de RB5, um corante muito utilizado nessas indústrias, cujo desempenho na remoção foi de até 97% após contato por apenas 20 minutos em temperatura ambiente e em pH normal de trabalho [50].

O potencial de funcionalização de membranas eletrofiadas vem sendo discutido por muitos autores, como exemplo, a funcionalização com nanopartículas de prata e de cobre, devido à grande atividade microbiana que tem sido relatada por parte dessas nanopartículas, já que inibiram o desenvolvimento de microrganismos a partir de inativação enzimática [36,49,133]. Essas nanopartículas metálicas são consideradas como uma nova classe de agentes antibacterianos devido às suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Estudos recentes demonstram que a incorporação de nanopartículas de metais oligodinâmicos como óxidos de prata, apresentaram eficiente ação bactericida, agindo como desinfetante, já que inibem o desenvolvimento de microrganismos [134]. O efeito antibacteriano também tem sido relatado, tanto para efluentes líquidos como gasosos. Daels e colaboradores (2011) investigaram o desempenho de nanofibras eletrofiadas a partir de solução de poliamida funcionalizadas com diferentes agentes biocidas e concluíram que este material apresentou alto potencial de filtração líquida assim como grande capacidade de desinfecção [54]. Li e colaboradores (2014) fizeram uma revisão sobre a produção e a atividade de inúmeras nanofibras antibacterianas produzidas pelo método eletrofiação [98]. Bortolassi e colaboradores (2019), avaliaram o desempenho microbiológico de meios filtrantes contendo nanofibras com efeitos biocidas e notaram elevada atividade antimicrobiana [49]. Liu e colaboradores também eletrofiaram uma microfibras biodegradável de fibroína de seda/poli (ácido lático-co-glicólico)/óxido de grafeno (SF/PLGA/GO) para usar como tecido de proteção e demonstrou grande eficácia para poluentes particulados e os agentes patogênicos presentes no ar [135]. Além de estudos nos quais foi relatada a funcionalização de nanofibras com biocidas promovendo redução de bactérias gram positivas e negativas [12,54]. A adição de compostos naturais como agente biocida também tem sido relatada na literatura e a utilização de polímeros naturais como o PVA para confecção das fibras [36,136]. Salussoglia e colaboradores (2020) produziram meios filtrantes contendo nanofibras de PAN e adicionaram óleos essenciais para análise de efeito biocida. Foi observada redução bacteriana de aproximadamente 100% para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* com adição de óleo essencial de tomilho. Além disso, a adição desses compostos não comprometeu a filtração que alcançou 99%

de eficiência para nanopartículas [137]. Dentre os compostos naturais, a adição de própolis tem sido relatada devido ao efeito antimicrobiano e já existem estudos sobre impregnação desse composto em fibras poliméricas como por exemplo Poliamida [138–140].

2.7 NANOFIBRAS E O ATUAL CENÁRIO: EPI'S

A Organização Mundial da Saúde declarou uma emergência de saúde global em 30 de janeiro de 2020 e, subsequentemente, declarou ser uma pandemia em 12 de março de 2020 devido à propagação global de um novo vírus [141]. A Doença por Coronavírus (COVID-19) é uma doença causada pela Síndrome Respiratória Aguda Grave - Coronavírus 2 (SARS-CoV-2), que apresenta um quadro clínico que varia de infecções assintomáticas a condições respiratórias graves [142]. Os vírus SARS-CoV-2 têm forma geral esférica com diâmetros variando de 60 a 140 nm e apresentando picos de 9 a 12 nm em sua superfície [143] sendo que os aerossóis produzidos por pessoas doentes podem conter pedaços de material genético do vírus, que podem facilmente flutuar no ar sendo essa rota significativa de infecção por vírus [144]. A Figura 15 ilustra o novo coronavírus e como partículas podem ser transportadas pelo ar após um espirro. Geralmente, o controle de partículas e microrganismos aerotransportados, principalmente em ambientes internos, é feito por meio de filtração tradicional, que é a abordagem mais amplamente utilizada [8,70,145]. Conforme mencionado anteriormente, a remoção aérea de um vírus é um desafio devido ao seu pequeno tamanho, o que propõe que medidas de controle apropriadas sejam rapidamente implementadas para conter a propagação do SARS-CoV-2 [146].

Figura 15. Imagem do novo coronavírus e do aerotransporte de aerossóis de acordo com o Centro de Controle e Prevenção de Doenças (CDC).



Fonte: adaptado de [147]

A Organização Mundial de Saúde recomendou o uso de equipamento de proteção individual além de medidas como distanciamento social para controlar e prevenir a disseminação da COVID-19 [148]. Existem vários níveis diferentes de EPI's, incluindo precauções padrão, de contato, e relacionadas às gotículas e material suspenso no ar [149]. Os principais tipos de EPI's utilizados são máscaras médicas (ou cirúrgicas), respiradores, protetor facial, óculos, luvas e avental, associados a medidas básicas de higiene, principalmente, das mãos [150]. Além de recomendar os equipamentos de proteção a serem utilizados em cada situação, a Organização Mundial da Saúde também recomenda as normas e padrões que cada tipo de equipamento deve atender [149].

Assim como os filtros tem normas que regulamentam seu uso e classificação, os equipamentos de proteção individual também são testados e validados de acordo com normas e padrões, sendo, principalmente, americanas ou europeias. No Brasil, temos as normas da ABNT (principalmente, NBR 15052, NBR 13698). Como a principal via de transmissão do novo coronavírus assim como da maioria dos agentes infecciosos de vias aéreas superiores é através de aerossóis os principais equipamentos de proteção são as máscaras e respiradores [151–155].

As máscaras cirúrgicas protegem a boca, nariz e trato respiratório contra gotículas e partículas emitidas pelo usuário. Portanto, é usado para prevenir a transmissão de doenças por meio da fala, respiração, tosse e espirros, principalmente, expelidas pelo usuário, evitando a contaminação do ambiente e de outras pessoas [156]. Em geral, as máscaras são submetidas a testes que examinam a capacidade para filtrar partículas, bactérias e vírus, resistência a respingos e sangue sintético, a propagação de chamas e capacidade antimicrobiana e são classificadas em níveis de eficiência e queda de pressão [155]. A norma europeia (EN 14683) descreve, principalmente, os requisitos de construção e desempenho e métodos de teste para máscaras faciais médicas e são classificadas em Tipo I e II. Geralmente, apresentam três camadas, sendo a camada intermediária a responsável pela filtração [157]. A norma brasileira, também apresenta diretrizes para a confecção das máscaras e para os testes de eficiência e queda de pressão, e as classifica segundo limites mínimos de eficiência (ABNT NBR 15052). Já a norma americana (ASTM F2100), consiste em especificar o desempenho dos materiais utilizados nas máscaras. Portanto, este padrão fornece classificação de desempenho para uma variedade de materiais usados na construção de máscaras e são classificadas em níveis 1, 2 e 3 [154]. A Tabela 2 resume as principais características avaliadas em máscaras pelas normas citadas.

Tabela 2. Resumo dos principais testes exigidos pelas normas EN 14689, ASTM F2100 e NBR 15052.

Testes	EN 14683			ASTM F2100			ABNT NBR 15052
	Tipo I	Tipo II	Tipo IIR	Nível 1	Nível 2	Nível 3	*
Eficiência de filtração bacteriana [%]	≥95	≥98	≥98	≥95	≥98	≥98	≥95
Pressão diferencial [mmH₂O)/cm²]	<3.0	<3.0	<5.0	<3.0	<3.0	<5.0	≤4
Eficiência de filtração de partículas de 0,1 µm [%]	*	*	*	≥95	≥98	≥98	≥98
Resistência a respingos/sangue sintético [mmHg]	*	*	120 (16,0 kPa)	80	120	160	*

* Não se aplica

Já os respiradores, protegem todo o trato respiratório contra partículas, gotículas e aerossóis, diferente das máscaras cirúrgicas, oferecendo maior proteção ao usuário. Sua eficácia depende, principalmente, de seu ajuste facial necessário para vedação, eficiência de filtração de partículas sólidas e líquidas e resistência à respiração [158]. As normas para os respiradores são diferentes das especificadas para máscaras. Na Europa, segue-se a EN 149 e suas variações, nos Estados Unidos é de acordo com padrões de teste designados pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) e no Brasil pela ABNT NBR 13698. Os níveis de proteção apontados, PFF2 e PFF3 (EN 149-2001+A1-2009/europeia), são equivalentes aos N95 e N99 (NIOSH-42CFR84/americana) e KN95 e KN99 (GB2626-2006/chinesa) de acordo com a normatização aprovada em cada país [156,159]. A norma brasileira classifica os respiradores da mesma forma que a norma europeia em PFF1, PFF2 e PFF3. A Tabela 3 apresenta um comparativo dessas normas.

Os respiradores PFF2 e PFF3 geralmente contêm uma camada de filtro entre duas camadas de suporte. A camada de filtro inclui uma mistura não tecida de fibras finas e fibras resilientes maiores, confeccionadas, principalmente, de policloreto de vinila, poliamida ou polipropileno; e de polipropileno, polietileno, poliamida ou polissulfona, respectivamente [159]. A Tabela 4 apresenta diferentes tipos de equipamentos de proteção individual e os materiais mais comumente utilizados na sua fabricação.

Tabela 3. Capacidade de filtração de diferentes respiradores de acordo com as normas EN 149-2001+A1-2009, NIOSH-42CFR84 e GB2626-2006.

Classificação	Eficiência de filtração (%) (Partículas $\geq 0,3\mu\text{m}$)
PFF1	≥ 80
PFF2	≥ 94
N95 e KN95	≥ 95
N99 e PFF3	≥ 99
N100 e KN100	$\geq 99,97$

Tabela 4. Polímeros mais utilizados para confecção de EPI's.

Material	Tipo de EPI
	Máscara Cirúrgica
Polipropileno	
Poliestireno	
Policarbonato	
Polietileno	
Poliéster	
	Respirador
Polipropileno	
Celulose	
PVDF	
PTFE	

Adaptado de [159]

Durante a pandemia da COVID-19, uma série de problemas na cadeia de suprimentos, mudanças constantes na política de uso e maior demanda por EPI levaram à escassez desses materiais, especificamente máscaras e protetores faciais. Somado a isso, foi recomendando pela OMS e CDC como alternativa o uso de máscaras de tecido devido aos resultados eficientes em epidemias anteriores. Embora as máscaras caseiras não forneçam o mesmo nível de proteção que as máscaras cirúrgicas, elas podem ser adotadas para diminuir a transmissão de vírus [160]. Dada a grande necessidade de EPI diante da alta demanda, diversos estudos têm sido relatados, desde técnicas de reutilização e

readaptação, impressão de materiais 3D e desenvolvimento de novos materiais, principalmente, aqueles fabricados a partir de polímeros [29,141,161–164].

Conforme relatado na literatura, o uso de meios filtrantes, principalmente nanofibras, apresenta grande potencial para a fabricação de tecidos de proteção, sobretudo filtros para máscaras e respiradores ou até mesmo o material para confecção desses EPI's, já que os meios filtrantes funcionam como barreiras físicas capazes de conter a disseminação do novo coronavírus [29,159,165]. Além da possibilidade de explorar características morfológicas dessas fibras no momento de sua fabricação, que estão associadas a alta eficiência de filtração com baixa queda de pressão, existe também uma ótima opção para a funcionalização dessas nanofibras com aplicação de nanopartículas metálicas de prata, cobre, titânio, entre outros, que se destacam por inibir a disseminação do vírus, já que as nanopartículas são conhecidas por seus efeitos biocidas e virucidas [49,150,166].

Sickbert-Bennett e colaboradores (2020) avaliaram a eficiência de filtração de máscaras e respiradores comerciais de acordo com as diretrizes especificadas pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH/EUA). Os testes foram feitos em um ambiente de câmara cujo objetivo era simular um ambiente real em que o trabalhador é submetido. Segundo os autores, os respiradores N95 apresentaram eficiência de 98,5%, a máscara cirúrgica hospitalar de 71,5% e a máscara cirúrgica com alças de 38,1% o que os levaram a concluir que a eficiência das máscaras está abaixo dos respiradores. Além disso, alguns respiradores não apresentaram eficiência comprovada e foram reprovados nos testes. Segundo os autores, a reutilização de respiradores pode ser uma alternativa diante da escassez de EPI's desde que adotadas medidas comprovadas de desinfecção sem comprometimento da eficiência. Eles também sugerem uma melhoria da qualidade das máscaras faciais [167].

Com o objetivo de avaliar o desempenho de máscaras de tecido, Zangmeister e colaboradores (2020) compararam a eficiência de filtração e a queda de pressão de 14 materiais de tecidos diferentes com máscaras cirúrgicas a partir de mobilidade elétrica de partículas de NaCl, porém, nenhum material teve eficiência de coleta igual aos classificados como N95. De acordo com os autores, as máscaras com multicamadas de tecidos aumentam a eficiência de filtração e a queda de pressão e, portanto, oferecem proteção adequada contra aerossóis de tamanho nanométrico desde que observado o limite de fator de qualidade [157].

Como alternativa aos problemas mencionados, a reutilização desses equipamentos também foi alvo de pesquisa. Côrtes e colaboradores (2021) [168] analisaram máscaras cirúrgicas e respiradores utilizados em um hospital de São Paulo de acordo com as diretrizes propostas pela norma brasileira (ABNT NBR 15052) com o objetivo de avaliar a possibilidade de reutilização desses materiais. Segundo os autores, em relação a queda de pressão, todos os materiais foram aprovados após o processo de descontaminação porque apresentaram valores iguais ou inferiores a 4 mmH₂O, como determinado na norma. A eficiência da filtração de partículas de 0,08 a 0,14 µm foi analisada e máscaras cirúrgicas e respiradores mantiveram alta eficiência (> 92% e 96%, respectivamente) após a descontaminação. De acordo com a norma NBR 15052 a eficiência deve ser ≥98%. No entanto, os autores justificam a menor eficiência alcançada devido ao menor tamanho das partículas utilizadas nos testes já que a norma determina partículas de 0,105 µm.

É interessante ressaltar que devido às várias normas existentes, é importante garantir que o teste realizado atenda a uma norma específica cujos procedimentos de análise devem sempre ser respeitados. Além disso, deve-se considerar possíveis variações a depender das condições de testagem dessas matérias.

Infelizmente, a ocorrência de endemias e pandemias é recorrente e há uma necessidade de melhor preparação por todos os países do mundo. Portanto, a tarefa de produzir, sobretudo, máscaras faciais e respiradores, de forma rápida e eficiente é urgente em todo o mundo.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver meios filtrantes de fibras finas eletrofiadas utilizando o PET reciclado para a produção de fibras e estudar o efeito das variáveis da técnica de *electrospinning* na confecção de meios filtrantes constituídos por micro e nanofibras de politereftalato de etileno (PET) reaproveitado de garrafas plásticas pós-consumo.

A meta é determinar quais as melhores condições de fiação e como as propriedades estruturais e morfológicas dos meios filtrantes influenciam na coleta de nanopartículas, sendo o principal propósito a obtenção de filtros resistentes, altamente eficientes e que apresentem baixa queda de pressão, além de apresentar um caminho favorável e promissor para o reaproveitamento de garrafas PET.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os melhores parâmetros operacionais da técnica de eletrofiação através de testes, análises morfológicas e de desempenho, para obter meios filtrantes eficientes na filtração de ar de ambientes internos;
- Confeccionar os meios filtrantes: micro e nanofibras;
- Comparar as performances de membranas constituídas de micro e nanofibras;
- Determinar o Fator de qualidade das membranas produzidas;
- Determinar a necessidade ou não de suporte para as nanofibras;
- Analisar a aplicação dos meios filtrantes confeccionados comparando-os aos comerciais existentes;
- Verificar a viabilidade de utilizar estes meios filtrantes como Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) através de testes de eficiência de filtração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os reagentes utilizados na preparação da solução para produzir os meios filtrantes e para a geração de nanopartículas. Também será mostrado o procedimento experimental de eletrofiação, a caracterização e a avaliação da eficiência dos meios filtrantes produzidos, bem como todos os equipamentos necessários.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a confecção das nanofibras foram garrafas PET pós-consumo de embalagens de 500 mL, todas de um produto específico, empregadas para o preparo das soluções. Os solventes utilizados para o preparo das soluções foram o ácido trifluoroacético (TFA) e diclorometano (DCM). Para o processo de eletrofiação foram usadas seringas plásticas de 10 mL, agulhas descartáveis de diferentes diâmetros e folhas de papel alumínio para a coleta das fibras.

Para os testes de eficiência foram preparadas soluções a partir de cloreto de sódio e água destilada.

Os filtros HEPA comerciais utilizados nos testes comparativos foram doados por fabricantes industriais. O filtro de Quartzo (microquartzo QM-A) da Energética[®] Qualidade do Ar e o filtro de Poliéster da Filtracom Ltda – Divisão de Filtros & Sistema. A manta microporosa comercial usada como suporte em teste específico foi fornecida pela empresa *Freudenberg* da Alemanha.

Os EPI's utilizadas nos testes foram adquiridas de estabelecimentos comerciais. Ao todo foram quatro equipamentos: Filtro N95, Respirador KN95, Máscara cirúrgica e Máscara cirúrgica hospitalar como apresentados na Figura 16.

Figura 16. Fotografia dos EPI's utilizados nos testes.



4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos meios filtrantes

Os meios filtrantes produzidos pelo processo de eletrofição foram desenvolvidos no Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Como fonte do polímero foram utilizadas garrafas PET de embalagens de 500 mL pós-consumo. Todas as garrafas foram lavadas com água destilada, borrifadas com etanol em excesso e submetidas a secagem em laboratório por um período de 24 h, sendo, posteriormente, cortadas em quadrados de 3×3 mm, como apresentado na Figura 17.

A mistura de solventes foi preparada com Ácido Trifluoroacético (TFA) e diclorometano (DCM) na proporção de 70/30% em peso. Soluções de 20, 12 e 10% em peso de PET foram preparadas com a adição das peças de PET na mistura de solventes. Em seguida, a solução vedada com papel filme permaneceu sob agitação (750 rpm) à temperatura ambiente (25 °C) por um período de 3h dentro de uma capela até a completa dissolução do PET [12,19,21,32], como mostrado na Figura 18.

Figura 17. Garrafas PET cortadas para o preparo das soluções.

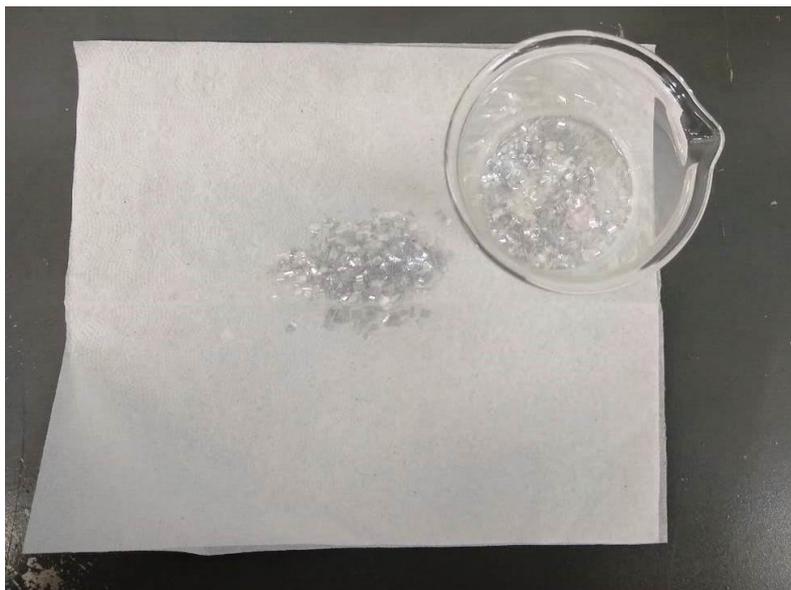


Figura 18. Solução de PET para eletrofição.



A viscosidade das soluções foi medida usando um viscosímetro spindle SC4-18 (Brookfield LV-DVIII) e também espectroscopia de raios X por dispersão em energia, EDX ou EDS, (EDX, Bruker XFlash 6/60) usada para a análise elementar e caracterização química das amostras. O comportamento reológico das soluções foi avaliado a partir do ajuste das curvas de tensão por taxa de cisalhamento segundo o Modelo de Ostwald-

de-Waele ou Lei das Potências (1923, 1925) [169] que considera fluidos que exibem comportamentos diferentes dos previstos por Newton, ou seja, relação não linear entre tensão e taxa de cisalhamento. A equação 26 descreve esse ajuste.

$$\tau = k * \gamma^n \quad (26)$$

em que τ é a tensão de cisalhamento, γ a taxa de deformação, k é o índice de consistência e n o índice da Lei das Potências. O índice n define o comportamento dos fluidos e o índice de consistência, k , indica o grau de resistência do fluido durante o escoamento apresentando relação com a viscosidade aparente do fluido. Ou seja, quanto maior o valor de k , mais viscoso será o fluido. Já o valor de n , está relacionado ao comportamento do fluido e seu valor indica se é dilatante ($n > 1$), pseudoplástico ($n < 1$) ou fluido newtoniano ($n = 1$).

A solução foi colocada em uma seringa com escoamento contínuo controlado por uma bomba de infusão, a voltagem aplicada pela fonte de alta tensão foi controlada e as fibras formadas foram depositadas em um coletor metálico rotativo. Durante a eletrofiação houve o controle constante da temperatura (entre 23 e 26 °C) e umidade (até 60%) para garantir a reprodutibilidade do processo. A Figura 19 ilustra a deposição das fibras sob o coletor metálico durante a eletrofiação.

Figura 19. Deposição das fibras sob o coletor metálico durante o processo de eletrofiação.



Os parâmetros da técnica de eletrofiação utilizados para estes testes estão apresentados nas Tabelas 2 a 5. Inicialmente foram realizados testes de acordo com as melhores condições reportadas na literatura [12,19,22] a partir de um planejamento unifatorial. Essas amostras foram nomeadas de PET20%_1 até PET20%_6, e seus parâmetros operacionais encontram-se organizados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros operacionais para eletrofiação de soluções PET20%.

Amostra	Voltagem aplicada (kV)	Concentração polimérica (% p/p)	Distância de trabalho (cm)	Vazão de alimentação (mL/h)	Diâmetro da agulha (mm)	Tempo de coleta (h)	Velocidade do coletor (RPM)
PET20%_1	20	20	15	0,8	0,7	6	357
PET20%_2	25	20	15	0,8	0,7	6	357
PET20%_3	20	20	10	0,8	0,7	6	357
PET20%_4	25	20	10	0,8	0,7	6	357
PET20%_5	20	20	15	0,8	1,2	6	357
PET20%_6	27	20	15	0,8	0,7	6	357

Após a caracterização da distribuição de diâmetros, novos testes foram efetuados alterando-se algumas variáveis do processo e as amostras PET20%_4, PET20%_5 e PET20%_6 foram descartadas para os testes seguintes. As condições experimentais usadas nesses ensaios estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros operacionais para eletrofiação de soluções PET12%.

Amostra	Voltagem aplicada (kV)	Concentração polimérica (% p/p)	Distância de trabalho (cm)	Vazão de alimentação (mL/h)	Diâmetro da agulha (mm)	Tempo de coleta (h)	Velocidade do coletor (RPM)
PET12%_1	20	12	10	0,8	0,7	6	357
PET12%_2	20	12	10	1,0	0,7	6	357
PET12%_3	20	12	10	0,8	0,7	3	177
PET12%_4	20	12	10	0,8	0,7	6	177

Após a caracterização da distribuição de diâmetros, permeabilidade, porosidade, eficiência de coleta e queda de pressão, novos testes foram realizados alterando-se algumas variáveis do processo. Testes com agulhas de diferentes diâmetros também foram realizados já que utilizando agulhas de maiores diâmetros obteve-se fibras mais alinhadas, porém, fibras desalinhadas facilitam a captura das nanopartículas, por esse

motivo, optou-se pela redução do diâmetro das agulhas. As novas amostras foram produzidas de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 7 e nomeadas de amostras PET10%_1 até PET10%_2 e também, na Tabela 8 amostras PET7%_1 e PET7%_2.

Tabela 7. Parâmetros operacionais para eletrofiação de soluções PET10%.

Amostra	Voltagem aplicada (kV)	Concentração polimérica (% p/p)	Distância de trabalho (cm)	Vazão de alimentação (mL/h)	Diâmetro da agulha (mm)	Tempo de coleta (h)	Velocidade do coletor (RPM)
PET10%_1	20	10	10	0,8	0,7	3	177
PET10%_2	20	10	10	0,5	0,7	3	177
PET10%_3	20	10	10	0,3	0,55	4	177
PET10%_4	20	10	10	0,5	0,3	3	177
PET10%_5	25	10	10	0,5	0,3	3	177
PET10%_6	20	10	10	0,8	0,55	3	177
PET10%_7	20	10	10	0,8	0,3	3	177
PET10%_8	20	10	10	0,8	0,3	3	357

Tabela 8. Parâmetros operacionais para eletrofiação de soluções PET7%.

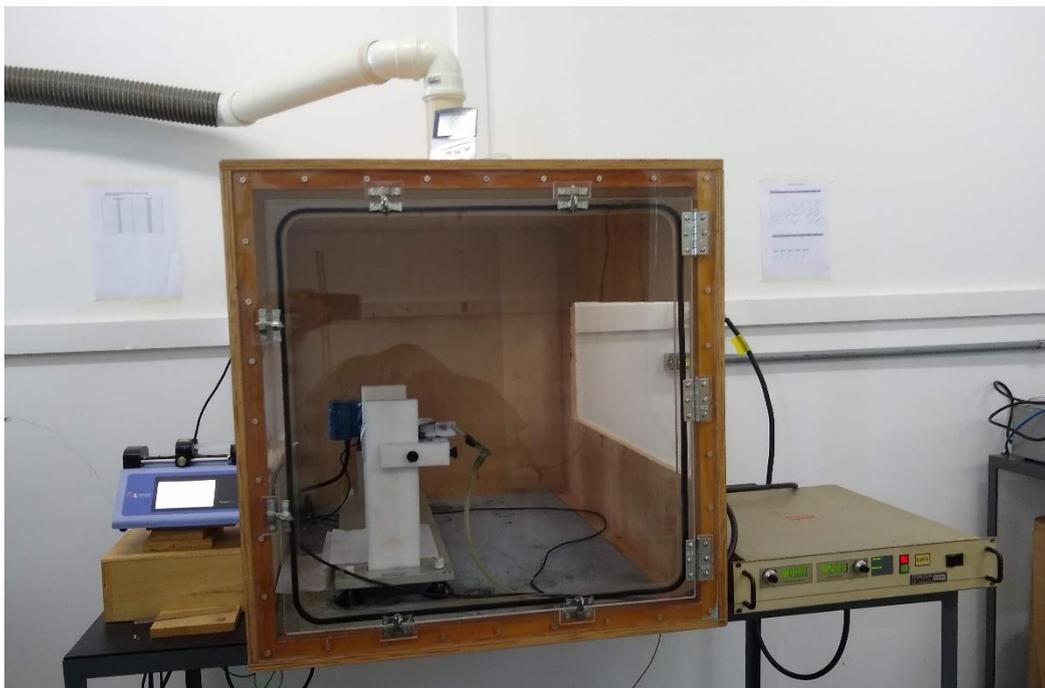
Amostra	Voltagem aplicada (kV)	Concentração polimérica (% p/p)	Distância de trabalho (cm)	Vazão de alimentação (mL/h)	Diâmetro da agulha (mm)	Tempo de coleta (h)	Velocidade do coletor (RPM)
PET7%_1	20	7	10	0,8	0,7	3	177
PET7%_2	20	7	10	0,5	0,7	3	177

De acordo com o exposto nas Tabelas 6 a 8, 20 meios filtrantes foram produzidos e caracterizados sendo possível determinar condições de processo adequadas à produção de meios filtrantes para aplicações em filtração de ar com resultados satisfatórios (alta eficiência de coleta e baixa queda de pressão). Em conformidade aos resultados obtidos quanto à espessura das mantas produzidas, verificou-se que elas se apresentavam apropriadas para os testes de filtração.

Neste sentido, é importante ressaltar que todas as membranas citadas neste trabalho foram confeccionadas sem a presença de um substrato para a coleta das nanofibras, o que as configura como meios filtrantes constituídos unicamente de microfibras e de nanofibras de PET.

Os equipamentos para eletrofiação foram adquiridos e o aparato experimental montado no Laboratório de Controle Ambiental. Sendo a fonte de alta tensão (High Voltage Power Supply, T1CP 300 304n-iSeg), o coletor cilíndrico para deposição das nanofibras que foi confeccionado com as seguintes dimensões $D=10$ cm e $L=20$ cm, bomba de infusão (Elite I/W PROGR SINGLE, Marca Harvard) e capela (SP 80N CENTR FS30) onde foram preparadas as soluções. A Figura 20 exhibe os equipamentos que compõem a unidade experimental de eletrofiação.

Figura 20. Unidade experimental do eletrofiação do Laboratório de Controle Ambiental.



4.2.2 Caracterização e análise de desempenho do meio filtrante

A determinação do diâmetro médio das fibras, espessura do meio filtrante e porosidade foram determinadas através da análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Philips, modelo XL30FEG, distância de trabalho de 10 mm e voltagem igual a 10 kV) cujas amostras foram recobertas com ouro puro para a condução dos elétrons antes de serem analisadas. A distribuição de tamanho das fibras e espessura foram obtidas através de software de análise de imagem Imagem J1.29X e do plug-in ImageJ, conforme descrito por Bortolassi et al. (2019) e por Salussoglia et al. (2020) [53,137]. Duas amostras de cada meio filtrante foram analisadas

com ampliações de 500X e 4000X, com cinco imagens obtidas para cada amostra totalizando 10 imagens por aumento de cada amostra.

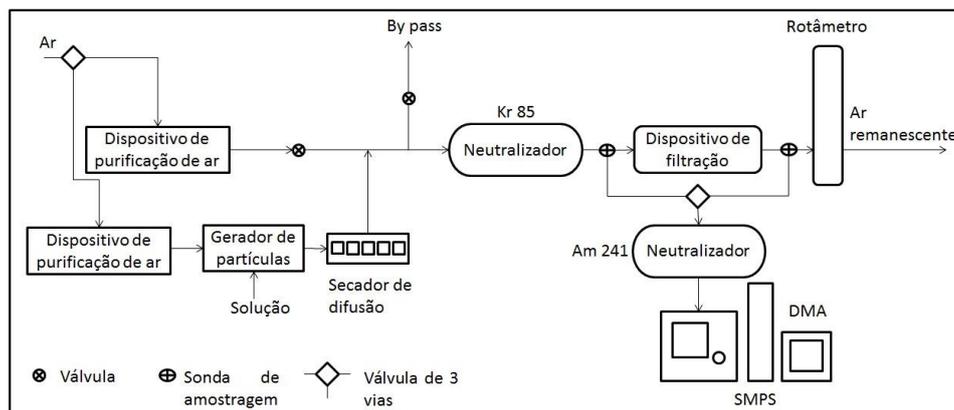
As propriedades mecânicas das membranas foram testadas em um analisador dinâmico-mecânico (DMA-TA, Modelo Q800). As dimensões das amostras testadas foram de 5,40 a 5,50 mm de comprimento por 6,80 a 7,00 mm de largura e o alongamento do material foi efetuado a uma velocidade de $700 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ em temperatura ambiente (25°C).

A permeabilidade, determinada experimentalmente, foi obtida através da Equação de Darcy em duplicata. Inicialmente, mediu-se a queda de pressão em valores pré-estabelecidos de vazão volumétrica que variaram de 0,1 a 2,0 L/min. Depois foi calculada a velocidade superficial do aerossol para área de filtração igual a $5,2 \text{ cm}^2$ e viscosidade superficial do fluido de $1,74 \times 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Dessa forma, as curvas de queda de pressão por espessura ($\Delta P/L$) em função da velocidade superficial do aerossol para cada amostra foram obtidas e os valores das constantes de permeabilidade (K_1) para as amostras avaliadas foram determinados pela igualdade do coeficiente angular da curva com a razão μ/K_1 , cujo coeficiente angular foi determinado a partir de um ajuste linear ($y=ax$) para cada curva obtida.

Após a caracterização os meios filtrantes foram utilizados em ensaios de filtração, empregando a unidade experimental apresentada nas Figuras 21 e 22, construída no Lab-Cam/DEQ/UFSCar. Nanopartículas de NaCl foram utilizadas como molécula modelo para os ensaios de filtração sendo estas geradas a partir de uma solução de 1 e de 0,1 g/L de cloreto de sódio (NaCl) [31,47,170] na faixa de diâmetros de 7 a 300 nm, sendo que MPPS típico para a maioria dos filtros está entre 100 e 300 nm [46]. Para os ensaios de filtração, os parâmetros utilizados basearam-se nas normas EN 799 cuja velocidade superficial foi mantida em 4,8 cm/s, a vazão constante igual a 1500 mL/min para uma área filtrante de $5,2 \text{ cm}^2$ [65]. Dessa forma, com o analisador de partículas por mobilidade elétrica (SMPS) foi possível obter a distribuição de diâmetro e a contagem do número de partículas antes e após a passagem do fluxo de ar pelo meio filtrante, tornando possível a medida da eficiência experimental dos meios filtrantes.

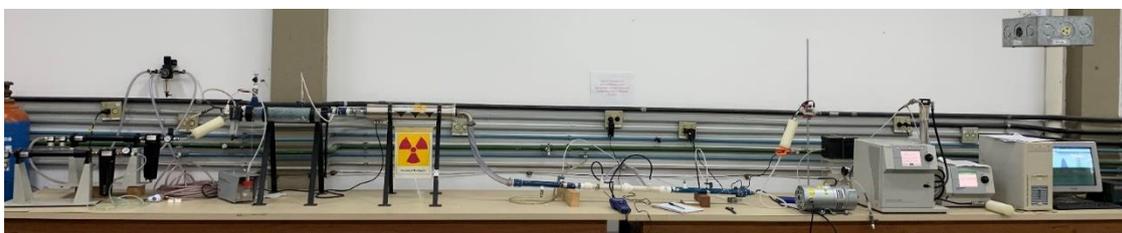
Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, conforme esquematizado na Figura 21 e exposto na Figura 22. Cada equipamento da unidade experimental está descrito a seguir (a – i). Além dos equipamentos indicados no fluxograma, foram utilizados o manômetro digital e o compressor de ar.

Figura 21. Fluxograma da unidade experimental.



Fonte: Adaptação de [73]

Figura 22. Unidade experimental de testes para nanopartículas.



a) Dispositivos de Purificação de Ar

Os dispositivos de purificação de ar, TSI modelo 3074 B, foram empregados para remover as impurezas contidas na corrente de ar de entrada. Cada dispositivo é constituído por três filtros e um sistema com membranas. Dessa forma, a corrente de ar ao entrar no dispositivo de purificação, passa por um pré-filtro, um filtro coalescente, por um conjunto de membranas e, por fim, por um filtro de carvão ativado. Dois dispositivos de purificação de ar estão ligados à válvula de três vias que divide o ar oriundo do compressor na linha principal e secundária.

b) Gerador de Partículas

As partículas foram geradas através do processo de nebulização pelo gerador de partículas (Modelo 3079 TSI). O ar comprimido oriundo do dispositivo de purificação de ar da linha secundária adentra no inalador pelo reservatório de solução. O impactador inercial remove as gotas de grande tamanho, que retornam para o reservatório, e as demais, de tamanho adequado, seguem para o secador de difusão.

c) Secador de Difusão

O secador de difusão, TSI modelo 3062, foi utilizado para remover a umidade do ar proveniente do gerador de partículas. O secador é composto por dois cilindros concêntricos, o externo é de acrílico e o interno de tela metálica. A região entre os dois cilindros é preenchida com sílica-gel, material utilizado para remover a umidade. Após passar pelo secador o fluxo de ar segue para a linha principal, antes do neutralizador.

d) Neutralizadores

Os neutralizadores foram usados com intuito de estabilizar as cargas eletrostáticas das partículas geradas na unidade experimental. Para isso, são utilizados dois secadores, um localizado antes do dispositivo de filtração na linha principal, com fonte de Criptônio 85, e outro antes do Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica, com fonte de Amerício 241.

e) Dispositivo de Filtração

O meio filtrante a ser analisado (Figura 23 A) é colocado no dispositivo de filtração que é composto por duas partes desmontáveis, sendo uma das partes apresentada na Figura 23 B com área de filtração de $5,2 \text{ cm}^2$. O dispositivo fechado é conectado à linha de testes como indicado na Figura 23 C e é constituído de sondas de amostragem, sendo uma antes e outra após o meio filtrante, indicadas por setas na Figura 23 C para monitorar a queda de pressão no filtro através de um manômetro digital. Cada conector foi instalado a 12 cm do meio filtrante.

Figura 23. Dispositivo de filtração: (A) meio filtrante com área de 5,2 cm², (B) área de filtração e (C) dispositivo encaixado na linha de nanopartículas.



f) Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica

A amostragem de partículas foi feita por duas sondas, de 2 mm de diâmetro, instaladas a 26 cm antes e depois do meio filtrante. As sondas estavam alinhadas ao centro do duto para coleta das partículas. As sondas foram ligadas a uma válvula de três vias de acionamento manual para que fosse possível acionar a amostragem pretendida.

O Analisador de partículas por mobilidade elétrica (APME) é um equipamento constituído por um Impactador, um Classificador Eletrostático, modelo 3080 - ano 2007, e um Contador de partículas ultrafinas (CPU), modelo 3776 – ano 2007, ambos da marca TSI. O Analisador de mobilidade diferencial (AMD) é acoplado ao Classificador Eletrostático. O AMD foi configurado com a torre Nano-DMA para a medição da faixa de diâmetro de partículas nanométricas. Este conjunto de equipamentos é capaz de oferecer a concentração de partículas por faixa de diâmetros de partículas de aerossol amostrado. O aerossol, proveniente da linha principal, passa por um impactador inercial, onde as partículas maiores são removidas. As partículas remanescentes seguem para o AMD, são então separadas de acordo com a mobilidade elétrica. Uma pequena fração de partículas é direcionada para o CPU para que sejam contadas. Para o funcionamento do APME alguns parâmetros foram estabelecidos em estudos anteriores [171]: viscosidade do gás, densidade da partícula, impactador, modelo do ADM, vazão do aerossol

amostrada, vazão do ar de diluição, tempo de *scan up* (tempo que as partículas são classificadas em função da tensão, sendo que a tensão aumenta exponencialmente), tempo de *retrace* (que se refere ao tempo necessário para a tensão retorne ao valor inicial para que seja realizada uma nova varredura), e tempo de *break* (que foi o tempo de espera entre um escaneamento e outro). Estes parâmetros estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros para o funcionamento do Analisador de partículas por mobilidade elétrica.

Impactador (cm)	0,0710	Tempo de <i>scan up</i> (s)	300
Vazão da amostragem (l/min)	1,5	Tempo de <i>retrace</i> (s)	15
Densidade da partícula (g/l)	2,16	Tempo de <i>break</i> (s)	0

g) Rotâmetro

A vazão de ar que circula na linha foi medida pelo rotâmetro, Gilmont Instruments, modelo Compact Shielded Flowmeter. A vazão foi ajustada em 1500 mL/min pelas válvulas posicionadas entre o dispositivo de purificação de ar da linha principal e neutralizador de Criptônio. O rotâmetro estava localizado após o dispositivo de filtração.

h) Manômetro

A queda de pressão foi monitorada pelo manômetro digital, TSI modelo 9555P, ligados em sondas de amostragem do dispositivo de filtração. O manômetro possui o erro de 1% na leitura ou 0,001 Pa, o que for maior.

i) Compressor de Ar

O compressor de ar, Schulz modelo MSV12/175 com capacidade de 8,3 bar, localizado na parte externa do laboratório de controle ambiental fornece ar comprimido para a linha de filtração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

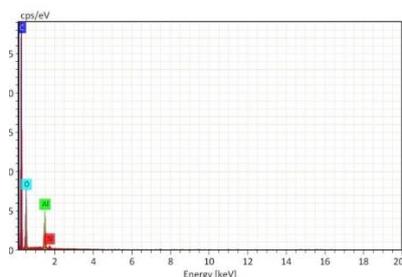
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho bem como sua discussão em tópicos. Serão apresentados resultados referentes a análise da garrafa PET e da solução para eletrofição. Posteriormente, será apresentada a caracterização das membranas produzidas, os resultados de ensaios de tensão-deformação e a análise da influência dos parâmetros operacionais sob a morfologia das fibras. Em seguida, serão apresentados os resultados de análise de desempenho de filtração para microfibras e nanofibras e uma análise comparativa das mesmas. Por fim, resultados comparativos das membranas com filtros comerciais HEPA e aplicação das membranas como EPI's.

5.1 Análise comparativa da composição das garrafas PET

Foi feita uma análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) que possibilitou comparar a composição de porcentagem atômica dos materiais usados. A Figura 24 mostra a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) e análise elementar de fibras de PET, assim como PET-garrafa e polímero puro. Essa análise geralmente é feita para verificar a presença de contaminantes, principalmente, metais pesados uma vez que as garrafas utilizadas neste trabalho foram reutilizadas.

Verifica-se nas Figuras 24 (A) a (E) que os principais elementos encontrados nos materiais, carbono e oxigênio, aparecem em quantidades semelhantes, com carbono com uma porcentagem de massa de 64% para PET puro e 74% para PET-garrafa, e oxigênio a 34% e 25%, respectivamente, e o restante dos elementos (silício e alumínio) em porcentagens muito menores. Com base na composição (em porcentagens) de massa atômica PET puro e para PET-garrafa, foi possível observar que as relações entre eles estão dentro da faixa de erro, ou seja, as composições não sofreram grandes mudanças. As variações existentes podem possivelmente ser devido ao processo de fabricação da garrafa e o desgaste do polímero após a produção da garrafa [14]. Dessa forma, pode-se inferir que não houve alteração significativa na composição que comprometesse o uso de garrafas plásticas como fonte polimérica para a produção de fibras. Também foi observado que os principais elementos encontrados nas fibras, carbono e oxigênio, aparecem em quantidades semelhantes ao PET puro, 65% de carbono e 35% de oxigênio, o que também nos permitiu concluir que as relações entre os precursores e os produtos estão dentro da faixa de erro, ou seja, as composições não sofreram grandes alterações.

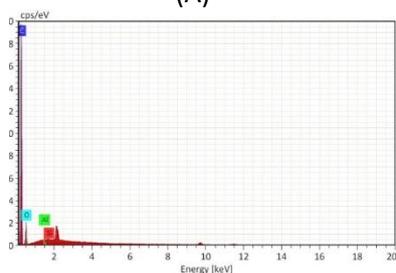
Figura 24. Mapeamento por EDX dos elementos carbono, oxigênio, silício e alumínio: (A) Espectroscopia de raios X por energia dispersiva: PET puro, (B) análise elemental: PET puro, (C) Espectroscopia de raios X por energia dispersiva: PET-garrafa, (D) análise elemental: PET-garrafa, (E) Espectroscopia de raios X por energia dispersiva: PET20%_3 e (F) análise elemental: PET20%_3.



(A)

Element	Mass (%)	Mass Norm. (%)	Atom (%)	Abs. Error (%) (1 sigma)
Carbon	63.94	63.94	70.85	7.27
Oxygen	33.53	33.53	27.89	4.25
Aluminium	2.54	2.54	1.25	0.15
Silicon	0.00	0.00	0.00	0.00
Sum	100.00	100.0	100.0	----

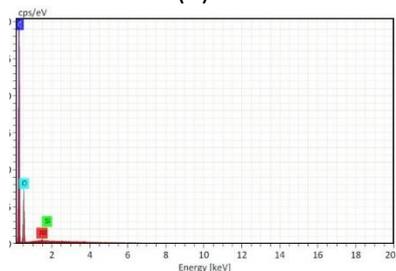
(B)



(C)

Element	Mass (%)	Mass Norm. (%)	Atom (%)	Abs. Error (%) (1 sigma)
Carbon	74.92	74.92	79.96	8.79
Oxygen	24.90	24.90	19.95	3.76
Aluminium	0.15	0.15	0.07	0.04
Silicon	0.04	0.04	0.02	0.00
Sum	100.0	100.0	100.0	----

(D)



(E)

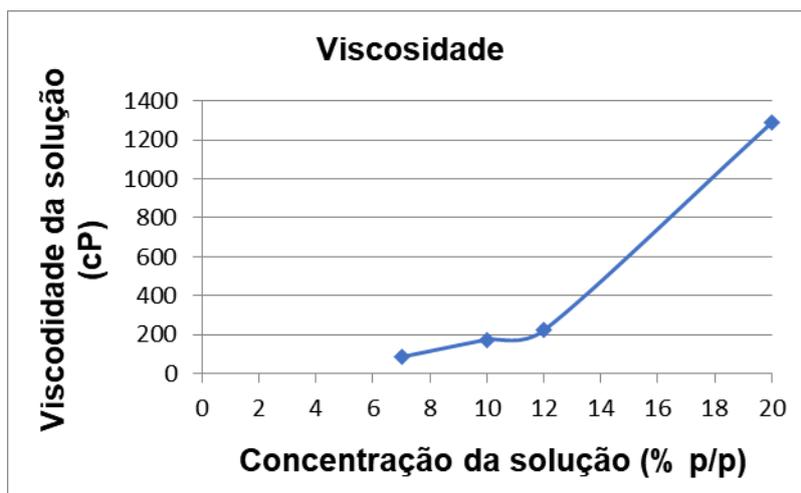
Element	Mass (%)	Mass Norm. (%)	Atom (%)	Abs. Error (%) (1 sigma)
Carbon	64.79	64.79	71.06	7.35
Oxygen	35.06	35.06	28.87	4.46
Aluminium	0.11	0.11	0.05	0.03
Silicon	0.04	0.04	0.02	0.00
Sum	100.0	100.0	100.0	----

(F)

5.2 Viscosidade da solução

Após o preparo das soluções a viscosidade foi medida usando um viscosímetro Brookfield SC4-18 (spindle SC4-18) e os valores obtidos estão apresentados na Figura 25. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que à medida que a concentração da solução aumentou variando de 7 para 10, 12 e 20% (p/p), a viscosidade da solução também aumentou, de 109,53 para 172,28; 221,68 e 1286,71 cP, respectivamente. Considerando que, quando um polímero sólido é dissolvido em um solvente, a viscosidade da solução é diretamente proporcional à sua concentração, o aumento na concentração polimérica levou ao aumento da viscosidade da solução, como apresentado. Isso ocorre porque a viscosidade da solução está associada à concentração polimérica [111].

Figura 25. Comportamento da viscosidade da solução em relação à concentração polimérica.



Já a Tabela 10 contém os parâmetros reológicos relacionados às curvas de fluxo das soluções poliméricas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento ajustadas pela Lei das Potências apresentadas na Figura 26.

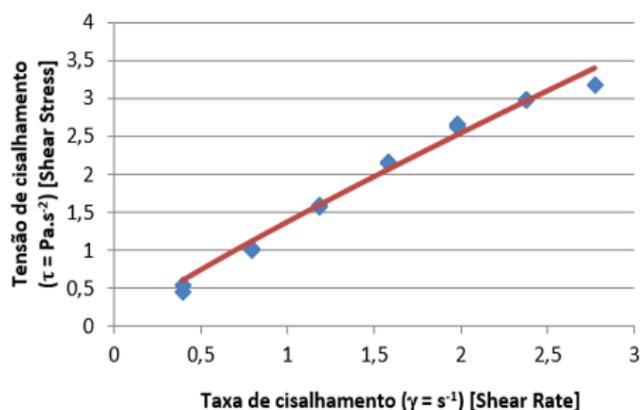
Tabela 10. Parâmetros reológicos das soluções: k , índice de consistência e n , índice de comportamento dos fluidos de acordo com a Lei das Potências.

Concentração da solução (%)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)	R^2 (-)
PET7%	0,2320	0,7315	0,9018
PET10%	0,3607	0,7165	0,9218
PET12%	0,5952	0,5918	0,6772
PET20%	1,3707	0,8887	0,9871

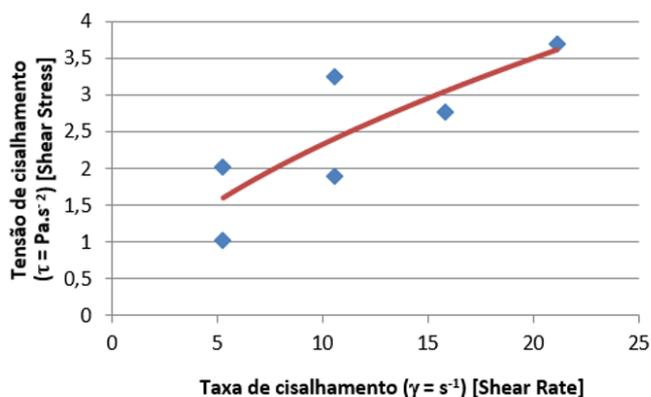
A partir dos resultados obtidos, constatou-se que o valor de k (grau de resistência ao escoamento do fluido) aumentou à medida que a concentração de PET na solução tornou-se maior (Tabela 10), o que indica que o aumento da concentração polimérica foi acompanhado do aumento da viscosidade da solução conforme o exposto no gráfico da Figura 25. De acordo com os dados da Tabela 10, todas as amostras apresentaram valores de n menores que a unidade e, portanto, pode-se dizer que todas as soluções deste trabalho apresentaram comportamento pseudoplástico cuja diminuição da viscosidade aparente ocorre em decorrência do aumento da taxa de cisalhamento. Ou seja, a tangente em cada ponto da curva de escoamento (viscosidade aparente) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento [169,172].

As curvas contidas na Figura 26 foram obtidas quando se aumentou a rotação e, portanto, de acordo com o formato apresentado, pode-se inferir que as soluções tendem ao comportamento tixotrópico. Fluidos tixotrópicos são aqueles caracterizados pela diminuição da viscosidade aparente do líquido em relação ao tempo de aplicação de uma taxa de deformação [172].

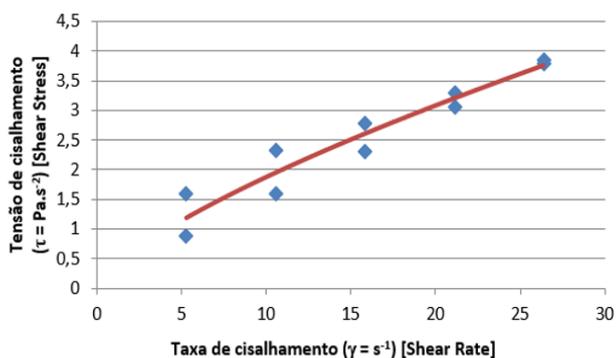
Figura 26. Curvas do comportamento reológico de diferentes concentrações de soluções de PET: (A) 20%; (B) 12%, (C) 10% e (D) 7%.



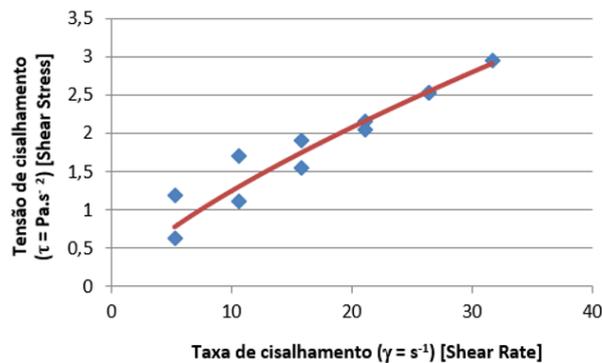
(A) Solução a 20%



(B) Solução a 12%



(C) Solução a 10%



(D) Solução a 7%

5.3 Caracterização das membranas

A caracterização dos materiais produzidos foi feita de acordo com o exposto no tópico Materiais e Métodos. Como observado nas Tabelas de parâmetros operacionais (Tabelas 6 a 8), todos os parâmetros foram alterados e foi possível concluir que todos exercem influência sob a morfologia das fibras e, por conseguinte, no desempenho de filtração. Foi feita uma análise univariável da influência dos parâmetros operacionais na morfologia e no desempenho de filtração das amostras, como explicado nos tópicos

seguintes.

Sabe-se que o comportamento do transporte de fluidos em meios fibrosos é bastante complexo, o que torna difícil determinar uma estrutura geométrica perfeita [173]. Dessa forma, não há como determinar um valor específico isolado para as características estruturais de um meio filtrante para se obter o melhor desempenho, mas uma combinação de características como diâmetro de fibra, espessura, porosidade, constante de permeabilidade, entre outros. Por isso, o estudo da morfologia combinado aos ensaios de filtração é que o permite caracterizar a viabilidade técnica e econômica de um meio filtrante. Como o objetivo deste trabalho foi a confecção de meios filtrantes fibrosos para uso em purificação de ar, as características favoráveis ao desempenho ideal de um filtro, como alta eficiência de coleta e baixa queda de pressão, foram consideradas durante a otimização do processo.

As características das membranas que obtiveram os melhores resultados foram agrupadas na Tabela 11 de acordo com os principais parâmetros morfológicos observados em meios filtrantes que favorecesse um alto fator de qualidade.

Tabela 11. Caracterização dos meios filtrantes.

Amostra	Diâmetro médio (µm)	Espessura (µm)	Porosidade (%)	Constante de permeabilidade: k_1 (m²)	Tensão (MPa)
PET20%_1	4,88	336,8	94	$3,12 \times 10^{-7}$	----
PET20%_2	4,56	316,3	95	$4,42 \times 10^{-7}$	----
PET20%_3	3,25	392,5	94	$2,2 \times 10^{-7}$	3,2
PET12%_1	1,29	342,73	92	$1,07 \times 10^{-8}$	3,5
PET12%_2	1,27	365,12	96	$4,4 \times 10^{-8}$	4,0
PET10%_6	0,66	186,0	99	$6,3 \times 10^{-8}$	4,0
PET10%_7	0,65	198,01	97,9	$2,6 \times 10^{-8}$	4,2
PET10%_8	0,67	220,8	96,7	$3,6 \times 10^{-8}$	4,5

Todas as amostras foram caracterizadas segundo a distribuição de diâmetro das fibras, espessura, porosidade (de acordo com a Equação de Ergun) assim como a determinação da constante de permeabilidade (de acordo com a Equação de Darcy) e análise de tensão-deformação.

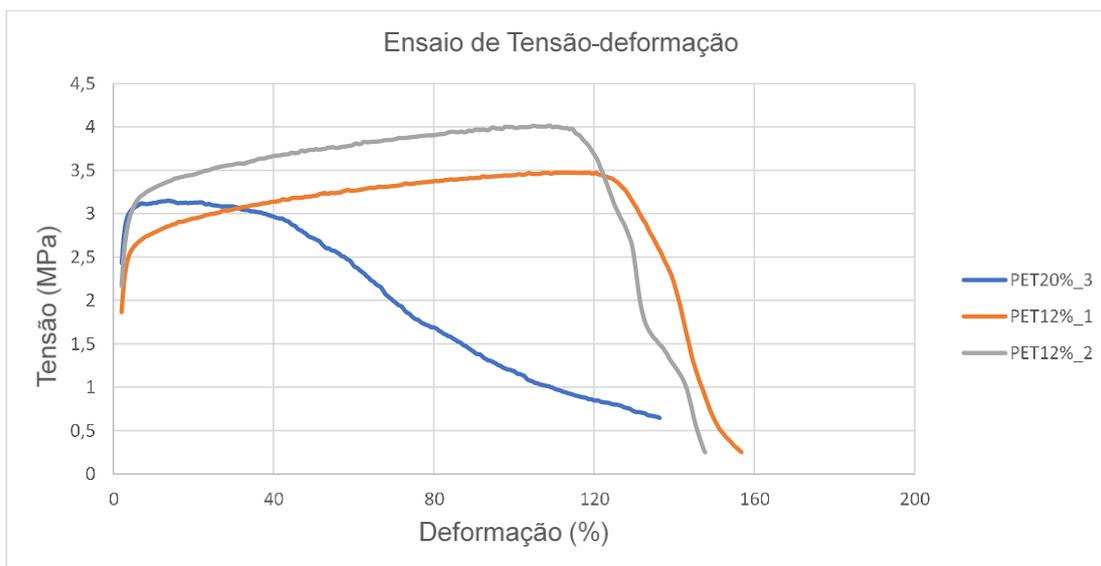
De acordo com os dados apresentados na Tabela 11 pode-se concluir que foram obtidas tanto microfibras quanto nanofibras, cujo diâmetro médio variou de 4,88 até 0,65 µm e espessura de 392,5 para 186,0 µm. Em relação à porosidade o intervalo de variação foi de 99 até 92%. A constante de permeabilidade também apresentou variação, de $4,42 \times 10^{-7}$ para $1,07 \times 10^{-8}$. Para os ensaios de tensão-deformação, também foram

encontradas variações, de 4,5 até 3,2 MPa. É importante salientar que essas diferenças são resultado direto dos parâmetros de processamento das fibras produzidas.

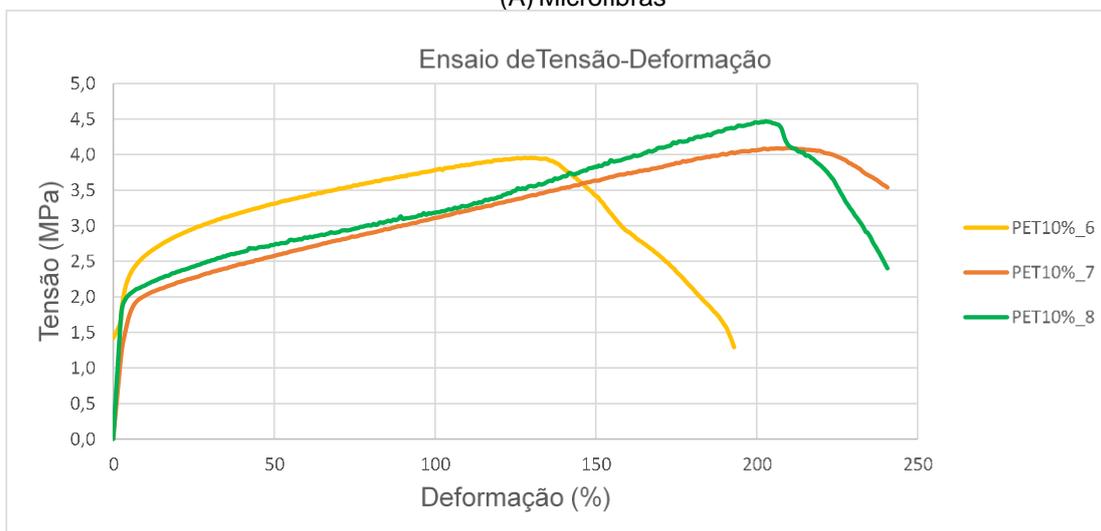
5.4 Ensaio de Tensão-deformação

O mecanismo de fratura das fibras sob estresse externo foi analisado, conforme mostrado na Figura 27 A e B.

Figura 27. Curvas de ensaio de Tensão-deformação das amostras confeccionadas por eletrofição: (A) Microfibras PET20%_3, PET12%_1 e PET12%_2 e (B) Nanofibras PET10%_6, PET10%_7 e PET10%_8.



(A) Microfibras



(B) Nanofibras

As membranas exibiram comportamento elástico linear na primeira região sob uma carga de tensão até atingir o ponto de escoamento. Como pode ser visto na região inicial das curvas, o módulo de Young das amostras foi notavelmente semelhante, o que

significa que apresentam comportamento de deformação elástica semelhante.

A resistência à tração pode ser determinada pelo ponto máximo da curva e se traduz em quanto o material pode suportar a tensão que está sendo aplicada. A resistência atingida pelas amostras variou de 4,5 até 3,2 MPa, como pode ser visualizado na Figura 27 e Tabela 11. Conforme o diâmetro da fibra diminuiu, um aumento na resistência à deformação foi observado. Isso pode ser explicado por um maior grau de alinhamento molecular quando fibras mais finas foram produzidas sob ação do campo elétrico, devido ao aumento do alongamento da fibra [51,174].

Assim, os resultados demonstram que as fibras exibiram boas propriedades mecânicas na direção do eixo das fibras, uma vez que nenhuma ruptura no meio filtrante foi observada durante os testes de filtração, o que garantiu resistência mecânica adequada das fibras na velocidade de fluxo em que foram realizados os testes. Esse comportamento é o que garantiu a obtenção de meios filtrantes produzidos apenas pelo processo de eletrofiação dispensando a utilização de um meio microporoso como suporte para nanofibras.

Verifica-se ainda na Figura 27 A, que os comportamentos do PET12%_1 e do PET12%_2 foram muito semelhantes, ambos apresentando um alongamento notavelmente elevado até atingir o limite de resistência à tração, como pode ser observado nas curvas tensão-deformação. Essas amostras se deformam plasticamente como um todo, o que justifica a maior resistência à tração. Em comparação, o comportamento da amostra PET20%_3 (Figura 27 A) é diferente, considerando que ela atingiu o limite de resistência à tração sem apresentar um alto alongamento. Porém, é possível observar pela curva tensão-deformação que, após atingir este limite, a fibra não se rompe, podendo-se inferir que inicialmente se formou uma zona de concentração de tensões e se deforma plasticamente a partir desse ponto. A tenacidade é definida como a quantidade de energia que a amostra absorve antes de quebrar (área sob as curvas de tensão-deformação); portanto, pode-se apontar que as amostras PET12%_1 e PET12%_2 foram mais resistentes do que a amostra PET20%_3 (Figura 26 A), provavelmente, devido aos seus diâmetros de fibra mais baixos. Conforme relatado na literatura, estudos experimentais recentes demonstraram melhorias no módulo e força de nanofibras poliméricas submetidas a eletrofiação com redução de seu diâmetro [51]. Pela análise dos gráficos apresentados na Figura 26, pode-se concluir que o comportamento das nanofibras (Figura 26 B) foi semelhante ao comportamento das microfibras de baixo diâmetro médio, PET12%_1 e PET12%_2. As amostras de nanofibras apresentaram maior tenacidade que as microfibras.

bras, sendo que as amostras PET10%_7 e PET10%_8 apresentaram maior valor para tenacidade.

Esses valores são próximos aos relatados por outros autores para uso em operações de filtração em que fibras produzidas por eletrofiação apresentaram resistência da ordem de 3,8 MPa para o PAN [110], da ordem de 1,0 MPa para o PVC [121] e da ordem de 2 MPa para o PLA puro [175]. Ademais, Wang et al. (2013) desenvolveram uma membrana combinada de PU/PVC para melhorar as propriedades mecânicas, que exibiram excelente desempenho de filtração com resistência à tração próxima a 9,9 MPa [128].

5.5 Parâmetros de processamento

Nos subtópicos seguintes, foi apresentada a influência apenas de uma variável operacional sobre a morfologia das fibras, porém, para o desempenho ideal de um meio filtrante é inviável considerar apenas a influência de um parâmetro na caracterização morfológica estrutural, mas um conjunto desses parâmetros [176].

5.5.1 Concentração polimérica

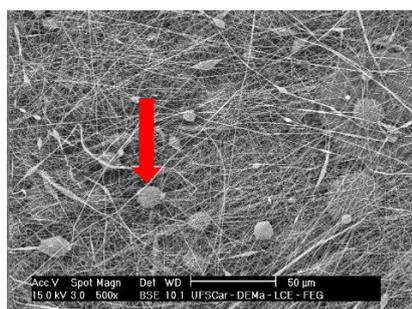
Neste trabalho a concentração da solução polimérica foi variada de 7% para 20% (p/p) de acordo com testes preliminares da solução e dados da literatura [19,21]. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão exibidas na Figura 28.

De acordo com a literatura a concentração da solução polimérica é o fator que mais exerce influência sobre o diâmetro da fibra [47,99], uma vez que a concentração está intimamente associada à viscosidade, que influencia fortemente a formação da gota e, conseqüentemente, modifica o jato de eletrofiação [36,111].

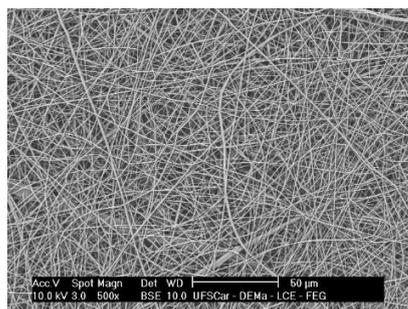
A partir das imagens da Figura 28, averigua-se que à medida que a concentração da solução polimérica aumenta, há também um aumento da distribuição do diâmetro médio das fibras, como pode ser averiguado nas imagens apresentadas na Figura 28 (A até D). Na imagem correspondente à concentração 7% (Figura 28 A), observa-se a formação de *beads* na estrutura, ou defeitos estruturais, como também são chamados (indicado pela seta na Figura 28 A). Tais defeitos caracterizam-se por pequenas aglomerações na superfície da fibra acarretando em não uniformidade de diâmetro e estão intimamente relacionados com valores baixos de viscosidade das soluções [115]. Diante da formação desses defeitos, a análise dos diâmetros médios não apresentou resultados

conclusivos e, portanto, as fibras provenientes de soluções cuja concentração era de 7% foram descartadas para as análises posteriores. Para as demais amostras, o aumento da concentração polimérica da solução de PET de 10 para 20% acarretou em aumento de diâmetros médios da faixa de 0,6 até 4 μm (Figuras 28 B a D), o que permitiu a obtenção tanto de nano quanto de microfibras.

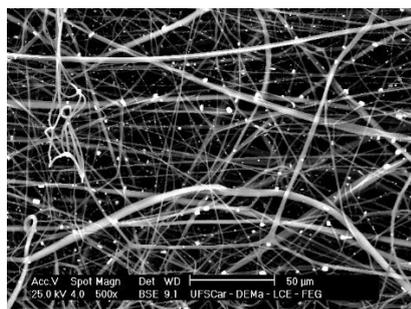
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas a partir de diferentes concentrações poliméricas: (A) 7%, (B) 10%, (C) 12% e (D) 20 % (p/p) de PET.



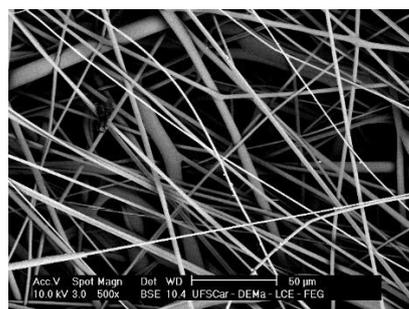
(A) 7%



(B) 10%



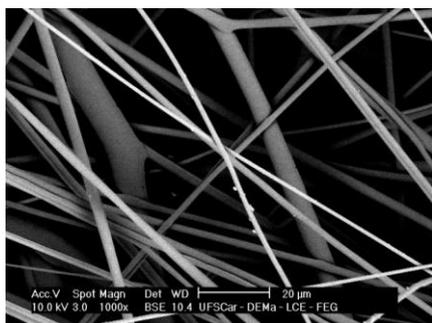
(C) 12%



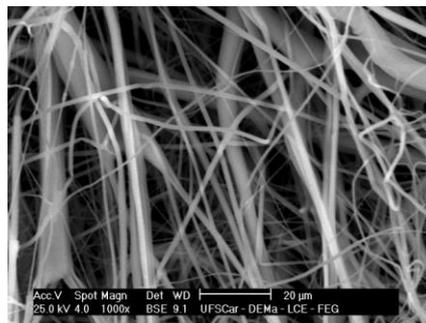
(D) 20%

Para uma análise isolada da influência da concentração polimérica, foram consideradas as amostras PET20%_3 e PET12%_1, que apresentaram como diferença apenas a variação da concentração polimérica dentre os parâmetros operacionais. A concentração da solução foi reduzida de 20 para 12% (p/p) e as imagens de microscopia eletrônica assim como a distribuição de tamanhos de fibra estão exibidas na Figura 29 A até D. Após a obtenção das fibras foi possível analisar a influência dos parâmetros de processamento na morfologia das fibras, e observou-se que a redução na concentração da solução ocasionou uma diminuição no diâmetro médio, de 3,25 para 1,29 μm conforme pode ser visto nos gráficos de distribuição de diâmetros na Figura 29 B e D, respectivamente.

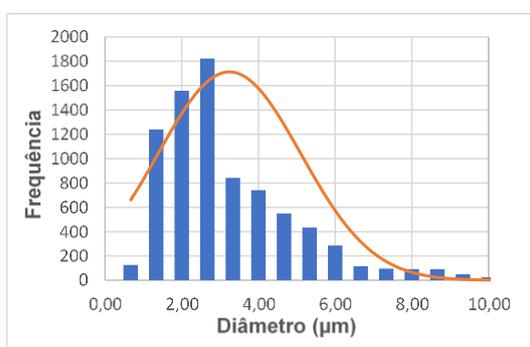
Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas e distribuição de diâmetros das fibras: (A) e (B) PET20%_3 (C) e (D) PET12%_1.



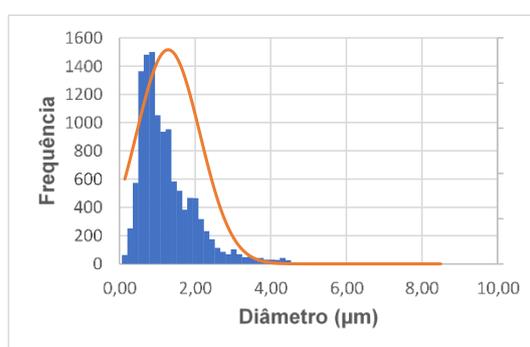
(A)



(C)



(B)



(D)

Esse resultado está de acordo com os dados da literatura, de que fibras mais finas são obtidas a partir de soluções com concentrações menores [36,47,99,115]. De acordo com Matulevicius et al. (2014) e Nezarati et al. (2013), a viscosidade da solução polimérica altera significativamente o diâmetro da fibra, ou seja, quanto menor a viscosidade, menor o diâmetro da fibra [32,112]. Considerando que houve redução da viscosidade da solução, de 1286,7 cP a 221,7 cP, conseqüentemente, houve redução no diâmetro médio das fibras devido à influência sob o jato de eletrofiação [36,111,177], que devido ao maior alongamento formou fibras mais finas.

Conforme descrito por Haider et al. (2018) [178], o processo de eletrofiação depende do alongamento uniaxial de um jato carregado. Assim, soluções mais viscosas, como PET20%_3, têm as cadeias de polímero mais emaranhadas e, conseqüentemente, menor mobilidade na solução devido às altas forças viscoelásticas, o que torna o alongamento do jato durante o processo mais difícil, resultando em fibras de maiores diâmetros conforme observado para esta amostra. Em contrapartida, soluções com concentra-

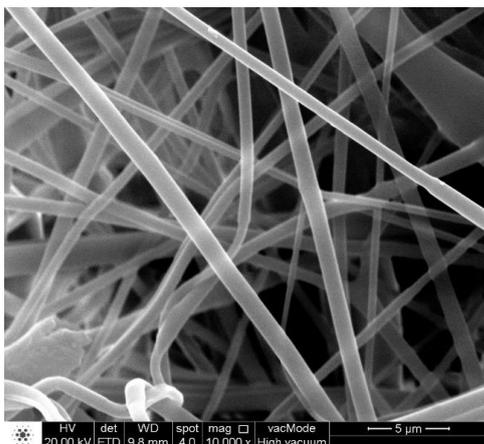
ções muito baixas não resistem à deformação da fibra sob a ação de um campo elétrico aplicado antes de atingir o coletor, causando fibras mais finas, como foi observado para amostras PET12%_1 [60,113,177]. Entretanto, existe uma viscosidade ideal em que o jato estável e contínuo permite a formação de fibras sem defeitos, conseqüentemente, essa concentração deve então ser determinada de acordo com a morfologia das fibras que se deseja obter [178].

Como reportado na literatura, o parâmetro que exerce maior influência no diâmetro das fibras é a concentração polimérica, o que também foi verificado neste trabalho. Esses valores obtidos para os diâmetros das fibras de resíduos de garrafas PET foram próximos aos valores de meios filtrantes comerciais, como os de fibras de vidro e de celulose [179,180] que apresentaram valores de diâmetros médios perto de 1 μm , enquanto os de fibras de polipropileno giram em torno de 2,2 μm [180]. Outros pesquisadores obtiveram valores de diâmetro médio para microfibras PET recicladas, utilizadas na filtração de águas residuais, de aproximadamente 1,04 μm [12]. Dessa forma, pode-se inferir que as fibras produzidas apresentam grande potencial para uso como filtros de ar, como será explorado mais adiante.

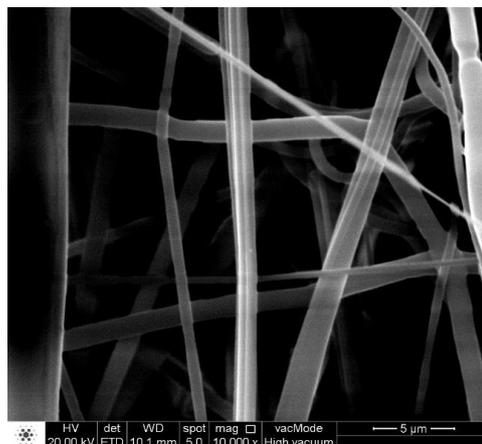
5.5.2 Vazão de alimentação

A vazão da solução na agulha influencia o tamanho da gota e, conseqüentemente, afeta a morfologia da fibra, uma vez que a vazão determina a quantidade de solução disponível para eletrofiação [121,177]. Para essa análise, a vazão da solução na ponta da agulha variou de 1,0 para 0,8 mL/h para soluções cuja concentração inicial era de 12% (p/p). Se a vazão for muito alta, o jato não pode ser totalmente alongado por ação do campo eletrostático, então, haverá um aumento correspondente no tamanho da gota, gerando fibras com diâmetros maiores, enquanto o oposto também é verdadeiro para obter diâmetros menores [38]. Neste trabalho, a redução da vazão de alimentação de 1,0 para 0,8 mL/h não resultou em diminuição significativa do diâmetro médio, conforme esperado, porque a concentração e a viscosidade são os parâmetros que exercem a influência mais significativa no diâmetro, conforme citado antes. Porém, é possível constatar uma pequena diferença entre os diâmetros médios, como apresentado nos gráficos de distribuição de diâmetros de fibras da Figura 30.

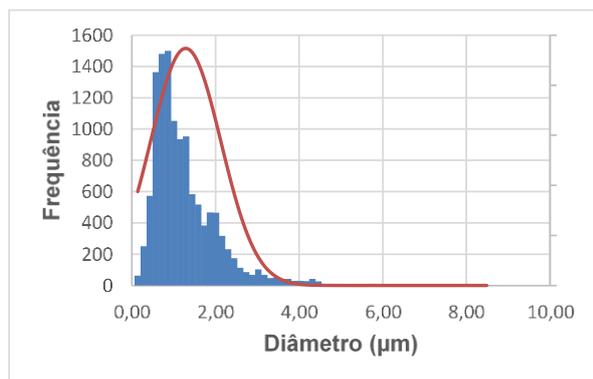
Figura 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas e distribuição de diâmetros das fibras: (A) e (B) PET12%_1 e (C) e (D) PET12%_2.



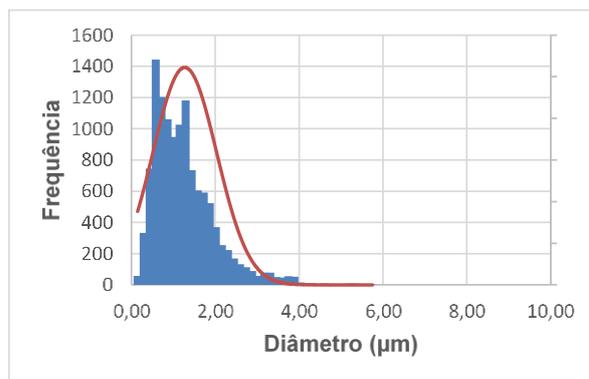
(A)



(C)



(B)



(D)

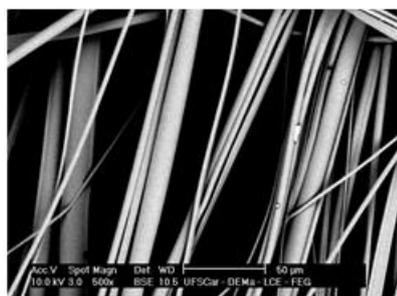
A amostra cuja vazão de alimentação era menor, PET12%_1 (0.8 mL/h), apresentou maior frequência de diâmetros menores, já que a curva de distribuição de diâmetros (curva gaussiana) apresenta maior valor de frequência para o mesmo intervalo de diâmetro (0 a 4µm), como pode ser visualizado na Figura 30 B. Além disso, essa amostra apresentou menor valor de porosidade, 92% quando comparada a amostra PET12%_2, que foi de 96% (Tabela 11). Isso é consequência de uma maior frequência de diâmetros pequenos que, geralmente, resulta em uma rede de nanofibras mais densa [80], o que também explica a menor constante de permeabilidade apresentada ($1,07 \times 10^{-8}$ e $4,4 \times 10^{-8}$ m² para as amostras PET12%_1 e PET12%_2, respectivamente). Isso acontece, provavelmente, porque a menor porosidade leva a uma redução da vazão de fluidos e, conseqüentemente, reduz a permeabilidade [173], já que a permeabilidade

é explicitamente relacionada aos parâmetros microestruturais do meio filtrante.

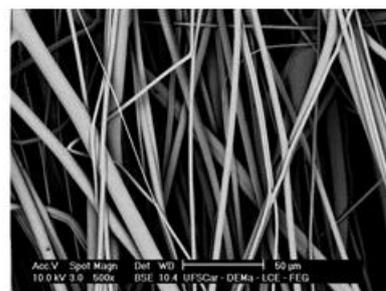
5.5.3 Diâmetro da agulha de eletrofição

A influência do diâmetro da agulha na morfologia das fibras foi analisada em duas etapas. A variação do diâmetro da agulha foi de 0,7 para 1,2 mm para as soluções cuja concentração era de 20%, amostras PET20%_1 e PET20%_5, respectivamente. E de 0,3 a 0,55 mm para soluções de concentração igual a 10% para PET10%_7 e PET10%_6, respectivamente. A Figura 31 A até D apresenta respectivamente imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras PET20%_5 e PET20%_1 e PET10%_6 e PET10%_7.

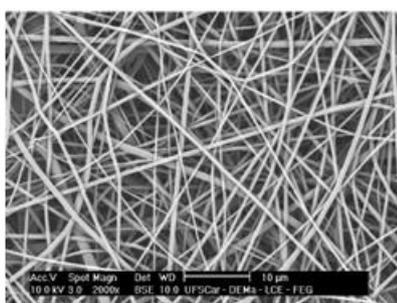
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas a partir de diferentes concentrações e diferentes diâmetros de agulha de eletrofição. Concentração de 20% em PET: (A) PET20%_5: 1,2 mm de diâmetro de agulha e (B) PET20%_1: 0,7 mm de diâmetro de agulha. Concentração de 10% em PET: (C) PET10%_6: 0,55 mm de diâmetro de agulha e (D) PET10%_7: 0,3 mm de diâmetro de agulha.



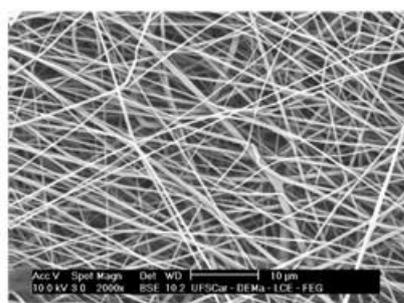
(A) PET20%_5



(B) PET20%_1



(C) PET10%_6



(D) PET10%_7

Para as amostras de concentração igual a 20% a redução foi de 5,58 para 4,88 μm . Já para as amostras PET10%_6 e PET10%_7 a redução no diâmetro não foi muito significativa, porém, a redução na constante de permeabilidade foi mais acentuada, de $6,3 \times 10^{-8}$ para $2,6 \times 10^{-8}$ (m^2), respectivamente, o que nos permite inferir que houve

influência na distribuição das fibras sob o coletor. Katti e Robinson (2004) apresentaram um estudo analisando a influência do diâmetro da agulha nas fibras resultantes da eletrofiação e concluíram que a redução do diâmetro da agulha resultou em fibras mais finas [181]. Este resultado também foi confirmado por outros pesquisadores [36,182].

Para agulhas de maior diâmetro, o diâmetro das fibras formadas também é maior devido à maior vazão de solução na ponta da agulha, contribuindo para a formação de um cone de Taylor maior, e, conseqüentemente, uma fibra de maior diâmetro [183]. Dessa forma, em agulhas de menor diâmetro, o tamanho da gota formada na ponta da agulha também é menor, aumentando a tensão superficial da gota e, conseqüentemente, aumentando a força eletrostática necessária para iniciar o jato da solução. Assim, a aceleração do jato diminui e a fibra tem mais tempo para se esticar antes de ser depositada no coletor, resultando em fibras mais finas, com diâmetros menores e mais aleatórias. Além disso, o tamanho da gota está relacionado a tensão superficial da gota que deverá ser rompida pelo campo elétrico aplicado, podendo haver ou não a divisão do jato de solução polimérica em vários jatos, ocasionando o que foi mencionado como maior aleatoriedade das fibras [53,107]. Porém, a redução do diâmetro da agulha tem um limite, pois diâmetros muito pequenos podem impedir a formação de jato a partir da gota no orifício da agulha e, também, pode ocorrer o entupimento da agulha prejudicando todo o processo [182].

5.5.4 Velocidade de rotação do coletor metálico

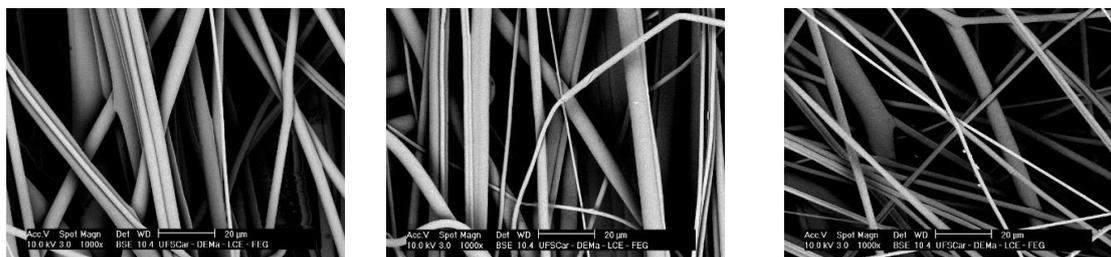
Outro parâmetro que pode ser observado é a velocidade de rotação do coletor. Este parâmetro está relacionado à orientação das fibras [107]. Como para a filtração de ar através de meios fibrosos é interessante que as fibras estejam entrelaçadas, fez-se a redução da velocidade de rotação em duas amostras para que a influência dessa variável fosse observada de forma isolada. As amostras PET10%_7 e PET10%_8 foram confeccionadas com velocidade de rotação de 177 e 357 rpm, respectivamente. Através da caracterização dessas amostras foi possível verificar que a maior influência da rotação foi sobre a constante de permeabilidade e a espessura (de acordo com dados apresentados na Tabela 11), o que nos permite inferir que a velocidade de rotação está relacionada com a forma como as fibras são depositadas sob o coletor. A amostra PET10%_8 cuja velocidade de rotação foi de 357 rpm apresentou uma maior constante de permeabilidade ($3,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$) e maior espessura do meio filtrante (220,8 μm) quando comparada à amostra PET10%_7 cujos valores foram $2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ e 198,01 μm para constante de

permeabilidade e espessura, respectivamente. Essas correlações serão apresentadas novamente na análise de desempenho dos meios filtrantes na nanofiltração.

5.5.5 Intensidade do campo elétrico: Voltagem e Distância agulha-coletor.

Conforme Cramariuc (2013), a força do campo elétrico deve ser suficiente para romper o equilíbrio das forças de Coulomb e tensão superficial para que o jato da solução seja ejetado, sendo assim, quanto maior a intensidade do campo elétrico menor será o diâmetro da fibra já que haverá um jato mais esticado. Diante disso, a análise da intensidade do campo elétrico foi feita primeiramente reduzindo-se a voltagem aplicada seguida da redução da distância de trabalho para as amostras de concentração 20% (p/p). A redução da voltagem de 25 para 20 kV, a uma distância fixa de 15 cm, levou ao aumento do diâmetro da fibra de 4,56 para 4,88 μm . Essa variação de 25 para 20 kV levou à redução do campo elétrico de 1,7 para 1,4 kV/cm para PET20%_2 e PET20%_1, respectivamente. No entanto, sabendo que por medidas de segurança para os operadores deve-se trabalhar com as menores voltagens possíveis, foram então reduzidas tanto a voltagem quanto a distância de trabalho o que permitiu a obtenção de fibras com menores diâmetros. Para a amostra PET20%_3 o campo elétrico resultante (2,0 kV/cm) promoveu a obtenção de fibras mais finas quando comparadas as amostras PET20%_1 e PET20%_2, como pode ser constatado nas Figuras 32 A até C.

Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas com solução a 20% (p/p) de PET a partir de diferentes distâncias de trabalho e diferentes valores de voltagem aplicadas: (A) PET20%_1: 15 cm e 20 kV, (B) PET20%_2: 15 cm e 25 kV e (C) PET20%_3: 10 cm e 20 kV.



(A) PET20%_1

(B) PET20%_2

(C) PET20%_3

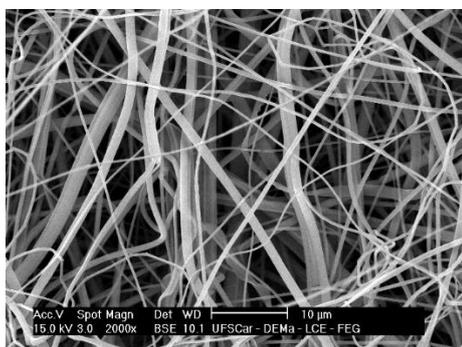
Isso ocorre porque durante a eletrofiação, para deformar e produzir as instabilidades do jato, as forças eletrostáticas da tensão aplicada terão que neutralizar as tensões viscoelásticas da solução e da tensão superficial. Sendo assim, para uma tensão aplicada constante, o diâmetro da fibra aumentará conforme a viscosidade aumenta. Em viscosi-

dade constante, um aumento na tensão aplicada leva a redução do diâmetro das fibras [107,115].

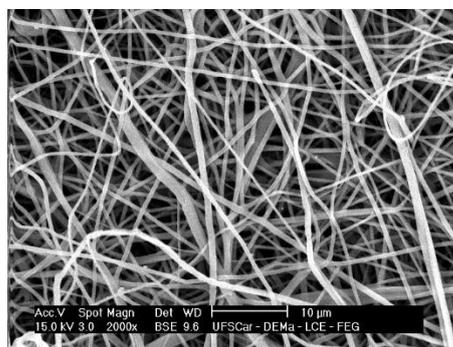
5.5.6 Tempo de coleta

O tempo de coleta de fibras no coletor (ou tempo de eletrofição) juntamente com a distância da agulha ao coletor são fatores que exercem influência na espessura do meio filtrante [32,48,184]. Nas amostras confeccionadas PET12%_3 e PET12%_4, as quais somente o tempo de coleta sofreu variação, foi possível observar que um menor tempo de coleta levou a menor espessura enquanto um maior tempo de operação levou a formação de mantas mais espessas. Para essas amostras a espessura aumentou de 220 para 400 μm em função do aumento do tempo de coleta, de 3 para 6h para PET12%_3 e PET12%_4, respectivamente. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dessas amostras podem ser visualizadas na Figura 33. Conforme relatado por Guibo et al. (2013), quanto mais longo o tempo de processamento de eletrofição maior é a espessura da camada de fibra formada (densidade de fibras sob o substrato) e, conseqüentemente, menor o tamanho médio dos poros [48]. Importante ressaltar que a espessura deve ser controlada de forma a não comprometer o processo de filtração do ar, ou seja, a eficiência de coleta de nanopartículas e a queda de pressão do filtro [185] uma vez que é diretamente proporcional à queda de pressão e inversamente proporcional à permeabilidade do ar [186].

Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas com solução a 12% (p/p) de PET em diferentes tempos de operação: (A) PET12%_3 por 3h e (B) PET12%_4 por 6h.



(A) PET12%_3



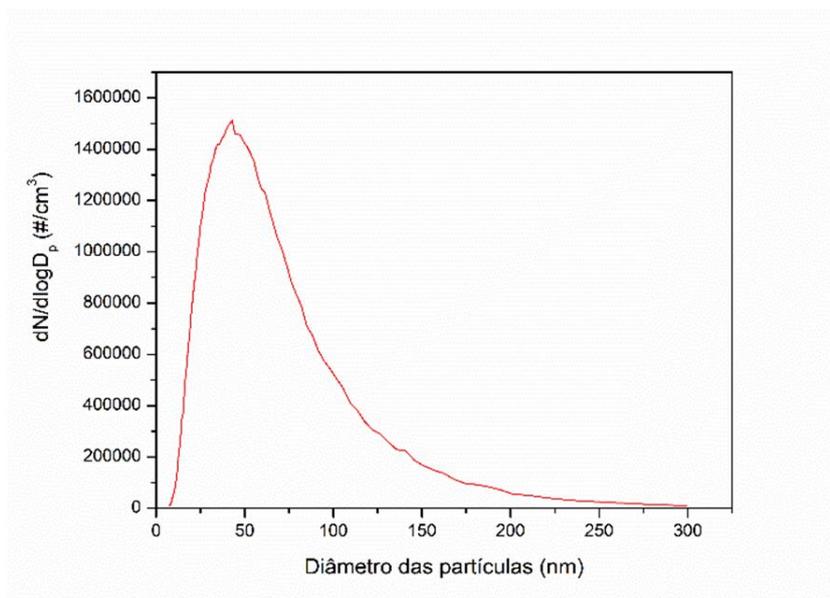
(B) PET12%_4

5.6 Desempenho de filtração.

A partir dos resultados até aqui apresentados, pode-se inferir que a combinação de parâmetros como a concentração da solução polimérica, o diâmetro da agulha de eletrofição, o tempo de coleta e a velocidade de rotação, resultaram em micro e nanofibras adequadas para nanofiltração. Por exemplo, o efeito combinado da concentração polimérica e diâmetro da agulha levaram a uma redução no diâmetro da fibra das amostras PET20%, PET12% e PET10% de 3,25, 1,29 para 0,67 μm , respectivamente, como apresentado na Tabela 11. Ainda, a variação no tempo de coleta e da velocidade de rotação resultaram em características importantes para um excelente desempenho da filtração, como melhora na permeabilidade e espessura. Esses resultados mostraram que os meios filtrantes eletrofiados apresentaram excelentes desempenhos, capturando nanopartículas com eficiência de até 99,9%, como será apresentado nas análises de eficiência de filtração tanto de micro quanto de nanofibras nos tópicos seguintes.

Os testes de eficiência foram realizados com nanopartículas de NaCl com distribuição de diâmetro de partícula variando de 7 a 300 nm, como apresentado na Figura 34.

Figura 34. Distribuição granulométrica das nanopartículas de NaCl.



Além disso, foram feitas análises do desempenho de filtração de nanopartículas de modo comparativo tanto das fibras produzidas quanto de filtros HEPA comerciais. Assim como análises comparativas dos meios filtrantes produzidos com máscaras co-

merciais para analisar a viabilidade de uso como EPI's.

5.6.1 Microfibras de diâmetro elevado.

As fibras produzidas a partir de soluções cuja concentração era de 20% (p/p) de PET foram classificadas como microfibras de diâmetro elevado por apresentarem diâmetros que variam de 5,88 a 3,25 μm . Porém, como mencionado anteriormente, apenas três delas foram utilizadas para os testes de desempenho de filtração.

Através do contador de partículas foi possível determinar a concentração de nanopartículas antes e depois do meio filtrante, e, dessa forma, determinar a eficiência experimental global e fracionária de coleta de nanopartículas das amostras PET20%_1, PET20%_2 e PET20%_3, cujas curvas de eficiência em função do diâmetro de partículas são apresentadas na Figura 35. Além disso, os dados obtidos de diâmetro médio das fibras, constante de permeabilidade k_1 , eficiência global de coleta e queda de pressão das três amostras foram organizados na Tabela 12.

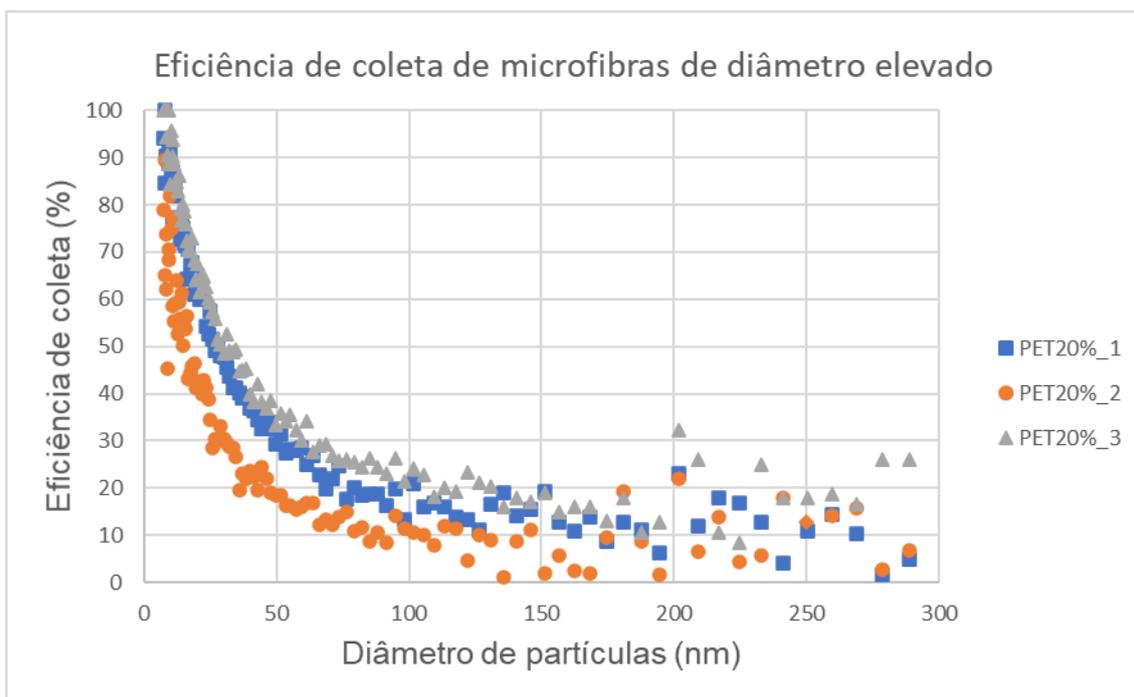
Tabela 12. Características morfológicas e desempenho de filtração das amostras PET20%_1, PET20%_2 e PET20%_3.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Constante de permeabilidade k_1 (m^2)	Porosidade (%)	Queda de pressão (Pa) ($v = 4,8 \text{ cm/s}$)	Eficiência global de coleta (%)
PET20%_1	4,88 \pm 1,70	3,12x10 ⁻⁷ \pm 1,11x10 ⁻¹⁰	94	10,4	37
PET20%_2	4,56 \pm 1,23	4,42x10 ⁻⁷ \pm 1,96x10 ⁻⁹	95	9	25
PET20%_3	3,25 \pm 1,86	2,28x10 ⁻⁷ \pm 1,65x10 ⁻¹⁰	94	13,5	41

A eficiência de coleta das amostras diminuiu com o aumento do diâmetro das partículas, como constatado na Figura 35. Isso ocorre devido ao elevado diâmetro das fibras, que desfavorece o mecanismo de filtração por difusão que é característico dessa faixa de nanopartículas [36].

Nota-se na Tabela 12, que as amostras PET20%_1, PET20%_2 e PET20%_3 apresentaram diferenças relacionadas ao diâmetro médio em decorrência das variações de campo elétrico aplicado no processo de eletrofição. Essas diferenças refletiram na estrutura do material, principalmente, na espessura, que variou de 316,3 a 392,5 μm e na porosidade (de 94 à 95%), o que garantiu que os filtros apresentassem valores de permeabilidade diferentes. Isso ocorre porque a constante de permeabilidade está relacionada a estrutura do meio filtrante [85]. Dessa forma, a amostra PET20%_3 que apresentou maior espessura também apresentou menor constante de permeabilidade, que neste caso, favoreceu a eficiência de coleta devido à maior queda de pressão [186].

Figura 35. Curvas de eficiência fracionária para as amostras: PET20%_1, PET20%_2 e PET20%_3 com velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



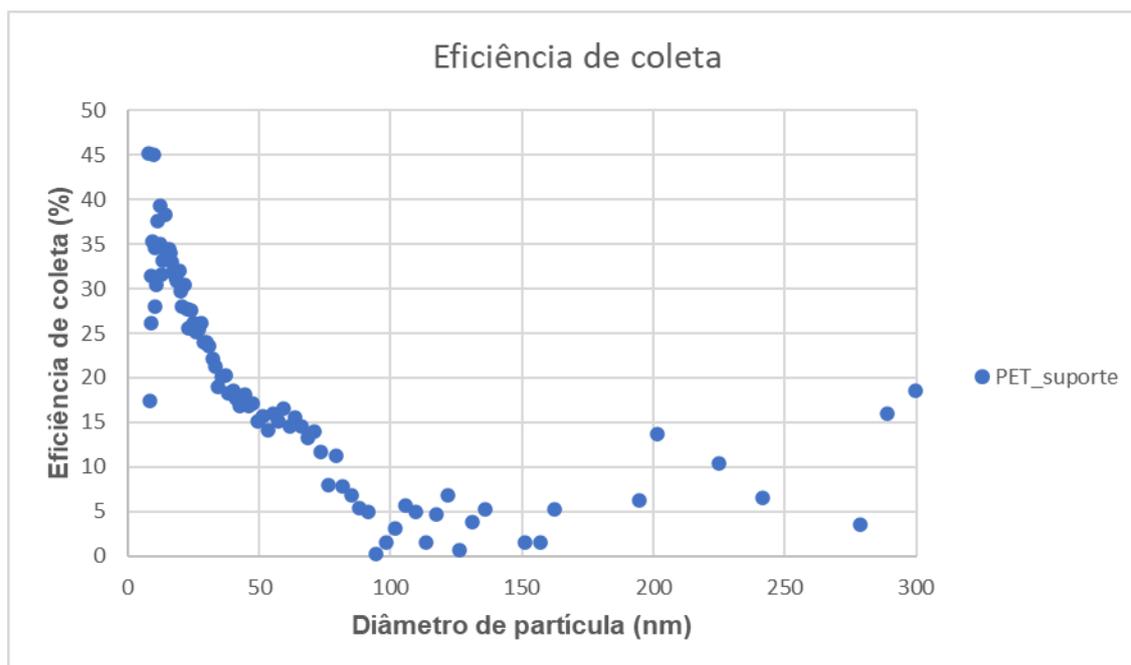
Ao comparar os resultados apresentados na Tabela 12, a maior eficiência da amostra PET20%_3 se justifica pela maior queda de pressão e menor diâmetro de fibra [39]. No entanto, como verifica-se na Tabela 12, a eficiência aumentou de 37 para 41% sendo esse incremento ainda baixo para a nanofiltração. Tal fato pode ser explicado pelo diâmetro médio das fibras das amostras, que pode ser considerado elevado para a filtração de nanopartículas. Segundo Hinds (1999), para a faixa de partículas em estudo (de 7 a 300 nm), há a prevalência do mecanismo de difusão sobre os demais com eficiências de até 99,9%, porém, esse resultado é esperado para fibras finas [79].

Entretanto esses resultados indicam que as microfibras de elevado diâmetro produzidas podem funcionar como excelentes suportes para deposição de finas camadas de nanofibras já que a eficiência apenas do substrato é baixa quando comparado aos meios filtrantes constituídos de nanofibras depositadas sobre os substratos [34]. Ao realizar testes de filtração nas mesmas condições que foram feitas neste trabalho para um suporte industrial de PET microfibroso (cujo diâmetro é da ordem de 27 μm [49]) foi observada eficiência global de filtração de 19,3% como apresentado na Figura 36.

Pode-se deduzir que a parte mais fina do substrato cria um caminho preferencial para o fluxo de ar devido à menor resistência, o que reduziu a eficiência da coleta. Uma forma de evitar os efeitos da não uniformidade do substrato é usando múltiplas camadas de nanofibras [46,187]. No entanto, deve-se atentar para o número de camadas de na-

nofibras, porque segundo Wang e colaboradores, aumentar o número de camadas melhora significativamente a eficiência da filtração, porém, promove um aumento na queda de pressão [188]. Como será explicado mais adiante, esse trabalho dispensa o uso de mantas microfibras como suporte para nanofibras resultando em um meio filtrante com menor queda de pressão e constituição única.

Figura 36. Curvas de eficiência fracionária para PET suporte com velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



5.6.2 Microfibras de baixo diâmetro médio.

Foram classificadas como microfibras de baixo diâmetro médio aquelas produzidas a partir de soluções cuja concentração era de 12% (p/p) de PET por apresentarem diâmetro médio próximo a 1 μm . No entanto, apenas PET12%_1 e PET12%_2 foram utilizadas para os testes de desempenho de filtração. A Tabela 13 apresenta as características morfológicas e de desempenho experimental dos meios filtrantes de baixo diâmetro médio.

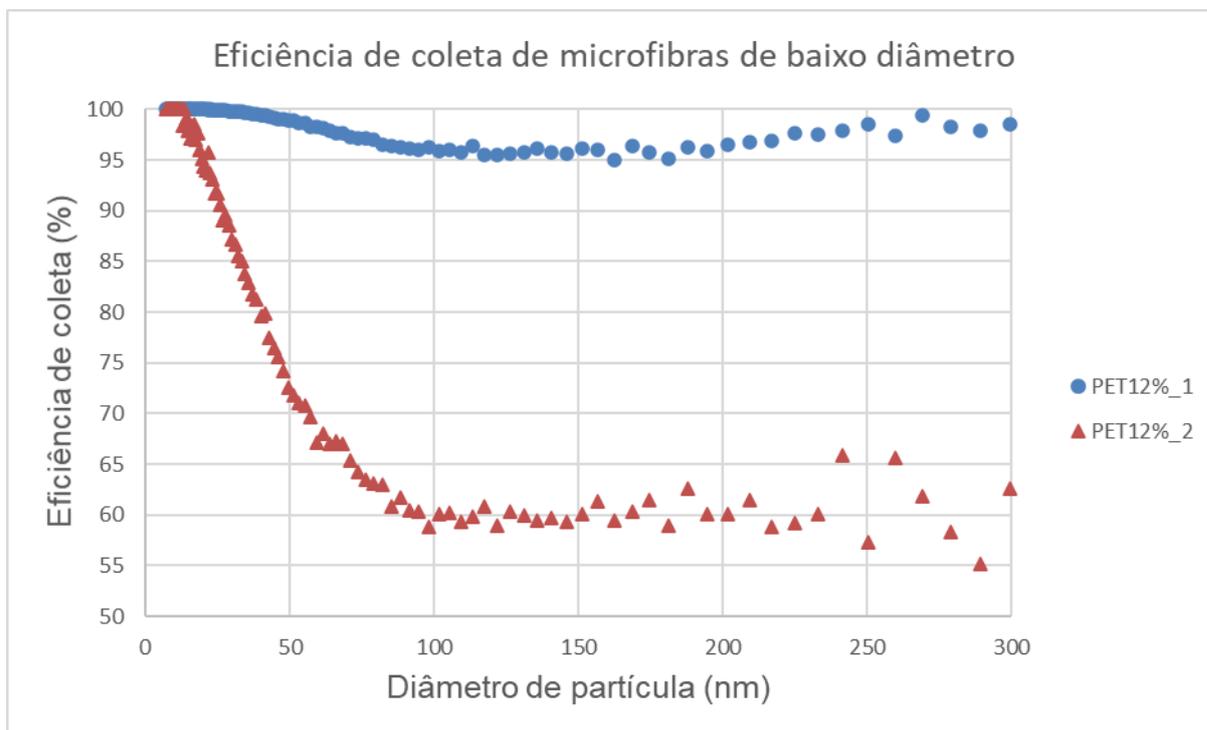
Tabela 13. Características morfológicas e desempenho de filtração das amostras PET12%_1 e PET12%_2.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Constante de permeabilidade k_1 (m^2)	Porosidade (%)	Queda de pressão (Pa) ($v = 4,8 \text{ cm/s}$)	Eficiência global de coleta (%)
PET12%_1	$1,29 \pm 0,84$	$1,07 \times 10^{-8} \pm 2,41 \times 10^{-9}$	92	212,5	98,4
PET12%_2	$1,27 \pm 0,76$	$4,40 \times 10^{-8} \pm 1,05 \times 10^{-8}$	96	64,8	76,8

A amostra PET12%_1 apresentou menor valor para a constante de permeabilidade em relação a PET12%_2. Esse resultado já era esperado devido à menor porosidade dessa amostra (92%) o que sugere uma estrutura mais fechada. Como resposta à maior resistência oferecida à passagem do fluxo a queda de pressão para PET12%_1 foi maior que para a PET12%_2, iguais a 212,5 e 64,8 Pa, respectivamente. Assim, devido as suas características estruturais, a maior eficiência de coleta das nanopartículas (98,4%) foi encontrada para a membrana com maior queda de pressão (PET12%_1). Comparando os valores de permeabilidade encontrados para esses meios filtrantes produzidos com os valores relatados na literatura, os valores aqui obtidos foram maiores. Yun e colaboradores (2007) relataram valores k_1 na ordem de 10^{-12} m² para um filtro HEPA. Já Bortolassi e colaboradores (2019) obtiveram valores da ordem de 10^{-13} m² para nanofiltros de poliacrilonitrila.

A Figura 37 apresenta as curvas de eficiência fracionária de coleta para nanopartículas das amostras PET12%_1 e PET12%_2.

Figura 37. Curvas de eficiência fracionária para PET12%_1 e PET12%_2 com velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



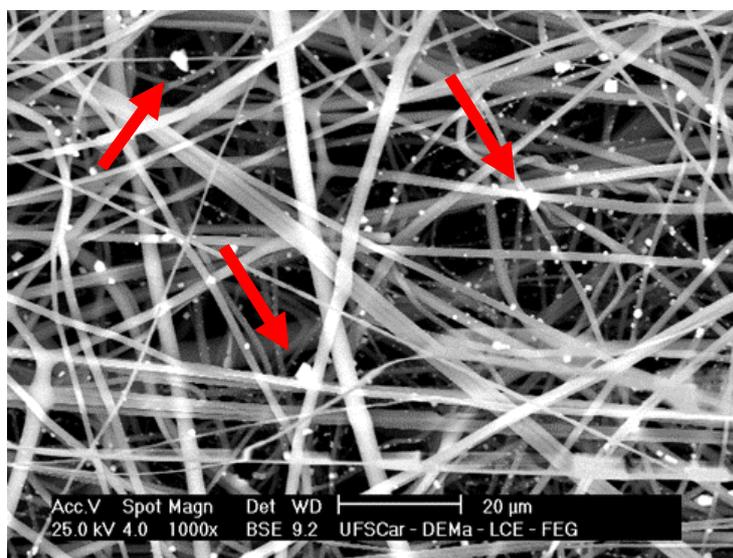
Verifica-se na Figura 37 que a curva azul (PET12%_1) apresenta uma ligeira queda próximo a diâmetro de partículas de 50 a 200 nm o que ocasionou variação de 95 a 100% na eficiência. Já para PET12%_2, a queda na eficiência foi mais acentuada até a 100% na eficiência. Já para PET12%_2, a queda na eficiência foi mais acentuada até

valores de partícula próximos a 100 nm, mantendo eficiência variando de 60 a 68%. Essas quedas nas curvas correspondem ao tamanho de partícula mais penetrante (MPPS) ou regiões de eficiência mínima, onde para partículas cujo diâmetro é menor que MPPS predomina o mecanismo de difusão e para partículas de tamanho maior predomina o mecanismo de interceptação. Isso ocorre porque durante a filtração, mais de um mecanismo de coleta é predominante e, nessas regiões, há uma maior penetração das partículas através do meio filtrante [165].

Conforme relatado na literatura [125] a eficiência global de coleta aumenta à medida que diminui o diâmetro das fibras, logo, em comparação às microfibras de elevado diâmetro, a eficiência das amostras PET12% foi maior devido ao menor diâmetro das fibras. No entanto, para PET12%_1 e PET12%_2, amostras com diâmetros médios semelhantes, a diferença no desempenho de filtração está associada à permeabilidade do meio filtrante. Como mencionado anteriormente, a partir dos resultados obtidos para essas amostras, foi possível averiguar que o aumento na taxa de alimentação de 0,8 para 1,0 mL/h ocasionou um acréscimo na constante de permeabilidade configurando a amostra PET12%_2 como sendo uma estrutura mais permeável (maior porosidade, 96%), o que levou a uma redução da queda de pressão e, conseqüentemente, menor eficiência de coleta (76,8 %).

Na imagem apresentada na Figura 38 é possível observar cristais de NaCl aderidos às fibras da membrana após os testes de filtração (alguns foram identificados com setas).

Figura 38. Imagem da deposição de partículas de NaCl no filtro PET12%_2 obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) após a filtração.



5.6.3 Nanofibras

As amostras cuja concentração era de 10% (p/p) de PET apresentaram valores de diâmetro médio próximos a 0,6 μm e o desempenho de filtração de três delas é apresentado na Tabela 14 além das características morfológicas.

Tabela 14. Características morfológicas e desempenho de filtração das nanofibras: amostras PET10%_6, PET10%_7 e PET10%_8.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Constante de permeabilidade k_1 (m^2)	Porosidade (%)	Queda de pressão (Pa) ($v = 4,8 \text{ cm/s}$)	Eficiência global de coleta (%)
PET10%_6	0,66 \pm 0,28	6,3x10 ⁻⁸ \pm 1,1x10 ⁻⁹	99	19,4	99
PET10%_7	0,65 \pm 0,27	2,6x10 ⁻⁸ \pm 1,0x10 ⁻⁹	98	69,8	100
PET10%_8	0,67 \pm 0,31	3,6x10 ⁻⁸ \pm 1,2x10 ⁻⁹	97	76,1	99

A Tabela 14 apresenta dados referentes às membranas nanofibras e é possível concluir que todas apresentaram eficiência de filtração de, aproximadamente, 100% para a faixa de diâmetro estudada. No entanto, esses meios filtrantes apresentaram diferenças quanto à constante de permeabilidade e queda de pressão. Conforme mencionado, a permeabilidade está relacionada aos parâmetros microestruturais da membrana o que reflete diretamente no comportamento do fluido ao atravessar o meio filtrante [173]. Por isso os valores de queda de pressão para essas membranas foram diferentes.

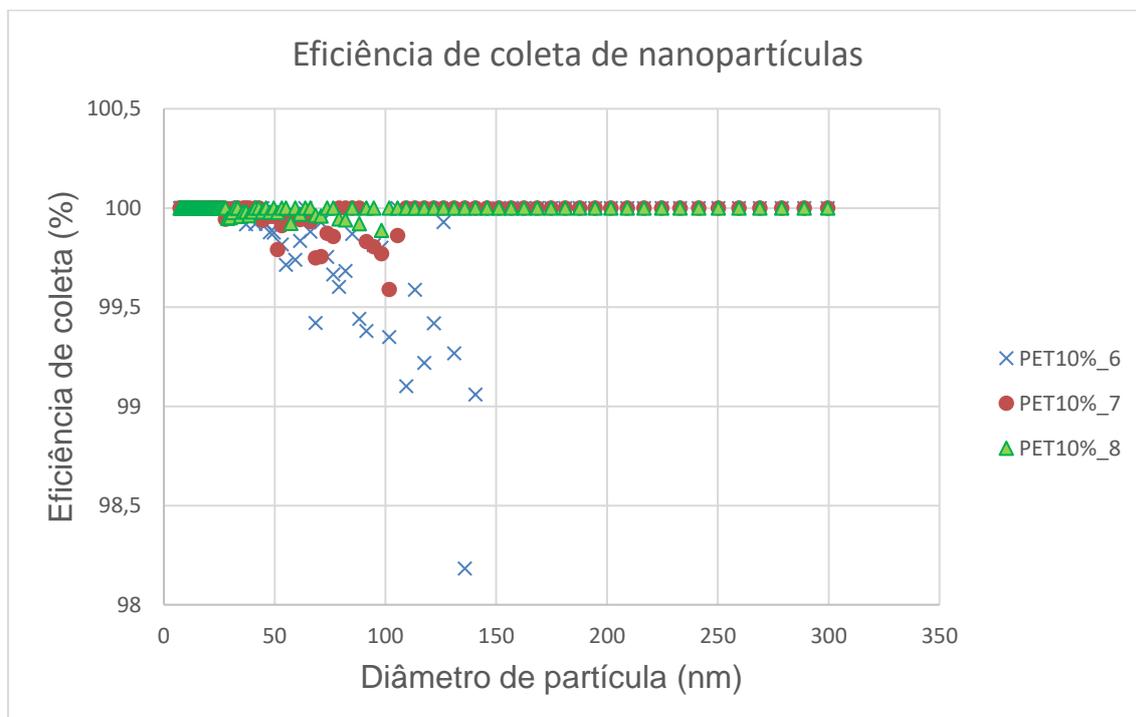
Essas diferenças estruturais estão relacionadas aos parâmetros operacionais que foram variados durante o processo de eletrofiação, como variação no diâmetro da agulha e na velocidade de rotação, respectivamente, para amostras PET10%_6 e PET10%_7 e para PET10%_7 e PET10%_8.

Com a redução do diâmetro da agulha de 0,55 para 0,3 mm (PET10%_6 e PET10%_7, respectivamente) observou-se uma redução na constante de permeabilidade como consequência da deposição das fibras sob o coletor [107]. Por conseguinte, o escoamento através da membrana foi menor, o que resultou em aumento da queda de pressão, o que contribuiu para maior eficiência de coleta. Interessante destacar que a porosidade da membrana PET10%_7 é menor que PET10%_6, que também está relacionada à menor vazão através do meio filtrante.

Já para as amostras PET10%_7 e PET10%_8, o aumento da velocidade de rotação (de 177 para 357 rpm) levou à um ligeiro aumento da constante de permeabilidade, o que significa menor resistência à passagem do fluxo para PET10%_8, e menor queda de pressão. Porém, esse comportamento não foi observado. Pode-se inferir que devido a

sua maior espessura (220 μm em relação a 198 μm), a amostra PET10%_8 apresentou queda de pressão (76,1 Pa) maior do que a amostra PET10%_7. Segundo Hassan e colaboradores (2013) a espessura do meio filtrante é diretamente proporcional à queda de pressão [186]. E, portanto, o diâmetro da fibra, tamanho dos poros e espessura da membrana podem ser otimizados matematicamente e empiricamente para alcançar o fator de qualidade máximo. Apesar dessas diferenças estruturais a alta eficiência de coleta das amostras PET10%_n é devido ao baixo diâmetro e uniformidade das fibras, o que favorece o mecanismo de captura de nanopartículas. A Figura 39 apresenta as curvas de eficiência fracionária de coleta para nanopartículas das amostras PET10%_6, PET10%_7 e PET10%_8 obtidas experimentalmente.

Figura 39. Curvas de eficiência fracionária para PET10%_6, PET10%_7 e PET10%_8 com velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



A Figura 39 evidencia claramente que esses meios filtrantes constituídos de nanofibras apresentaram valores de eficiência global de coleta próximos a 100% devido ao baixo diâmetro das fibras, que facilita o mecanismo de difusão browniana para essa faixa de nanopartículas [80]. Esses mecanismos também foram revisados por Lv e colaboradores (2018) [79] que avaliaram a eficiência da filtração de filtros eletrofiados. De acordo com os autores, há predomínio de mecanismos de difusão e interceptação para partículas que variam de 100 a 400 nm [79].

Observa-se na Figura 39 que há uma queda na eficiência das amostras para partículas maiores que 25 nm. Para as amostras PET10%_7 e PET10%_8 essa queda estende-se até partículas de diâmetro próximo a 100 nm. Já para a amostra PET10%_6, esse intervalo é maior e estende-se até 140 nm. Nestes intervalos, a eficiência das amostras decaiu para valores de 98,3%, 99,6% e 99,8% para as amostras PET10%_6, PET10%_7 e PET10%_8, respectivamente, caracterizando uma região de eficiência mínima. Essa queda na curva corresponde ao tamanho de partícula mais penetrante (MPPS), para partículas cujo diâmetro é menor que MPPS há predominância do mecanismo de difusão e para partículas maiores que MPPS predomina a interceptação [36,64]. Para as amostras na faixa entre 25 e 100 nm devido à maior penetração das partículas no filtro, a filtração torna-se menos eficiente, visto que as partículas são muito grandes para que o efeito de difusão seja efetivo, mas ainda muito pequenas para terem um impacto significativo por interceptação [36,53].

Leung e Sun (2020) [165] também variaram o diâmetro da fibra de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e observaram que a redução do tamanho da fibra levou a um aumento na eficiência de coleta. Almeida e colaboradores (2020) [29] também usaram cristais de NaCl para simular material particulado com tamanho de partícula variando de 7 a 299 nm e obtiveram eficiências próximas a 100%. Eles utilizaram fibras de acetato de celulose (CA), que é um material biodegradável, com surfactante catiônico brometo de cetyl-piridinyum (CPB).

Já Leung e colaboradores (2010) [126] relataram que filtros de nanofibras finas (208 nm) resultaram em maiores eficiências de filtração para partículas de 50-200 nm de diâmetro quando comparados a filtros de nanofibras mais espessas, principalmente devido ao favorecimento dos mecanismos de difusão e interceptação.

Os resultados alcançados indicaram que os meios filtrantes obtidos são promissores para aplicações na mitigação de material particulado e bioaerossóis.

5.6.4 Análise comparativa: microfibras *versus* nanofibras

Para comparar o desempenho dos meios filtrantes de micro e nanofibras, selecionou-se as amostras PET20%_3, PET12%_1 e PET10%_8, porque essas amostras apresentaram morfologias favoráveis aos testes e foi possível combinar efeitos de redução de concentração polimérica, diâmetro da agulha de eletrofiação e tempo de coleta (esses dados estão contidos na seção materiais e métodos). Como descrito anteriormente, uma característica morfológica isolada de uma membrana não garante elevada eficiência de

filtração, mas a combinação de várias características nos permitiu a obtenção de meios filtrantes com morfologia adequada à nanofiltração. A Tabela 15 destaca as principais características morfológicas e o desempenho de filtração das membranas selecionadas.

Tabela 15. Características morfológicas e desempenho de filtração das nanofibras: amostras PET20%_3, PET12%_1 e PET10%_8.

Amostras	Diâmetro médio (µm)	Constante de permeabilidade k_1 (m²)	Porosidade (%)	Queda de pressão (Pa) (v = 4,8 m/s)	Eficiência global de coleta (%) (7 a 300 nm)
PET20%_3	3,25 ± 1,86	2,2 x 10 ⁻⁷ ± 1,65x10 ⁻¹⁰	94 ± 0,001	13,5 ± 0,96	41 ± 3,62
PET12%_1	1,29 ± 0,84	1,07 x 10 ⁻⁸ ± 2,41x10 ⁻⁹	92 ± 0,001	212,5 ± 3,14	99 ± 0,009
PET10%_8	0,67 ± 0,31	3,6 x 10 ⁻⁸ ± 1,2x10 ⁻⁹	96,7 ± 0,001	76,1 ± 3,88	99 ± 0,008

Como é possível constatar através da Tabela 15 que a redução, principalmente, da concentração polimérica levou a um menor diâmetro de fibra, de 3,25 para 0,67 µm. Essa redução favoreceu os mecanismos de coleta de difusão e interceptação. As amostras PET12%_1 e PET10%_8 apresentaram 99% de eficiência na coleta de nanopartículas, porém, a amostra PET12%_1 apresentou maior queda de pressão. Essa alta queda de pressão é consequência da baixa porosidade e permeabilidade do meio, que reduzem a vazão de escoamento do ar devido a maior resistência à sua passagem [85]. Em comparação, a membrana PET10%_8 por apresentar alta permeabilidade e porosidade favorecem a passagem do ar, o que resulta em menor queda de pressão. Já a amostra PET20%_3, por apresentar elevado diâmetro médio de partículas não apresentou alta eficiência de coleta porque não favoreceu os mecanismos de coleta das nanopartículas.

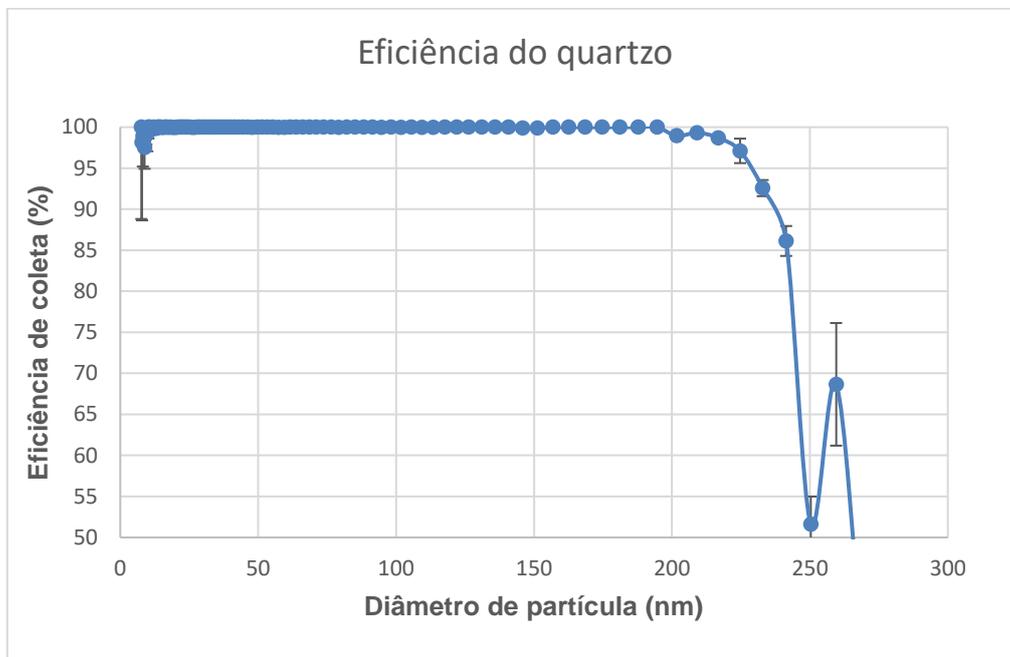
Portanto, fica evidente que os três tipos de membranas confeccionadas podem ser aplicados na filtração de ar. As membranas, de diâmetro médio elevado, podem ser empregadas como suporte para deposição de nanofibras e as de menor diâmetro, como o das nanofibras, como meios filtrantes de alta eficiência de filtração e baixa queda de pressão.

5.6.5 Filtros PET *versus* Filtros HEPA

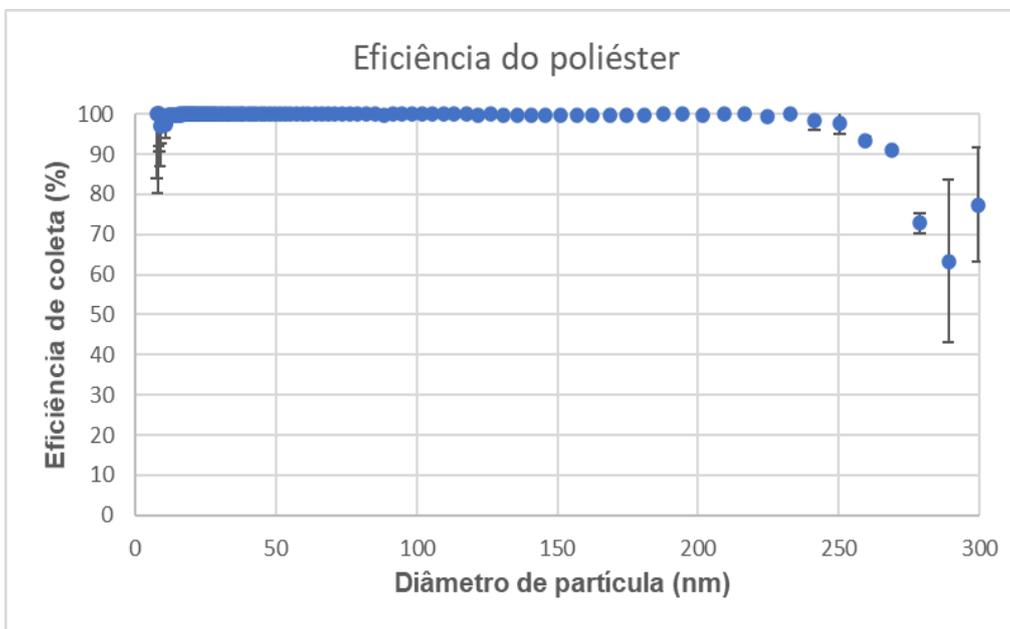
Os testes realizados com filtros absolutos (HEPA) foram conduzidos nas mesmas condições operacionais que os das membranas de PET. A Figura 40 apresenta as curvas de eficiência de filtração para partículas de 7 a 300 nm e a Tabela 16 apresenta valores de eficiência, queda de pressão e fator de qualidade, para os filtros absolutos

(HEPA) comerciais e para as membranas produzidas cuja eficiência está dentro da faixa determinada para filtros absolutos ($> 85\%$).

Figura 40. Eficiência fracionária para filtros HEPA: (A) quartzo e (B) Poliéster, para a velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



(A)



(B)

Tabela 16. Desempenho de filtração, fator de qualidade e classificação para filtros PET e absolutos de acordo com a norma EN1822.

Meio filtrante	Eficiência de coleta (%)	Queda de Pressão (%)	Fator de Qualidade (Pa ⁻¹)	EN1822 Classificação
PET12%_1	98,4 ± 0,009	212,5 ± 3,14	0,018	E11- EPA
PET10%_6	99,88 ± 0,001	19,4 ± 3,55	0,237	E12 – EPA
PET10%_7	99,96 ± 0,001	69,8 ± 3,92	0,065	H13 – HEPA
PET10%_8	99,98 ± 0,008	76,1 ± 3,88	0,060	H13 – HEPA
poliéster	99,94 ± 0,001	299,4 ± 9,85	0,015	E12 - H13 HEPA
quartzo	99,97 ± 2,56x10 ⁻⁵	364,3 ± 12,01	0,012	H13 – HEPA

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que os dois filtros comerciais analisados apresentaram alta eficiência de filtração como o esperado. De acordo com a norma EN1822 tais filtros são classificados como H13 por apresentarem eficiência de coleta superior a 99,95% como filtros HEPA. O comportamento das curvas é bastante semelhante, ambas apresentam redução da eficiência de coleta à medida que aumenta o diâmetro das partículas, apresentando diferenças a partir de 200 nm. Para os filtros de quartzo a eficiência diminuiu para partículas de diâmetro a partir de 200 nm e para as fibras de poliéster essa queda ocorreu para partículas maiores que 240 nm. A partir dessas curvas, pode-se destacar que há uma redução de eficiência para 35 e 60% para quartzo e poliéster, respectivamente, sendo que essa queda das curvas representa a região de mínima eficiência (MPPS). Além disso, a queda de pressão pode ser considerada alta para essa faixa de diâmetro de nanopartículas. Como relatado anteriormente, o fator de qualidade é um parâmetro utilizado para comparar desempenho de meios filtrantes.

Através da Tabela 16, constatou-se que todas as amostras apresentaram elevadas eficiências de coleta assim como os filtros HEPA. As membranas PET12%_1 e PET10%_6 são classificadas como EPA (Filtros de ar de eficiência) e as demais como HEPA (Filtros de ar de eficiência alta) de acordo com os padrões da norma da União Europeia (EN1822) [65]. De acordo com a classificação da norma EN1822, para uma melhor eficiência, os filtros HEPA são recomendados. Como todos apresentam valores de eficiência elevado, o que os difere é a queda de pressão que pode ser relacionada à eficiência pelo fator de qualidade. Dessa forma, o filtro que apresenta o melhor fator de qualidade é a membrana PET10%_6, que apesar de não ser HEPA tem o melhor custo-

benefício, alta eficiência de coleta e baixa queda de pressão. Bortolassi e colaboradores (2019) desenvolveram meios filtrantes contendo nanofibras de PAN (98,6% de eficiência) cuja classificação de acordo com a norma europeia também foi de filtros EPA (E11 – Eficiência de coleta maior que 95%) com fator de qualidade igual a $0,06 \text{ Pa}^{-1}$ [49].

Entretanto, ao comparar os filtros de alta eficiência (classificados como HEPA), pode-se destacar os filtros PET10%_7 e PET10%_8 como aqueles que apresentaram melhor fator de qualidade quando comparados aos filtros comerciais de poliéster e de quartzo. Essa superioridade é resultado da mais baixa queda de pressão devido a presença de nanofibras. Segundo Kadam e colaboradores (2018) [46], apesar de filtros HEPA apresentarem alta eficiência para captura de material particulado (de 99,97% a 99,999%) eles apresentam queda de pressão elevada devido ao entupimento rápido e a limitada área específica de superfície. De acordo com a especificação do fabricante, os filtros HEPA apresentam espessura iguais a 430 e 450 μm para filtros de poliéster e de quartzo, respectivamente. Como reportado na literatura, quanto maior a espessura maior a queda de pressão porque reduz a permeabilidade do meio filtrante [184,186]. Além disso, o diâmetro médio das fibras são mais altos de acordo com dados da literatura, próximos à 1,4 μm para filtros de quartzo e 20,8 μm para poliéster [65]. Por essa razão a utilização de nanofibras, que aumenta a área superficial do meio filtrante, melhora o desempenho da filtração [46], como observado neste trabalho. Ahn e colaboradores (2006) verificaram que a eficiência de nanofiltros de nylon com fibras de 80 a 200 nm, foi superior à de um filtro HEPA comercial usando partículas de 300 nm e velocidade de filtração de 5 cm/s. Os autores concluíram que os nanofiltros têm potencial para serem aplicados como filtros de alta eficiência de grau HEPA e ULPA [68]. Portanto, pode-se considerar extremamente promissoras para aplicações em filtração de ar as membranas obtidas neste trabalho, porque além dos excelentes resultados quando comparadas aos meios filtrantes tradicionais, dispensam a utilização de um meio poroso como suporte para as nanofibras. Além disso, a classificação dos filtros absolutos prevê que eles podem ser utilizados em salas limpas, salas de pintura, indústria nuclear, alimentícia, cosméticos, farmacêutica, dentre outras aplicações, como tecidos de proteção e EPI's [49,59].

5.6.6 Aplicação das membranas como EPI's.

Durante a pandemia da COVID-19, uma série de problemas na cadeia de suprimentos, mudanças constantes na política de uso de EPI e maior demanda levaram à es-

casos desses equipamentos, especificamente máscaras N95 e protetores faciais [161,162,189]. De acordo com a literatura, o uso de meios filtrantes, principalmente nanofibras, apresenta grande potencial para a fabricação de tecidos de proteção, máscaras e respiradores [28,153,190].

Por esse motivo a eficiência de filtração dos meios filtrantes produzidos foram comparadas às das máscaras comerciais cujos testes foram realizados nas mesmas condições experimentais e em duas faixas de diâmetro de partículas: de 10 a 300 nm e de 60 a 140 nm, que é a faixa de diâmetro média para o novo coronavírus. A Tabela 17 apresenta os valores de eficiência nos dois intervalos, diâmetro médio e queda de pressão das amostras analisadas e a Figura 40 apresenta as curvas de eficiência fracionária com velocidade de filtração igual a 4,8 cm/s.

Tabela 17. Características dos meios filtrantes e desempenho de filtração comparativo para membranas de PET e EPI's.

Amostras	Diâmetro médio (µm)	Queda de pressão (Pa) (4.8 cm/s)	Eficiência global de coleta (%) (10 a 300 nm)	Eficiência global de coleta (%) (60 a 140 nm)
PET10%_8	0,67 ± 0,31	76,1 ± 3,88	99,9822 ± 0,0074	99,9806 ± 0,0046
PET12%_1	1,29 ± 0,84	212,5 ± 3,14	97,932 ± 0,085	97,043 ± 0,080
PET20%_3	3,25 ± 1,86	13,5 ± 0,96	27,19 ± 3,62	19,57 ± 3,98
Filtro N95	-	59,27 ± 4,05	94,63 ± 1,90	87,06 ± 5,17
Respirador KN95	-	45,67 ± 3,06	84,16 ± 1,25	63,13 ± 2,56
Máscara Cirúrgica	-	18,40 ± 5,48	50,59 ± 8,21	31,35 ± 6,30
Máscara Cirúrgica Hospitalar	-	38,13 ± 1,65	62,89 ± 1,59	46,44 ± 2,53

Comparando os filtros fabricados de PET com os equipamentos de proteção individual comerciais testados foi possível observar que para a faixa de diâmetro de partículas de 10 a 300 nm as maiores eficiências de coleta foram obtidas pelos Respirador KN95, Filtro N95, PET12%_1 e PET10%_8 e iguais a 84, 94, 97 e 99%, respectivamente. As máscaras cirúrgicas apresentaram eficiência de coleta de 50 e 62%. Comparando esses dados com a literatura, observa-se uma diferença em relação aos valores de eficiência, já que os valores obtidos para os EPI's comerciais estão abaixo dos valores reportados [168,191]. Essa diferença se dá possivelmente devido a diferenças nos testes e equipamentos.

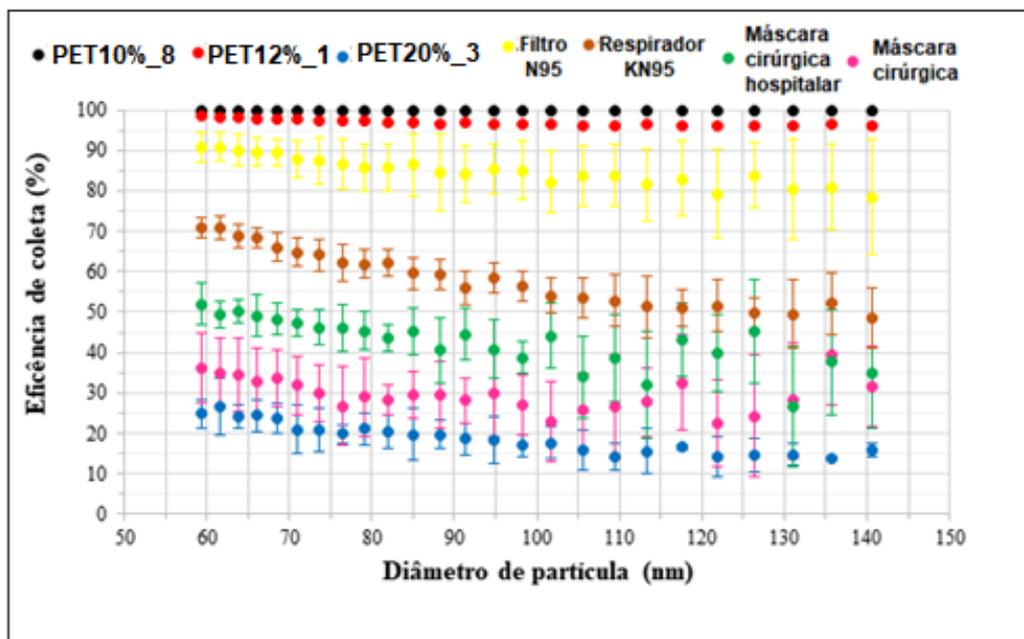
Nos testes realizados por Sickbert-Bennett e colaboradores (2020) [191], por exemplo, a eficiência de coleta para um respirador N95 foi igual a 98,5%. Já no presente trabalho, essa eficiência foi de 94,63% para o Filtro N95 e 84,16% para KN95. A maior eficiência alcançada (acima de 95%) pelos pesquisadores se deve ao método de análise que considerou apenas partículas de diâmetro igual a 50 nm em um ambiente fechado (uma câmara fechada). Entretanto, no presente trabalho foram consideradas partículas de 10 a 300 nm em um fluxo contínuo cuja amostra testada encontrava-se fixa em um suporte. De acordo com a EN149, NIOSH e GB2626 os padrões de filtração para PFF2, N95 e KN95 devem atingir valores iguais ou superiores a 95% das partículas de tamanho maior ou igual a 0,3 μm [158]. Portanto, pode-se inferir que a menor eficiência alcançada neste trabalho é devida ao menor tamanho das partículas utilizadas nos testes ($\leq 0,3 \mu\text{m}$), inferiores às recomendadas pelas normas e também pela faixa próxima de 100 nm estar na zona de MPPS, devido aos mecanismos de coleta.

Em relação às máscaras, as normas (americana e brasileira) recomendam que os testes sejam feitos com partículas de 100 nm. Como o intervalo de testes realizado neste trabalho compreende um maior intervalo de diâmetro de partículas, a menor eficiência de coleta encontrada também se justifica pelo não atendimento total das normas. Essas justificativas se aplicam aos dois intervalos de partículas testados.

Dessa forma, considerando as fibras produzidas neste trabalho, as amostras PET10%_8 e a PET12%_1 podem ser utilizadas tanto como máscaras -Tipo II, Tipo IIR, Níveis 2 e 3 e também de acordo com ABNT- tanto como para filtros -N95 e K95- como exposto na Tabelas 2 e 3.

Além disso, para as membranas produzidas por eletrofiação, nota-se o mesmo comportamento já explicado, que quanto menor o diâmetro médio das fibras maior é a eficiência de filtração, para ambos intervalos. Como as características morfológicas das máscaras comerciais não é informada na embalagem, não foi possível realizar essa análise para os demais materiais. A Figura 41 apresenta as curvas de eficiência fracionária para um intervalo de partículas de 60 a 140 nm que é o intervalo que compreende o tamanho médio do novo coronavírus.

Figura 41. Curvas de eficiência fracionária para EPI's e membranas de PET com velocidade de filtração igual a 4,8cm/s.



De acordo com as informações apresentadas na Figura 41 para todas as amostras foi verificado o mesmo comportamento: à medida que o diâmetro das partículas aumenta há uma queda na eficiência de coleta. Conforme já mencionado, isso acontece devido a penetração de partículas no meio filtrante caracterizando a região de coexistência de mecanismos diferentes de filtração [80]. De acordo com os dados apresentados, a maior eficiência para os EPI's comerciais foi alcançada pelo Filtro N95, Respirador KN95, máscara cirúrgica hospitalar e máscara cirúrgica, nesta ordem, todos com eficiência de coleta maior do que a PET20%_3.

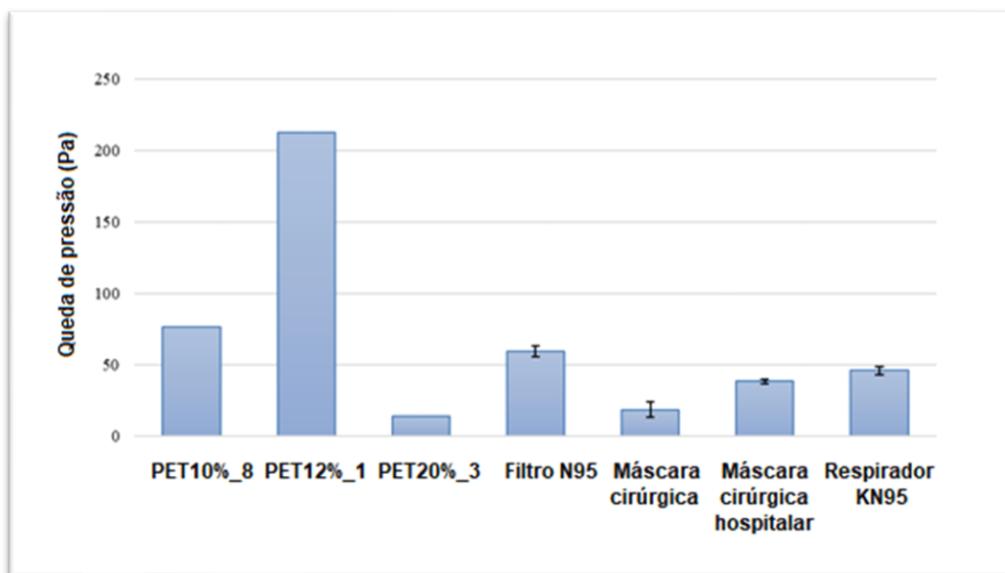
O filtro N95 apresentou alta eficiência de coleta igual a 87,06%, porém, a queda de pressão foi a maior dentre todas as amostras (59,2 Pa). No entanto, esse resultado deve ser considerado levando-se em conta as condições em que os experimentos foram realizados (em suportes de amostragem fechados, que avaliam apenas os meios filtrantes e não a questão anatômica). As normas vigentes apresentam requisitos relacionados a penetração de partículas, resistência à respiração e vazamento, os quais devem ser atendidos pelos respiradores. Além disso, os respiradores também podem ter válvulas de expiração, que melhoram o conforto de uso, mas não filtram o ar expirado [155]. Dessa forma, deve-se ter especial atenção a esses fatores já que as condições experimentais diferem das recomendadas pelas normas, porém, não invalidam os testes. Já em relação às máscaras, os resultados de queda de pressão são mais satisfatórios, uma vez que esses

EPI's dispensam o ajuste facial necessário para vedação completa. De forma geral, a máscara deve-se adaptar facilmente ao usuário protegendo nariz e boca garantindo boa respirabilidade, ou seja, com baixos valores de queda de pressão. Ambas as máscaras comerciais, que apresentaram queda de pressão de 18,4 e 38,13 Pa, estão de acordo com os valores estipulados pelas normas que são abaixo de 4 mmH₂O (aproximadamente, 39,4 Pa). Esses resultados para máscaras estão de acordo com dados reportados na literatura [168].

A partir dessa análise, recomenda-se o uso das membranas produzidas como filtros para EPI's porque de acordo com os dados da Tabela 17, elas apresentam eficiência de coleta que se adequam as normas tanto para máscaras quanto para respiradores, porém, queda de pressão além do limite permitido para máscaras, que é de 4mmH₂O.

A Figura 42 apresenta os valores da queda de pressão de todas as amostras e é possível observar que a exceção das amostras PET20%_3 e PET12%_1 todas as amostras apresentam queda de pressão inferior a 60 Pa.

Figura 42. Queda de pressão para velocidade de filtração igual a 4,8 cm/s.



Destaca-se que o fator de qualidade de um meio filtrante, apresentado na Tabela 17, fornece a relação de custo-benefício do material e serve como parâmetro de comparação porque considera a eficiência de coleta e a queda de pressão de um meio filtrante.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17, constata-se que o meio filtrante PET10%_8 e os EPI's Filtro N95 e Respirador KN95 apresentaram os melhores valores do fator de qualidade. Para a faixa de diâmetro específica para o novo coro-

navírus (QF₂), os melhores resultados foram apresentados por PET10%_8 e o Filtro N95. Esse resultado destaca que a membrana PET10%_8 produzida por eletrofição apresenta grande potencial para a fabricação de tecidos de proteção, filtros para máscaras e respiradores. Tal membrana apresentou elevada eficiência de filtração (99,98%) e baixa queda de pressão (76,1 Pa). Conforme já mencionado, a membrana PET10%_8 é classificada como nível 3 ($\geq 98\%$ de eficiência, para as normas europeia, americana e brasileira) tanto para filtragem de partículas quanto para bactérias [154]. No entanto, a queda de pressão está acima do permitido pela norma. E o Filtro N95 apresenta eficiência de acordo com as normas, podendo ser caracterizado como N95 e KN95 e também com eficiência superior a PFF1 e PFF2 [156,159].

Tabela 18. Fator de qualidade para membranas de PET e EPI's comerciais para intervalos de diâmetro de partículas diferentes.

Amostras	QF₁ (10 a 300 nm)	QF₂ (60 a 140 nm)
PET10%_8	0,0605	0,0605
PET12%_1	0,0165	0,0165
PET20%_3	0,0233	0,0156
Filtro N95	0,0475	0,0344
Respirador KN95	0,0401	0,0218
Máscara Cirúrgica	0,0377	0,0202
Máscara Cirúrgica Hospitalar	0,0254	0,0162

Portanto, os resultados aqui apresentados nos permitem afirmar que as membranas produzidas fornecem excelentes informações para projetos futuros de materiais de proteção, além da possibilitar a realização de algumas modificações e adaptações para melhorar a queda de pressão, possibilidade de funcionalização com agentes biocidas para se obter um produto de alta eficiência, baixa queda de pressão além de ser sustentável. Esse caráter antimicrobiano é muito promissor no cenário atual como reportado na literatura [29,49,53,135], o que nos permite inferir que possíveis adaptações podem ser feitas nas membranas PET para que a capacidade virucida também seja utilizada.

Dessa forma, pode-se afirmar que a produção de micro e nanofibras constitui uma tecnologia muito promissora para fabricação de EPI's, principalmente, máscaras e filtros. A fabricação de máscaras caseiras também é uma excelente opção para a população em geral e oferece um grau de proteção satisfatório conforme demonstrado em pesquisas [141,192,193]. Davies e colaboradores (2020) realizaram testes com diversas máscaras de tecido e concluíram que tecidos de algodão apresentam alta eficiência e

baixa queda de pressão. Em testes realizados com bactérias obtiveram eficiência de 72% e queda de pressão igual a 60,3 Pa [194]. Esses resultados também podem ser comparados às membranas produzidas neste trabalho. Para uma melhora na eficiência, pequenos pedaços das membranas PET10%_8 e PET12%_1, podem ser adicionadas nas máscaras caseiras como filtros, como sugerido na literatura [26]. Portanto, é importante incentivar o desenvolvimento de novos materiais, principalmente, para prevenir um novo colapso por falta de EPI's como aconteceu em 2009 em decorrência da gripe aviária e em 2020 devido ao coronavírus [195,196]. Com o avanço da tecnologia e o crescimento do mercado, os filtros de ar eletrofiados serão altamente competitivos em comparação com filtros de ar convencionais. Além disso, aparelhos de eletrofiação de pequena escala podem fornecer uma resposta rápida à pandemia e produzir filtros altamente adaptáveis com o desempenho desejado para indivíduos e pequenas comunidades [159].

6. CONCLUSÕES

A técnica de eletrofiação utilizada neste trabalho resultou na produção de fibras com excelentes propriedades morfológicas comprovadas através da caracterização das membranas por: análises de microscopia, ensaios de tensão-deformação, de permeabilidade, de queda de pressão e de eficiência de coleta para nanopartículas.

A solução produzida a partir de garrafas PET pós-consumo se mostrou estável durante os processos de eletrofiação permitindo a obtenção de meios filtrantes com características e potencial de aplicação favoráveis em filtração de ar. Desde filtros EPA e HEPA, de acordo com a norma EN799/EN1822, filtros médios segundo a ABNT até equipamentos de proteção individual de acordo com as normas. Os materiais fibrosos eletrofiados apresentaram vantagens em comparação com os materiais convencionais de filtração de ar devido ao seu pequeno diâmetro, grande área de superfície em função do volume e estrutura de poros interconectados.

A caracterização das fibras permitiu estabelecer relações entre os parâmetros de processamento e suas características morfológicas e ainda, como elas influenciam no fator de qualidade do meio filtrante produzido.

Constatou-se que a concentração polimérica exerceu considerável influência sob o diâmetro médio das fibras em menor escala, o diâmetro da agulha. A vazão de alimentação e a velocidade de rotação influenciaram na forma como as fibras se depositavam sob o coletor. Já o tempo de coleta foi associado à espessura do meio filtrante, cujo aumento está relacionado à diminuição do tamanho médio dos poros. A microestrutura das fibras apresentou relação direta com os parâmetros operacionais e com o desempenho de filtração, já que estão relacionados à permeabilidade e à porosidade do meio filtrante.

Com o estudo aprofundado da influência dos parâmetros operacionais foi possível otimizar o desempenho da confecção de meios filtrantes, já que apresentou contribuições isoladas das propriedades microestruturais constituintes.

Foram produzidas micro e nanofibras cujo diâmetro variou de 4,88 até 0,6 μm que apresentaram eficiência de coleta de 25 a 100%, para faixa de partícula de 7 a 300 nm. Essa redução do diâmetro médio das fibras foi associada ao aumento da eficiência de coleta acompanhado do aumento da resistência mecânica (3,0 até 4,5 Mpa) e variação da queda de pressão (19,2 até 212 Pa).

Os ensaios de tensão-deformação mostraram estabilidade estrutural das fibras produzidas e, assim, demonstrou-se que não havia a necessidade de suporte para coletar

as nanofibras. Essa característica significa um grande avanço na produção de meios filtrantes porque contribui para a obtenção de filtros com fator de qualidade mais altos, já que reduz a queda de pressão.

Na comparação com filtros comerciais as membranas de PET reciclado apresentaram alta eficiência de coleta além de baixos valores de queda de pressão em comparação com os filtros absolutos de quartzo e de poliéster.

Os meios filtrantes produzidos de PET reciclado estão classificados como filtros absolutos (HEPA – H13), o que amplia o espectro de utilização dessas membranas como filtros de ar internos onde há a necessidade de ar extremamente limpo (por exemplo, hospitais, zonas limpas de produtos farmacêuticos e indústria alimentícia, aeronáutica, entre outros).

Os materiais produzidos também apresentaram características favoráveis ao seu uso como EPI's de acordo com as normas utilizadas para produção desses equipamentos (tanto para máscaras quanto para respiradores).

A membrana PET10%_8 apresentou os melhores resultados, com eficiência de filtração de 99,98% e baixa queda de pressão, igual a 76,1 Pa, o que a classifica como nível 3, cuja eficiência deve ser maior ou igual a 98% para filtração de partículas e bactérias, segundo as normas. A eficiência foi além do que era esperado para uso como filtros em respiradores classificados como N95 e KN95, ou ainda acima destes. O desempenho dos meios filtrantes foi adequado para o ponto de vista da nanotecnologia, já que as membranas eletrofiadas mostraram-se viáveis para serem utilizadas como EPI's.

Portanto, de uma maneira geral, conclui-se que os meios filtrantes com fibras eletrofiadas a partir da solução de PET reciclado apresentaram excelentes desempenhos na filtração de ar, sendo promissora a sua fabricação para várias aplicações, dentre elas, a separação de nanopartículas por filtros, EPI's e ventiladores mecânicos. Destaca-se ainda o papel importante na sustentabilidade devido ao uso de energia renovável e proteção ambiental, na remoção de material particulado e na reciclagem de material sólido. Entretanto, ainda há muito trabalho a ser feito para explorar todo o potencial de aplicação das nanofibras.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto o grande potencial da técnica de eletrofição, várias são as possibilidades de trabalhos futuros.

A produção de fibras a partir do polímero PET puro para comparar as propriedades físico-químicas do polímero puro, como garrafa e como fibra. Assim como a utilização de garrafas coloridas e mistura de garrafas.

Testes com outros polímeros e combinações deles a partir dos parâmetros analisados neste trabalho.

Novas análises são sugeridas para caracterização das membranas como difratometria de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratório diferencial (DSC).

Em relação ao uso como EPI's sugere-se a utilização de nanopartículas de látex nos testes de eficiência de filtração para simular a captura de material particulado deformável, como por exemplo vírus e bactérias.

A impregnação de agentes biocidas como nanopartículas de prata e cobre ou ainda compostos naturais como por exemplo, extrato de própolis para análise do potencial biocida.

Por último, a incorporação de nanocatalisadores nas membranas para uso na limpeza de gases e remediação ambiental. Devido a elevada área superficial das membranas, elas podem contribuir significativamente para a adsorção de poluentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Yang, B. Zhang, Air pollution and healthcare expenditure : Implication for the benefit of air pollution control in China, *Environ. Int.* 120 (2018) 443–455. doi:10.1016/j.envint.2018.08.011.
- [2] B. Karimi, S. Samadi, Mortality and hospitalizations due to cardiovascular and respiratory diseases associated with air pollution in Iran : A systematic review and meta- analysis, *Atmos. Environ.* 198 (2019) 438–447. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.063.
- [3] D.E. Schraufnagel, J.R. Balmes, C.T. Cowl, S. De Matteis, Air Pollution and Noncommunicable Diseases A Review by the Forum of International Respiratory Societies ' Environmental Committee , Part 1 : The Damaging Effects of Air Pollution, *Chest.* 155 (2019) 409–416. doi:10.1016/j.chest.2018.10.042.
- [4] L. Geng, Z. Wu, S. Zhang, K. Zhou, The end effect in air pollution: The role of perceived difference, *J. Environ. Manag. J.* 232 (2019) 413–420. doi:10.1016/j.jenvman.2018.11.056.
- [5] Q. Huang, Y. Ren, Y. Liu, S. Liu, F. Liu, X. Li, B. Li, Associations of gestational and early life exposure to air pollution with childhood allergic rhinitis, *Atmos. Environ.* 200 (2019) 190–196. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.11.055.
- [6] R.B.P. Marcelino, C.C. Amorim, M. Ratova, B. Delfour-Peyrethon, P. Kelly, Novel and versatile TiO₂ thin films on PET for photocatalytic removal of contaminants of emerging concern from water, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 1251–1261. doi:10.1016/j.cej.2019.03.284.
- [7] T. Münzel, O. Hahad, A. Daiber, J. Lelieveld, Air pollution and cardiovascular diseases, *Herz.* 46 (2021) 120–128. doi:10.1007/s00059-020-05016-9.
- [8] L. Zhong, T. Wang, L. Liu, W. Du, S. Wang, Ultra- fine SiO₂ nano filament-based PMIA : A double network membrane for efficient filtration of PM particles, *Sep. Purif. Technol.* 202 (2018) 357–364.
- [9] J. ting Wang, Y. yuan Ge, Y. He, M. xue Xu, X. min Cui, A porous gradient

- geopolymer-based tube membrane with high PM removal rate for air pollution, *J. Clean. Prod.* 217 (2019) 335–343. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.268.
- [10] Y. Bian, S. Wang, L. Zhang, C. Chen, Influence of fiber diameter , filter thickness , and packing density on PM 2.5 removal efficiency of electrospun nanofiber air filters for indoor applications, *Build. Environ.* 170 (2020) 106628. doi:10.1016/j.buildenv.2019.106628.
- [11] R. Burnett, H. Chen, M. Szyszkowicz, N. Fann, B. Hubbell, C.A. Pope, J.S. Apte, M. Brauer, A. Cohen, S. Weichenthal, J. Coggins, Q. Di, B. Brunekreef, J. Frostad, S.S. Lim, H. Kan, K.D. Walker, G.D. Thurston, R.B. Hayes, C.C. Lim, M.C. Turner, M. Jerrett, D. Krewski, S.M. Gapstur, W.R. Diver, B. Ostro, D. Goldberg, D.L. Crouse, R. V. Martin, P. Peters, L. Pinault, M. Tjepkema, A. Van Donkelaar, P.J. Villeneuve, A.B. Miller, P. Yin, M. Zhou, L. Wang, N.A.H. Janssen, M. Marra, R.W. Atkinson, H. Tsang, T.Q. Thach, J.B. Cannon, R.T. Allen, J.E. Hart, F. Laden, G. Cesaroni, F. Forastiere, G. Weinmayr, A. Jaensch, G. Nagel, H. Concin, J. V. Spadaro, Global estimates of mortality associated with longterm exposure to outdoor fine particulate matter, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115 (2018) 9592–9597. doi:10.1073/pnas.1803222115.
- [12] N.E. Zander, M. Gillan, D. Sweetser, Recycled PET Nanofibers for Water Filtration Applications, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–10. doi:10.3390/ma9040247.
- [13] K. Choudhary, K.S. Sangwan, D. Goyal, Environment and economic impacts assessment of PET waste recycling with conventional and renewable sources of energy, *Procedia CIRP*. 80 (2019) 422–427. doi:10.1016/j.procir.2019.01.096.
- [14] P.T. Benavides, J.B. Dunn, J. Han, M. Bidy, J. Markham, Exploring Comparative Energy and Environmental Benefits of Virgin, Recycled, and Bio-Derived PET Bottles, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9725–9733. doi:10.1021/acssuschemeng.8b00750.
- [15] K. Dutt, R.K. Soni, A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste, *Polym. Sci. - Ser. B.* 55 (2013) 430–452. doi:10.1134/S1560090413070075.

- [16] Z. Zhang, C. Wang, K. Mai, Reinforcement of recycled PET for mechanical properties of isotactic polypropylene, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2 (2019) 69–76. doi:10.1016/j.aiepr.2019.02.001.
- [17] R. Zhang, X. Ma, X. Shen, Y. Zhai, T. Zhang, C. Ji, J. Hong, PET bottles recycling in China: An LCA coupled with LCC case study of blanket production made of waste PET bottles, *J. Environ. Manage.* 260 (2020) 110062. doi:10.1016/j.jenvman.2019.110062.
- [18] N.A. Elessawy, M. Elnouby, M.H. Gouda, H.A. Hamad, N.A. Taha, M. Gouda, M.S. Mohy Eldin, Ciprofloxacin removal using magnetic fullerene nanocomposite obtained from sustainable PET bottle wastes: Adsorption process optimization, kinetics, isotherm, regeneration and recycling studies, *Chemosphere.* 239 (2020) 124728. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124728.
- [19] M. Khorram, A. Mousavi, N. Mehranbod, Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2366–2377. doi:10.1016/j.jece.2017.04.010.
- [20] S. Mahalingam, B.T. Raimi-abraham, D.Q.M. Craig, Solubility – spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 344–353. doi:10.1016/j.cej.2015.05.114.
- [21] I.N. Strain, Q. Wu, A.M. Pourrahimi, M.S. Hedenqvist, R.T. Olsson, R.L. Andersson, Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke, *J. Mater. Chem. A.* (2015) 1632–1640. doi:10.1039/C4TA06191H.
- [22] R. Passos, D.O. Santos, B. Vinícius, M. Rodrigues, P. Campana-filho, A.C. Ruvolo-filho, Electrospun recycled PET-based mats : Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin, *Polym. Test.* 60 (2017) 422–431. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.04.023.
- [23] N.E. Zander, M. Gillan, D. Sweetser, Composite Fibers from Recycled Plastics Using Melt Centrifugal Spinning, *Materials (Basel).* 10 (2017) 1–13.

doi:10.3390/ma10091044.

- [24] R. Al-Attabi, L.F. Dumée, J.A. Schütz, Y. Morsi, Pore engineering towards highly efficient electrospun nanofibrous membranes for aerosol particle removal, *Sci. Total Environ.* 625 (2018) 706–715. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.342.
- [25] D. Yun, K. Joon, J. Kang, E. Jeong, S. Jung, B. Uk, Washable antimicrobial polyester/aluminum air filter with a high capture efficiency and low pressure drop, *J. Hazard. Mater.* 351 (2018) 29–37. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.02.043.
- [26] P.T. Luan, C.T. Ching, A Reusable Mask for Coronavirus Disease 2019 (COVID-19), *Arch. Med. Res.* 2019 (2020). doi:10.1016/j.arcmed.2020.04.001.
- [27] V. Offeddu, C.F. Yung, M.S.F. Low, C.C. Tam, Effectiveness of Masks and Respirators Against Respiratory Infections in Healthcare Workers: A Systematic Review and Meta-Analysis, *Clin. Infect. Dis.* 65 (2017) 1934–1942. doi:10.1093/cid/cix681.
- [28] K.P. Chellamani, D. Veerasubramanian, R.S.V. Balaji, Surgical Face Masks : Manufacturing Methods and Classification, 2 (2013) 320–324.
- [29] D.S. de Almeida, L.D. Martins, E.C. Muniz, A.P. Rudke, R. Squizzato, A. Beal, P.R. de Souza, D.P. Freire Bonfim, M.L. Aguiar, M.L. Gimenes, Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles, *Process Saf. Environ. Prot.* (2020). doi:10.1016/j.psep.2020.07.024.
- [30] B. Mazé, H. V. Tafreshi, B. Pourdeyhimi, Case Studies of Air Filtration at Microscales: Micro- and Nanofiber Media, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 3 (2008) 155892500800300. doi:10.1177/155892500800300202.
- [31] A.C.C. Bortolassi, V.G. Guerra, M.L. Aguiar, Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 79–86. doi:10.1016/j.seppur.2016.11.010.
- [32] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, M. Tichonovas, J. Baltrusaitis, Design and Characterization of Electrospun Polyamide Nanofiber Media for Air Filtration Applications, *J. Nan.* 2014 (2014) 13.

- [33] W. Sambaer, M. Zatloukal, D. Kimmer, 3D air filtration modeling for nanofiber based filters in the ultrafine particle size range, *Chem. Eng. Sci.* 82 (2012) 299–311. doi:10.1016/j.ces.2012.07.031.
- [34] J. Wang, S.C. Kim, D.Y.H. Pui, Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate, *Aerosol Sci.* 39 (2008) 323–334. doi:10.1016/j.jaerosci.2007.12.003.
- [35] X. Di, W. Zhang, D. Zang, F. Liu, Y. Wang, C. Wang, A novel method for the fabrication of superhydrophobic nylon net, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 53–59. doi:10.1016/j.cej.2016.06.137.
- [36] M. Zhu, J. Han, F. Wang, W. Shao, R. Xiong, Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration, *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017) 1–27. doi:10.1002/mame.201600353.
- [37] J.P. Brincat, D. Sardella, A. Muscat, S. Decelis, J.N. Grima, V. Valdramidis, R. Gatt, A review of the state-of-the-art in air filtration technologies as may be applied to cold storage warehouses, *Trends Food Sci. Technol.* 50 (2016) 175–185. doi:10.1016/j.tifs.2016.01.015.
- [38] L.A. Mercante, V.P. Scagion, F.L. Migliorini, L.H.C. Mattoso, D.S. Correa, Trends in Analytical Chemistry Electrospinning-based (bio) sensors for food and agricultural applications : A review, *Trends Anal. Chem.* 91 (2017) 91–103. doi:10.1016/j.trac.2017.04.004.
- [39] S. Sundarrajan, K. Luck, S. Huat, S. Ramakrishna, Electrospun Nanofibers for Air Filtration Applications, *Procedia Eng.* 75 (2014) 159–163. doi:10.1016/j.proeng.2013.11.034.
- [40] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2223–2253. doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [41] A.I.P. Salussoglia, E.H. Tanabe, M.L. Aguiar, Evaluation of a vacuum collection system in the preparation of PAN fibers by forcespinning for application in ultrafine particle filtration, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 1–13.

doi:10.1002/app.49334.

- [42] M. Bechelany, M. Drobek, C. Vallicari, A. Abou Chaaya, A. Julbe, P. Miele, Highly crystalline MOF-based materials grown on electrospun nanofibers, *Nanoscale*. 7 (2015) 5794–5802. doi:10.1039/c4nr06640e.
- [43] A.F. Palmstrom, P.K. Santra, S.F. Bent, Atomic layer deposition in nanostructured photovoltaics: tuning optical, electronic and surface properties, *Nanoscale*. 7 (2015) 12266–12283. doi:10.1039/c5nr02080h.
- [44] T. Lin, H. Wang, X. Wang, Self-crimping bicomponent nanofibers electrospun from polyacrylonitrile and elastomeric polyurethane, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2699–2703. doi:10.1002/adma.200500901.
- [45] L.A. Mercante, A. Pavinatto, L.E.O. Iwaki, V.P. Scagion, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, L.H.C. Mattoso, D.S. Correa, Electrospun Polyamide 6 / Poly (allylamine hydrochloride) Nano fi bers Functionalized with Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection of Dopamine, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2015). doi:10.1021/am508709c.
- [46] V. V. Kadam, L. Wang, R. Padhye, Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review, *J. Ind. Text.* 47 (2018) 2253–2280. doi:10.1177/1528083716676812.
- [47] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, T. Prasauskas, D. Buivydiene, The comparative study of aerosol fi ltration by electrospun polyamide , polyvinyl acetate , polyacrylonitrile and cellulose acetate nano fi ber media, *J. Aerosol Sci.* 92 (2016) 27–37.
- [48] Y. Guibo, Z. Qing, Z. Yahong, Y. Yin, Y. Yumin, The Electrospun Polyamide 6 Nanofiber Membranes Used as High Efficiency Filter Materials : Filtration Potential , Thermal Treatment , and Their Continuous Production, *J. Appl. Polym. Sci.* 38211 (2013) 1061–1069. doi:10.1002/app.38211.
- [49] A.C.C. Bortolassi, S. Nagarajan, B. de Araújo Lima, V.G. Guerra, M.L. Aguiar, V. Huon, L. Soussan, D. Cornu, P. Miele, M. Bechelany, Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air

- filtration, *Mater. Sci. Eng. C.* 102 (2019) 718–729.
doi:10.1016/j.msec.2019.04.094.
- [50] U.A. Qureshi, Z. Khatri, F. Ahmed, M. Khatri, I. Kim, Electrospun Zein Nanofiber as a Green and Recyclable Adsorbent for the Removal of Reactive Black 5 from the Aqueous Phase, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 4340–4351.
doi:10.1021/acssuschemeng.7b00402.
- [51] D. Papkov, Y. Zou, M.N. Andalib, A. Goponenko, S.Z.D. Cheng, Y.A. Dzenis, Simultaneously Strong and Tough Ultra fine Continuous Nanofibers, *ACS Nano.* 7 (2013) 3324–3331. doi:10.1021/nn400028p.
- [52] J. Zhang, B. Wen, F. Wang, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, In Situ Synthesis of ZnO Nanocrystal / PET Hybrid Nanofibers via Electrospinning, *J. Polym. Sci. PART B Polym. Phys.* 49 (2011) 1360–1368. doi:10.1002/polb.22306.
- [53] A.C.C. Bortolassi, V.G. Guerra, M.L. Aguiar, L. Soussan, D. Cornu, P. Miele, M. Bechelany, Composites Based on Nanoparticle and Pan Electrospun Nanofiber Membranes for Air Filtration and Bacterial Removal, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1740. doi:10.3390/nano9121740.
- [54] N. Daels, S. De Vrieze, I. Sampers, B. Decostere, P. Westbroek, A. Dumoulin, P. Dejans, K. De Clerck, S.W.H. Van Hulle, Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter, *DES.* 275 (2011) 285–290. doi:10.1016/j.desal.2011.03.012.
- [55] R.S. Barhate, S. Ramakrishna, Nanofibrous filtering media : Filtration problems and solutions from tiny materials, *J. Memb. Sci.* 296 (2007) 1–8.
doi:10.1016/j.memsci.2007.03.038.
- [56] F. Khan, M. Mehdi, U. Ahmed, K. Mohammad, B. Zahid, Dyeability of recycled electrospun polyethylene terephthalate (PET) nano fi bers : Kinetics and thermodynamic study, *J. Mol. Liq.* 248 (2017) 911–919.
doi:10.1016/j.molliq.2017.10.116.
- [57] P.M. de Barros, S.S. Rodrigues Cirqueira, M.L. Aguiar, Evaluation of the Deposition of Nanoparticles in Fibrous Filter, *Mater. Sci. Forum.* 802 (2014)

- 174–179. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.802.174.
- [58] R. Balamurugan, S. Sundarrajan, S. Ramakrishna, Recent trends in nanofibrous membranes and their suitability for air and water filtrations, *Membranes (Basel)*. 1 (2011) 232–248. doi:10.3390/membranes1030232.
- [59] A. Charvet, S. Pacault, S. Bourrous, D. Thomas, Association of fibrous filters for aerosol filtration in predominant Brownian diffusion conditions, *Sep. Purif. Technol.* 207 (2018) 420–426. doi:10.1016/j.seppur.2018.06.045.
- [60] C. Cho, Y. Chang, Y. Lin, D. Jiang, W. Chen, W. Lin, C. Chen, S. Rwei, C. Kuo, Green electrospun nanofiber membranes filter prepared from novel biomass thermoplastic copolyester : Morphologies and filtration properties, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 106 (2020) 206–214. doi:10.1016/j.jtice.2019.11.002.
- [61] X. Qin, S. Wang, Filtration Properties of Electrospinning Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1285–1290. doi:10.1002/app.24361.
- [62] M. Lv, J. Geng, X. Kou, Z. Xin, D. Yang, Biosensors and Bioelectronics Engineering nanomaterials-based biosensors for food safety detection, *Biosens. Bioelectron.* 106 (2018) 122–128. doi:10.1016/j.bios.2018.01.049.
- [63] E.H. Tanabe, P.M. Barros, K.B. Rodrigues, M.L. Aguiar, Experimental investigation of deposition and removal of particles during gas filtration with various fabric filters, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 187–195. doi:10.1016/j.seppur.2011.04.031.
- [64] C. Zhu, C. Lin, C. Shun, Inertial impaction-dominated fibrous filtration with rectangular or cylindrical fibers, *Powder Technol.* 112 (2000) 149–162.
- [65] A.E. Lista, M. Oishi, M.L. Aguiar, Normas internacionais para testes de eficiência em filtros: diferenças e semelhanças entre a EN 779 e ASHRAE 52.2, *Meio Filtrante*. 1 (2018) 1–4.
- [66] I.M. Hutten, *Handbook of Nonwoven Filter Medium*, 1st ed., 2016.
- [67] J. Wang, S.C. Kim, D.Y.H. Pui, J. Wang, S.C. Kim, D.Y.H. Pui, J. Wang, S.C. Kim, D.Y.H. Pui, Figure of Merit of Composite Filters with Micrometer and

- Nanometer Fibers Figure of Merit of Composite Filters with Micrometer and Nanometer Fibers, *Aerosol Sci. Technol.* 6826 (2008) 722–728.
doi:10.1080/02786820802249133.
- [68] Y.C. Ahn, S.K. Park, G.T. Kim, Y.J. Hwang, C.G. Lee, H.S. Shin, J.K. Lee, Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 1030–1035. doi:10.1016/j.cap.2005.07.013.
- [69] R.R. Gonzales, M.J. Park, L. Tijing, D.S. Han, S. Phuntsho, H.K. Shon, Modification of nanofiber support layer for thin film composite forward osmosis membranes via layer-by-layer polyelectrolyte deposition, *Membranes (Basel)*. 8 (2018) 1–16. doi:10.3390/membranes8030070.
- [70] J. Jeanne, Y. Tian, R. Wang, M. Tian, Y. Liao, Fabrication of bead-on-string polyacrylonitrile nanofibrous air filters with superior filtration efficiency and ultralow pressure drop, *Sep. Purif. Technol.* 237 (2020).
doi:10.1016/j.seppur.2019.116377.
- [71] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, T. Prasauskas, D. Buivydiene, D. Martuzevicius, The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media, *J. Aerosol Sci.* 92 (2016) 27–37. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.10.006.
- [72] C. Lyu, P. Zhao, J. Xie, S. Dong, J. Liu, C. Rao, J. Fu, Electrospinning of Nanofibrous Membrane and Its Applications in Air Filtration : A Review, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–28.
- [73] P.M. Barros, E.H. Tanabe, M.L. Aguiar, Performance of fibrous filters during nanoparticle cake formation, *Sep. Sci. Technol.* 6395 (2015).
doi:10.1080/01496395.2015.1119845.
- [74] K.W. Lee, B.Y.H. Liu, K.W.L.Y.H. Liu, Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters, *Aerosol Sci. Technol.* 6826 (2007) 147–161. doi:10.1080/02786828208958584.
- [75] S. Adanur, A. Jayswal, Filtration mechanisms and manufacturing methods of face masks : An overview, *J. Ind. Text.* 0 (2020) 1–35.

doi:10.1177/1528083720980169.

- [76] C. Wang, Y. Otani, Removal of Nanoparticles from Gas Streams by Fibrous Filters: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5–17.
- [77] J.R. Coury, *Electrostatic effects in granular bed filtration in gases.*, Cambridge University, UK, 1983.
- [78] P. Li, C. Wang, Y. Zhang, F. Wei, Air Filtration in the Free Molecular Flow Regime : A Review of High-Efficiency Particulate Air Filters Based on Carbon Nanotubes, *Small J.* 10 (2014) 4543–4561. doi:10.1002/sml.201401553.
- [79] D. Lv, M. Zhu, Z. Jiang, S. Jiang, Q. Zhang, R. Xiong, Green Electrospun Nanofibers and Their Application in Air Filtration, 1800336 (2018) 1–18. doi:10.1002/mame.201800336.
- [80] K. Aruchamy, A. Mahto, S.K. Nataraj, Electrospun nanofibers, nanocomposites and characterization of art: Insight on establishing fibers as product, *Nano-Structures & Nano-Objects.* 16 (2018) 45–58. doi:10.1016/j.nanoso.2018.03.013.
- [81] R. Balgis, C.W. Kartikowati, T. Ogi, L. Gradon, L. Bao, K. Seki, K. Okuyama, Synthesis and evaluation of straight and bead-free nanofibers for improved aerosol filtration, *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 947–954. doi:10.1016/j.ces.2015.07.038.
- [82] A. Estarque, D.O. Mônica, L. Aguiar, Improved filter media with PVA / citric acid / Triton X - 100 nanofibers for filtration of nanoparticles from air, *Polym. Bull.* (2020). doi:10.1007/s00289-020-03431-w.
- [83] Z.X. Huang, X. Liu, X. Zhang, S.C. Wong, G.G. Chase, J.P. Qu, A. Baji, Electrospun polyvinylidene fluoride containing nanoscale graphite platelets as electret membrane and its application in air filtration under extreme environment, *Polymer (Guildf).* 131 (2017) 143–150. doi:10.1016/j.polymer.2017.10.033.
- [84] W.C. Hinds, Chapter 9: Filtration, in: *Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2012.
- [85] B. Xiao, Y. Zhang, Y. Wang, G. Jiang, M. Liang, X. Chen, G. Long, A Fractal

- model for Kozeny-Carman constant and dimensionless permeability of fibrous porous media with roughened surfaces, *Fractals*. 27 (2019) 1–12.
doi:10.1142/S0218348X19501160.
- [86] B. Xiao, X. Zhang, G. Jiang, G. Long, W. Wang, Y. Zhang, G. Liu, Kozeny-Carman constant for gas flow through fibrous media by Fractal-Monte Carlo simulations, *Fractals*. 27 (2019). doi:10.1142/S0218348X19500622.
- [87] A.M.. PIVA, H. WIEBECK, *Reciclagem do plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo.*, 1st ed., São Paulo, 2004.
- [88] W. Romão, M.A.S. Spinacé, M. De Paoli, Poli (Tereftalato de Etileno), PET : Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese , Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem, *Polímeros Ciência e Tecnol.* 19 (2009) 121–132.
- [89] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 103–129. doi:10.1016/j.peccs.2009.09.001.
- [90] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made - Supplementary Information, *Sci. Adv.* 3 (2017) 19–24.
- [91] V.L.I. BENTES, *Hidrólise básica de resíduos de PET pós-consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida.*, Universidade Federal do Amazonas, 2008.
- [92] M. Ikegami, T. Matsumoto, Y. Kobayashi, Y. Jikihara, *Applied Catalysis B : Environmental Air purification by gold catalysts supported on PET nonwoven fabric*, "Applied Catal. B, Environ. 134–135 (2013) 130–135.
doi:10.1016/j.apcatb.2012.12.018.
- [93] D. Gupta, J. Venugopal, M.P. Prabhakaran, V.R.G. Dev, S. Low, A. Tar, S. Ramakrishna, Aligned and random nanofibrous substrate for the in vitro culture of Schwann cells for neural tissue engineering, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2560–2569. doi:10.1016/j.actbio.2009.01.039.
- [94] F. Petronella, A. Truppi, C. Ingrosso, T. Placido, M. Striccoli, M.L. Curri, A. Agostiano, R. Comparelli, Nanocomposite materials for photocatalytic

- degradation of pollutants, *Catal. Today*. 281 (2017) 85–100.
doi:10.1016/j.cattod.2016.05.048.
- [95] Z. Wang, Y. Cheng, X. Shao, J.P. Veder, X. Hu, Y. Ma, J. Wang, K. Xie, D. Dong, S. Ping Jiang, G. Parkinson, C. Buckley, C.Z. Li, Nanocatalysts anchored on nanofiber support for high syngas production via methane partial oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 565 (2018) 119–126. doi:10.1016/j.apcata.2018.08.001.
- [96] L. Berglund, L. Breedveld, K. Oksman, Toward eco-efficient production of natural nanofibers from industrial residue: Eco-design and quality assessment, *J. Clean. Prod.* 255 (2020) 120274. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120274.
- [97] A.I. Al-Hadithi, A.T. Noaman, W.K. Mosleh, Mechanical properties and impact behavior of PET fiber reinforced self-compacting concrete (SCC), *Compos. Struct.* 224 (2019) 111021. doi:10.1016/j.compstruct.2019.111021.
- [98] J. Li, X. Shi, F. Gao, L. Liu, R. Chen, C. Chen, Z. Zhang, Filtration of fine particles in atmospheric aerosol with electrospinning nanofibers and its size distribution, *Sci. China Technol. Sci.* 57 (2014) 239–243. doi:10.1007/s11431-013-5453-5.
- [99] A. Bruna, R.E.S. Bretas, Preparation and characterization of PA6 / PANi-TSA nanofibers, *Synth. Met.* 162 (2012) 1537–1545.
doi:10.1016/j.synthmet.2012.07.018.
- [100] B. Robert, G. Nallathambi, A concise review on electrospun nanofibres/nanonets for filtration of gaseous and solid constituents (PM_{2.5}) from polluted air, *Colloids Interface Sci. Commun.* 37 (2020) 100275.
doi:10.1016/j.colcom.2020.100275.
- [101] D. Sundhari, N.R. Dhineshababu, S. Sutha, M.E. Raja Saravanan, Encapsulation of bioactive agent (Curcumin, Moringa) in electrospun nanofibers – Some insights into recent research trends, *Mater. Today Proc.* (2021).
doi:10.1016/j.matpr.2021.02.367.
- [102] Y. Qin, M. Qu, J. Kaschta, D.W. Schubert, Comparing recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) melt-spun fibres, *Polym. Test.* 72 (2018) 364–371.

doi:10.1016/j.polymertesting.2018.10.028.

- [103] J.J. Benvenuta Tapia, J.A. Tenorio-López, A. Martínez-Estrada, C. Guerrero-Sánchez, Application of RAFT-synthesized reactive tri-block copolymers for the recycling of post-consumer R-PET by melt processing, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019) 474–481. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.02.074.
- [104] D.P.F. Bonfim, F.G.S. Cruz, R.E.S. Bretas, V.G. Guerra, M.L. Aguiar, A sustainable recycling alternative: Electrospun pet-membranes for air nanofiltration, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–14. doi:10.3390/polym13071166.
- [105] C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt, Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers : Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process, *Macromolecules*. 37 (2004) 573–578.
- [106] B.D. Li, Y. Xia, Electrospinning of Nanofibers : Reinventing the Wheel?, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1151–1170. doi:10.1002/adma.200400719.
- [107] W.A. Ribeiro, I.H.L. Pereira, E. Ayres, A.C.C. De Paula, L. Averous, A.M. Góes, R.L. Oré, R. Elida, S. Bretas, Influence of the microstructure and mechanical strength of nanofibers of biodegradable polymers with hydroxyapatite in stem cells growth . Electrospinning , characterization and cell viability, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2037–2051. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.048.
- [108] A. Baji, Y. Mai, S. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers : Effects on oriented morphology , structures and tensile properties, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 703–718. doi:10.1016/j.compscitech.2010.01.010.
- [109] D.S. Gomes, A.N.R. Silva, N.I. Morimoto, R. Furlan, I. Ramos, Characterization of an Electrospinning Process using Different PAN / DMF Concentrations, 17 (2007) 206–211.
- [110] Y. Liu, M. Park, B. Ding, J. Kim, M. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, H.Y. Kim, Facile electrospun Polyacrylonitrile/poly(acrylic acid) nanofibrous membranes

- for high efficiency particulate air filtration, *Fibers Polym.* 16 (2015) 629–633.
doi:10.1007/s12221-015-0629-1.
- [111] T.J. Sill, H.A. Von Recum, *Electrospinning : Applications in drug delivery and tissue engineering*, *Biomaterials.* 29 (2008) 1989–2006.
doi:10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.
- [112] R.M. Nezarati, M.B. Eifert, E. Cosgriff-hernandez, *Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology*, *Methods Artic.* 19 (2013).
doi:10.1089/ten.tec.2012.0671.
- [113] J. Lasprilla-botero, M. Álvarez-láinez, J.M. Lagaron, *The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers*, *Mater. Today Commun.* 14 (2018) 1–9.
doi:10.1016/j.mtcomm.2017.12.003.
- [114] C. Kuchi, G.S. Harish, P.S. Reddy, *Effect of polymer concentration , needle diameter and annealing temperature on TiO₂ -PVP composite nanofibers synthesized by electrospinning technique*, 44 (2018) 5266–5272.
- [115] B. Cramariuc, R. Cramariuc, R. Scarlet, L. Rozemarie, I.G. Lupu, *Fiber diameter in electrospinning process*, *J. Electrostat.* 71 (2013) 189–198.
doi:10.1016/j.elstat.2012.12.018.
- [116] D.S. De Almeida, E.H. Duarte, E.M. Hashimoto, R. Franciele, B. Turbiani, E.C. Muniz, P. Ricardo, D. Souza, M.L. Gimenes, L.D. Martins, *Development and characterization of electrospun cellulose acetate nanofibers modified by cationic surfactant*, *Polym. Test.* 81 (2020) 106206.
doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106206.
- [117] L. Wannatong, A. Sirivat, P. Supaphol, *Effects of solvents on electrospun polymeric fibers : preliminary study on polystyrene*, *Polym. Int.* 53 (2004) 1851–1859. doi:10.1002/pi.1599.
- [118] P. De Oliveira, M.C. Branciforti, T.A. Custo, L.M. Guerrini, *Thermal and Structural Characterization of Nanofibers of Poly (Vinyl Alcohol) Produced by Electrospinning*, *J. OfAppliedPolymer Sci.* 112 (2009) 1680–1687.

doi:10.1002/app.

- [119] Q.N. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review, *TISSUE Eng.* 12 (2006) 1197–1211. doi:10.1089/ten.2006.12.1197.
- [120] J. DOSHI, D.H. RENEKER, Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, 35 (1995) 151–160. doi:doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8.
- [121] H. Wan, N. Wang, J. Yang, Y. Si, K. Chen, B. Ding, G. Sun, M. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, J. Yu, Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance, *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2014) 18–26. doi:10.1016/j.jcis.2013.11.009.
- [122] T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar, Electrospinning of Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 557–569. doi:10.1002/app.21481.
- [123] Y. Guibo, Z. Qing, Z. Yahong, Y. Yin, Y. Yumin, The Electrospun Polyamide 6 Nanofiber Membranes Used as High Efficiency Filter Materials : Filtration Potential , Thermal Treatment , and Their Continuous Production, (2012) 1–9. doi:10.1002/app.38211.
- [124] B. Bera, Literature Review on Electrospinning Process (A Fascinating Fiber Fabrication Technique), (2016) 972–984.
- [125] X. Gao, S. Wen, B. Yang, J. Xue, H. Wang, Enhanced air filtration performance under high-humidity condition through electrospun membranes with optimized structure, *Chinese J. Chem. Eng.* 28 (2020) 1788–1795. doi:10.1016/j.cjche.2020.02.025.
- [126] W.W.F. Leung, C.H. Hung, P.T. Yuen, Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 30–37. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.017.

- [127] T.M. Bucher, H.V. Tafreshi, G.C. Tepper, Modeling performance of thin fibrous coatings with orthogonally layered nanofibers for improved aerosol filtration, *Powder Technol.* 249 (2013) 43–53. doi:10.1016/j.powtec.2013.07.023.
- [128] N. Wang, A. Raza, Y. Si, J. Yu, G. Sun, B. Ding, Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration, *J. Colloid Interface Sci.* 398 (2013) 240–246. doi:10.1016/j.jcis.2013.02.019.
- [129] R. Zhang, C. Liu, P. Hsu, C. Zhang, N. Liu, J. Zhang, Nanofiber Air Filters with High-Temperature Stability for Efficient PM_{2.5} Removal from the Pollution Sources, *Nano Lett.* (2016). doi:10.1021/acs.nanolett.6b00771.
- [130] M. Li, Y. Feng, K. Wang, W.F. Yong, L. Yu, T. Chung, Novel hollow fiber air filters for the removal of ultrafine particles in PM_{2.5} with repetitive usage capability Novel hollow fiber air filters for the removal of ultrafine particles in PM_{2.5} with repetitive usage capability, (2017). doi:10.1021/acs.est.7b01494.
- [131] N. Deng, H. He, J. Yan, Y. Zhao, E. Ben, Y. Liu, One-step melt-blowing of multi-scale micro / nanofabric membrane for advanced air-filtration, *Polymer (Guildf)*. 165 (2019) 174–179. doi:10.1016/j.polymer.2019.01.035.
- [132] C. Cheng, X. Li, X. Yu, M. Wang, X. Wang, *Electrospun Nanofibers for Water Treatment*, Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/b978-0-323-51270-1.00014-5.
- [133] G.B. Hwan, K.M. Sim, G.N. Bae, J.H. Jung, Synthesis of hybrid carbon nanotube structures coated with *Sophora flavescens* nanoparticles and their application to antimicrobial air filtration, *J. Aerosol Sci.* 86 (2015) 44–54. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.04.004.
- [134] D. Kharaghani, Y. Kee, M. Qamar, Y. Jeong, H. Joon, I. Soo, Electrospun antibacterial polyacrylonitrile nanofiber membranes functionalized with silver nanoparticles by a facile wetting method, *Eur. Polym. J.* 108 (2018) 69–75.
- [135] Z. Liu, S. Shang, K. Chiu, S. Jiang, F. Dai, T. Hong, K. Polytechnic, H. Kong, *Materials Science & Engineering C Fabrication of silk fibroin / poly (lactic-co-glycolic acid) / graphene oxide microfiber mat via electrospinning for protective*

- fabric, *Mater. Sci. Eng. C*. 107 (2020) 110308. doi:10.1016/j.msec.2019.110308.
- [136] H. Souzandeh, Y. Wang, A.N. Netravali, W. Zhong, Towards Sustainable and Multifunctional Air- Filters : A Review on Biopolymer-Based Filtration Materials Towards Sustainable and Multifunctional Air-Filters :, *Polym. Rev.* 0 (2019) 1–36. doi:10.1080/15583724.2019.1599391.
- [137] A. Isabela, P. Salussoglia, C. Wesley, O. De Souza, E.H. Tanabe, M.L. Aguiar, Evaluation of filter media covered with spun fibres and containing thyme essential oil with antimicrobial properties, *Environ. Technol.* 0 (2020) 1–29. doi:10.1080/09593330.2020.1786167.
- [138] N. Aliah, N. Zulkiflee, S. Nurul, Z. Zaini, H. Taha, F. Hashim, A. Usman, Saudi Journal of Biological Sciences activities of propolis produced by Brunei stingless bees *Geniotrigona thoracica* , *Heterotrigona itama* , and *Tetrigona binghami*, *Saudi J. Biol. Sci.* 27 (2020) 2902–2911. doi:10.1016/j.sjbs.2020.09.014.
- [139] L.D. Pérez-vergara, M.T. Cifuentes, A.P. Franco, C.E. Pérez-cervera, R.D. Andrade-pizarro, Development and characterization of edible films based on native cassava starch , beeswax , and propolis, *NFS J.* 21 (2020) 39–49. doi:10.1016/j.nfs.2020.09.002.
- [140] B. Marzieh, R. Niazmand, Heliyon Characterization of polyamide-6 / propolis blended electrospun fi bers, *Heliyon.* 6 (2020) e04784. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e04784.
- [141] A. Konda, A. Prakash, G.A. Moss, M. Schmoldt, G.D. Grant, S. Guha, Aerosol Filtration Efficiency of Common Fabrics Used in Respiratory Cloth Masks, *ACS Nano.* 14 (2020) 6339–6347. doi:10.1021/acsnano.0c03252.
- [142] C.R. Macintyre, A. Ahmad, International Journal of Nursing Studies A rapid systematic review of the efficacy of face masks and respirators against coronaviruses and other respiratory transmissible viruses for the community , healthcare workers and sick patients, *Int. J. Nurs. Stud.* 108 (2020) 103629. doi:10.1016/j.ijnurstu.2020.103629.
- [143] N. Zhu, D. Zhang, W. Wang, X. Li, B. Yang, J. Song, X. Zhao, B. Huang, W.

- Shi, R. Lu, P. Niu, F. Zhan, X. Ma, D. Wang, W. Xu, G. Wu, G.F. Gao, W. Tan, A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019, *N. Engl. J. Med.* 382 (2020) 727–733. doi:10.1056/NEJMoa2001017.
- [144] W. Woon, F. Leung, Q. Sun, Separation and Purification Technology Electrostatic charged nano fiber filter for filtering airborne novel coronavirus, *Sep. Purif. Technol.* 250 (2020) 116886. doi:10.1016/j.seppur.2020.116886.
- [145] C.R. MacIntyre, S. Cauchemez, D.E. Dwyer, H. Seale, P. Cheung, G. Browne, M. Fasher, J. Wood, Z. Gao, R. Booy, N. Ferguson, Face Mask Use and Control of Respiratory Virus Transmission in Households, *Emerg. Infect. Dis.* 15 (2009) 233–241. doi:10.3201/eid1502.081166.
- [146] L. Morawska, J. Cao, Airborne transmission of SARS-CoV-2 : the world, *Environ. Int.* (2020) 105730. doi:10.1016/j.envint.2020.105730.
- [147] M. Holland, D.J. Zaloga, C.S. Friderici, Visual Journal of Emergency Medicine COVID-19 Personal Protective Equipment (PPE) for the emergency physician, *Vis. J. Emerg. Med.* 19 (2020) 100740. doi:10.1016/j.visj.2020.100740.
- [148] S. Mallakpour, E. Azadi, C.M. Hussain, Protection, disinfection, and immunization for healthcare during the COVID-19 pandemic: Role of natural and synthetic macromolecules, *Sci. Total Environ.* 776 (2021) 145989. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145989.
- [149] W.A. Associates, S.F. Hospital, H. Ct, Personal Protective Equipment (PPE) Guidelines , adaptations and lessons during the COVID-19 pandemic, *Ethics, Med. Public Heal.* 14 (2020). doi:10.1016/j.jemep.2020.100546.
- [150] A. Tabah, M. Ramanan, K.B. Laupland, N. Buetti, A. Cortegiani, J. Mellinghoff, A. Conway, L. Camporota, N. Zappella, M. Elhadi, P. Pova, K. Amrein, G. Vidal, L. Derde, M. Bassetti, G. Francois, N. Ssi, J.J. De Waele, Personal protective equipment and intensive care unit healthcare worker safety in the COVID-19 era (PPE-SAFE): An international survey, *J. Crit. Care.* 59 (2020) 70–75. doi:10.1016/j.jcrc.2020.06.005.
- [151] M. Liang, L. Gao, C. Cheng, Q. Zhou, J.P. Uy, K. Heiner, C. Sun, Efficacy of

- face mask in preventing respiratory virus transmission: A systematic review and meta-analysis, *Travel Med. Infect. Dis.* (2020) 101751.
doi:10.1016/j.tmaid.2020.101751.
- [152] T.M. Cook, Personal protective equipment during the coronavirus disease (COVID) 2019 pandemic – a narrative review, *Anaesthesia*. 75 (2020) 920–927.
doi:10.1111/anae.15071.
- [153] R. Diel, A. Nienhaus, P. Witte, R. Ziegler, Protection of healthcare workers against transmission of *Mycobacterium tuberculosis* in hospitals: a review of the evidence, *ERJ Open Res.* 6 (2020) 00317–02019. doi:10.1183/23120541.00317-2019.
- [154] American Society for Testing and Materials, ASTM F2100: Standard Specification for Performance of Materials Used in Medical Face Masks., *ASTM Stand.* 11 (2018) 19–21. doi:10.1520/F2100-11.2.
- [155] P. Forouzandeh, K. O’Dowd, S.C. Pillai, Face masks and respirators in the fight against the COVID-19 pandemic: An overview of the standards and testing methods, *Saf. Sci.* 133 (2021) 104995. doi:10.1016/j.ssci.2020.104995.
- [156] J. Hinkin, J. Gammon, J. Cutter, Review of personal protection equipment used in practice, *Br. Journal Community Nurs.* 13 (2008) 14–19.
doi:10.12968/bjcn.2008.13.1.27978.
- [157] C.D. Zangmeister, J.G. Radney, E.P. Vicenzi, J.L. Weaver, Filtration Efficiencies of Nanoscale Aerosol by Cloth Mask Materials Used to Slow the Spread of SARS-CoV-2, *ACS Nano*. 14 (2020) 9188–9200. doi:10.1021/acsnano.0c05025.
- [158] M.M. Bandi, Electrocharged facepiece respirator fabrics using common materials Subject Areas :, *Proc. R. Soc. A.* 476 (2020) 20200469.
doi:10.1098/rspa.2020.0469.
- [159] E.A. Ogbuoji, A.M. Zaky, I.C. Escobar, Advanced Research and Development of Face Masks and Respirators Pre and Post the Coronavirus Disease 2019 (COVID-19) Pandemic: A Critical Review, *Polym. Test.* 13 (2021) 1–47.
doi:10.3390/polym13121998.

- [160] K. Ho, L. Lin, S. Weng, K. Chuang, Science of the Total Environment Medical mask versus cotton mask for preventing respiratory droplet transmission in micro environments, *Sci. Total Environ.* 735 (2020) 139510.
doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139510.
- [161] I. Bošković, C. Gallo, M.B. Wallace, G. Costamagna, COVID-19 pandemic and personal protective equipment shortage: protective efficacy comparing masks and scientific methods for respirator reuse, *Gastrointest. Endosc.* (2020).
doi:10.1016/j.gie.2020.04.048.
- [162] M.M. Erickson, E.S. Richardson, N.M. Hernandez, D.W.B. Ii, K. Gall, P. Fearis, M. Rca, Helmet Modification to PPE With 3D Printing During the COVID-19 Pandemic at Duke University Medical Center : A Novel Technique, *J. Arthroplasty.* 35 (2020) S23–S27. doi:10.1016/j.arth.2020.04.035.
- [163] N. Vordos, D.A. Gkika, G. Maliaris, K.E. Tilkeridis, A. Antoniou, D. V Bandekas, A. Ch, How 3D printing and social media tackles the PPE shortage during Covid – 19 pandemic, *Saf. Sci.* 130 (2020) 104870.
doi:10.1016/j.ssci.2020.104870.
- [164] W.W.L. Scd, Q. Sun, Charged PVDF multilayer nanofiber filter in filtering simulated airborne novel coronavirus (COVID-19) using ambient nano-aerosols, 245 (2020). doi:10.1016/j.seppur.2020.116887.
- [165] W. Woon, F. Leung, Q. Sun, Electrostatic Charged Nanofiber Filter for Filtering Airborne Novel Coronavirus (COVID-19) and Nano-aerosols, *Sep. Purif. Technol.* (2020) 116886. doi:10.1016/j.seppur.2020.116886.
- [166] S. Syed, S. Malik, K. Ominu-ebota, Commentary on_ A novel solution to the PPE crisis during the Coronavirus pandemic (COVID-19), *Int. J. Surg.* 79 (2020) 192–193. doi:10.1016/j.ijssu.2020.05.056.
- [167] E.E. Sickbert-Bennett, J.M. Samet, P.W. Clapp, H. Chen, J. Berntsen, K.L. Zeman, H. Tong, D.J. Weber, W.D. Bennett, Filtration Efficiency of Hospital Face Mask Alternatives Available for Use During the COVID-19 Pandemic, *JAMA Intern. Med.* 180 (2020) 1607–1612.
doi:10.1001/jamainternmed.2020.4221.

- [168] M.F. Côrtes, E.P.S. Espinoza, S.L.V. Noguera, A.A. Silva, M.E.S.A. de Medeiros, L.S. Villas Boas, N.E. Ferreira, T.R. Tozetto-Mendoza, F.G. Morais, R.S. de Queiroz, A.C.T. de Proenca, T. Guimaraes, A.R. Guedes, L.S.H. Letaif, A.C. Montal, M.C. Mendes-Correa, V.M. John, A.S. Levin, S.F. Costa, Decontamination and re-use of surgical masks and respirators during the COVID-19 pandemic, *Int. J. Infect. Dis.* 104 (2021) 320–328. doi:10.1016/j.ijid.2020.12.056.
- [169] M.A. RAO, Rheology of Liquid Foods - a Review, *J. Texture Stud.* 8 (1977) 135–168. doi:10.1111/j.1745-4603.1977.tb01173.x.
- [170] A. Nicosia, T. Keppler, F.A. Müller, B. Vazquez, F. Ravegnani, P. Monticelli, Cellulose acetate nanofiber electrospun on nylon substrate as novel composite matrix for efficient , heat-resistant , air filters, *Chem. Eng. Sci.* 153 (2016) 284–294. doi:10.1016/j.ces.2016.07.017.
- [171] P.M. De Barros, Avaliação do desempenho de meios filtrantes fibrosos na remoção de partículas nanométricas, (2014).
- [172] R.E.S. Bretas, M.A. D'Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2nd ed., EdUFSCar, São Carlos, 2000.
- [173] B. Xiao, W. Wang, X. Zhang, G. Long, J. Fan, H. Chen, L. Deng, A novel fractal solution for permeability and Kozeny-Carman constant of fibrous porous media made up of solid particles and porous fibers, *Powder Technol.* 349 (2019) 92–98. doi:10.1016/j.powtec.2019.03.028.
- [174] J.A. Veleirinho, Beatriz; Rei, Manuel F.; Lopes-da-Silva, Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 46 (2008) 460–471. doi:10.1002/polb.21380.
- [175] C. Wu, D. Wu, S. Wang, Bio-based polymer nanofiber with siliceous sponge spicules prepared by electrospinning: Preparation, characterisation, and functionalisation, *Mater. Sci. Eng. C.* 108 (2020) 110506. doi:10.1016/j.msec.2019.110506.

- [176] Z. Wang, Y. Cheng, Y. Qi, R. Wang, L. Wang, J. Jiang, Experimental study of pore structure and fractal characteristics of pulverized intact coal and tectonic coal by low temperature nitrogen adsorption, *Powder Technol.* 350 (2019) 15–25. doi:10.1016/j.powtec.2019.03.030.
- [177] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B.S. Hsiao, B. Chu, Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 4403–4412.
- [178] A. Haider, S. Haider, I.K. Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 1165–1188. doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015.
- [179] J. Cai, H. Niu, Y. Yu, H. Xiong, T. Lin, Effect of solvent treatment on morphology, crystallinity and tensile properties of cellulose acetate nanofiber mats, *J. Text. Inst.* 108 (2017) 555–561. doi:10.1080/00405000.2016.1174456.
- [180] D. Thomas, S. Pacault, A. Charvet, N. Bardin-Monnier, J.C. Appert-Collin, Composite fibrous filters for nano-aerosol filtration: Pressure drop and efficiency model, *Sep. Purif. Technol.* 215 (2019) 557–564. doi:10.1016/j.seppur.2019.01.043.
- [181] D.S. Katti, K.W. Robinson, F.K. Ko, C.T. Laurencin, *Bioresorbable Nanofiber-Based Systems for Wound Healing and Drug Delivery : Optimization of Fabrication Parameters*, Wiley Intersci. (2004). doi:10.1002/jbm.b.30041.
- [182] B.M. Abunahel, N. Zahirah, N. Azman, M. Jamil, Effect of Needle Diameter on the Morphological Nanofiber Mats, *Int. J. Chem. Mater. Eng.* 12 (2018) 296–299.
- [183] C.J. Thompson, G.G. Chase, A.L. Yarin, D.H. Reneker, Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 6913–6922. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.017.
- [184] Y.O. Kang, J.N. Im, W.H. Park, Morphological and permeable properties of antibacterial double-layered composite nonwovens consisting of microfibers and

- nanofibers, *Compos. Part B.* (2015). doi:10.1016/j.compositesb.2015.01.029.
- [185] A. Rajak, D. Ahmad, F. Iskandar, M. Miftahul, K. Khairurrijal, Electrospun nanofiber from various source of expanded polystyrene (EPS) waste and their characterization as potential air filter media, *Waste Manag.* 103 (2020) 76–86.
- [186] M.A. Hassan, B.Y. Yeom, A. Wilkie, B. Pourdeyhimi, S.A. Khan, Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties, *J. Memb. Sci.* 427 (2013) 336–344. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.050.
- [187] R. Przekop, L. Gradoń, Deposition and Filtration of Nanoparticles in the Composites of Nano- and Microsized Fibers Deposition and Filtration of Nanoparticles in the Composites of Nano- and Microsized Fibers Rafa l Przekop and Leon Grado n, *Aerosol Sci. Technol.* 6826 (2008) 483–493. doi:10.1080/02786820802187077.
- [188] K. Wang, W. Zhang, X. Guan, Y. Liu, T. Wei, W. Guo, Fabrication of PET / BiOI / SnO₂ heterostructure nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity, *Solid State Sci.* 82 (2018) 34–43. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.013.
- [189] Q. Sun, W.W. Leung, Separation and Puri fi cation Technology Enhanced nano-aerosol loading performance of multilayer PVDF nano fi ber electret fi lters, 240 (2020). doi:10.1016/j.seppur.2020.116606.
- [190] J.L. Jaeger, M. Patel, N. Dharan, K. Hancock, E. Meites, C. Mattson, M. Gladden, D. Sugerman, S. Doshi, D. Blau, K. Harriman, M. Whaley, H. Sun, M. Ginsberg, A.S. Kao, P. Kriner, S. Lindstrom, S. Jain, J. Katz, L. Finelli, S.J. Olsen, A.J. Kallen, Transmission of 2009 Pandemic Influenza A (H1N1) Virus among Healthcare Personnel—Southern California, 2009, *Infect. Control Hosp. Epidemiol.* 32 (2011) 1149–1157. doi:10.1086/662709.
- [191] E.E. Sickbert-Bennett, J.M. Samet, P.W. Clapp, H. Chen, J. Berntsen, K.L. Zeman, H. Tong, D.J. Weber, W.D. Bennett, Filtration Efficiency of Hospital Face Mask Alternatives Available for Use During the COVID-19 Pandemic, *JAMA Intern Med.* 180 (2020) 1607–1612. doi:10.1001/jamainternmed.2020.4221.

- [192] E. O’Kelly, S. Pirog, J. Ward, P.J. Clarkson, Ability of Fabric Facemasks Materials to Filter Ultrafine Particles at Coughing Velocity - for Home Made and Fabric Face Mask Creation, *Public and Global Health*, 2020.
- [193] J. Xiao, E.Y.C. Shiu, H. Gao, J.Y. Wong, M.W. Fong, S. Ryu, B.J. Cowling, Nonpharmaceutical Measures for Pandemic Influenza in Nonhealthcare Settings—Personal Protective and Environmental Measures, *Emerg. Infect. Dis.* 26 (2020) 967–975. doi:10.3201/eid2605.190994.
- [194] A. Davies, K. Thompson, K. Giri, G. Kafatos, J. Walker, A. Bennett, Testing the Efficacy of Homemade Masks : Would, *Disaster Med. Public Health Prep.* 7 (2020) 413–418. doi:10.1017/dmp.2013.43.
- [195] K. Chokephaibulkit, S. Assanasen, A. Apisarnthanarak, Y. Rongrungruang, K. Kachintorn, Y. Tuntiwattanapibul, T. Judaeng, P. Puthavathana, Seroprevalence of 2009 H1N1 Virus Infection and Self-Reported Infection Control Practices Among Healthcare Professionals Following the First Outbreak in Bangkok, Thailand, *Influenza Other Respi. Viruses.* 7 (2013) 359–363. doi:10.1111/irv.12016.
- [196] B.U. Lee, Life Comes from the Air: A Short Review on Bioaerosol Control, *Aerosol Air Qual. Res.* 11 (2011) 921–927. doi:10.4209/aaqr.2011.06.0081.

ANEXOS

A. PUBLICAÇÕES REFERENTES À ESTA TESE

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM REVISTAS

1. Bonfim, Daniela P.F., Fabiana G.S. Cruz, Rosario E.S. Bretas, Vádila G. Guerra, and Mônica Lopes Aguiar. 2021. “A Sustainable Recycling Alternative: Electrospun Pet-Membranes for Air Nanofiltration.” *Polymers* 13 (7): 1–14. Doi:10.3390/polym13071166.
2. Bonfim, Daniela P.F., Fabiana G.S. Cruz, Vádila G. Guerra, and Mônica L. Aguiar. 2021. “Development of Filter Media by Electrospinning for Air Filtration of Nanoparticles from Pet Bottles.” *Membranes* 11 (4). doi:10.3390/membranes11040293.

CAPÍTULOS DE LIVRO PUBLICADOS

BONFIM, D. P. F.; LIMA, B. A ; PEREIRA, T. C. P. ; SÔNEGO, M ; OLIVEIRA, A. E. de ; Guerra, V. G. ; AGUIAR, M. L.. . Personal Protective Equipment (PPE) and Coronavirus Disease (COVID-19). In: Chaudhery M. Hussain, Gustavo M. da Costa. (Org.). *Living with COVID-19: Economics, Ethics, and Environmental Issues*. 1ed.: Jenny Stanford Publishing, 2021, p. 53-93. ISBN 978-981-4877-78-7 (Hardcover), 978-1-000-00000-0 (eBook).

CAPÍTULOS DE LIVRO ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. *Nanomaterials in the Environment: Definitions, Characterizations, Effects and Applications* Daniela Patrícia Freire Bonfim; Gabriela Brunosi Medeiros; Alessandro Estarque Oliveira; Vádila Giovana Guerra; Mônica Lopes Aguiar* Chaudhery M. Hussain, Gustavo M. da Costa. (Org.). Livro: *Book Environmental, Ethical, and Economical Issues of Nanotechnology*. ISBN 978-981-4877-76-3 (Hardcover).
2. *Nanofiber Production Techniques Applied to Filtration Processes* Alessandro Estarque Oliveira; Daniela Patrícia Freire Bonfim; Ana Isabela Pianowski Salussoglia; Gabriela Brunosi Medeiros; Vádila Giovana Guerra; Mônica Lopes Aguiar* Chaudhery M. Hussain, Gustavo M. da Costa. (Org.). Livro: *Book Environmental, Ethical, and Economical Issues of Nanotechnology*. ISBN 978-981-4877-76-3 (Hardcover).

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS INTERNACIONAIS.

BONFIM, D. P. F.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Production and Characterization of Filter Media Obtained by Electrospinning for Applications in Air Filtration. In: Filtech 2019, 2019, Colônia. Filtech 2019, 2019. v.1. p.1.

B. PROJETO DE PESQUISA

Produção e caracterização de meios filtrantes a partir de nanofibras eletrofiadas com efeito biocida aplicados na filtração de ar. Integrantes: Mônica Lopes Aguiar (Responsável); Vádila Giovana Guerra; Rosario Elida Suman Bretas; Daniela Patrícia Freire Bonfim.

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq/Projeto Universal.