

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALESSANDRO ESTARQUE DE OLIVEIRA

**ESTUDOS SOBRE A PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA VIA
ELECTROSPINNING E SUA APLICAÇÃO EM FILTRAÇÃO DE NANO-
AEROSSÓIS**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vádila Giovana Guerra Béttega

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Mônica Lopes Aguiar

São Carlos – SP

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALESSANDRO ESTARQUE DE OLIVEIRA

**ESTUDOS SOBRE A PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA VIA
ELECTROSPINNING E SUA APLICAÇÃO EM FILTRAÇÃO DE NANO-
AEROSSÓIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vádila Giovana Guerra Béttega

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

São Carlos – SP

2022

Estarque de Oliveira, Alessandro

Estudos sobre a produção de nanofibras de PVA via electrospinning e sua aplicação em filtração de nano-aerossóis / Alessandro Estarque de Oliveira -- 2022. 181f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Vádila Giovana Guerra Béttega

Banca Examinadora: Vádila Giovana Guerra Béttega,

Marcos Vinícius Rodrigues, Wanderley Pereira de

Oliveira, Eduardo Hiromitsu Tanabe, Paulo Augusto

Marques Chagas

Bibliografia

1. Electrospinning. 2. Nanofibras. 3. Nanopartículas. I. Estarque de Oliveira, Alessandro. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



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 do candidato Alessandro Estarque de Oliveira, realizada em 30/09/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega (UFSCar)

Prof. Dr. Wanderley Pereira Oliveira (USP)

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe (UFSCar)

Prof. Dr. Marcos Vinicius Rodrigues (UNIFAL - MG)

Prof. Dr. Paulo Augusto Marques Chagas (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

À minha família, agradeço a confiança, a compreensão, o carinho e a paciência.

Serei eternamente grato à Universidade Federal de São Carlos por ter me proporcionado uma década de experiências únicas. Minhas escolas sempre foram meu lar postigo e a UFSCar foi minha habitação mais duradoura até então. Fiz tantos amigos, cresci tanto, ampliei minha visão de mundo e pude ter acesso a coisas que jamais imaginaria conseguir quando saí de Ibitinga aos 17 anos. Desejo do fundo do coração que se mantenha inabalável diante de quaisquer ameaças, que propicie um futuro radiante para tantos outros estudantes e que seja símbolo de um país forte, justo e soberano.

Meus agradecimentos às professoras Vádila e Mônica pelos anos de orientação e apoio em minhas atividades acadêmicas e estudantis e pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal. Também gostaria de agradecer aos demais membros da banca por dedicarem seu tempo para me ouvirem e me aconselharem no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Marcos e à Raquel e, em seus nomes, a todo o corpo técnico e administrativo do DEQ e da UFSCar, que me acompanharam e me apoiaram para prosseguir com meus estudos e pesquisas.

Sou extremamente grato ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro às minhas pesquisas, desde minhas primeiras iniciações científicas. Foram apoiadoras da minha ambição e dos meus sonhos no meio científico. Desejo que sempre prosperem e sejam mantenedoras da ambição e sonhos de muitos outros jovens que continuam e daqueles que virão.

Lucas, obrigado por continuar comigo e me apoiar nestes anos tão turbulentos em que tive que vivenciar meu Doutorado. Tantos foram os motivos de desespero, o massacre cotidiano em nossas vidas nos abalou inúmeras vezes, mas que bom o sentimento de saber que tínhamos um ao outro para sobrevivermos a tudo isto. O Brasil e o mundo passando por tantas tragédias e a gente aqui esperando que o bem vencesse. Não sei o que teria sido de mim sem o seu apoio nos momentos mais sombrios desta jornada. Você é o alicerce que me permitiu concluir esta Tese e partir para meus projetos futuros, por isto, dedico este meu trabalho a você, meu amor.

RESUMO

Nanofibras de álcool polivinílico (PVA) foram produzidas via *electrospinning* usando ácido cítrico como agente reticulante e diferentes concentrações do surfactante Triton X-100. Testes de filtração com nanopartículas (5,94–224,7 nm) e testes de resistência a correntes úmidas foram realizados. Foi verificado um valor ótimo de concentração de surfactante (0,25% m/m) que forneceu maiores fatores de qualidade para nanofiltração. A mediana de tamanho de fibra, a porosidade do leito, a espessura de meio filtrante e a constante de permeabilidade Darcyana foram fortemente dependentes da concentração de Triton X-100 na solução polimérica. Os meios filtrantes de nanofibras foram resistentes à umidade, com máximo de 4,1% de variação da queda de pressão do filtro limpo mesmo após exposição de ar a ~15 cm/s com 90% U.R. durante 60 minutos. Neste trabalho, também foram realizados estudos teóricos: expressões teóricas de escoamento viscoso de gás relativo a fibras foram aplicadas para a predição do aumento da eficiência de um meio filtrante de microfibras após recobri-lo com nanofibras eletrofiadas. Uma forma estendida do fator hidrodinâmico de Kuwabara foi usada para avaliar a faixa de tamanho de partícula considerada (5,94–224,7 nm). Uma distribuição de Boltzmann de carga elétrica do particulado (como aplicado nos experimentos) foi assumida e os efeitos dos principais mecanismos de deposição de partícula foram considerados. Os erros absolutos de eficiência foram de $\pm 5\%$ para partículas na faixa entre 50 e 200 nm, confirmando o melhor ajuste dos dados a partir das hipóteses adotadas neste trabalho. Houve maior eficiência de coleta com a adição das nanofibras (de 6,39 a 94,2% para partículas de NaCl de 200 nm de diâmetro), devido à preponderância dos mecanismos de difusão e interceptação guiada por difusão para partículas de até 150 nm, a partir do qual a interceptação das partículas que seguiam as linhas de corrente de ar se tornou proeminente. Modelos teóricos e semiempíricos de permeabilidade de ar de leitos de partículas e leitos fibrosos foram usados para obter a porosidade de leitos de microfibras e nanofibras. As porosidades obtidas pelo modelo de Davies forneceram maior acurácia com os dados experimentais de eficiência de coleta para partículas de NaCl maiores que 100 nm. Os modelos foram usados para comparar a porosidade advinda desta técnica com porosidades obtidas a partir da densidade do material sólido, fornecendo boa concordância entre os resultados (desvios de até 0,07% para fibras de 94 nm usando a equação de Davies e o menor desvio de -0,02% usando o modelo de Pich para fibras de 15 μm). O projeto de um sistema HVAC (*Heating, Ventilation and Air Conditioning*) também foi realizado, no qual foi possível avaliar o uso das nanofibras de PVA produzidas na retenção de partículas virais emitidas em um cômodo e partículas $\text{PM}_{2,5}$ advindas do ambiente externo. Verificou-se que o sistema mais econômico atingiu após 167 minutos uma concentração de partículas abaixo do limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde.

Palavras-chave: Nanofibras; Nanopartículas; Filtração de Ar; *Electrospinning*; Aerossóis.

ABSTRACT

Poly(vinyl alcohol) nanofibers for air filtration were produced by electrospinning using citric acid and different concentrations of Triton X-100 surfactant. Filtration tests with nanoparticles (5.94–224.7 nm) and tests of resistance to humid air streams were performed. It was found that there was an optimum concentration of surfactant (0.25% wt.) that provided the highest quality factors for nanofiltration. The median fiber size, filter porosity, thickness of the filter medium, and the Darcyan permeability constant were strongly dependent on the concentration of Triton X-100 in the polymer solution. The filters were resistant to humidity, with a maximum 4.1% change of the pressure drop after 60 min exposure to an air stream at ~15 cm/s with 90% R.H. In this work, theoretical studies were also carried out: theoretical expressions of viscous flow of gas relative to fibers were applied for the evaluation of the enhanced efficiency of a micro-fibrous filter medium after coating it with electrospun nanofibers. An extended form of the Kuwabara hydrodynamic factor was used to cover the particle size range considered (5.94–224.7 nm). A Boltzmann particle charge distribution (as applied in the experiments) was assumed and the effects of the main particle deposition mechanisms were considered. The absolute errors in the efficiency were $\pm 5\%$ for particles in the size range 50–200 nm, which confirmed the better fits obtained with the assumptions adopted in this work. The collection efficiency was greatly enhanced by the addition of nanofibers (increasing from 6.39 to 94.2% for 200 nm NaCl particles), due to predominance of the diffusional mechanism and interception due to diffusion for particles with sizes up to 150 nm, while interception of particles flowing with the air streamlines was most important for larger particles. Also, theoretical and semi-empirical models of air permeability of packed beds and fibrous beds were used in order to obtain the porosity of micro-fibrous and nano-fibrous mats. Porosity values using Davies' correlation provided the best accuracy for experimental data of collection efficiency of >100 nm NaCl particles. The models were also used to compare the porosities obtained according to this technique with the porosities obtained from the grammage, providing accordance between the results (deviation up to 0.07% for 94 nm fibers using Davies' equation and the lowest deviation of -0.02% using Pich's model when 15 μm fibers were evaluated). Design of an HVAC (Heating, Ventilation and Air Conditioning) system was also performed, allowing the application of the produced PVA nanofibers in the retention of viral particulate emitted in a room and $\text{PM}_{2.5}$ coming from the outside. It was verified that the most economical configuration achieved after 167 minutes the concentration below the threshold value recommended by the World Health Organization.

Keywords: Nanofibers; Nanoparticles; Air Filtration; Electrospinning; Aerosols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Continuidade do meio e tamanho de partícula: meio contínuo (à esquerda) e regime de molécula livre (à direita).....	23
Figura 1. 2. Mecanismos principais de coleta de partículas.....	24
Figura 1. 3. Electrospinning.....	25
Figura 1. 4. Fórmula estrutural do PVA.....	26
Figura 1. 5. Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	26
Figura 1. 6. Fórmula estrutural do Triton X-100.....	27
Figura 3. 1. Aparato de electrospinning, com vista frontal (esquerda) e lateral (direita)	32
Figura 3. 2. Propriedades das soluções em relação à concentração de surfactante: a) viscosidade; b) tensão superficial; c) condutividade elétrica.....	35
Figura 3. 3. Espectros de ATR-FTIR das amostras de nanofibras com diferentes concentrações de surfactante.....	38
Figura 3. 4. Imagens de MEV de uma amostra sem (a) e com tratamento térmico para reticulação (b). Escala: 20 μm	39
Figura 3. 5. Imagens de MEV de superfície e correspondentes distribuições de tamanho de diâmetro para o substrato (a, b) e para nanofibras de PVA produzidas com zero (c, d), 0,25 (e, f), 0,50 (g, h), 0,75 (i, j) e 1,0% em massa (k, l) de surfactante. Escala: 100 μm	40
Figura 4. 1. Representação do aparato experimental para testes de filtração. Linhas tracejadas indicam o percurso das amostras de aerossóis.....	43
Figura 4. 2. Dispositivo de filtração contendo o elemento filtrante.....	45
Figura 4. 3. Sistema de filtração TSI, modelo 3074B.....	45
Figura 4. 4. Gerador de nanopartículas TSI, modelo 3079.....	46
Figura 4. 5. Esquema interno do gerador de nanopartículas.....	46
Figura 4. 6. Secador por difusão TSI, modelo 3062.....	47
Figura 4. 7. Classificador eletrostático TSI, modelo 3080.....	48
Figura 4. 8. Representação do funcionamento e componentes internos do Classificador eletrostático acoplado ao Long DMA.....	48
Figura 4. 9. Contador de partículas TSI, modelo 3776.....	50
Figura 4. 10. Representação do funcionamento e componentes internos do UCPC.....	51
Figura 4. 11. Curvas de permeabilidade do substrato e das camadas de nanofibras.....	54

Figura 4. 12. Distribuição de tamanho de partículas de NaCl (a); Eficiência fracionária de coleta para o substrato e para substrato coberto de nanofibras (b); Detalhe das curvas de eficiência fracionária para as amostras com nanofibras (c)	55
Figura 4. 13. Eficiência mássica global (a), queda de pressão inicial (b) e fator de qualidade (c) das amostras contendo nanofibras produzidas com diferentes concentrações de surfactante	57
Figura 4. 14. Imagens de MEV das amostras produzidas usando: 1.0% m/m de surfactante, em seu estado original (a) e após exposição a 60 min de ar a 49 (b), 68 (c) e 90% U.R. (d); 0% m/m de surfactante após exposição a 60 min de ar a 90% U.R. (e), 0,25% m/m de surfactante após exposição a 60 min de ar a 49 (f), 68 (g) e 90% U.R. (h). Escala: 5 μ m	61
Figura 5. 1. Eficiência dos mecanismos de deposição e eficiência de uma única fibra.....	69
Figura 5. 2. Eficiências fracionárias teóricas e experimentais	71
Figura 5. 3. Eficiências teóricas a partir de diversas hipóteses adotadas e comparação com valores experimentais: a) hipóteses adotadas neste trabalho; b) uso do fator de Kuwabara simplificado; c) hipóteses adotadas neste trabalho, porém negligenciando a atração eletrostática; d) caso anterior, ainda negligenciando a interceptação guiada por difusão	73
Figura 6. 1. Linhas de corrente de gás afetadas por: a) fibras pequenas em um leito altamente poroso; b) fibras pequenas em um leito de baixa porosidade; c) fibras grandes com baixa porosidade; d) fator de Kuwabara em relação à porosidade e tamanho de fibra.....	78
Figura 6. 2. Remanejamento de variáveis de permeabilidade para a obtenção da porosidade	82
Figura 6. 3. Queda de pressão em função da porosidade para meios filtrantes de diferentes diâmetros de fibra com espessura de leito de 100 μ m	84
Figura 6. 4. Curvas de eficiência fracionária teóricas e experimentais para o substrato (a) e para substrato com nanofibras formadas sem surfactante (b)	85
Figura 6. 5. Propriedades estruturais dos meios filtrantes de nanofibras em função da concentração de surfactante de suas soluções originárias	90
Figura 7. 1. Ilustração de um sistema HVAC em uma sala	94
Figura 7. 2. Função densidade de probabilidade do particulado antes (a) e após (b) a filtração com diferentes classificações para o filtro make up	97
Figura 7. 3. Valores de Ci_{∞} (a) e τ (b) para diferentes configurações de filtro make up e filtros de reciclo e interno do sistema HVAC proposto	98

Figura 7. 4. Valores de C_i em função do tempo de operação para diferentes configurações de sistema HVAC	100
Figura 7. 5. Potência total requerida para ventilação dos sistemas HVAC possíveis (cada gráfico corresponde ao meio filtrante de PVA produzido com distintos tempos de fiação para filtros interno e de reciclo – vertical – em associação com filtros MERV distintos para filtros de make up)	102
Figura A. 1. Adimensional π_1 em função da concentração de PVDF (a) e π_4 em função de π_1 (b).....	136
Figura A. 2. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 (b).....	137
Figura A. 3. Adimensional π_1 em função da concentração de PVP a diferentes concentrações de PdCl ₂ (a) e π_4 em função de π_1 com dados não agrupados (b) e agrupados (c).....	139
Figura A. 4. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 (b).....	140
Figura A. 5. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 com dados não agrupados (b) e agrupados (c)	141
Figura A. 6. Adimensional π_4 em função de π_1 (a), π_5 (b) e π_2 (c)	142
Figura A. 7. Propriedades das soluções de PVA utilizadas no trabalho experimental em função da concentração de surfactante	144
Figura A. 8. Eficiência (a, b), queda de pressão inicial (c, d) e fator de qualidade (e, f) em função de π_1 (gráficos à esquerda) e da concentração de surfactante (à direita)	145
Figura A. 9. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade (c, f) em função de π_1 para mediana de 20 nm (a, b, c) e 50 nm (d, e, f)	147
Figura A. 10. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade (c, f) em função de π_1 para mediana de 100 nm (a, b, c) e 200 nm (d, e, f)	148
Figura B. 1. Eficiência global (a), queda de pressão do filtro limpo (b) e fator de qualidade (c) em função da gramatura.....	153
Figura C. 1. Nanofibras de PVDF.....	155
Figura C. 2. Eficiência fracionária para diferentes tempos de fiação: 10 min (a), 20 min (b) e 30 min (c)	156

Figura C. 3. Eficiência fracionária (a) e fator de qualidade (b) dos meios filtrantes produzidos em comparação com meios filtrantes comerciais	157
Figura D. 1. Nanofibras fiadas sobre substratos de celulose (acima) e detalhe das fibras como finos traços brilhantes sobre o substrato, obtido por microscopia ótica (abaixo). Escala: 200 μm	159
Figura D. 2. Resultados dos testes de perda de massa: colunas em cinza representam amostras fiadas em papel alumínio; em preto, as fiadas sobre meio filtrante de celulose	160
Figura D. 3. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose contendo as fibras de PVA modificadas após imersão em água.....	161
Figura D. 4. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose indicando a desintegração das fibras de PVA após imersão em água	161
Figura D. 5. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose com as fibras de PVA após imersão em água	162
Figura E. 1. Resultados dos testes de imersão em água. O apóstrofo indica quais amostras foram aquecidas em estufa	164
Figura E. 2. Imagens da superfície dos meios filtrantes 4 (esquerda) e 8 (direita)	164
Figura E. 3. Distribuição de diâmetros de fibras das amostras 1(a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) e 8 (h)	165
Figura E. 4. Distribuição de tamanhos de partículas utilizadas nos testes de filtração (a); curvas de eficiência fracionária (b); fator de qualidade (c).....	167
Figura E. 5. Gráficos de Pareto (nível de significância 0,5%) para mediana (a), desvio padrão geométrico (b), eficiência global mássica (c) e queda de pressão inicial (d) considerando a distância agulha-coletor (A), a rotação do coletor (B), o tempo de fiação (C) e as devidas interações.....	168
Figura E. 6. Efeitos principais	169
Figura E. 7. Resultados observados vs. resultados da regressão para mediana (a) desvio padrão geométrico (b), eficiência global mássica (c) e queda de pressão inicial (d)	171
Figura F. 1. Eficiências globais de coleta para meios filtrantes de microfibras e nanofibras: comparações entre os dados experimentais e os resultados teóricos	175
Figura F. 2. Dimensões fractais DT e d e velocidade intersticial em função da porosidade .	177
Figura F. 3. K/Df^2 em função da porosidade	178

Figura G. 1. Seção longitudinal de um meio filtrante obtida por MEV.....	180
Figura G. 2. Seção longitudinal de um meio filtrante obtida por MO	181

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 2. Mudanças percentuais da queda de pressão das amostras com nanofibras após 60 min de exposição a correntes de ar com umidades diversas	60
Tabela 5. 1. Eficiências mássicas globais experimentais e teóricas dos casos a, b, c, d.....	73
Tabela 6. 1. Porosidades obtidas a partir dos modelos	82
Tabela 6. 2. Eficiências de coleta globais teóricas obtidas com a porosidade a partir dos diferentes modelos de permeabilidade (desvio absoluto em relação aos dados experimentais dados em parênteses)	86
Tabela 6. 3. Comparação entre a porosidade obtida na literatura, usando gramatura e densidade do material, de Hung e Leung (2011) e a obtida com cada modelo de permeabilidade, com desvios percentuais em parênteses	88
Tabela 6. 4. Comparação entre a porosidade obtida na literatura, usando gramatura e densidade do material, de Hubbard et al. (2012) e a obtida com cada modelo de permeabilidade, com desvios percentuais em parênteses	88
Tabela 7. 1. Classificação de elementos filtrantes	96
Tabela 7. 2. Caracterização dos elementos filtrantes disponíveis para projeto	101
Tabela A. 1. Variáveis consideradas para a obtenção dos grupos π	132
Tabela B. 1. Parâmetros para obtenção de Σ_{ef}	151
Tabela C. 1. Parâmetros de produção de nanofibras de PVDF	155
Tabela C. 2. Eficiências globais e queda de pressão do filtro limpo dos meios filtrantes de PVDF e comerciais	158
Tabela E. 1. Parâmetros de produção de nanofibras de PVA.....	163
Tabela E. 2. Planejamento fatorial.....	163
Tabela E. 3. Parâmetros morfológicos e de performance de filtração obtidos.....	166

Tabela F. 1. Porosidades obtidas a partir dos modelos teóricos	174
--	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 10. 1. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2019	111
Quadro 10. 2. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2020	111
Quadro 10. 3. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2021	111
Quadro 10. 4. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2022	111

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	28
3. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA PRODUZIDAS POR <i>ELECTROSPINNING</i>	29
3.1. Revisão bibliográfica	29
3.2. Materiais e métodos	31
3.2.1. Materiais	31
3.2.2. <i>Electrospinning</i> e tratamento de <i>crosslinking</i>	31
3.2.3. Caracterização das soluções	33
3.2.4. Análise de ATR-FTIR das nanofibras	33
3.2.5. Determinação da morfologia das fibras usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio ótico (MO)	34
3.3. Resultados e discussão	35
3.3.1. Propriedades da solução	35
3.3.2. Análise de ATR-FTIR das nanofibras	37
3.3.3. Análise morfológica das nanofibras com MEV e MO	38
3.4. Conclusões parciais	39
4. CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE DE MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS DE PVA: EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL E RESISTÊNCIA A CORRENTES DE AR ÚMIDAS	41
4.1. Revisão bibliográfica	41
4.2. Materiais e métodos	43
4.2.1. Materiais	43
4.2.2. Aparato experimental: aspectos gerais	43
4.2.3. Filtro	44
4.2.4. Compressor e purificadores de ar	45
4.2.5. Geradores de nanopartículas	46
4.2.6. Secador por difusão	47
4.2.7. Classificador eletrostático	47
4.2.8. Contador de partículas	49
4.2.9. Fontes radioativas	51
4.2.10. Ensaio de permeabilidade e determinação da porosidade	51
4.2.11. Procedimento e cálculo para obtenção das eficiências	52

4.2.12. Resistência à umidade.....	53
4.3. Resultados e discussão	54
4.3.1. Permeabilidade dos meios filtrantes.....	54
4.3.2. Performance de filtração: eficiência de coleta e fator de qualidade	54
4.3.3. Resistência à umidade.....	60
4.4. Conclusões parciais.....	63
5. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A FILTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM NANOFIBRAS ELETROFIADAS	64
5.1. Revisão bibliográfica	64
5.2. Metodologia.....	67
5.3. Resultados e discussão	68
5.4. Conclusões parciais.....	76
6. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS E MICROFIBRAS UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESCOAMENTO VISCOSO DE GÁS RELATIVO A FIBRAS.....	77
6.1. Revisão bibliográfica	77
6.2. Determinação da porosidade e análise de variáveis.....	82
6.3. Conclusões parciais.....	91
7. PROJETO DE SISTEMA DE VENTILAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE AR UTILIZANDO MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS.....	92
7.1. Revisão bibliográfica	92
7.2. Projeto de sistema HVAC	93
7.3. Resultados e discussão	97
7.4. Conclusões parciais.....	104
8. CONCLUSÕES.....	105
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	107
10. CRONOGRAMA E DESCRIÇÃO DE ATIVIDADES E PRODUÇÃO ACADÊMICA ADVINDA DO TRABALHO	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
APÊNDICES	130
A. OBTENÇÃO DE ADIMENSIONAIS PARA ESTUDO DO PROCESSO DE ELECTROSPINNING	131
A.1. Revisão bibliográfica	131
A.2. Obtenção de adimensionais.....	132
A.3. Aspectos gerais de aplicações dos adimensionais	135

A.4. Predição da performance dos meios filtrantes de PVA utilizando adimensionais para diferentes faixas de tamanho de partícula e tempos de fiação	143
A.5. Conclusões	149
B. PREDIÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILTRAÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA E COMPARAÇÃO COM MEIO FILTRANTE COMERCIAL UTILIZANDO O CONCEITO DE EFICIÊNCIA DE FIBRA ÚNICA EFETIVA	150
B.1. Metodologia e Aplicação	150
B.2. Conclusões	154
C. PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVDF A PARTIR DE SOLUÇÕES COM ACETONA E DMF COMO SOLVENTES	155
D. TESTES EXPERIMENTAIS INICIAIS DE <i>CROSSLINKING</i> DAS NANOFIBRAS DE PVA.....	159
E. PLANEJAMENTO FATORIAL PARA ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO ELECTROSPINNING SOBRE PARÂMETROS DE PERFORMANCE DOS MEIOS FILTRANTES DE PVA.....	163
F. OBTENÇÃO DA POROSIDADE DE MEIOS FIBROSOS UTILIZANDO UM MODELO BASEADO NA TEORIA DOS FRACTAIS PARA MEIOS POROSOS	173
F.1. Modelagem matemática	173
F.2. Resultados e discussão	174
F.3. Conclusões	178
G. COMPARATIVO ENTRE IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE MICROSCOPIA ÓTICA PARA A MEDIÇÃO DA ESPESSURA DE MEIOS FILTRANTES.....	180

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Tipologia LMT
B	Constante de Boltzmann	$[L^2 M T^{-2} \Theta^{-1}]$
C	Coefficiente de Cunningham	[-]
c_e	Concentração de partícula na entrada do filtro	$[M L^{-3}]$
C_i	Concentração de particulado no interior da sala do sistema HVAC	$[M L^{-3}]$
$C_{i\infty}$	Concentração de partículas no interior da sala do sistema HVAC quando o sistema atinge o estado estacionário	$[M L^{-3}]$
C_o	Concentração de particulado no exterior da sala do sistema HVAC	$[M L^{-3}]$
c_s	Concentração de partícula na saída do filtro	$[M L^{-3}]$
D	Coefficiente de difusividade	$[L^2 T^{-1}]$
d	Dimensão fractal de área de poro do meio fibroso	[-]
d_f	Diâmetro da fibra	[L]
d_p	Diâmetro de partícula	[L]
d_{p50}	Mediana da distribuição de tamanho de partículas	[L]
d_{pinf}	Limite inferior da faixa de distribuição de tamanho de partículas	[L]
d_{psup}	Limite superior da faixa de distribuição de tamanho de partículas	[L]
D_{av}	Diâmetro médio de poros do meio poroso	[L]
D_T	Dimensão fractal de tortuosidade do capilar	[-]
e	Carga elementar	[T I]
E_d	Eficiência do mecanismo de difusão	[-]
E_{dr}	Eficiência do mecanismo de interceptação por difusão	[-]
E_e	Eficiência do mecanismo de atração eletrostática	[-]
E_{exp}	Eficiência de coleta experimental	[-]
E_{fi}	Eficiência global do filtro interno do sistema HVAC	[-]
E_{fo}	Eficiência global do filtro de <i>make up</i> do sistema HVAC	[-]
E_{fr}	Eficiência global do filtro de reciclo do sistema HVAC	[-]
E_g	Eficiência do mecanismo de sedimentação gravitacional	[-]
E_i	Eficiência do mecanismo de impactação inercial	[-]
E_m	Eficiência global de coleta em termos mássicos	[-]
E_r	Eficiência do mecanismo de interceptação direta	[-]
$E_{teórica}$	Eficiência de coleta fracionária teórica	[-]
$E_{teórica global}$	Eficiência de coleta global teórica	[-]
$E_{teórica,n}$	Eficiência de coleta global teórica do leito de nanofibras	[-]
$E_{teórica,s}$	Eficiência de coleta global teórica do substrato	[-]
g	Aceleração gravitacional	$[L T^{-2}]$
GSD'	Logaritmo neperiano do desvio padrão da distribuição log-normal	[-]
J	Parâmetro de cálculo de E_i	[-]
K	Constante de permeabilidade Darcyana	$[L^2]$

Símbolo	Definição	Tipologia LMT
K_E	Constante eletrostática no vácuo	$[L^3 M T^{-4} I^{-2}]$
Kn_f	Número de Knudsen da fibra	[-]
Kn_p	Número de Knudsen da partícula	[-]
Ku	Fator hidrodinâmico de Kuwabara	[-]
L	Comprimento	[L]
L	Espessura do meio filtrante	[L]
L_0	Comprimento em linha reta do capilar	[L]
M	Massa	[M]
\dot{m}	Taxa de geração de particulado gerada no interior da sala do sistema HVAC	$[M T^{-1}]$
Oh	Número de Ohnesorge	[-]
P	Pressão	$[M L^{-1} T^{-2}]$
P'	Número de Péclét	[-]
Pot	Potência requerida do sistema de ventilação	$[M L^2 T^{-3}]$
Q	Vazão volumétrica de gás	$[L^3 T^{-1}]$
Q_e	Soma das vazões volumétricas de ar de saída da sala e de reciclo do sistema HVAC	$[L^3 T^{-1}]$
Q_o	Vazão volumétrica de ar advinda do exterior da sala do sistema HVAC	$[L^3 T^{-1}]$
Q_r	Vazão volumétrica de ar reciclada após o filtro interno do sistema HVAC	$[L^3 T^{-1}]$
q_f	Fator de qualidade	$[L M^{-1} T^2]$
q_m	Função de distribuição de probabilidade	[-]
Q_p	Carga da partícula	[T I]
R	Razão entre os diâmetros da partícula e da fibra	[-]
Re	Número de Reynolds	[-]
S	Número de Stokes	[-]
t	Tempo de operação do sistema HVAC	[T]
T	Tempo	[T]
T	Temperatura	[Θ]
v	Velocidade do gás	$[L T^{-1}]$
V	Volume interno útil da sala de projeto HVAC	$[L^3]$
X	Largura da sala do sistema HVAC	[L]
Y	Profundidade da sala do sistema HVAC	[L]
W	Gramatura do meio filtrante	$[M L^{-2}]$
Z	Altura da sala do sistema HVAC	[L]

LETRAS GREGAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Definição	Tipologia LMT
#	Número de partículas	[-]
α	Densidade de empacotamento / solidez	[-]
α'	Densidade do fluido polimérico (obtenção dos adimensionais)	[M L ⁻³]
β'	Viscosidade do fluido polimérico (obtenção dos adimensionais)	[M L ⁻¹ T ⁻¹]
γ'	Condutividade elétrica do fluido polimérico (obtenção dos adimensionais)	[A ² T ³ M ⁻¹ L ⁻³]
δ'	Tensão superficial do fluido polimérico (obtenção dos adimensionais)	[M T ⁻²]
ΔP	Queda de pressão do meio filtrante	[M L ⁻¹ T ⁻²]
ΔP_0	Queda de pressão inicial do meio filtrante	[M L ⁻¹ T ⁻²]
$\Delta P_{média}$	Queda de pressão média de meios filtrantes de determinada classificação MERV	[M L ⁻¹ T ⁻²]
ε	Porosidade do meio filtrante	[-]
ε'	Voltagem (obtenção dos adimensionais)	[M L ² A ⁻¹ T ⁻³]
ε_0	Constante de permissividade do vácuo	[L ⁻³ M ⁻¹ T ⁴ I ²]
ε_r	Permissividade relativa ou Constante dielétrica	[-]
ζ'	Distância entre agulha e coletor (obtenção dos adimensionais)	[L]
η	Eficiência fracionária de coleta teórica	[-]
η'	Diâmetro da agulha (obtenção dos adimensionais)	[L]
η_{exp}	Eficiência fracionária de coleta experimental	[-]
θ'	Vazão do fluido polimérico (obtenção dos adimensionais)	[L ³ T ⁻¹]
λ	Caminho livre médio das moléculas gasosas	[L]
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás	[M L ⁻¹ T ⁻¹]
ν_f	Viscosidade cinemática do fluido	[L ² T ⁻¹]
π_N	Adimensionais desenvolvidos, em que N = 1, 2, 3...	[-]
ρ_f	Densidade do fluido	[M L ⁻³]
ρ_g	Densidade do gás	[M L ⁻³]
ρ_p	Densidade da partícula	[M L ⁻³]
σ	Desvio padrão geométrico	[-]
Σ	Eficiência de coleta de uma única fibra	[-]
Σ_{ef}	Eficiência efetiva de coleta de uma única fibra	[-]
τ	Constante de tempo do sistema HVAC	[T]
τ_{av}	Tortuosidade média para capilares	[-]
ϕ'	Rotação do coletor (obtenção dos adimensionais)	[L T ⁻¹]
ψ'	Pressão de vapor do fluido (obtenção dos adimensionais)	[M L ⁻¹ T ⁻²]
ω'	Diâmetro da fibra (obtenção dos adimensionais)	[L]

SIGLAS E ABREVIATURAS

Sigla	Definição
AAI	Acetil-acetonato de ferro
ASHRAE	<i>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i> (Sociedade Americana de Engenheiros de Aquecimento, Refrigeração e Ar Condicionado)
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared</i> (Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier)
Capes	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DDAB	Didodecildimetilamônio
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i> (Analisador por diferença de mobilidade)
DMAc	N, N-dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
ELPI	<i>Electrical Low Pressure Impactor</i> (Impactador elétrico de partículas a baixa pressão para emissões)
EPA	<i>U. S. Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
GSD	Desvio Padrão Geométrico
HD-PU	<i>High-density Polyurethane</i> (Poliuretano de alta densidade)
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Arrestance</i> (Filtro de alta eficiência de coleta de partículas)
IEEE	<i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i> (Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos)
ISO/TC	<i>International Organization for Standardization / Technical Committee</i> (Organização Internacional de Normalização / Comitê Técnico)
MEH-PPV	Polimetilmetacrilato
MERV	<i>Minimum Efficiency Reporting Value</i> (Valor reportado de mínima eficiência)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAN	Poliacrilonitrila
PEO	Polióxido de etileno
PM	<i>Particulate Matter</i> (material particulado)
PM ₁₀ e PM _{2,5}	Se referem, respectivamente, ao material particulado de diâmetro menor que 10 e 2,5 micrômetros
PVA	Álcool polivinílico
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
SARS-COV-2	<i>Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2</i> (Coronavírus relacionado à Síndrome Respiratória Aguda Grave 2)
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

Sigla	Definição
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SE	<i>Secondary Electron</i> (Elétron Secundário)
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer</i> (Analisador de tamanho de partícula por mobilidade elétrica)
SO	Oleato de sódio
TTIP	Isopropóxido de titânio
UCPC	<i>Ultrafine Condensation Particle Counter</i> (Contador de partículas ultrafinas por condensação)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
U.R.	Umidade Relativa
VOC	<i>Volatile organic compound</i> (Composto orgânico volátil)
WHO	<i>World Health Organization</i> (ver OMS)

1. INTRODUÇÃO

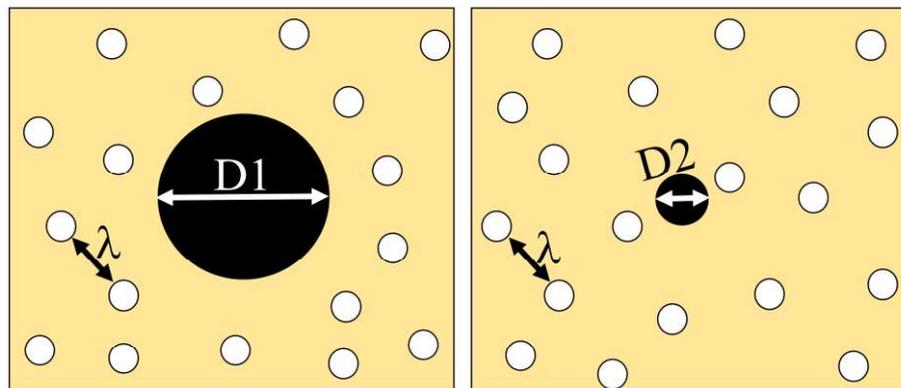
Produtos contendo nanomateriais estão difundidos no cotidiano da população mundial. Em levantamento realizado entre 2005 e 2014 por Vance *et al.* (2015), verificou-se a existência de 1814 produtos contendo nanopartículas, dentre os quais 42% eram relacionados à saúde e *fitness*. Adicionalmente, 37% dos 1814 produtos continham nanopartículas de metais ou óxidos metálicos, sendo a prata metálica a mais abundante (24% do total). Neste sentido, o *site* Nanodatabase (2018) foi criado pelo Conselho de Pesquisa Europeia (*European Research Council*) através do projeto EnvNano (*Environmental Effects and Risk Evaluation of Engineered Nanomaterials*). Parcialmente fundado pelo Conselho de Pesquisa Dinarmaquês (*Danish Consumer Council*) e pela Fundação Villum (*Villum Foundation*), consiste em uma base de dados sobre nanomateriais usados em bens de consumo e contendo a categorização de riscos associados às nanopartículas a partir da ferramenta NanoRiskCat. Atualmente, estão catalogados no *site* 5224 produtos contendo nanopartículas (THE NANODATABASE, 2022).

Em contrapartida, em revisão realizada por Paschoalino, Marcone e Jardim (2009), foi enfatizada a dissonância entre o investimento financeiro para a execução de pesquisas com foco no desenvolvimento de nanomateriais em relação a estudos que busquem entender os efeitos de sua utilização em organismos e no meio ambiente. Sabe-se, por exemplo, que o acúmulo de nanopartículas em quantidades relativamente abundantes no cérebro humano pode estar relacionado a doenças neurodegenerativas, como mal de Alzheimer e redução da inteligência (MAHER *et al.*, 2016).

Os limites de emissão, por sua vez, têm se mostrado cada vez mais obsoletos conforme o avanço de pesquisas que evidenciam o prejuízo econômico, ambiental e social da emissão de nanoparticulados à atmosfera terrestre. Em sua última atualização, a Organização Mundial de Saúde (2021), por exemplo, estipula concentrações limite de PM₁₀ e PM_{2,5} (respectivamente, particulados de tamanhos inferiores a 10 e 2,5 µm) como sendo iguais a 15 e 5 µg/m³ em termos anuais e 45 e 15 µg/m³ em concentrações diárias. Neste ínterim, a Resolução CONAMA n° 491, de 19 de novembro de 2018, finalmente foi sancionada para acompanhar as tendências internacionais de regulamentação dos limites de emissão de PM₁₀ e PM_{2,5}, atualização esperada desde a última resolução (n° 3, de 28 de junho de 1990) que sequer mencionava estas terminologias. A atual legislação prevê concentrações limite distintas de acordo com períodos de adequação das fontes poluidoras aos novos parâmetros, sendo os limites para o primeiro período iguais a 120 e 60 µg/m³ em termos diários e 40 e 20 µg/m³ em termos anuais para PM₁₀

e $PM_{2,5}$, respectivamente. Entretanto, não houve qualquer definição relacionada a nanopartículas, termo comumente empregado para a faixa de tamanho de partículas inferior a 100 nm em uma ou mais dimensões e cujas propriedades físicas são perceptivelmente distintas nesta faixa de tamanho. Para fins ilustrativos, a Figura 1.1 apresenta duas situações: à esquerda, uma partícula esférica (em preto) imersa em um gás. Seu diâmetro $D1$ é superior ao caminho livre médio entre as sucessivas colisões das moléculas do gás (em branco), representado por λ . Neste caso, a partícula comporta-se como imersa em um meio contínuo e sua interação com o meio pode ser explicada segundo a Mecânica Clássica. À direita, a partícula possui tamanho $D2$ próximo a λ e sua interação com as moléculas do gás se altera, sendo necessário considerar efeitos como o escorregamento e a difusão browniana, como é o caso das nanopartículas (HESKETH, 1996). Ademais, efeitos inerciais são desprezíveis neste caso devido à massa irrisória destes corpúsculos.

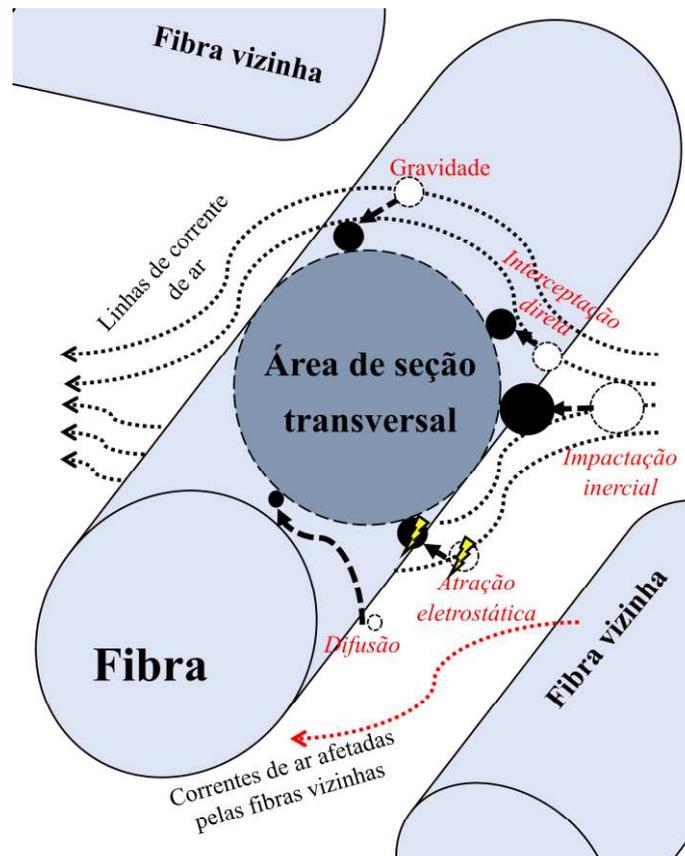
Figura 1. 1. Continuidade do meio e tamanho de partícula: meio contínuo (à esquerda) e regime de molécula livre (à direita)



Fonte: Acervo pessoal

A filtração de gases é um dos processos mais exitosos de separação gás-sólido para a mitigação da emissão de particulados à atmosfera, sendo possível obter eficiências de coleta próximas a 100% em uma ampla faixa granulométrica (SUTHERLAND; CHASE, 2008). Conforme representado na Figura 1.2, sua operação baseia-se na atuação conjunta de uma série de mecanismos físicos que culminam na aderência da partícula (em preto) imersa no fluido sobre a fibra do meio filtrante (em cinza). Contudo, a coleta de nanopartículas é dificultada devido à sua massa desprezível (que resulta em baixas eficiências dos mecanismos gravitacionais e inerciais) e pequeno volume (baixa eficiência de interceptação direta) (HINDS, 1998).

Figura 1. 2. Mecanismos principais de coleta de partículas



Fonte: Acervo pessoal

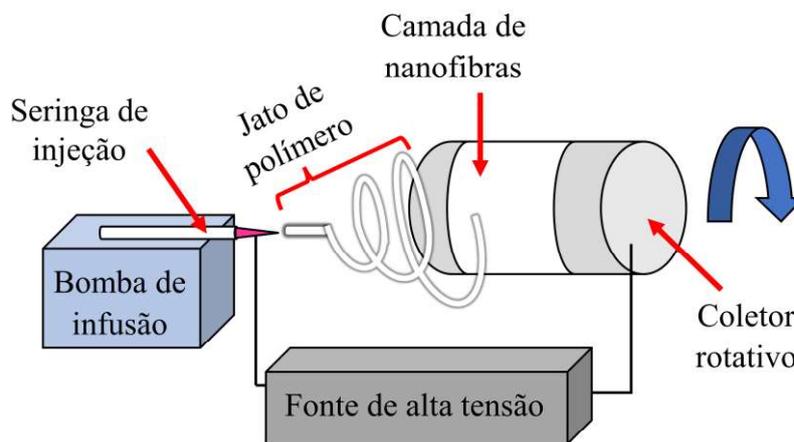
A confecção de meios filtrantes contendo nanofibras através do processo de *electrospinning* tem sido uma aposta tecnológica para contornar este problema. Conforme esquematizado na Figura 1.3, este método consiste na passagem de fluido polimérico por um capilar conectado a uma fonte de alta tensão, que gera uma diferença de potencial entre o capilar e um coletor localizado a uma distância específica. As forças elétricas advindas da diferença de potencial, a partir de uma voltagem crítica, superam a tensão superficial do fluido. Isto forma um jato que se prolonga de uma formação cônica conhecida como Cone de Taylor e que se estende até atingir o coletor, produzindo um emaranhado de fibras com a volatilização do solvente que solubilizava o polímero (RENEKER; CHUN, 1996).

Maiores detalhes dos fenômenos físicos envolvendo a filtração e das variáveis de processo de *electrospinning* serão descritos no decorrer do trabalho.

As aplicações das nanofibras ultrapassam a área de filtração de gases (YANG; LEE, 2005a, b; LI *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2019), abrangendo possibilidades para cultivo celular 3D (SLEMMING-ADAMSEN *et al.*, 2018), imagens de ressonância magnética (ZHOU *et al.*,

2018), fotocatalise (YANG *et al.*, 2013), detecção de gases e compostos voláteis (SONG *et al.*, 2009), sistemas de liberação de fármacos (HOU *et al.*, 2011), tratamento de efluentes líquidos (DENG *et al.*, 2018) e eletroquímica (YU; MYUNG, 2018).

Figura 1. 3. *Electrospinning*



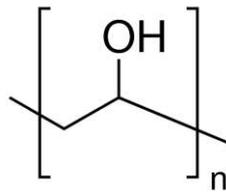
Fonte: Acervo pessoal

A produção de nanofibras de álcool polivinílico (PVA) (Figura 1.4) tem despertado a atenção devido à eficiente produção destas fibras e sua versátil aplicabilidade em escala nanométrica, seja em tecidos com potencial antimicrobiano (HONG *et al.*, 2006; TONGLAIROUM *et al.*, 2015; ESPARZA *et al.*, 2017), ou na filtração de líquidos (LI; BARBARI, 1995; LI; YAO, 2017; BARY *et al.*, 2018) e gases (ZHU *et al.*, 2018). Seu uso é interessante por ser relativamente de baixo custo e não ser solúvel em solventes orgânicos e tóxicos, mas solúvel em água, o que atende aos requisitos de não-toxicidade e biodegradabilidade associados ao *Electrospinning Verde (Green Electrospinning)* (SHI; YANG, 2015; LÓPEZ-CÓRDOBA *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2018).

Entretanto, a baixa hidrofobicidade deste polímero é um obstáculo para a aplicação na filtração de líquidos e gases úmidos. Assim, diferentes técnicas têm sido empregadas para preservar a integridade química e física destas fibras, como a imersão das fibras em solução de metanol durante vários períodos (YAO *et al.*, 2003; NAEBE *et al.*, 2007; 2008; MIRAFTAB *et al.*, 2015), reticulação (*crosslinking*) térmica das fibras com diferentes aditivos (LI; BARBARI, 1995; NAEBE *et al.*, 2007; 2008; NIU *et al.*, 2015; ESPARZA *et al.*, 2017; LI; YAO, 2017; ZHU *et al.*, 2018), simples aquecimento (MIRAFTAB *et al.*, 2015) e combinações entre estas técnicas (NAEBE *et al.*, 2007; MIRAFTAB *et al.*, 2015). Bolto *et al.* (2009)

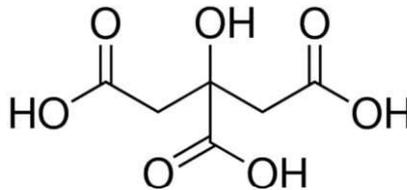
publicaram uma resenha sumarizando estes métodos. Neste contexto, ácido cítrico (Figura 1.5) tem sido utilizado como um agente reticulante em estudos recentes que reportam o aprimoramento das propriedades físicas de nanofibras de PVA produzidas com tal agente (ESPARZA *et al.*, 2017, STONE *et al.*, 2013; SHI; YANG, 2015; LÓPEZ-CÓRDOBA *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2019). Além disso, este material também possui baixo custo e é não tóxico, diferentemente de agentes reticulantes como o bastante aplicado glutaraldeído (BOLTO *et al.*, 2009), o que também atende aos requisitos do *Green Electrospinning*.

Figura 1. 4. Fórmula estrutural do PVA



Fonte: SIGMA-ALDRICH (2022)

Figura 1. 5. Fórmula estrutural do ácido cítrico

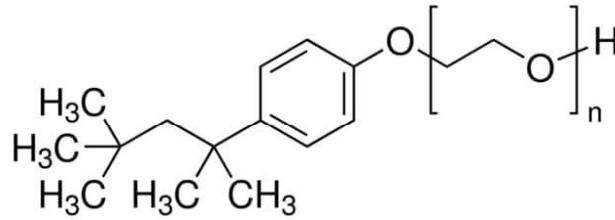


Fonte: SIGMA-ALDRICH (2022)

Em diversos estudos com foco em diferentes aplicações, o surfactante não-iônico Triton X-100¹ (Figura 1.6) tem sido utilizado na produção de nanofibras para reduzir seu diâmetro, como reflexo de mudanças proporcionadas na viscosidade e tensão superficial das soluções poliméricas de trabalho. Adicionalmente, a presença deste surfactante reduz a formação de nódulos (*beads*) nas tramas fibrosas (DU; HSIEH, 2007; BONINO *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012). Entretanto, a redução da hidrofobicidade do polímero devido à presença do surfactante implica em problemas em relação à resistência à umidade das fibras produzidas.

¹ O surfactante Triton X-100 não está inserido no contexto do *Green Electrospinning*. Ele foi utilizado nesta pesquisa apenas com o propósito de se estudar o efeito de um surfactante não-iônico sobre a produção de nanofibras para aplicação em filtração de ar. De fato, o Triton X-100 possui caráter corrosivo e apresenta riscos ao meio ambiente aquático quando descartado em corpos d'água (PUBCHEM, 2022). Em estudos futuros, deve-se buscar alternativas mais ecologicamente corretas para a substituição deste surfactante.

Figura 1. 6. Fórmula estrutural do Triton X-100



Fonte: SIGMA-ALDRICH (2022)

Portanto, no presente trabalho, foi utilizado o PVA como polímero de trabalho para estudar o processo de *electrospinning* e a filtração de nanopartículas dispersas em ar com meios filtrantes de nanofibras. Foi avaliada a dependência destes processos em relação às propriedades das soluções utilizadas com diferentes concentrações de surfactante Triton X-100, em trabalhos experimentais e teóricos. O pós tratamento das fibras com o *crosslinking* foi realizado usando-se ácido cítrico. Para a produção das nanofibras, foram utilizados meios filtrantes de microfibras de celulose para atuarem como substratos resistentes a esforços mecânicos. Por possuírem baixas queda de pressão e eficiência de coleta de nanopartículas, se objetivou aliar a alta performance de filtração das nanofibras com o baixo consumo energético e boa resistência mecânica do substrato.

Considerando-se as mudanças de hidrofobicidade nas fibras devido ao tratamento de *crosslinking* e à presença do surfactante, uma das inovações do presente trabalho consiste na proposição de uma metodologia para avaliar a resistência do meio filtrante à umidade, com condições operacionais mais relacionadas à aplicação em filtração de ar, que é de maior interesse para as fibras produzidas neste trabalho. No campo teórico, a inovação consiste na proposição de equações e considerações para a aplicação de modelos matemáticos de eficiência de filtração de nanopartículas em ar com menos hipóteses simplificadoras que as realizadas em estudos encontrados na literatura. Por exemplo, utilizou-se a forma estendida da equação do fator hidrodinâmico de Kuwabara, considerou-se uma distribuição de Boltzmann de carga elétrica do particulado e não se desprezou os efeitos de mecanismos de deposição de partícula.

Na presente pesquisa de Doutorado, buscou-se compreender e avaliar de forma integrada não apenas o impacto da adição de um surfactante sobre meios filtrantes para filtração de ar, desde sua confecção até sua aplicação, mas também contribuir com desenvolvimento do conhecimento dos processos de *electrospinning* e de filtração de ar contendo nanopartículas utilizando nanofibras.

2. OBJETIVOS

As demandas sanitárias e ambientais das últimas décadas têm proporcionado a procura por processos de separação sólido-fluido que apresentem alta eficiência de separação para nanopartículas e, ao mesmo tempo, reduzido consumo energético. Para o caso da filtração, soma-se a isto o apelo da fabricação de meios filtrantes cujo processo de confecção seja o mais ecologicamente correto quanto possível. Diante disto, o objetivo geral da pesquisa foi a avaliação do efeito da adição de surfactante na produção de nanofibras de álcool polivinílico para filtração de ar. A partir disto, apresentam-se como objetivos específicos do trabalho:

- Avaliar o efeito da adição de surfactante sobre as propriedades da solução polimérica (condutividade, viscosidade, tensão superficial), sobre as propriedades físicas das nanofibras produzidas (distribuição de diâmetros, porosidade, presença ou ausência de nódulos) e sobre a filtração de nanopartículas (eficiência de coleta, queda de pressão, fator de qualidade);
- Avaliar a resistência à umidade de nanofibras eletrofiadas de um material polimérico hidrofílico após tratamento de reticulação (*crosslinking*);
- Obter a porosidade de meios filtrantes a partir de modelos de escoamento de gás no interior de meios porosos;
- Testar modelos de eficiência de coleta de nanopartículas por filtração com hipóteses mais rigorosas que as executadas em trabalhos publicados na literatura;
- Projetar um sistema de ventilação e condicionamento de ar utilizando meios filtrantes compostos de nanofibras de PVA.

Devido à diversidade de estudos realizados, estes foram divididos nos subsequentes capítulos contendo uma revisão bibliográfica do tema específico, a metodologia utilizada e a análise e discussão dos resultados obtidos.

3. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA PRODUZIDAS POR *ELECTROSPINNING*

Neste capítulo, serão apresentados os testes associados ao desenvolvimento e caracterização das nanofibras de PVA. Inicialmente, será apresentada uma sumarização de trabalhos nos quais nanofibras foram fabricadas através de *electrospinning* partindo-se de soluções de polímeros contendo diferentes surfactantes. Assim, busca-se apresentar previamente ao leitor o que vem sendo reportado na literatura quanto ao efeito destes aditivos sobre as fibras formadas por este método. Serão apresentados os equipamentos e métodos de produção e caracterização das soluções de PVA utilizados neste trabalho e das fibras formadas. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

3.1. Revisão bibliográfica

Na produção de fibras por *electrospinning*, a mudança das propriedades físico-químicas da solução polimérica pode ocorrer devido à variação da composição da mistura. Tal variação afeta a relação entre as forças de coesão presentes entre as moléculas constituintes da solução e as forças elétricas exercidas no interior do fluido durante o processo. Este fenômeno é especialmente evidente em estudos usando surfactantes para otimização do tamanho das fibras produzidas. Neste contexto, a fim de aperfeiçoar o desenvolvimento de meios filtrantes de nanofibras por *electrospinning*, a adição de surfactante tem sido utilizada com sucesso, sendo responsável por diversos efeitos na produção e propriedades físicas das fibras conforme relatado em estudos da área.

Jia e Qin (2013) avaliaram o efeito de diferentes surfactantes (aniônico, catiônico, anfótero e não-iônico) com diferentes concentrações sobre as propriedades de soluções aquosas de PVA originalmente a 10% m/m. A tensão superficial, a viscosidade e a condutividade elétrica das soluções foram avaliadas, bem como o diâmetro das fibras produzidas, a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade do material produzido. Dos resultados obtidos, os autores constataram a redução da tensão superficial com a presença de surfactante para todos os tipos utilizados. Também observaram o aumento da viscosidade quando presente o surfactante para os casos dos tipos catiônico e aniônico e nenhuma variação na condutividade para o caso do surfactante não-iônico. A presença de qualquer dos surfactantes diminuiu o tamanho das fibras e a temperatura de transição vítrea das amostras. Com exceção do surfactante anfótero, foi observado aumento da cristalinidade quando presente surfactante.

Kriegel *et al.* (2009) estudaram o efeito de diferentes concentrações de polióxido de etileno (PEO) e quitosana em soluções de ácido acético (50 e 90%) e diferentes concentrações do surfactante comercial Brij 35, assim como dos surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB). A concentração total de PEO-quitosana foi mantida a 1,6% em massa e as razões mássicas entre PEO e quitosana foram variadas para as diferentes concentrações de soluções de ácido acético. A viscosidade, a tensão superficial e a condutividade elétrica das soluções foram avaliadas e a variação destas propriedades com a mudança na composição da solução foi observada. Os autores apontaram que estas variações afetaram a formação do cone de Taylor e subsequentemente a formação e estiramento do jato de polímero, também afetando a estrutura e tamanho das fibras produzidas.

Dentre outras pesquisas que variaram a composição de soluções poliméricas e verificaram a modificação das propriedades físico-químicas da solução e seus consequentes efeitos sobre o tamanho das fibras, pode ser citado o trabalho de Yu e Myung (2018) com poliacrilonitrila (PAN) e o surfactante comercial BYK. Ainda, os trabalhos de Beigmoradi *et al.* (2018) com poliamida e o surfactante Triton X-100 e o de Rahimi e Mokhtari (2018) com poliuretano de alta densidade (HD-PU) com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Fang *et al.* (2018) produziram nanofibras de seda utilizando dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) como surfactante e verificaram que sua presença alterou a viscosidade e condutividade do fluido polimérico, consequentemente aumentando a qualidade e rentabilidade mássica das fibras. Yan *et al.* (2018) desenvolveram nanofibras de polioximetileno com SiO₂ utilizando o surfactante comercial Pluronic P123, que garantiu a formação de poros nas nanofibras de material cerâmico após calcinação. Cao *et al.* (2018) fabricaram nanofibras de poliestireno e PVA com a adição dos surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e o comercial Poloxamer e constataram que a presença de ambos garantiu maior estabilidade e homogeneidade da emulsão. Roque *et al.* (2014) confeccionaram nanofibras de polimetilmetacrilato e MEH-PPV usando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante. Concluíram que sua adição promoveu a produção de fibras com superfície menos rugosa e sem nódulos, além de diminuição do diâmetro das fibras e fornecimento de maior produção de fibras. Wang *et al.* (2008) produziram fibras de PVA contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas e, ao adicionar SDS, observaram melhoria na dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica e diminuição da rigidez das fibras.

Os trabalhos supracitados, apesar de avaliarem a influência de diferentes surfactantes sobre o processo de fiação por *electrospinning*, não avaliaram seu efeito direto sobre a filtração

de gases. Yang e Lee (2005 a, b) avaliaram o efeito da imersão de meios filtrantes comerciais de polipropileno em soluções dos surfactantes SDS, oleato de sódio (SO) e brometo de didodecildimetilamônio (DDAB) sobre a eficiência de filtração de gases. Com seus resultados, os autores constataram que houve aumento da carga superficial dos meios filtrantes com o tratamento de imersão destes nas soluções de surfactantes, o que aumentou a eficiência do mecanismo de atração eletrostática (Figura 1.2) e consequentemente aumentou a eficiência de coleta de partículas. Os autores, no entanto, não avaliaram meios filtrantes de nanofibras produzidas por *electrospinning*, não investigando o efeito global que os surfactantes possuem sobre as nanofibras desde sua confecção.

As lacunas e também as possibilidades e descobertas obtidas por todos estes trabalhos abrem caminhos para que novos estudos sejam realizados de forma a pesquisar completamente a influência da presença de surfactante sobre a operação de filtração de gases com nanofibras. Assim, é possível avaliar desde a concepção dos meios filtrantes até sua aplicação como coletores de particulados, conforme proposto no presente trabalho.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Materiais

Álcool polivinílico (PVA - Massa molar: 104,5 kg/mol, grau de hidrólise: 87,0–89,0% mol) e o surfactante Triton X-100 (Massa molar: 647 g/mol) foram adquiridos do fornecedor Neon (Brasil). Ácido cítrico anidro (Massa molar: 192 g/mol) foi adquirido da empresa Synth (Brasil). O meio filtrante de microfibras de celulose (PFI 25-24 RAD+, gramatura: 150 g/m², de árvores do gênero *Pinus*; demais caracterizações nos Resultados) foi doado pela empresa Ahlstrom-Munksjö (Brasil).

3.2.2. *Electrospinning* e tratamento de *crosslinking*

Soluções aquosas de PVA (13% em massa total com base no trabalho de Shi e Yang (2015)) foram preparadas a partir de *pellets* do polímero solubilizados em água deionizada contendo diferentes concentrações de Triton X-100 (zero; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% em massa total). O surfactante foi usado para obter uma solução que fornecesse fibras finas, conforme reportado previamente (DU; HSIEH, 2007; BONINO *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012). As misturas

foram agitadas durante 1 hora, a 80°C em agitador magnético (agitador marca Corning, modelo PC-420D) a 1150 rpm. Ácido cítrico (5% em massa em relação à massa de PVA, conforme trabalhos da área (ESPARZA *et al.*, 2017; STONE *et al.*, 2013; SHI; YANG, 2015; LÓPEZ-CÓRDOBA *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2019)) foi então adicionado e a mistura foi agitada por mais 30 minutos. De forma a medir as propriedades de uma solução sem influência de surfactante e ácido cítrico, preparou-se solução contendo apenas PVA (denominada PURE) sob as mesmas condições de agitação (1 hora a 1150 rpm e 80°C). As soluções foram mantidas em repouso durante a noite para a retirada de ar em forma de bolhas na solução.

A Figura 3.1 apresenta fotografias da vista frontal (à esquerda) e lateral (à direita) do aparato experimental de confecção das nanofibras.

Figura 3. 1. Aparato de *electrospinning*, com vista frontal (esquerda) e lateral (direita)



Fonte: Acervo pessoal

O sistema exibido na Figura 3.1 é composto por uma bomba de infusão (Harvard Apparatus, modelo Pump 11 Elite), uma fonte de alta voltagem (Spellman, modelo SL1200) e uma câmara de contenção de vapores orgânicos. A câmara é constituída de madeira e acrílico, de dimensões internas iguais a 27,5×27,5×97,5 (cm), na qual estão dispostos o coletor (diâmetro igual a 10 cm) conectado a um motor de indução (60 Hz, 1720 rpm). Este, por sua vez, é ligado a um inversor de frequência (WEG, modelo CFW 80). A câmara possui um sistema de exaustão de vapores formados pela evaporação de solventes.

Para o processo de *electrospinning*, a solução a ser utilizada era transferida a uma seringa munida de uma agulha (0,6 mm de diâmetro interno). A seringa era conectada à bomba de infusão programada para injetar 0,5 mL/h sobre o cilindro rotativo, que era mantido a 296 rpm. O coletor era envolvido pelo substrato de celulose, que se assemelhava a um “papel cartão”

e cuja face de filtração era disposta “para fora”, para o contato direto com as fibras a serem depositadas. Uma voltagem de 27 kV era aplicada entre o coletor e a ponta da agulha, que distanciavam 10 cm entre si. As fibras eram produzidas durante um intervalo de 15 min. A temperatura e a umidade ambientes eram mantidas respectivamente a aproximadamente 25°C e 48% U.R., utilizando-se ar condicionado em uma sala fechada e sílica gel em um recipiente inserido no interior da câmara. Após o *electrospinning*, os meios filtrantes eram dispostos em uma estufa com circulação a 140°C durante 2 horas, como sugerido em trabalhos cujo ácido cítrico foi utilizado como agente reticulante de PVA (ESPARZA *et al.*, 2017; STONE *et al.*, 2013; SHI; YANG, 2015; LV *et al.*, 2019). As condições operacionais usadas para o *electrospinning* e para o *crosslinking* foram estipuladas a partir de testes prévios. Alguns destes testes podem ser conferidos nos Apêndices C, D e E.

3.2.3. Caracterização das soluções

Soluções de PVA foram preparadas para a determinação de suas propriedades físico-químicas. A viscosidade foi medida usando um viscosímetro de Cannon-Fenske (tamanho 500). A tensão superficial foi medida usando um tensiômetro do tipo Du-Noüy com anel de platina (marca CSC, modelo 70535). A condutividade elétrica foi mensurada com um medidor de condutividade e pH (marca Tecnal, modelo TEC-4MP). Todas as medições foram realizadas 10 vezes para cada solução, exceto para a viscosidade (cujas medições foram realizadas 5 vezes cada devido à alta reprodutibilidade dos resultados), a 25°C. Os valores médios e desvios padrão foram calculados e diferenças entre os resultados foram avaliados usando o teste t de Student (nível de significância de 5%). Os p-valores foram usados para validar estatisticamente o efeito de cada incremento na concentração de surfactante. Por exemplo, o p-valor de cada propriedade obtida para a amostra com 0,5% de Triton X-100 foi calculada para compará-la com a respectiva propriedade obtida para a amostra com 0,25% de surfactante, e assim por diante.

3.2.4. Análise de ATR-FTIR das nanofibras

Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR, marca Bruker, modelo Tensor 27) foi usada para investigar as ligações químicas presentes no material das nanofibras, de modo a confirmar a ocorrência de esterificação entre o PVA e o ácido cítrico e, assim, a ocorrência de reticulação. Para estas

análises, amostras de aproximadamente 2×2 (cm) foram cortadas dos substratos cobertos de nanofibras eletrofiadas. Uma amostra apenas de substrato foi analisada de forma a descontar das demais análises os picos derivados dele nos espectros obtidos para as amostras contendo nanofibras.

3.2.5. Determinação da morfologia das fibras usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio ótico (MO)

Imagens dos meios filtrantes foram obtidas usando um MEV (marca Philips, modelo XL-30 FEG) do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos. As espessuras dos meios filtrantes foram obtidas usando um MO (marca Olympus, modelo BX60). Os diâmetros de fibras e espessuras dos meios filtrantes foram medidos usando o *software* ImageJ (RASBAND, 1997–2022).

De forma a obter as distribuições de diâmetro das nanofibras e das microfibras do substrato, três imagens de diferentes regiões de cada amostra foram obtidas do MEV, com aumentos de 10.000× para as nanofibras e 200× para o substrato. O instrumento era operado em modo de elétron secundário (SE), a 5,00 kV. Cada imagem foi dividida em *software* em 12 seções verticais distintas usando uma grade com 11 linhas divisórias. Em cada seção, a largura da fibra era medida onde a fibra cruzava perpendicularmente a linha divisória, analogamente ao procedimento descrito por Bortolassi *et al.* (2017). Foram tomadas 150 medições para cada amostra, com o respectivo cálculo de médias e desvios padrões geométricos (GSD) das distribuições.

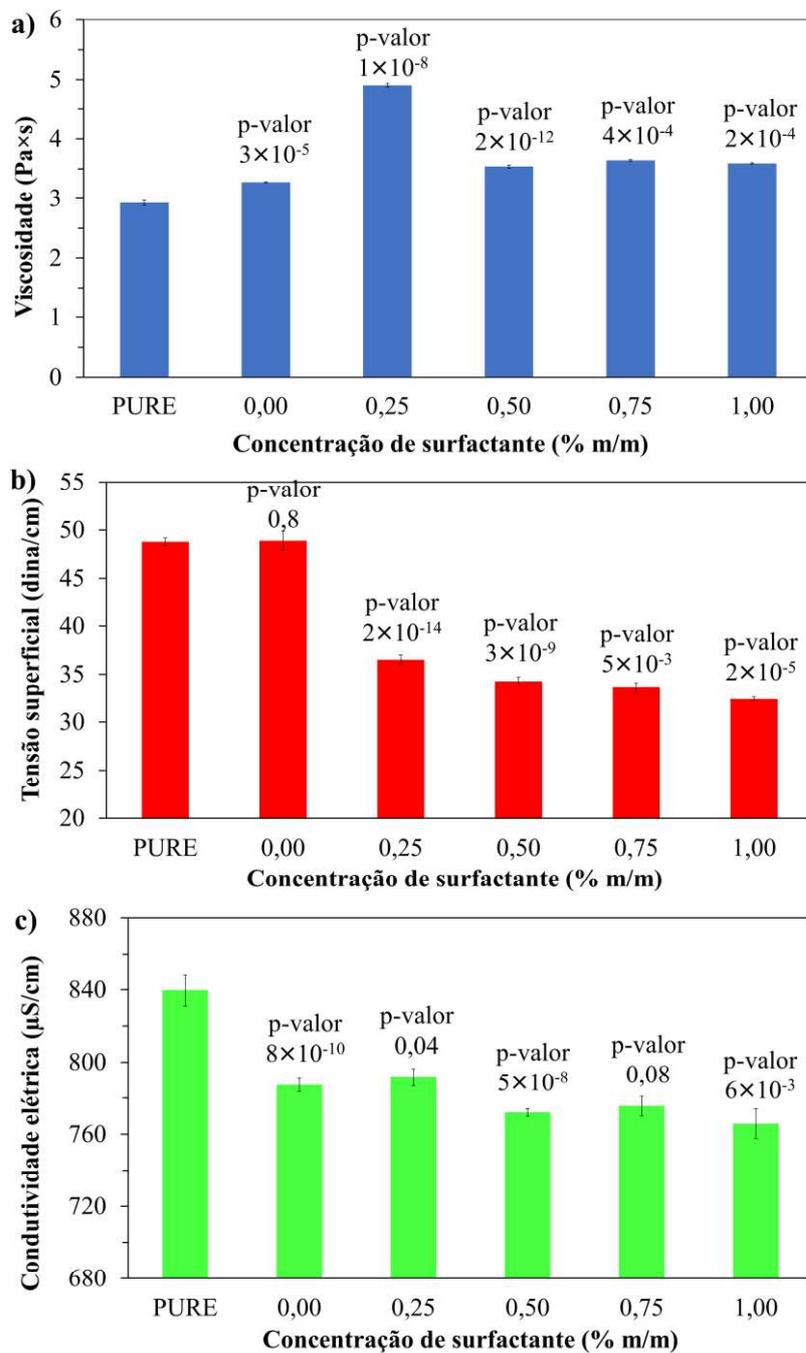
Para a determinação da espessura dos meios filtrantes, três imagens de diferentes regiões da seção transversal da amostra (substrato com nanofibras ou apenas substrato) foram obtidas do MO. Uma grade com linhas divisórias paralelas à espessura de cada meio filtrante foi usada, com a espessura sendo calculada onde a largura da fibra estava paralela à linha divisória. As medições foram realizadas 15 vezes para cada amostra, com o respectivo cálculo de médias e desvios padrões geométricos das distribuições. O Apêndice G contém imagens utilizadas para a medição da espessura dos meios filtrantes produzidos neste trabalho.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Propriedades da solução

A Figura 3.2 apresenta os resultados para as propriedades das soluções. O p-valor de cada resultado está relacionado ao resultado imediatamente à esquerda em cada gráfico.

Figura 3. 2. Propriedades das soluções em relação à concentração de surfactante: a) viscosidade; b) tensão superficial; c) condutividade elétrica



Verifica-se que a adição de ácido cítrico na solução de PVA aumentou a viscosidade (Figura 3.2 a) e diminuiu a condutividade elétrica (Figura 3.2 c), comparando-se à amostra PURE (apenas PVA em água). A tensão superficial, no entanto, manteve-se estatisticamente a mesma (Figura 3.2 b). A adição de uma substância com maior massa molar que o da água naturalmente aumentou a viscosidade da solução (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Os resultados para 0% de surfactante foram similares aos dados reportados na literatura. Shi e Yang (2015) reportaram condutividade de 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para uma solução de 13% em peso de PVA. Jia e Qin (2013) obtiveram uma tensão superficial de 43,0 dina/cm para uma solução de PVA de 10% em peso e López-Córdoba *et al.* (2016) reportaram uma viscosidade de 3,19 Pa.s para uma solução de PVA 10% em peso.

O aumento de Triton X-100 de zero a 0,25% em peso aumentou significativamente a viscosidade da solução, a partir do qual houve redução de viscosidade para maiores concentrações. O aumento de surfactante diminuiu ligeiramente a condutividade elétrica e reduziu a tensão superficial. O efeito do surfactante sobre a tensão superficial foi justamente utilizado para evitar a formação de *beads* (nódulos) nas nanofibras e reduzir a força elétrica externa necessária para sobrepujar as forças de coesão que mantinham as moléculas do polímero unidas em solução. Isto provoca a aceleração do jato que sai da ponta da agulha da seringa, produzindo assim as fibras (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; DU; HSIEH; 2007; BONINO *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012).

Houve em geral redução da condutividade elétrica com o aumento da concentração de surfactante, uma vez que o Triton X-100 é um surfactante não-iônico. Estudos da literatura têm reportado efeitos pequenos deste surfactante sobre a condutividade (BONINO *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012; ZHENG *et al.*, 2014).

Não há concordância na literatura a respeito do efeito deste surfactante sobre a viscosidade da solução. Zheng *et al.* (2014) observaram não haver diferença na viscosidade de soluções de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com a presença de Triton X-100, enquanto Lin *et al.* (2004) reportaram não haver efeito deste surfactante na viscosidade de soluções de poliestireno. Yu *et al.* (2012) verificaram pequena influência de Triton X-100 na viscosidade de soluções de PAN. Aykut *et al.* (2013) observaram aumento da viscosidade de soluções de PAN na presença deste surfactante. Jia e Qin (2013) reportaram ligeiro aumento da viscosidade de soluções de PVA (10% em massa) com o aumento da concentração de Triton X-100 até 0,8% em massa, a partir do qual a viscosidade reduziu-se com maiores incrementos de concentração. Bit *et al.* (2010) estudaram o efeito de diferentes concentrações de Triton X-100,

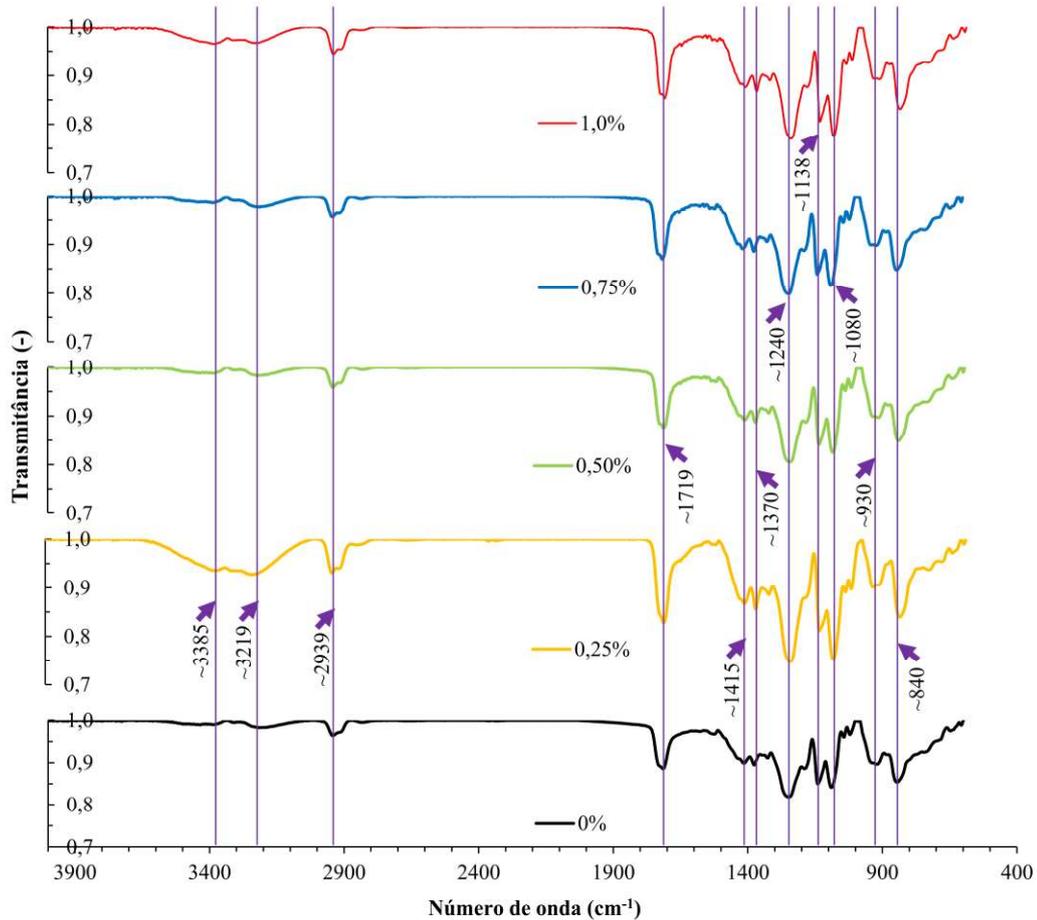
além da temperatura, sobre a viscosidade de soluções polímero-surfactante para distintos polímeros e verificaram uma redução desta propriedade com a adição inicial de surfactante (zero a 0,001%), com posterior aumento da propriedade com demais incrementos de concentração (até 0,100%). Os autores associaram a redução inicial observada com uma possível contração das espécies químicas no início da formação de ligações cooperativas entre as espécies. A partir de uma determinada concentração de surfactante denominada concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante que adentraram os espaços entre as cadeias poliméricas formam agregados (micelas). Tais estruturas tendem a colapsar as cadeias poliméricas como resultado das ligações cooperativas e da formação do complexo surfactante-polímero. A partir de tal concentração crítica, teorizou-se a formação de uma conformação conhecida como *necklace*, na qual as cadeias poliméricas embrulham os agregados de surfactante com seus segmentos hidrofóbicos penetrando nas camadas de Stern das micelas, deslocando moléculas de água. Apesar de bastante elaboradas, tais teorias não explicam os resultados exibidos na Figura 3.2 e um estudo aprofundado sobre a conformação das cadeias poliméricas e seu efeito sobre a reologia das soluções necessitaria ser realizado, o que está fora do escopo do presente trabalho.

3.3.2. Análise de ATR-FTIR das nanofibras

A Figura 3.3 apresenta os espectros de ATR-FTIR das nanofibras produzidas utilizando soluções com diferentes concentrações de surfactante. O espectro de todas as amostras evidencia a presença de picos e bandas relacionadas às nanofibras de PVA com ácido cítrico (SHI; YANG, 2015; LÓPEZ-CORDOBA *et al.*, 2016), incluindo bandas a aproximadamente 2939 e 840 cm^{-1} (vibração de estiramento simétrico e torção de CH_2 da cadeia principal), bem como bandas a aproximadamente 1415 cm^{-1} (dobramento de CH_2) e 1080 cm^{-1} (estiramento de $\text{C}-\text{O}$). Uma banda a aproximadamente 1719 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de carboxila e carbonila de éster (REDDY; YANG, 2010; SHI; YANG, 2015; ESPARZA *et al.*, 2017), indicando que a esterificação ocorreu. A banda a aproximadamente 1719 cm^{-1} foi mais pronunciada para a amostra de 0,25% em massa de Triton X-100 comparativamente às demais. Para esta amostra, maior intensidade nas bandas a aproximadamente 3219 e 3385 cm^{-1} (grupos hidroxila do PVA (ESPARZA *et al.*, 2017)) sugere maior disponibilidade de grupos hidroxila, o que pode ter significado que houve menor reação entre os PVA e ácido cítrico. Houve menor aparecimento dessas bandas nas outras amostras, o que confirma que a reticulação

ocorreu de forma mais pronunciada e menos grupos hidroxila do PVA estavam disponíveis após a reticulação. Adicionalmente, Esparza *et al.* (2017) atribuíram múltiplas bandas entre 1000 e 1300 cm^{-1} ao estiramento de C–O de grupos funcionais álcool e éster.

Figura 3. 3. Espectros de ATR-FTIR das amostras de nanofibras com diferentes concentrações de surfactante

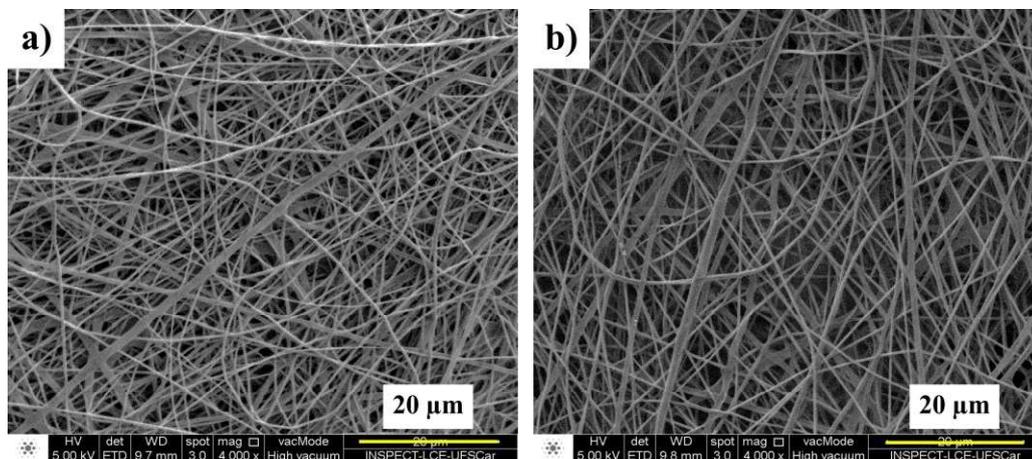


3.3.3. Análise morfológica das nanofibras com MEV e MO

A Figura 3.4 exibe imagens das nanofibras produzidas com solução sem surfactante, com e sem o tratamento para reticulação, de forma a mostrar que não houve mudanças estruturais visíveis nas fibras. A Figura 3.5 mostra imagens das superfícies das amostras (nanofibras de PVA produzidas usando diferentes conteúdos de surfactante e o substrato), juntamente aos histogramas e curvas de distribuição granulométrica de diâmetro de fibras, obtidas a partir do procedimento experimental apresentado na seção de Materiais e Métodos. O aumento da concentração de surfactante resultou em diminuição do diâmetro das fibras, representado pelo valor da mediana para cada caso. Isto pode ser explicado devido às mudanças nas propriedades da solução (Figura 3.2), visto que uma diminuição na tensão superficial, a

uma força elétrica externa constante (voltagem e, conseqüentemente, campo elétrico constantes), favorece a produção do jato de polímero a partir do cone de Taylor e também o estiramento do jato para formar nanofibras mais finas (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; DU; HSIEH; 2007; BONINO *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012). Em trabalhos da literatura, o aumento da concentração de surfactantes diversos resultou em menores tamanhos de fibras, a exemplo do uso de dodecilbenzeno sulfonato de sódio com fibroína de seda (FANG; WANG, 2018), Triton X-100 com poliamida 6 (BEIGMORADI *et al.*, 2018) e éter de nonilfenol polioxietileno com poliácido láctico e quitosana (SHAN *et al.*, 2014). É importante salientar que a mediana do substrato de celulose (25,8 μm) era dezenas de vezes maior que a mediana das nanofibras (cerca de 200 nm). Tal diferença teve uma influência direta sobre a eficiência de coleta, como será apresentado adiante. A espessura da camada de nanofibras foi medida usando o *software* ImageJ, conforme metodologia descrita anteriormente. A espessura para as amostras preparadas a partir das soluções com zero, 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% em massa foram respectivamente iguais a (12 \pm 3), (13 \pm 2), (12 \pm 2), (10 \pm 2) e (9 \pm 2) μm . O valor para o substrato era (310 \pm 28) μm .

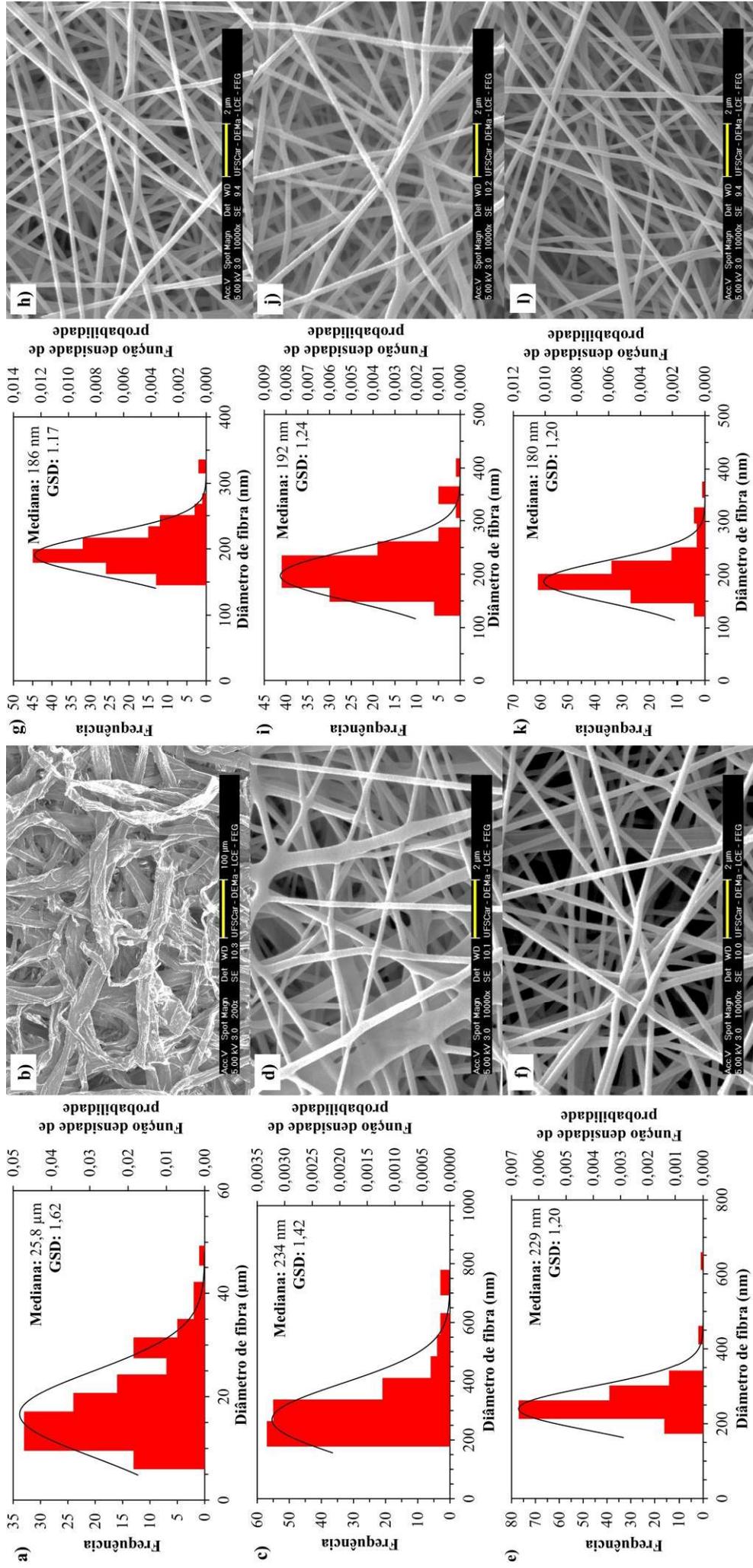
Figura 3. 4. Imagens de MEV de uma amostra sem (a) e com tratamento térmico para reticulação (b). Escala: 20 μm



3.4. Conclusões parciais

Nanofibras foram exitosamente produzidas por *electrospinning* a partir de soluções de PVA com ácido cítrico como agente reticulante e Triton X-100 como aditivo. A ocorrência de reticulação entre o PVA e o ácido cítrico foi confirmada a partir de análise de FTIR. A presença do surfactante foi responsável por alterar as propriedades da solução de polímero (tensão superficial, viscosidade e condutividade elétrica) e conseqüentemente afetar a morfologia das fibras produzidas, cujo diâmetro foi reduzido com o aumento da concentração do surfactante.

Figura 3. 5. Imagens de MEV de superfície e correspondentes distribuições de tamanho de diâmetro para o substrato para o substrato (a, b) e para nanofibras de PVA produzidas com zero (c, d), 0,25 (e, f), 0,50 (g, h), 0,75 (i, j) e 1,0% em massa (k, l) de surfactante. Escala: 100 μm



4. CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE DE MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS DE PVA: EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL E RESISTÊNCIA A CORRENTES DE AR ÚMIDAS

A seguir, será apresentada a análise das nanofibras de PVA confeccionadas no trabalho enquanto meios filtrantes para a filtração de nanopartículas dispersas em ar. Na Revisão bibliográfica, serão apresentados conceitos referentes ao processo de filtração de ar. Serão exibidos trabalhos da literatura nos quais foram avaliados meios filtrantes de nanofibras produzidas sobre substratos fibrosos, uma vez que este foi o método de produção considerado no presente trabalho. Em Materiais e métodos, serão apresentados os aparatos e metodologias utilizados para caracterizar as fibras enquanto meios filtrantes e para avaliar sua performance de filtração, bem como para testar sua resistência a correntes de ar úmidas. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1. Revisão bibliográfica

Na filtração de gases por meios filtrantes, cujo processo não se reduz à simples peneiração, fibras nanométricas são necessárias para a captura de nanopartículas. Neste caso, aumenta-se a eficiência dos mecanismos físicos de captura do particulado à superfície das fibras, tais como a interceptação guiada por difusão e a atração eletrostática. Além disso, o tamanho nanométrico das fibras reduz a distorção do fluxo de linhas de corrente de gás carregando o particulado (HINDS, 1998).

Retomando a Figura 1.2, verifica-se a existência de cinco mecanismos de deposição principais relacionados à filtração de ar. Partículas com suficiente massa podem se sedimentar na superfície da fibra devido à *gravidade*, porém este mecanismo é irrisório para nanopartículas. Partículas podem ser coletadas por *interceptação direta* quando a distância entre as superfícies da partícula e da fibra é menor que o raio da partícula (considerando-a esférica para fins práticos). Este mecanismo ocorre tanto se a partícula acompanha as linhas de corrente ou se apresenta movimento Browniano, movendo-se aleatoriamente no fluxo de gás, o que denota a *interceptação guiada por difusão*. Partículas podem ser depositadas por *impactação inercial* quando, ao moverem-se juntamente às linhas de corrente do gás mais próximas da superfície da fibra, não acompanham a mudança de trajetória da corrente gasosa devido à sua inércia, porém este mecanismo é igualmente menos pronunciado no caso de nanopartículas por terem massa negligenciável. Ao conter cargas elétricas, partículas podem ser *atraídas*

eletrostaticamente à superfície da fibra quanto esta contém carga oposta ou caso uma carga oposta seja induzida a ela. A colisão também pode ocorrer por simples *difusão* caso a fibra esteja adiante no percurso aleatório percorrido pela nanopartícula (HINDS, 1998).

Cabe aqui destacar a diferença entre os mecanismos de *difusão* e de *interceptação guiada por difusão*. O primeiro considera apenas a difusividade da partícula e seu caminho aleatório no fluxo de gás e a colisão derivada diretamente da trajetória da partícula, enquanto a interceptação implica na possibilidade de captura devido à suficiente aproximação espacial entre partícula e fibra durante o deslocamento da partícula. Tais fenômenos físicos são, portanto, distintos e cabe equacionamento adequado, conforme será destacado posteriormente.

Quando a fibra é avaliada individualmente, estes fenômenos podem ser analisados a partir das propriedades do fluido (ar, no caso), da partícula e da fibra, mas para um meio filtrante composto de inúmeras fibras, a distorção das linhas de corrente causada pelas fibras vizinhas requer considerar o fator hidrodinâmico de Kuwabara. A distorção, entretanto, é menos pronunciada nas nanofibras (HINDS, 1998).

Em diversos estudos, tem sido reportada a melhoria de performance de meios filtrantes de microfibras quando nestas são depositadas nanofibras, tanto para aplicações em filtração de ar em geral (WAN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2019) quanto para o caso de máscaras de ar (WANG *et al.*, 2018). A empresa Donaldson Company (2020), por exemplo, comercializa este tipo de meio filtrante. A organização garante que há assim maior durabilidade e melhor performance de meios filtrantes de microfibras de celulose impregnados com nanofibras para filtração de gás de exaustão de motores a diesel.

Li *et al.* (2017) eletrofiaram nanofibras de poliimida (P84) (200-500 nm) sobre um feltro de aramida, tratado previamente com *electrospray* de forma a aumentar a adesão entre o feltro e as nanofibras. Em seu trabalho, verificou-se que a eficiência de coleta de partículas de NaCl (0,3–10 μm) em ar a 10 cm/s aumentou de 48,56% apenas com o feltro para 94,83% com o feltro contendo nanofibras em sua superfície, fiadas durante 120 min. Foi observado que não ocorreu formação de torta de filtração no feltro atuando isoladamente, enquanto que rápida formação de torta ocorreu no feltro contendo nanofibras, que atuaram de forma a prevenir o entupimento do meio filtrante. Isto contribui para a redução de custos operacionais envolvendo trocas prematuras de meios filtrantes.

4.2. Materiais e métodos

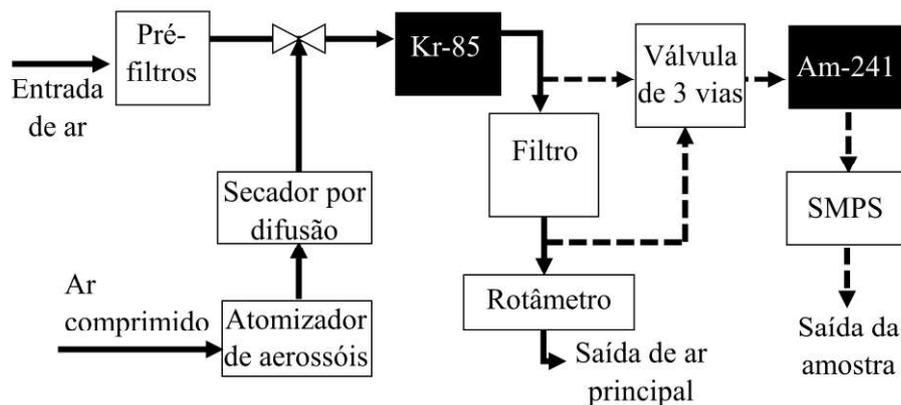
4.2.1. Materiais

Os elementos filtrantes utilizados nos testes correspondem àqueles produzidos de acordo com o descrito no capítulo 3. Cloreto de sódio (Massa molar: 2,17 kg/mol), utilizado como material particulado nos testes de filtração, foi adquirido do fornecedor J. K. Baker.

4.2.2. Aparato experimental: aspectos gerais

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma do aparato experimental usado nos experimentos de filtração e testes de resistência à umidade.

Figura 4. 1. Representação do aparato experimental para testes de filtração. Linhas tracejadas indicam o percurso das amostras de aerossóis



Fonte: Acervo pessoal

Ar (25°C e 92,2 kPa) era injetado ao sistema através de um compressor, passando por pré-filtros (marca TSI, modelo 3047B), de forma a reter umidade, óleo e impurezas. O compressor interno de um atomizador de aerossóis (marca TSI, modelo 3079A) também injetava ar em um recipiente contendo solução de NaCl (0,5 g/L) nos testes de eficiência. O aerossol, quando utilizado, atravessava um secador de difusão (marca TSI, modelo 3062) para remover umidade das partículas. Após o secador, o aerossol era misturado à corrente principal advinda dos pré-filtros. A mistura ocorria logo após uma válvula agulha que era utilizada para controlar a vazão da corrente de ar principal. A mistura, então, passava por um neutralizador de cargas contendo fonte selada de Kr-85 antes de adentrar um filtro contendo o meio filtrante,

cuja área era aproximadamente igual a 5,1 cm² (obtendo-se, neste trabalho, uma velocidade superficial de 5,0 cm/s).

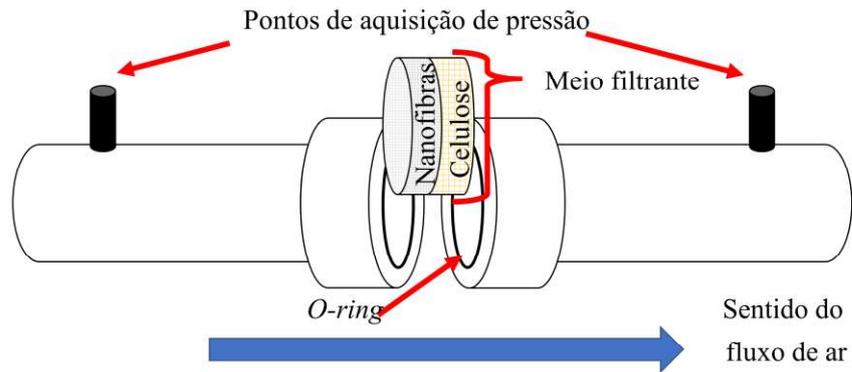
Amostras de aerossol eram retiradas de forma contínua a montante e a jusante do filtro, com o auxílio de uma válvula de três vias. Então, as amostras atravessavam um segundo neutralizador de cargas, de fonte selada de Am-241, anteriormente à medição da concentração de partículas com um espectrômetro por mobilidade elétrica de partícula (SMPS). O restante da corrente de ar não removida para amostragem, após atravessar o filtro, passava por um rotâmetro eletrônico (marca TSI, modelo 41403) localizado na saída do duto de filtração. O SMPS era composto de um classificador eletrostático (marca TSI, modelo 3080) para a classificação do particulado por mobilidade elétrica e de um contador de partículas (marca TSI, modelo 3776), que era conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados. Cada amostragem, a montante ou a jusante do filtro, era feita em triplicata. A duração de cada réplica era igual a 315 s e a vazão de amostragem era fixada a 1,5 L/min. Este parâmetro foi mais densamente avaliado em trabalho anterior (OLIVEIRA, 2019).

A seguir, os equipamentos serão apresentados de forma mais detalhada.

4.2.3. Filtro

A Figura 4.2 apresenta um esquema do dispositivo de filtração utilizado para acoplar ao sistema o elemento filtrante. O dispositivo contém dois pontos de aferição de pressão, dispostos a 12 cm do meio filtrante. Este, por sua vez, é acoplado ao aparato por um sistema de roscas e cuja vedação é realizada por *O-rings*. Da representação, é possível também verificar o sentido do fluxo de ar e, assim, verificar como o elemento filtrante é disposto no sistema, de forma que o substrato atue como um suporte mecânico para a camada de nanofibras, que atua na retenção das partículas.

Figura 4. 2. Dispositivo de filtração contendo o elemento filtrante



Fonte: Acervo pessoal

4.2.4. Compressor e purificadores de ar

O compressor utilizado nos testes de filtração (marca Schulz, modelo MSV 12/175) possui 1 estágio, com pressão de operação máxima de 120 psig e isento de óleo (HERRAFER, 2018). A linha também possui um sistema de filtração de ar TSI, modelo 3074B (Figura 4.3), para a remoção de impurezas. Conforme fabricante (TSI, 2018a), este sistema de filtração remove óleo e gotas de líquido da corrente gasosa por meio de dois pré-filtros, além de remover umidade a partir da passagem do ar por uma membrana e coleta partículas finas através de um filtro de alta eficiência. Opera a vazões de até 56 L/min a 2°C e pressões na entrada de até 1000 kPa.

Figura 4. 3. Sistema de filtração TSI, modelo 3074B



Fonte: TSI (2018a)

4.2.5. Geradores de nanopartículas

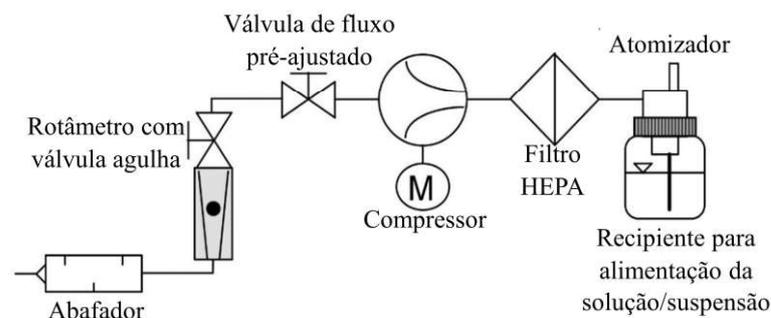
A Figura 4.4 mostra o gerador de aerossóis por atomização e a Figura 4.5 é um esquema dos seus componentes. O gerador de nanopartículas (marca TSI, modelo 3079) gera aerossóis com distribuição granulométrica e concentração constantes com alta reprodutibilidade. Possui um compressor interno e é capaz de produzir aerossol com vazão de até 250 NL/h ajustada por uma válvula do tipo agulha. Segundo o fabricante (TSI, 2006a) e conforme Figura 4.5, depois de passar pelo compressor, o ar é filtrado por um filtro HEPA e então expandido por um orifício, atomizando um líquido contido em um recipiente que também opera como impactador para a retirada de gotículas maiores. Portanto, saem do atomizador apenas gotículas menores que 1 μm . Na geração de partículas de sais, além da vazão de ar comprimido, a concentração de solução salina alimentada no gerador também determina a concentração de particulado no aerossol, como previsto na operação de nebulização de soluções salinas (HINDS, 1998) e experimentalmente comprovado para este equipamento em estudo anterior (OLIVEIRA, 2019).

Figura 4. 4. Gerador de nanopartículas TSI, modelo 3079



Fonte: TSI (2006a)

Figura 4. 5. Esquema interno do gerador de nanopartículas



Adaptado de: TSI (2006a)

4.2.6. Secador por difusão

A Figura 4.6 apresenta o secador por difusão (marca TSI, modelo 3062) utilizado para a secagem e remoção de vapor de água do aerossol advindo do atomizador. Conforme fabricante (TSI, 2018b), o aparelho constitui-se de um extrator removível para a coleta de gotas maiores. O material dessecante (sílica-gel), que envolve o caminho pelo qual a corrente de ar percorre, retira a umidade adicional por meio de captura difusional. O fabricante afirma que a perda de partículas é mínima, visto que o aerossol não entra em contato com o material dessecante. A vazão máxima a ser utilizada é igual a 4 L/min. A regeneração do dessecante era realizada a aquecimento a cerca de 70°C.

Figura 4. 6. Secador por difusão TSI, modelo 3062



Fonte: TSI (2018b)

4.2.7. Classificador eletrostático

A Figura 4.7 mostra uma fotografia do classificador eletrostático (marca TSI, modelo 3080), que pode ser usado para a geração ou medição de aerossol monodisperso a partir de um aerossol polidisperso através da mobilidade elétrica das partículas na corrente gasosa. O aparelho oferece a possibilidade de uso de dois analisadores de mobilidade diferencial (DMA) possíveis de serem utilizados: o *Long DMA*, capaz de classificar partículas entre 10 e 1000 nm; e o *Nano DMA*, que pode classificar partículas entre 2 e 150 nm. Nos experimentos, foi utilizado somente o *Long DMA*.

Para a aferição da concentração de partículas de aerossol com o SMPS, o duto de ar possui duas sondas, uma 30 cm a montante e outra 30 cm a jusante do filtro. Cada sonda possui 2 mm de diâmetro interno, curvatura em ângulo de 90° e são dispostas paralelamente ao fluxo do gás, no centro do duto, que tem diâmetro interno igual a 2,6 cm. Mangueiras rígidas de silicone de 0,5 cm de diâmetro são conectadas às sondas. O controle da amostra, a montante ou a jusante, a ser encaminhada ao SMPS é realizado por meio de uma válvula de três vias, conforme exibido na Figura 4.1.

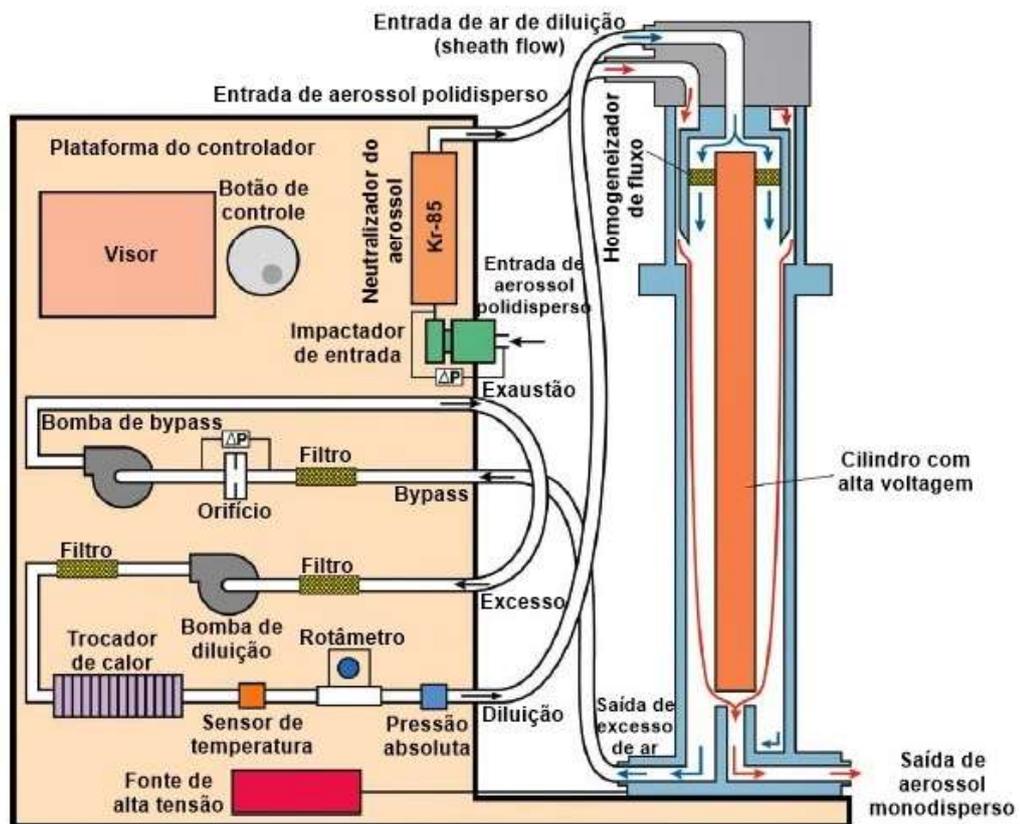
Figura 4. 7. Classificador eletrostático TSI, modelo 3080



Fonte: TSI (2018c)

Conforme fabricante (TSI, 2006c) e a representação da Figura 4.8, a corrente de gás com particulado da amostra atravessa um carregador bipolar de Kr-85 que atribui carga positiva, negativa ou nula às partículas.

Figura 4. 8. Representação do funcionamento e componentes internos do Classificador eletrostático acoplado ao *Long DMA*



Adaptado de: TSI (2006c)

A amostra inicialmente passa por um impactador, que coleta partículas grandes contendo mais que uma carga elementar. Este impactador também atua como rotâmetro, sendo que o utilizado neste trabalho, de tamanho de orifício igual a 0,071 cm, registra vazões entre 0,6 e 2,1 L/min. Em seguida, a amostra atravessa o DMA, que separa o particulado conforme sua mobilidade elétrica, propriedade dependente do tamanho e carga de cada partícula. O DMA é composto de dois cilindros concêntricos, sendo o cilindro interno negativamente carregado e atuando como coletor e o externo sendo aterrado. A amostra e uma corrente de ar sem partículas (*sheath flow*) atravessam a região anular entre os cilindros sem que haja mistura entre elas. Assim, o *sheath flow* atravessa o espaço circundante do cilindro interno. O campo elétrico fornecido pelos cilindros promove a deposição das partículas no cilindro interno, em que partículas com maiores mobilidades elétricas se depositam nas regiões mais altas do DMA. Apenas partículas em uma faixa estreita de mobilidade elétrica movem-se para a determinação de sua concentração no contador de partículas, enquanto o restante é removido do equipamento por uma corrente de ar em excesso. Desta forma, tem-se que o diâmetro medido pelo SMPS é o *diâmetro equivalente de mobilidade elétrica*, ou seja, o diâmetro de uma partícula esférica de mesma densidade e mobilidade elétrica da partícula analisada.

No *software* do classificador eletrostático, pode-se regular o tempo de amostragem (*scan up*), o tempo de descarregamento do sistema para nova aferição (*retrace*) e o tempo entre aferições (*break*). Nos experimentos deste trabalho, utilizou-se tempos de *scan up*, *retrace* e *break* respectivamente iguais a 300; 15; e zero segundos. O *sheath flow rate* também é um parâmetro ajustável e controla a faixa de tamanho de partícula a ser aferida pelo equipamento. Nos experimentos, usou-se vazão de amostragem de 1,5 L/min e *sheath flow rate* igual a 15,0 L/min, mantendo-se a relação 1/10 entre vazão de amostragem e *sheath flow rate* recomendada pelo fabricante.

4.2.8. Contador de partículas

A Figura 4.9 exibe uma fotografia do contador de partículas ultrafinas por condensação (UCPC, marca TSI, modelo 3776), que pode ser utilizado para pesquisas sobre particulados menores que 20 nm. O UCPC pode detectar partículas menores que 2,5 nm com vazão de aerossol de 50 cm³/min e contar partículas com concentrações de até 3×10⁵ partículas/cm³. O aparelho consegue aferir particulado entre 6 e 800 nm de tamanho e sob concentrações entre 1 e 10⁸ partículas/cm³.

Figura 4. 9. Contador de partículas TSI, modelo 3776

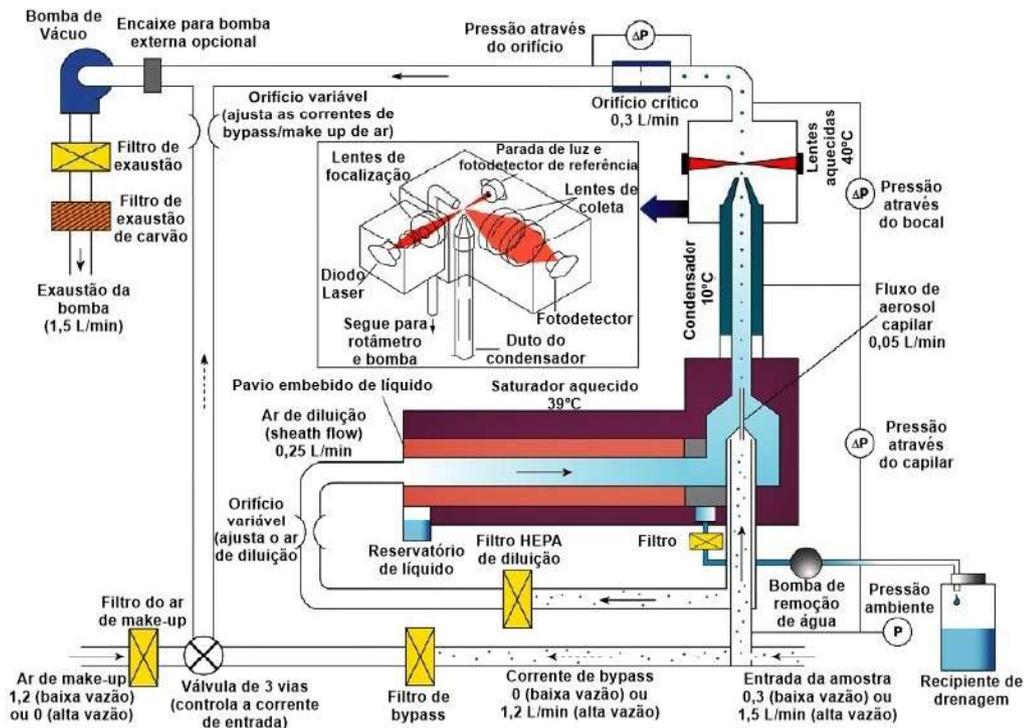


Fonte: TSI (2006c)

De acordo com o fabricante (TSI, 2006c) e com a representação da Figura 4.10, uma amostra de aerossol – 1,5 L/min para operação de alta vazão ou 0,3 L/min para operação de baixa vazão – é continuamente bombeada para o interior do equipamento. Para ambos os modos de operação, 0,3 L/min da amostra é posteriormente dividida em uma corrente de 0,05 L/min contendo o particulado, enquanto 0,25 L/min atravessa um filtro HEPA para constituir o ar de diluição (*sheath air flow*). Este último atravessa um filamento aquecido no qual butanol se vaporiza para se difundir na corrente de gás. Posteriormente, o *sheath air flow* se mistura com a corrente de aerossol de 0,05 L/min e a corrente resultante atravessa um capilar e depois um condensador resfriado, onde ocorre a supersaturação do butanol. As partículas na amostra atuam como núcleos de condensação e partículas maiores que um tamanho limite rapidamente aumentam de tamanho devido a este fenômeno, passando por um detector ótico para a contagem. Os dados são transmitidos a um microcomputador conectado ao equipamento e através de *software* próprio do SMPS.

De acordo com Hinds (1998), neste tipo de aparelho, como todos os núcleos de condensação estão expostos ao mesmo nível de supersaturação pelo mesmo tempo e crescem até aproximadamente 10 μm independentemente de seu tamanho inicial, a concentração de gotas e de núcleos é a mesma, viabilizando a medição da concentração do aerossol a partir da concentração de gotas.

Figura 4. 10. Representação do funcionamento e componentes internos do UCPC



Adaptado de: TSI (2006c)

4.2.9. Fontes radioativas

As fontes neutralizadoras de carga elétrica, de Kriptônio-85 e Amerício-241, localizam-se respectivamente logo após o secador de difusão e após a passagem pelo filtro. Sua presença era necessária para a neutralização de eventual carga eletrostática adquirida pelo particulado no duto. Uma vez que o classificador eletrostático utiliza o princípio de diferença de mobilidade elétrica de partículas para sua operação, a presença de carga elétrica no particulado na entrada do equipamento pode influenciar nos resultados da medição.

4.2.10. Ensaios de permeabilidade e determinação da porosidade

Os ensaios de permeabilidade foram realizados no mesmo aparato experimental que os de eficiência de filtração, porém tendo sido desconectados obviamente o gerador de aerossóis e o sistema de aquisição de amostras para o SMPS. Os testes, que permitem obter a resistência do meio filtrante à passagem de fluxo gasoso, caracterizam-no quanto ao consumo energético do processo de filtração. Eles foram realizados variando-se a velocidade superficial do gás (v) de 0,3 a 3,3 cm/s conforme já realizado em trabalho do grupo (BORTOLASSI *et al.*, 2019), de

forma a garantir a manutenção do regime de Darcy de escoamento. Para cada velocidade, mediu-se, então, a correspondente queda de pressão (ΔP) com o manômetro digital (marca TSI, modelo VelociCalc 9665-P, TSI). Cada ponto foi obtido em triplicata para cada amostra.

A constante de permeabilidade (K) foi obtida usando a lei de Darcy (TAN, 2014):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu_g}{K} v \quad (4.1)$$

sendo μ_g a viscosidade do gás e L a espessura do meio filtrante.

Frisa-se que foi considerado cada meio filtrante como uma associação em série de substrato e camada de nanofibras e que, assim, para a determinação da permeabilidade das amostras com nanofibras, da queda de pressão total medida subtraiu-se aquela mensurada nos testes apenas com o substrato sob mesma velocidade, para cada amostra.

Para a determinação da porosidade dos meios filtrantes, utilizou-se os dados de queda de pressão vs. velocidade do gás e a equação obtida por Davies (1953). Esta equação é derivada de um ajuste de dados experimentais de densidade de empacotamento (α) para fibras de diferentes materiais (como fibra de vidro e algodão) e com raio R e é expressa como:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times 16\alpha^{1,5} \times (1 + 56\alpha^3) \quad (4.2)$$

Em capítulo posterior, será apresentado estudo no qual foram comparados diferentes modelos que expressam a relação entre $\Delta P/L$ e a porosidade de forma a avaliar qual seria mais acurado.

4.2.11. Procedimento e cálculo para obtenção das eficiências

Conforme mencionado anteriormente, a velocidade de ar foi fixada em 5,0 cm/s para testes de eficiência, em faixa de uso para este tipo de estudo (BORTOLASSI *et al.*, 2019). Para todos os estudos envolvendo testes de eficiência de filtração, a eficiência de coleta fracionária experimental E_{exp} foi calculada a partir da relação entre as concentrações de entrada (c_e) e saída (c_s) do filtro – cada qual coletada em triplicata – para cada diâmetro discretizado pelo classificador eletrostático. Esta relação pode ser descrita por:

$$E_{exp}(\%) = \frac{c_e - c_s}{c_e} \times 100 \quad (4.3)$$

A eficiência fracionária em termos mássicos ou de número de partículas foi baseada na concentração mássica ou de número de partículas, respectivamente, para cada caso. A eficiência fracionária a ser exibida nos Resultados refere-se às concentrações em número, sendo matematicamente igual à eficiência fracionária obtida a partir das concentrações em base mássica. Contudo, a eficiência global será sempre dada em termos mássicos, sendo que o SMPS realiza os cálculos de acordo com a densidade da partícula a ser alimentada no *software*.

O fator de qualidade (q_f) foi usado para avaliar a performance do meio filtrante, baseado na eficiência de coleta global e na perda de carga, como segue (HINDS, 1998):

$$q_f = \frac{-\ln(1 - E_{exp}(\%)/100)}{\Delta P_0} \quad (4.4)$$

em que ΔP_0 é a queda de pressão do filtro limpo ou queda de pressão inicial.

4.2.12. Resistência à umidade

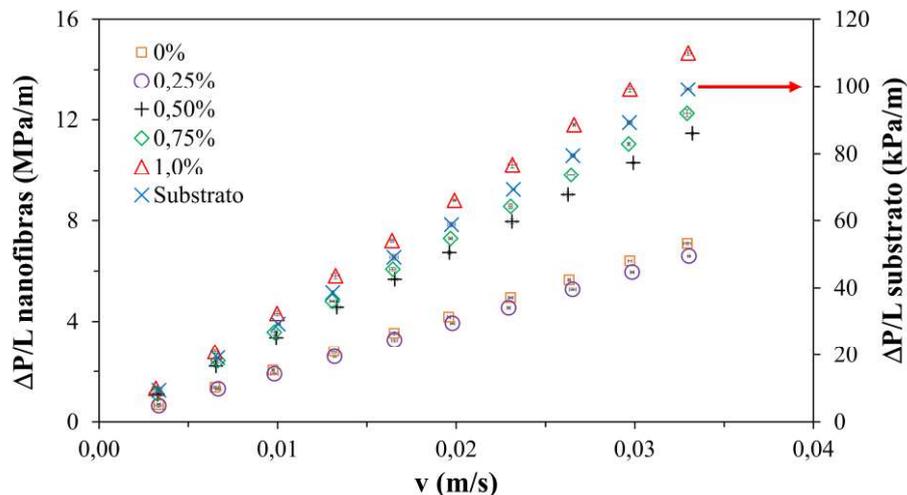
De forma a avaliar as resistências dos meios filtrantes à umidade, foi proposto e testado um método voltado para a aplicação em filtração de ar. Este método consistia no uso do aparato experimental da Figura 4.1 com o secador de difusão e o SMPS desconectados, de forma a produzir apenas uma corrente de ar úmido a partir da atomização de gotículas de água deionizada por parte do atomizador, sob vazão controlada, para posterior passagem no meio filtrante. A queda de pressão foi aferida durante 60 minutos, de forma a averiguar a resistência das nanofibras à corrente úmida. Após os testes, as amostras foram analisadas em MEV (marca FEI, modelo Inspect S50) para se observar quaisquer mudanças na estrutura das nanofibras. As imagens foram adquiridas sob aumento de 10.000×, em modo SE, a 5,00 kV. Devido à longa duração de cada teste, não foram realizadas réplicas. A vazão de ar foi igual a 5,0 L/min, que fornecia uma velocidade superficial 3 vezes maior que aquela usada nos testes de eficiência, de forma a criar um ambiente úmido bastante rigoroso ao meio filtrante. Três diferentes umidades relativas foram avaliadas, alterando-se a vazão de saída do atomizador: 49% (umidade na qual os testes ocorriam), 90% (próxima à saturação da água) e 68% (uma umidade intermediária das duas primeiras). A umidade era aferida por um higrômetro (marca Rotronic, modelo Hygropalm) na saída do duto de ar. Os dados foram calculados em termos de variação percentual da queda de pressão em relação à queda de pressão inicial: $100 \times (\Delta P - \Delta P_0)/\Delta P_0$.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Permeabilidade dos meios filtrantes

A Figura 4.11 exibe as curvas de permeabilidade obtidas para as nanofibras e o substrato. Observa-se que a adição da camada de nanofibras, apesar da menor espessura (da ordem de 10 μm), comparada à espessura do substrato (310 μm), resultou em maior queda de pressão por espessura unitária. Ademais, as nanofibras produzidas usando maiores concentrações de surfactante apresentaram maior resistência ao fluxo de gás. As constantes de permeabilidade Darcyana (Equação 4.1) para o substrato e para as amostras contendo nanofibras usando zero, 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% em massa de surfactante foram iguais a 597; 8,32; 8,99; 5,20; 4,82 e 4,04, respectivamente (em unidades de $\times 10^{14} \text{ m}^2$). À exceção do aumento de zero a 0,25%, houve decréscimo de K com o aumento da concentração de surfactante (salienta-se que K é o inverso da resistência do meio filtrante à passagem do fluido (DAVIES, 1973)). Isto pode ser relacionado ao decréscimo do tamanho das fibras, visto que a trama de fibras ficou menos aberta à passagem da corrente de ar.

Figura 4. 11. Curvas de permeabilidade do substrato e das camadas de nanofibras

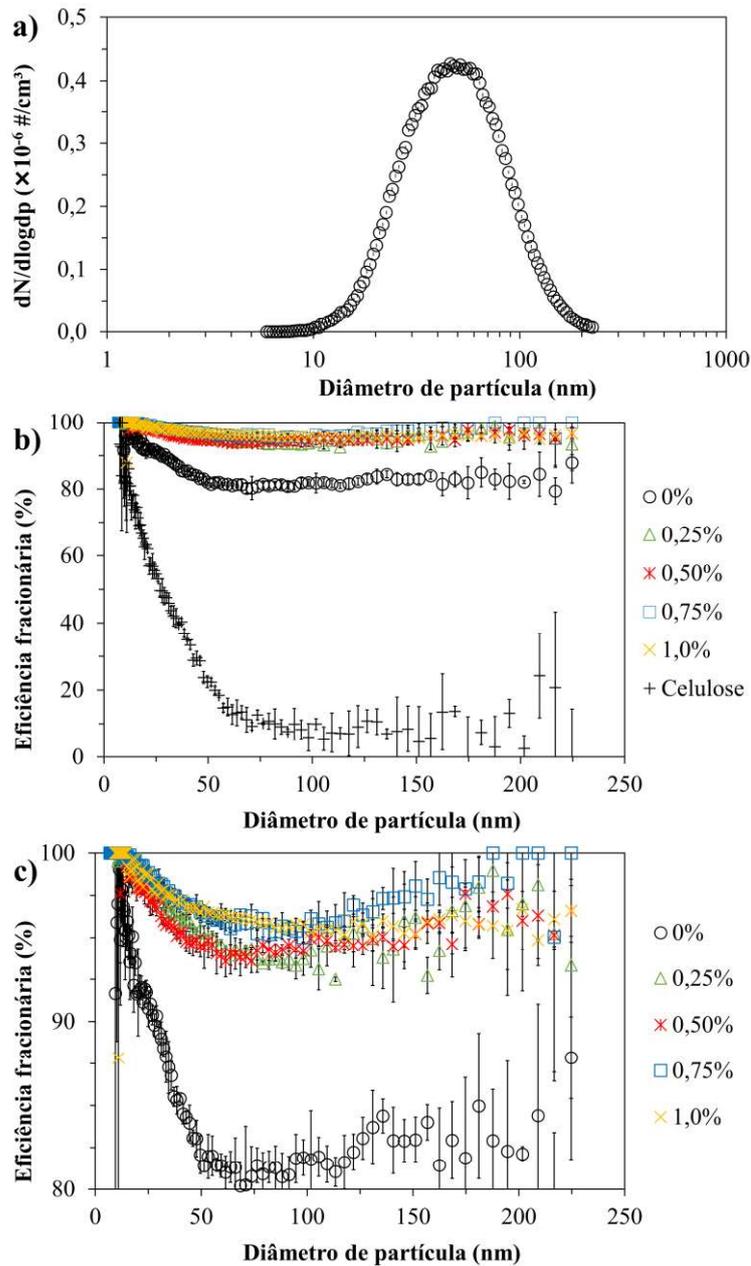


4.3.2. Performance de filtração: eficiência de coleta e fator de qualidade

A Figura 4.12 (a) exibe a distribuição granulométrica das partículas de NaCl utilizadas para a avaliação da performance dos meios filtrantes. A mediana era igual a (44 ± 1) e o desvio padrão geométrico, igual a $(1,72 \pm 0,01)$. A Figura 4.12 (b) apresenta as curvas de eficiência fracionária para os meios filtrantes utilizando as diferentes concentrações de surfactante, bem

como a curva de eficiência do substrato atuando isoladamente. A Figura 4.12 (c) apresenta em detalhe as curvas apenas para os meios filtrantes contendo nanofibras.

Figura 4. 12. Distribuição de tamanho de partículas de NaCl (a); Eficiência fracionária de coleta para o substrato e para substrato coberto de nanofibras (b); Detalhe das curvas de eficiência fracionária para as amostras com nanofibras (c)



É possível verificar da Figura 4.12 (b) que as eficiências de coleta do meio filtrante de celulose contendo nanofibras de PVA foi muito maior comparando-se à eficiência apenas do substrato sem nanofibras, que apresentou uma eficiência de cerca de 10% para partículas na faixa entre 60 e 200 nm. Para a mesma faixa de tamanho de partícula, o substrato com

nanofibras produzidas sem surfactante apresentou uma eficiência acima de 80% (Figura 4.12 c). O uso do surfactante aumentou a performance de filtração, sendo que a amostra produzida com solução com 0,25% em massa de Triton X-100 resultou em eficiências de até 92,5% para partículas de até 224,7 nm. Isso foi devido às propriedades morfológicas das nanofibras, que resultaram em trama mais densa para a coleta do particulado. Ademais, o decréscimo do diâmetro aumentou as eficiências dos mecanismos responsáveis pela coleta de nanopartículas, incluindo a interceptação guiada por difusão e a atração eletrostática (HINDS, 1998). Por tais razões, a eficiência de coleta apenas do substrato foi menor que para as amostras contendo nanofibras, uma vez que a mediana de diâmetro das fibras de celulose era cerca de 74 vezes maior que a das nanofibras, conforme apresentado anteriormente.

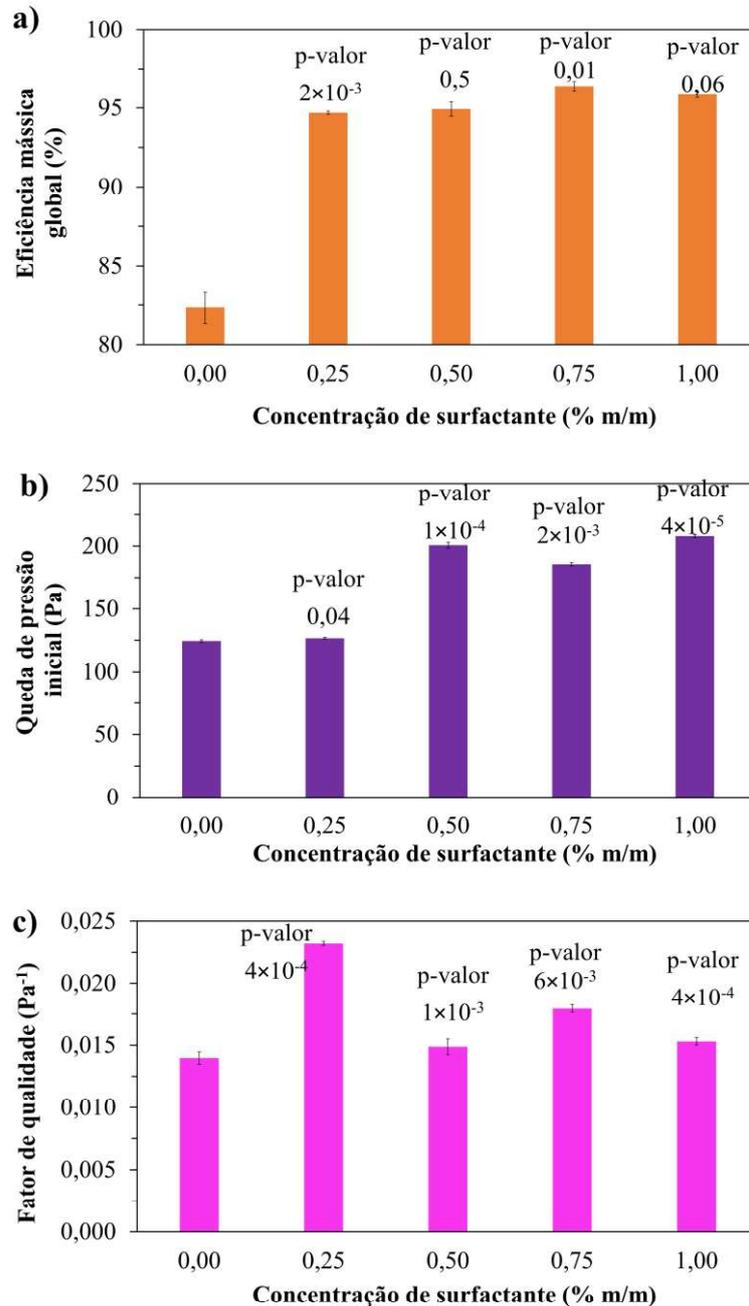
Sabe-se que as nanofibras eletrofiadas têm sido usadas para melhorar a performance de filtros comerciais para aplicações em filtração de ar. Li *et al.* (2017) fiaram nanofibras de poliimida (P84) (200 a 500 nm) em feltro comercial de aramida. Testes de filtração foram realizados utilizando partículas de NaCl (0,3-10 μm) dispersas em ar a 10 cm/s. Foi reportado um aumento da eficiência de coleta inicial (filtro limpo) de 48,56% (apenas feltro) a 94,83% após recobrimento do feltro com nanofibras fiadas durante 120 minutos. Os fatores de qualidade foram respectivamente iguais a 0,0175 e 0,0214 Pa^{-1} . Foi evidenciada mais rápida formação de torta de filtração em amostras com nanofibras e ausência de torta em amostras sem elas. A formação de torta previne o entupimento do meio filtrante, reduzindo custos operacionais associados à limpeza e troca do meio filtrante.

O aumento de 0,25 a 0,50% em massa de surfactante não afetou a eficiência de coleta, enquanto o acréscimo de 0,50 a 0,75% resultou em meio filtrante mais eficiente, com eficiências próximas a 100% para partículas de cerca de 200 nm de diâmetro. Entretanto, houve uma redução da eficiência para a amostra produzida com 1,0% de surfactante em relação à daquela produzida com 0,75% de Triton X-100.

A Figura 4.13 apresenta a eficiência de coleta global, em termos mássicos, juntamente à queda de pressão do filtro limpo e o fator de qualidade calculado a partir da Equação 4.4, para cada amostra avaliada na velocidade superficial de gás de 5,0 cm/s. Os desvios padrão e os p-valor de acordo com o teste t de Student estão exibidos para efeito de comparação. Para mais fácil visualização, os dados para o substrato não foram incluídos. A eficiência, a queda de pressão do filtro limpo e o fator de qualidade para o substrato apenas foram respectivamente iguais a $(12,3 \pm 0,3) \%$, $(46,7 \pm 0,3) \text{ Pa}$ e $(0,0030 \pm 0,0001) \text{ Pa}^{-1}$, indicando que, usando-se

apenas o meio filtrante de microfibras, houve escassa coleta de nanopartículas, como evidenciado na Figura 4.12 (b).

Figura 4. 13. Eficiência mássica global (a), queda de pressão inicial (b) e fator de qualidade (c) das amostras contendo nanofibras produzidas com diferentes concentrações de surfactante



Os resultados da Figura 4.13 suportam os dados apresentados nas Figuras 4.12 (b, c), com um aumento estatisticamente significativo da eficiência de coleta com o aumento da concentração de surfactante de zero para 0,25% em massa. Não houve aumento estatisticamente significativo para o acréscimo de 0,25 a 0,50%, enquanto maior eficiência de coleta foi

observada utilizando-se 0,75% em massa de Triton X-100. Pode ser também visto na Figura 4.13 (a) que a eficiência obtida para a amostra com 1,0% em massa de surfactante foi maior que aquela obtida usando 0,50%, o que não era evidente nas curvas de eficiência fracionária das Figuras 4.12 (b, c). Deve ser notado que a distribuição de tamanho das nanopartículas de NaCl usadas no trabalho inclui partículas de até 224,7 nm, enquanto a mediana da distribuição era igual a (44 ± 1) nm. Como mostrado na Figura 4.12 (a), a maior parte das partículas tinha diâmetros de até 100 nm, correspondendo à faixa de tamanhos nas quais as amostras com 0,75 e 1,0% em massa de surfactante apresentaram as maiores eficiências fracionárias.

Os resultados da Figura 4.13 (b) mostram que o aumento da concentração de surfactante de zero a 0,25% em massa não aumentou substancialmente a queda de pressão inicial (ΔP_0), embora estatisticamente significativo para o intervalo de 95% de confiança. Entretanto, o aumento de 0,25 a 0,50% aumentou fortemente a queda de pressão inicial, significando que houve um aumento da energia requerida para a operação. Houve então diminuição de ΔP_0 com o aumento de 0,50 a 0,75%, seguido por um aumento até a maior ΔP_0 , igual a (208 ± 1) Pa para o meio filtrante produzido com 1,0% de surfactante. Por comparação, Kim *et al.* (2007) avaliaram a performance de filtros comerciais do tipo HEPA (*High Efficiency Particulate Arrestance*) e HVAC (*Heating, Ventilation and Air Conditioning*) na coleta de nanopartículas de prata em ar a velocidades superficiais de 5,3; 10 e 15 cm/s. O meio filtrante de fibra de vidro da empresa H&V forneceu quedas de pressão médias entre 12,7 Pa (amostra HF0012) e 82,7 Pa (amostra HE1073) a 5,3 cm/s, menores que as obtidas no presente trabalho, enquanto as eficiências de coleta para partículas entre 40 e 50 nm (próximas do tamanho mediano usado aqui) foram entre 50 e 60% (HF0012) e 97% (HE1073). Portanto, as performances dos meios filtrantes produzidos na presente pesquisa são comparáveis aos filtros comerciais tipo HEPA e HVAC usados para a coleta de nanopartículas na mesma faixa de tamanho e sob mesma velocidade superficial.

As quedas de pressão obtidas, que estão relacionadas à permeabilidade do meio filtrante ao fluxo de gás, afetaram os fatores de qualidade (Figura 4.13 c), mostrando que a amostra produzida com 0,25% em massa de surfactante foi o meio filtrante mais “econômico” nas condições operacionais de filtração avaliadas, seguido pela amostra obtida com 0,75% de Triton X-100. Entretanto, esta última amostra apresentou a maior eficiência global em massa, $(96,4 \pm 0,3)$ %, enquanto a de 0,25% forneceu uma eficiência de $(94,7 \pm 0,1)$ %. A diferença entre os fatores de qualidade destas amostras foi, portanto, especialmente devido às diferenças nas

quedas de pressão iniciais, com valores de (186 ± 1) e (124 ± 1) Pa para 0,75 e 0,25% de surfactante, respectivamente. Claro que o processo e as concentrações-limite de emissão de partículas de cada aplicação determinarão qual composição de solução é mais indicada para a obtenção do meio filtrante com a performance ou custo-benefício mais adequados.

Para efeitos comparativos, foram realizados testes de eficiência e obtenção da queda de pressão inicial de um meio filtrante comercial de fibras de quartzo (modelo Whatman QM-A, marca Energética, Brasil). Este possui eficiência acima de 99,9% para partículas $>0,3 \mu\text{m}$ e espessura igual a 0,45 mm conforme estipulado pelo fabricante (ENERGÉTICA, 2021). Os testes foram realizados nas mesmas condições de temperatura, pressão e velocidade de ar utilizadas nos testes com os meios filtrantes de PVA. Para fins de caracterização, salienta-se que os resultados de porosidade e K do meio filtrante comercial, obtidos a partir da metodologia citada anteriormente forneceram respectivamente os valores de 0,9704 e $1,19 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. A mediana da distribuição de tamanho de fibras medida a partir de imagens de MEV foi igual a 620 nm. Os valores médios de eficiência global de filtração, queda de pressão inicial e fator de qualidade obtidos foram iguais a 99,98%; 318 Pa e $0,027 \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente.

O fator de qualidade obtido é ligeiramente superior àquele obtido para o meio filtrante de 0,25% m/m de surfactante (média de $0,023 \text{ Pa}^{-1}$), pois o meio filtrante de PVA apresenta eficiência muito próxima a 100% a despeito de maior queda de pressão inicial. Neste ínterim, é necessário enfatizar que a função da Equação 4.4 aumenta rapidamente conforme o argumento do logaritmo se aproxima de zero. Outras variações devem ser consideradas, como a diferença de tamanho mediano das fibras de cada elemento filtrante e a gramatura (a massa de fibras por área depositada, cujo conceito será melhor explorado adiante): o meio filtrante comercial possuía gramatura de 35 g/m^2 , enquanto este valor variava entre 0,64 e $0,76 \text{ g/m}^2$ para os meios filtrantes de PVA, ou seja, havia maior massa de fibras por área considerada no meio filtrante comercial a despeito de maior tamanho das fibras. De todo modo, foi possível verificar que os meios filtrantes desenvolvidos na pesquisa obtiveram performance de filtração equiparável a um meio filtrante comercial mesmo possuindo gramatura cerca de 50 vezes menor. Futuros estudos poderão otimizar ainda mais as condições de produção das fibras de PVA por *electrospinning*, especialmente no que se refere à disposição das fibras e seu empacotamento, visando a redução da resistência do meio filtrante ao escoamento do ar e consequentemente a redução do consumo energético associado à filtração, bem como o aumento da eficiência de coleta de nanopartículas.

4.3.3. Resistência à umidade

A medição da queda de pressão auxilia na obtenção da permeabilidade do meio filtrante, que reflete na resistência da camada de nanofibras à passagem de ar (DAVIES, 1973). O método proposto nesta pesquisa poderia ser útil para monitorar *in situ* possíveis mudanças estruturais nas nanofibras após um período definido de exposição a um ambiente úmido. Sob tais condições, um aumento abrupto da queda de pressão poderia estar relacionado ao entupimento do meio filtrante devido ao “encharcamento” das fibras. Uma diminuição abrupta da queda de pressão poderia estar associada à ruptura das fibras, de material originalmente hidrofílico, causada pela exposição à água.

A Tabela 4.1 apresenta a mudança da queda de pressão do filtro limpo para as amostras contendo nanofibras produzidas a partir das soluções com concentração de surfactante distintas, após a exposição durante 60 minutos a correntes de ar com umidades relativas de 49, 68 e 90%. Para as duas menores umidades, as mudanças na queda de pressão oscilaram ao redor de zero, o que pode indicar mais o efeito da imprecisão das medidas que o efeito da umidade sobre a morfologia das fibras. Para as umidades relativas de 49 e 68%, as maiores mudanças após 60 minutos foram de 0,74% e -1,8%, respectivamente, para os meios filtrantes produzidos com 0,75% em massa de Triton X-100. O uso da maior umidade relativa (90%) promoveu aumento da queda de pressão para todas as amostras avaliadas. Neste caso, as maiores mudanças, de 4,1 e 4,0%, foram observadas nos meios filtrantes obtidos a partir de soluções com 0,25 e 0,50% em massa de surfactante, respectivamente.

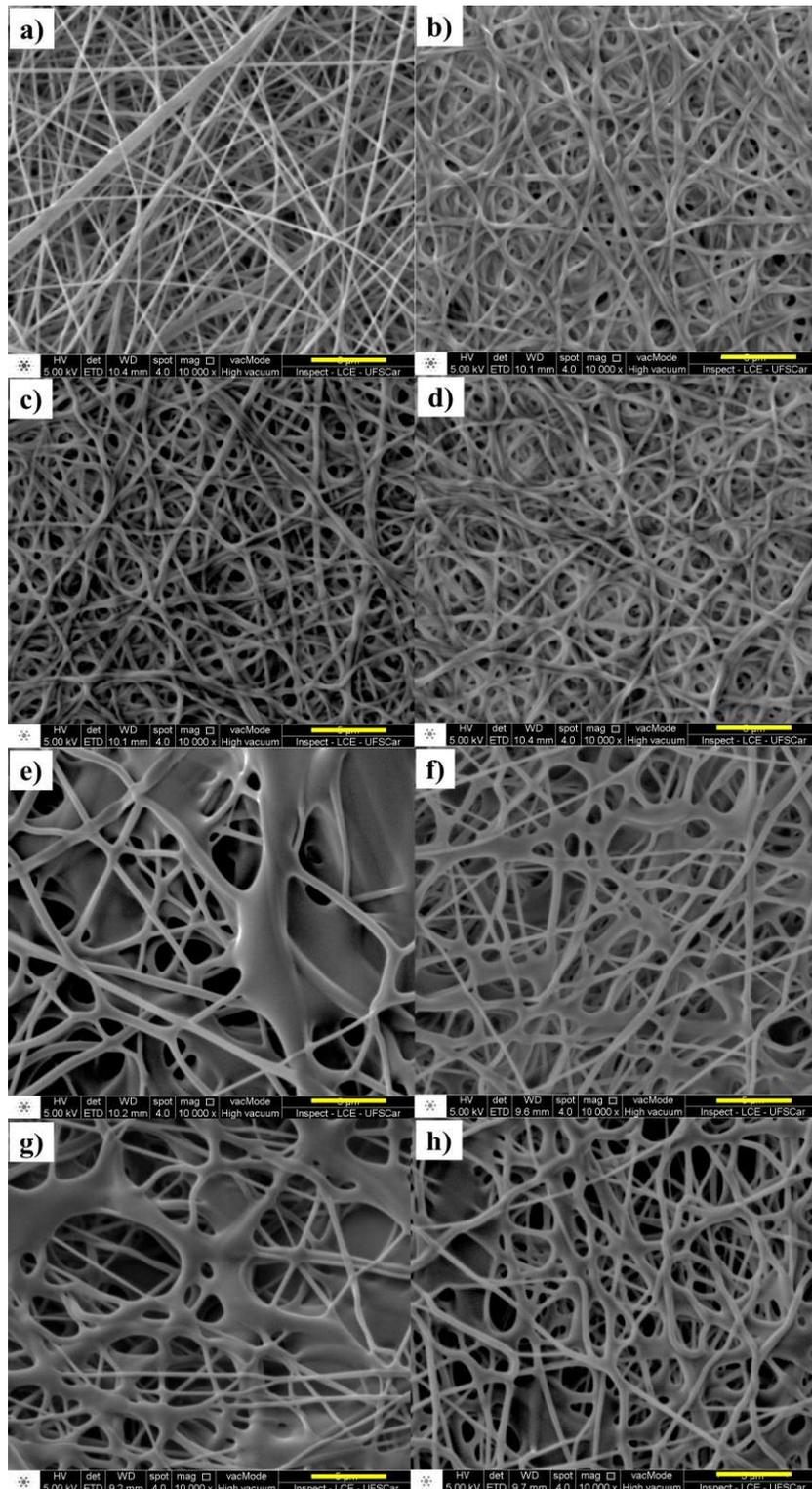
Tabela 4. 1. Mudanças percentuais da queda de pressão das amostras com nanofibras após 60 min de exposição a correntes de ar com umidades diversas

Concentração de surfactante (% m/m)	49% U.R.	68% U.R.	90% U.R.
0	0,10	-0,21	2,5
0,25	0,20	-0,32	4,1
0,50	0,12	-0,41	4,0
0,75	0,74	-1,8	3,1
1,0	-0,15	0,39	2,6

A Figura 4.14 apresenta as imagens de MEV das amostras com esperada menor hidrofobicidade, produzidas usando 1,0% em massa de surfactante, em seu estado original e amostras após serem expostas por 60 minutos às correntes com 49, 68 e 90% de umidade relativa. Também são mostradas imagens da amostra com esperada maior hidrofobicidade (zero

de surfactante), após exposição à corrente com 90% U.R. e a amostra com maior fator de qualidade (0,25% de Triton X-100), após exposição a correntes com as três umidades avaliadas.

Figura 4. 14. Imagens de MEV das amostras produzidas usando: 1.0% m/m de surfactante, em seu estado original (a) e após exposição a 60 min de ar a 49 (b), 68 (c) e 90% U.R. (d); 0% m/m de surfactante após exposição a 60 min de ar a 90% U.R. (e), 0,25% m/m de surfactante após exposição a 60 min de ar a 49 (f) e 90% U.R. (g) e 90% U.R. (h). Escala: 5 μ m



Vê-se que as amostras ficaram inchadas após a exposição ao ambiente úmido, conforme reportado em vários estudos que avaliaram a resistência de nanofibras de PVA imergindo-as em água (STONE *et al.*, 2013; MIRAFTAB *et al.*, 2015; SHI; YANG, 2015; LV *et al.*, 2019). Entretanto, verifica-se que as amostras mantiveram sua integridade física, mesmo no caso da amostra de menor hidrofobicidade sob corrente mais úmida (Figura 4.14 d).

Da Figura 4.14 (a-d), verifica-se que, para a amostra fabricada a partir de 1,0% m/m de Triton X-100, houve pequena modificação na aparência das fibras com o aumento da umidade da corrente de ar, caracterizada por ligeiro inchaço das mesmas. A Figura 4.14 (e), por outro lado, exhibe fibras produzidas na ausência de surfactante, para a condição mais rigorosa de umidade da corrente gasosa, evidenciando que não há uma correlação direta entre o aumento da concentração de surfactante e o aumento do fenômeno de inchaço.

É evidenciado que houve a alteração no tamanho de algumas fibras em detrimento de outras, possivelmente devido à aglutinação de fibras e/ou incorporação da água advinda da corrente gasosa. Tal alteração de tamanho das fibras, em última instância, significaria deslocamento da mediana e maior desvio padrão geométrico da distribuição de tamanho de fibras, bem como alguma alteração na porosidade. No entanto, ao mesmo tempo que este fenômeno não é homogêneo na superfície do meio filtrante (Figura 4.14 (e; g)), não é possível visualizar a partir das microfotografias se este fenômeno ocorre em camadas de nanofibras mais profundas ou apenas na superfície do meio filtrante que realiza o primeiro contato com a corrente gasosa úmida.

As Figuras 4.14 (f-h) também permitem verificar que, para as amostras produzidas com 0,25% m/m de surfactante, não houve correlação clara entre o aumento da umidade do sistema e o aumento do inchaço. Destaca-se que as microfotografias foram retiradas de regiões distintas e aleatórias dos meios filtrantes e que as regiões fotografadas representam parte muito pequena do elemento filtrante como um todo. O inchaço, portanto, parece não ocorrer em toda a extensão do meio filtrante.

A despeito de grandes ou pequenas mudanças estruturais das nanofibras com a presença de corrente gasosa úmida, os dados da Tabela 4.2 permitem avaliar na escala de operação que estas modificações afetaram pouco a resistência do meio filtrante ao escoamento do ar, visto que a máxima variação de queda de pressão do filtro limpo registrada foi de 4,1% mesmo para a condição de umidade mais rigorosa. Eventuais mudanças na performance destes elementos filtrantes, em termos de eficiência de coleta, poderão ser estudadas em testes futuros.

Salienta-se que, apesar de o efeito do tempo de fiação de *electrospinning* não ter sido avaliado experimentalmente no estudo apresentado neste capítulo, os Apêndices C e E exibem resultados de estudos nos quais este efeito foi avaliado.

4.4. Conclusões parciais

O uso de Triton X-100 forneceu camadas de nanofibras que forneceram uma combinação de alta eficiência de coleta de nanopartículas com a já conhecida resistência mecânica de um substrato comercial contendo microfibras de celulose. Esta combinação é adequada para o uso em equipamentos de filtração a serem utilizados em salas limpas, como equipamentos de ar condicionado. A eficiência de coleta foi otimizada a partir da concentração de surfactante, que alterou as propriedades da solução de polímero e conseqüentemente afetou a morfologia das fibras produzidas e a performance do meio filtrante em que foram utilizadas.

Satisfatória resistência do meio filtrante à umidade foi confirmada com a metodologia proposta, de exposição a correntes de ar úmido com diferentes umidades, técnica mais adequada à aplicação em filtração de ar. Resultou-se em apenas pequenas alterações na queda de pressão do filtro limpo, mesmo sob exposição durante 60 min a uma corrente de ar com 90% U.R. com velocidade de ~15 cm/s. Também se verificou preservação da integridade física do meio filtrante, a partir das imagens de MEV. Esta técnica pode ser eventualmente estendida para tempos de exposição maiores e a velocidades de gás mais rigorosas, dependendo da aplicação do meio filtrante.

5. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A FILTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM NANOFIBRAS ELETROFIADAS

Nesta etapa do trabalho, foram aproveitados os resultados de eficiência de coleta obtidos experimentalmente para se testar modelos matemáticos associados à física de filtração. Para isto, buscou-se adotar hipóteses menos simplificadoras que as utilizadas em estudos teóricos de filtração de nanopartículas com o uso de nanofibras. Por exemplo, utilizou-se a forma estendida da equação do fator hidrodinâmico de Kuwabara, considerou-se uma distribuição de Boltzmann de carga elétrica do particulado e não se desprezou os efeitos de mecanismos de deposição de partícula. Assim, inicialmente serão apresentadas as equações utilizadas, bem como os métodos empregados. Os resultados teóricos serão então apresentados e discutidos à luz da teoria concernente ao tema. Salienta-se de antemão que o PVA, enquanto material para confecção de nanofibras, mostrou-se útil para a realização de testes laboratoriais como este. Em análises nas quais o diâmetro das fibras e a morfologia da trama de fibras foram os parâmetros mais relevantes, o uso de um material não tóxico e que produz fibras homogêneas foi conveniente e satisfatório em termos ambientais e de segurança do operador.

5.1. Revisão bibliográfica

Sabe-se que meios filtrantes de microfibras, atuando como substratos resistentes a esforços mecânicos, possuem influência desprezível sobre a coleta de nanopartículas. Leung *et al.* (2010) avaliaram teórica e experimentalmente o aumento da performance de filtração de meios filtrantes sobre os quais nanofibras foram adicionadas. Equações teóricas e semiempíricas foram utilizadas para considerar os mecanismos de deposição de partículas sobre a superfície das fibras e para contabilizar a permeabilidade do meio filtrante, analisando-se os efeitos da velocidade superficial do gás, da densidade de empacotamento (contraparte da porosidade) do meio filtrante e de sua espessura sobre o processo. Apenas a difusão e a interceptação foram consideradas significativas para a coleta das partículas, mesmo que os demais mecanismos pudessem ter atuado na coleta por parte do substrato de microfibras. Adicionalmente, de acordo com Hinds (1998), a interceptação guiada por difusão deve ser considerada. Portanto, as hipóteses de Leung *et al.* (2010) para o tratamento teórico da filtração não são demasiado abrangentes, o que se buscou fazer no presente trabalho.

Seguindo as definições apresentadas por Hinds (1998), a eficiência teórica de um meio filtrante pode ser expressa por²:

$$E_{teórica}(\%) = 100 \times \left(1 - \exp \left(-\frac{4\alpha \times \Sigma \times L}{\pi \times d_f} \right) \right) \quad (5.1)$$

em que α é a densidade de empacotamento do meio filtrante (igual a $1 - \varepsilon$, sendo ε a porosidade, cujo destaque será dado adiante), L é a espessura da camada de fibras, d_f é o diâmetro de fibra (considerando a camada de fibras composta de fibras de mesmo tamanho) e Σ é a eficiência total de uma única fibra, considerando a eficiência de cada mecanismo de deposição apresentado na Figura 1.2.

Considerando cada mecanismo agindo independentemente, Σ é calculado como:

$$\Sigma = 1 - (1 - E_r) \times (1 - E_i) \times (1 - E_g) \times (1 - E_d) \times (1 - E_{dr}) \times (1 - E_e) \quad (5.2)$$

A eficiência de interceptação direta (E_r) é obtida conforme segue (HINDS, 1998):

$$E_r = \frac{\varepsilon \times R^2}{Ku \times (1 + R)} \quad (5.3)$$

em que R é a razão d_p/d_f (d_p é o diâmetro da partícula) e Ku é o fator de Kuwabara em forma estendida, obtido como (TAN, 2014):

$$Ku = -\frac{\ln \alpha}{2} + \frac{\alpha}{(1 + Kn_f)} + \frac{Kn_f(2\alpha - 1)^2 - 3}{4(1 + Kn_f)} - \frac{\alpha^2}{4} \quad (5.4)$$

em que Kn_f é o número de Knudsen da fibra, correspondendo à razão entre o caminho livre médio das moléculas do gás (λ) e o raio da fibra. Tal forma estendida foi escolhida em vez da forma simplificada (HINDS, 1998) porque esta última deve ser aplicada quando Kn_f tende a zero, o que é uma hipótese fraca quando se opera com nanofibras (para as condições utilizadas neste trabalho, nanofibras com diâmetro de 180 nm têm $Kn_f = 0,86$, enquanto microfibras com diâmetro de 25 μm possuem $Kn_f = 0,01$).

² O balanço de massa do aerossol apresentada por Tan (2014) considera a velocidade intersticial do gás, ou seja, aquela com a qual o gás atravessa o interior do leito de fibras. Tal velocidade é obtida a partir da divisão entre a velocidade superficial v e a porosidade do leito, surgindo assim o termo ε no denominador do argumento da exponencial da Equação 5.1. Para leitos de nanofibras, no entanto, a diferença entre tais velocidades é pequena devido à alta porosidade dos leitos formados por elas.

A eficiência de impactação inercial (E_i), obtida de Hinds (1998), apresenta-se como:

$$E_i = S \times \frac{J}{2Ku^2} = \frac{\rho_p \times d_p^2 \times C \times v}{18\mu_g \times d_f} \times \frac{J}{2Ku^2} \quad (5.5)$$

em que S é o número de Stokes, o parâmetro J é igual a $(29,6 - 28\alpha^{0,62})R^2 - 27,5R^{2,8}$, para $R < 0,4$, e é aproximado para 2 caso contrário (HINDS, 1998), ρ_p é a densidade do sólido constituinte da partícula, v é a velocidade superficial do gás e μ_g , sua viscosidade dinâmica. O parâmetro C é o fator de correção de Cunningham, expresso por $1 + Kn_p(1,257 + 0,40 \times \exp(-1,10/Kn_p))$ de acordo com Flagan e Seinfeld (2012, apud TAN, 2014) para $0,001 < Kn_p < 100$, o que cobre a faixa de Kn_p (Knudsen da partícula, análogo a Kn_f) avaliada neste trabalho ($0,69 < Kn_p < 25,98$).

A eficiência de sedimentação gravitacional (E_g) é expressa por (HINDS, 1998):

$$E_g = \frac{\rho_g \times g \times C \times d_p^2}{18\mu_g \times v} \quad (5.6)$$

sendo ρ_g a densidade do gás e g é a aceleração gravitacional.

A eficiência de difusão (E_d) é expressa matematicamente por (HINDS, 1998):

$$E_d = 2P'^{-2/3} \quad (5.7)$$

em que P' é o número de Péclét, dado por $v \times d_f / D$, onde D é o coeficiente de difusão obtido da equação de Stokes-Einstein (HINDS, 1998) e igual a $B \times T \times C / (3\pi \times \mu_g \times d_p)$, B sendo a constante de Boltzmann e T , a temperatura.

Hinds (1998) também quantificou a eficiência de interceptação guiada por difusão (E_{dr}), expressa como:

$$E_{dr} = \frac{1,24R^{2/3}}{\sqrt{Ku \times P'}} \quad (5.8)$$

A eficiência de atração elétrica (E_e) pode ser obtida por (HINDS, 1998):

$$E_e = 1,5 \sqrt{\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}\right) \times \frac{Q_p^2}{12\pi^2 \times \mu_g \times v \times \epsilon_0 \times d_f^2 \times d_p}} \quad (5.9)$$

sendo ε_r a constante dielétrica do material da partícula e ε_0 , a permissividade elétrica do vácuo; Q_p é a carga elétrica da partícula para cada diâmetro e foi calculada usando as equações de Wiedensöhler, derivadas do modelo de Fuchs (1988), considerando uma distribuição de Boltzmann de cargas elétricas. Devido à grande quantidade de constantes para cada valor de carga elétrica considerada e à complexidade das equações, tal equacionamento foi omitido da apresentação do presente trabalho, ficando a cargo do leitor a busca da referência citada.

5.2. Metodologia

Os dados de eficiência de coleta obtidos experimentalmente e exibidos no capítulo anterior foram comparados a dados obtidos a partir dos modelos matemáticos apresentados na Revisão bibliográfica do presente capítulo. A eficiência de coleta global teórica, em termos mássicos, foi calculada usando a seguinte expressão (TAN, 2014):

$$E_{teórica\ global} = \int_{d_{pinf}}^{d_{psup}} (E_{teórica} \times q_m) dd_p \quad (5.10)$$

em que a eficiência mássica resulta da integração da eficiência fracionária de coleta (podendo ser utilizado qualquer dos modelos apresentados anteriormente) avaliando-se com uma função de distribuição de partículas na entrada do equipamento, q_m . Os limites de integração (d_{pinf} and d_{psup}) são os limites da distribuição granulométrica. Assumindo-se que a distribuição possa ser descrita por uma distribuição log-normal, q_m pode ser expressa como (TAN, 2014):

$$q_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d_p \times GSD'} \times \exp\left(-0,5 \times \left(\frac{\ln\left(\frac{d_p}{d_{p50}}\right)}{GSD'}\right)^2\right) \quad (5.11)$$

sendo GSD' o logaritmo neperiano do desvio padrão da distribuição log-normal e d_{p50} , a mediana da distribuição granulométrica.

A eficiência global teórica, quando utilizada, foi calculada a partir de integração numérica do modelo de eficiência obtido a partir das Equações 5.1 a 5.9 para cada diâmetro discretizado pelo SMPS, na faixa de diâmetro de partícula estudada.

No cálculo da eficiência teórica para o substrato com camada de nanofibras (tanto em eficiência fracionária quanto global), foi considerado como meio filtrante uma associação em série de substrato e camada de nanofibras, considerando a espessura, tamanho característico das

fibras (neste trabalho, foi adotada a mediana da distribuição de diâmetros) e a porosidade do substrato e da camada de nanofibras. Assim, a eficiência total do conjunto *substrato (s)* e *nanofibras (n)* foi calculada como:

$$E_{teórica\ global}(\%) = 100 \times (1 - (1 - E_{teórica,s}) \times (1 - E_{teórica,n})) \quad (5.12)$$

As propriedades físicas do particulado (ϵ_r , ρ_p) e do ar (ρ_g , μ_g , λ) utilizados para os cálculos teóricos foram obtidos dos trabalhos de: ROBINSON e HOLLIS-HALLETT (1966); RIEHLE (1997); e DEAN (1999).

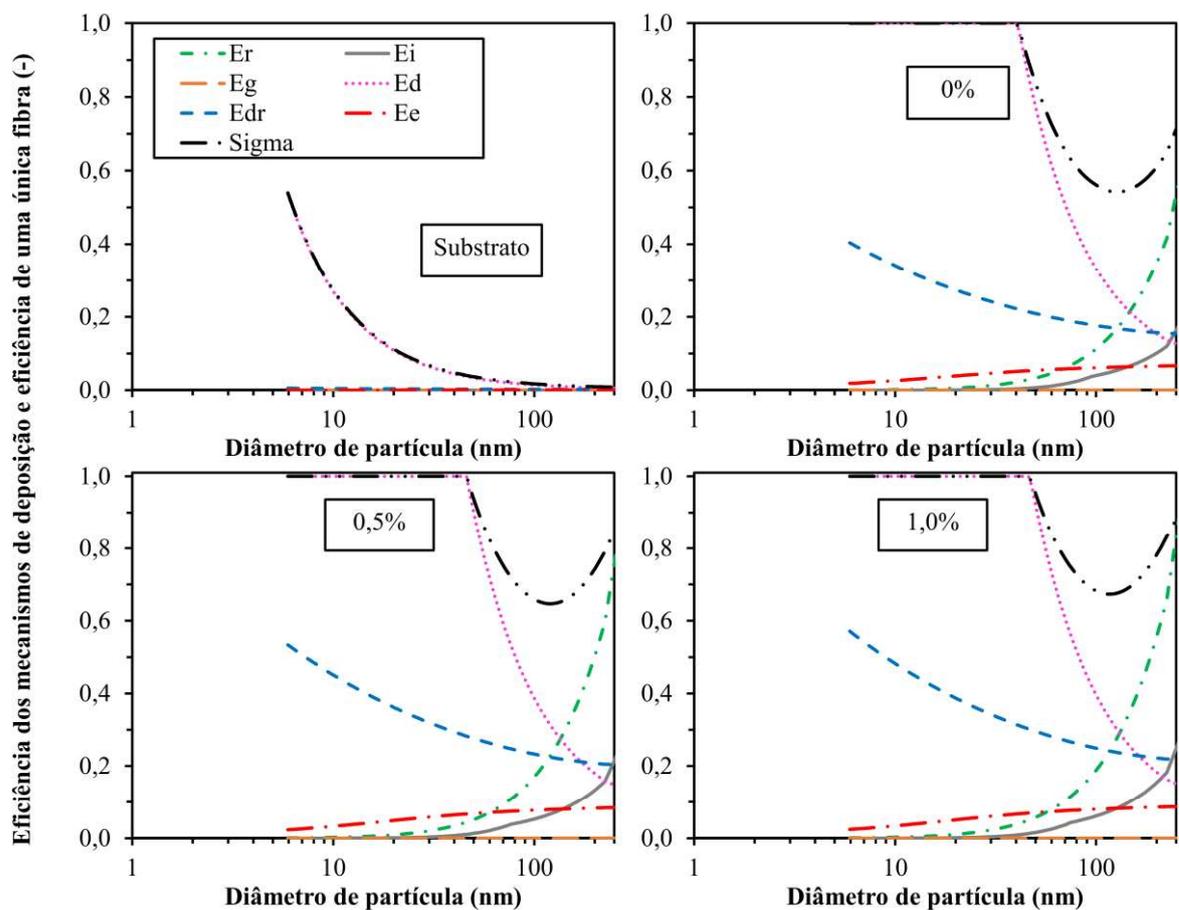
5.3. Resultados e discussão

No estudo a ser apresentado nesta seção, são retomadas algumas hipóteses que têm sido negligenciadas ou simplesmente não assumidas em trabalhos envolvendo a predição da eficiência de coleta de nanopartículas dispersas em ar por meios filtrantes de nanofibras. A forma estendida do fator hidrodinâmico de Kuwabara foi aplicada para abranger a faixa de tamanho de partícula considerada (5,94 a 224,7 nm), conforme mostrado na Equação 5.4. Tal forma não tem sido utilizada em trabalhos da área, que optam por sua correlação simplificada (HINDS, 1998). Uma distribuição de Boltzmann de carga de partículas, assim como foi conseguido se aplicar nos experimentos, foi assumida para o aerossol. Também, todos os mecanismos de deposição foram considerados, apesar de a maior parte deles ser comumente tida como desprezível em estudos a respeito da coleta de nanopartículas por filtros (LEUNG *et al.*, 2010). A Figura 5.1 apresenta a eficiência adimensional (zero a 1) dos mecanismos de deposição apresentados nas Equações 5.3 a 5.9 para a faixa de diâmetro de partícula considerada, para o substrato e para os meios filtrantes com nanofibras produzidas com zero, 0,5 e 1,0% em massa de surfactante. Além disso, para cada amostra, foi obtida e está mostrada na Figura 5.1 a eficiência de uma única fibra, calculada a partir da Equação 5.2 e considerando-se as eficiências de todos os mecanismos de deposição. O eixo das abscissas está em escala logarítmica para evidenciar a faixa de tamanhos de partícula na qual as eficiências possuem tendências mais interessantes à análise.

Considerando apenas o substrato na faixa de tamanho de partícula avaliada (Figura 5.1 a), as eficiências dos mecanismos de deposição foram muito baixas, à exceção do mecanismo de difusão, que apresentou um valor de 0,27 (27%) para partículas de 10 nm de diâmetro, que decresceu com o tamanho da partícula e alcançou 0,007 (0,7%) para partículas de 200 nm. A

eficiência de uma única fibra (denotada como “Sigma”) foi dominada pelo mecanismo difusivo. Entretanto, com a adição de nanofibras (Figura 5.1 b, c, d), as interações entre partículas e fibras passaram a incluir outros mecanismos, especialmente a interceptação guiada por difusão (linhas azuis), para partículas de até 100 nm, e que cresceu em predominância conforme o tamanho de fibra diminuiu (com o aumento da concentração de surfactante). Devido à massa desprezível, as partículas apresentaram eficiências de deposição gravitacional na ordem de $10^{-130}\%$ (para partículas de 200 nm), mesmo para os meios filtrantes com nanofibras, visto que este fenômeno não depende da relação entre fibra e partícula (Equação 5.6). Os outros mecanismos dependem diretamente ou indiretamente do tamanho da fibra, conforme expresso nas Equações 5.3–5.5, 5.7–5.9. A eficiência de coleta devido à atração eletrostática foi de quase 9% para partículas de 200 nm e fibras produzidas com solução de 1,0% em massa de surfactante, que tinha mediana de tamanho de fibra igual a 180 nm. Esta eficiência ocorreu mesmo considerando fibras eletricamente neutras (Equação 5.9) e distribuição de Boltzmann de cargas das partículas após neutralização pela fonte de Kr-85.

Figura 5. 1. Eficiência dos mecanismos de deposição e eficiência de uma única fibra



De modo a esclarecer o aumento das eficiências destes mecanismos, é necessário considerar os números de Knudsen tanto das partículas quanto das fibras, bem como o fator de Kuwabara. Para as partículas avaliadas neste trabalho (5,94–224,7 nm), $0,69 < Kn_p < 25,98$, enquanto Kn_f variou de 0,006 apenas do substrato ($\sim 26 \mu\text{m}$) para 0,86 para o meio filtrante contendo nanofibras de PVA de 180 nm, obtidas da solução com 1,0% em massa de surfactante. Isto indica que o comportamento do particulado cai na faixa de transição para o regime de molécula livre. Ambas as partículas e nanofibras tinham tamanhos próximos ao caminho livre médio das moléculas do ar, favorecendo o movimento Browniano, por conseguinte a difusão e a interceptação guiada por difusão (HINDS, 1998; KIRSCH; KIRSCH, 2010; TAN, 2014). Isto pode ser observado na Figura 5.1, com a eficiência de difusão para partículas de 10 nm sendo igual a 27% para o substrato e aumentando para um máximo para nanofibras advindas de solução com 1,0% de surfactante. Para partículas de 200 nm no mesmo meio filtrante, a eficiência deste mecanismo aumentou de 0,7 para 18,3%. Para a interceptação guiada por difusão, houve aumentos de no máximo $\sim 0,5\%$ para partículas de 10 nm, e de $\sim 0,2$ para 22,2% para partículas de 200 nm, comparando-se o substrato apenas e o meio filtrante produzido através da solução com 1,0% de Triton X-100. Adicionalmente, para as condições avaliadas no trabalho, os números de Reynolds das fibras ($v \times d_f \times \rho_g / \mu_g$) variaram de 0,078 do substrato para 0,001 para as nanofibras de 180 nm de diâmetro, sendo ambos os valores muito menores que seus valores de $\alpha^{0.5}$ (0,666 e 0,231 respectivamente). Isso permite fazer a análise utilizando o modelo de célula de Kuwabara, assumindo um meio filtrante com arranjo regular hexagonal de fibras paralelas entre si e dispostas na normal da direção do escoamento do fluido, em um regime viscoso (KIRSCH; KIRSCH, 2010). O valor de Ku aumentou de 0,1 do substrato para aproximadamente 1 para o meio filtrante com nanofibras, indicando que houve tanto espaço vazio entre as nanofibras que elas sequer distorceram o campo de fluxo do gás que as atravessava (HINDS, 1998).

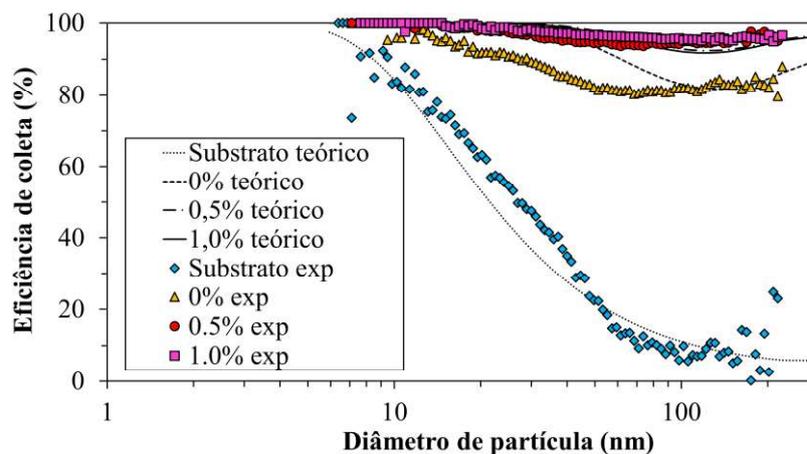
Impactação inercial requer a consideração do número de Stokes (S), definido como a razão entre a distância de parada da partícula e o diâmetro de fibra. O mecanismo depende da inércia da partícula e, por conseguinte, da sua massa ($\rho_p \times d_p^3$ da Equação 5.5), além da velocidade da partícula e da curvatura das linhas de corrente do fluido (dependência inversa do fator de Kuwabara na Equação 5.5). Isto torna mais abrupto o decréscimo de seu valor com o tamanho da partícula (HINDS, 1998). Ademais, depende da relação de tamanhos entre partícula e fibra, conforme relação do parâmetro J . Para o substrato sozinho, o número de Stokes variou de $3,41 \times 10^{-5}$ (partículas de 10 nm) para $1,07 \times 10^{-3}$ (partículas de 200 nm), enquanto E_i variou

de $3,11 \times 10^{-7}$ para $3,74 \times 10^{-3}\%$, respectivamente, com o aumento devido às maiores massa e inércia da partícula. Para as nanofibras de 180 nm, S variou de $4,89 \times 10^{-3}$ (partículas de 10 nm) para 0,153 (partículas de 200 nm), enquanto E_i variou de 0,017 para 15,4%, respectivamente.

Finalmente, a interceptação das partículas que seguem as linhas de corrente de ar, que também aumentou com o aumento do tamanho de partícula. Este mecanismo considera que partículas se movendo juntamente ao fluxo de ar aderirão à superfície da fibra caso a distância entre partícula e fibra seja menor que o raio da partícula (considerando-a uma esfera). A eficiência deste mecanismo é inversamente proporcional ao diâmetro da fibra (Equação 5.3), o que pode ser interpretado como uma captura mais provável por unidade de área. Para partículas de 10 nm, por exemplo, E_r foi igual a $8,19 \times 10^{-5}\%$ para o substrato sozinho e 0,28% para o meio filtrante com nanofibras de 180 nm de mediana, enquanto o correspondente para partículas de 200 nm foi respectivamente de $3,25 \times 10^{-2}$ e 55,6%.

As influências de todos os mecanismos de deposição discutidos acima foram consideradas nas eficiências de uma única fibra apresentadas na Figura 5.1 (linhas pretas). Com exceção da amostra de substrato, a mínima eficiência foi obtida a cerca de 100 nm de diâmetro de partícula. Esta tendência foi refletida nas eficiências de coleta exibidas na Figura 5.2, e tem sido reportada em estudos teóricos e experimentais na literatura (HINDS, 1998; YANG; LEE, 2005; LEUNG *et al.*, 2010; ALEXANDRESCU *et al.*, 2016; BORTOLASSI *et al.*, 2017).

Figura 5. 2. Eficiências fracionárias teóricas e experimentais



Os resultados da Figura 5.2 mostram que a presença de nanofibras aumentou a eficiência de coleta comparando-se com a atuação isolada do substrato. Para partículas de 10 nm, a eficiência teórica combinada (Equação 5.12) aumentou de 84,28% para o substrato sem

nanofibras até 100% para o substrato com nanofibras obtidas da solução com 1,0% em massa de surfactante, enquanto tal aumento foi de 6,39 a 94,2% para partículas de 200 nm. Os resultados teóricos mostraram satisfatório ajuste aos dados experimentais de acordo com o tamanho da partícula, com erros absolutos ($E_{teórica} - E_{exp}$) de até 12,5% para a amostra de nanofibras produzidas sem surfactante para partículas de 50 nm. Possível desvio experimental causou erros de aproximadamente -20% para partículas maiores que 200 nm para o substrato atuando isoladamente.

Maior desvio dos dados experimentais para partículas menores que 50 nm pode ser atribuído à dificuldade de usar as expressões baseadas nas equações de Navier-Stokes, uma vez que partículas nesta faixa de tamanho possuem tamanhos próximos ao caminho livre médio do gás e a Mecânica do Contínuo tem pobre validação. Além disso, hipóteses como esfericidade da partícula, homogeneidade de tamanho das fibras e neutralidade elétrica destas pode resultar em divergência entre valores teóricos e experimentais. As medições de espessura de meio filtrante e tamanho de fibra realizadas respectivamente pelo MO e MEV também podem ter sido fontes de desvios. No entanto, foi possível avaliar os mecanismos de deposição de partículas e acuradamente prever a performance de meios filtrantes usando uma abordagem teórica, com erros absolutos de até $\pm 5\%$ para a maior parte dos dados experimentais (50 a 200 nm de diâmetro de partícula).

A Figura 5.3 fornece uma comparação das curvas teóricas obtidas usando as hipóteses consideradas neste trabalho (a) com hipóteses assumidas geralmente na literatura, conforme segue: uso do fator de Kuwabara simplificado (HINDS, 1998; LEUNG *et al.*, 2010), considerando todos os mecanismos de deposição (b); uso da forma estendida do fator de Kuwabara, porém desprezando a atração eletrostática (c); e modelo similar ao anterior, porém ignorando também a intercepção guiada por difusão (d). Também, a Tabela 5.1 fornece a eficiência mássica global teórica para todos esses casos e de acordo com a distribuição granulométrica de particulado usada neste trabalho. Os valores de erros absolutos são mostrados em parênteses.

Figura 5. 3. Eficiências teóricas a partir de diversas hipóteses adotadas e comparação com valores experimentais: a) hipóteses adotadas neste trabalho; b) uso do fator de Kuwabara simplificado; c) hipóteses adotadas neste trabalho, porém negligenciando a atração eletrostática; d) caso anterior, ainda negligenciando a interceptação guiada por difusão

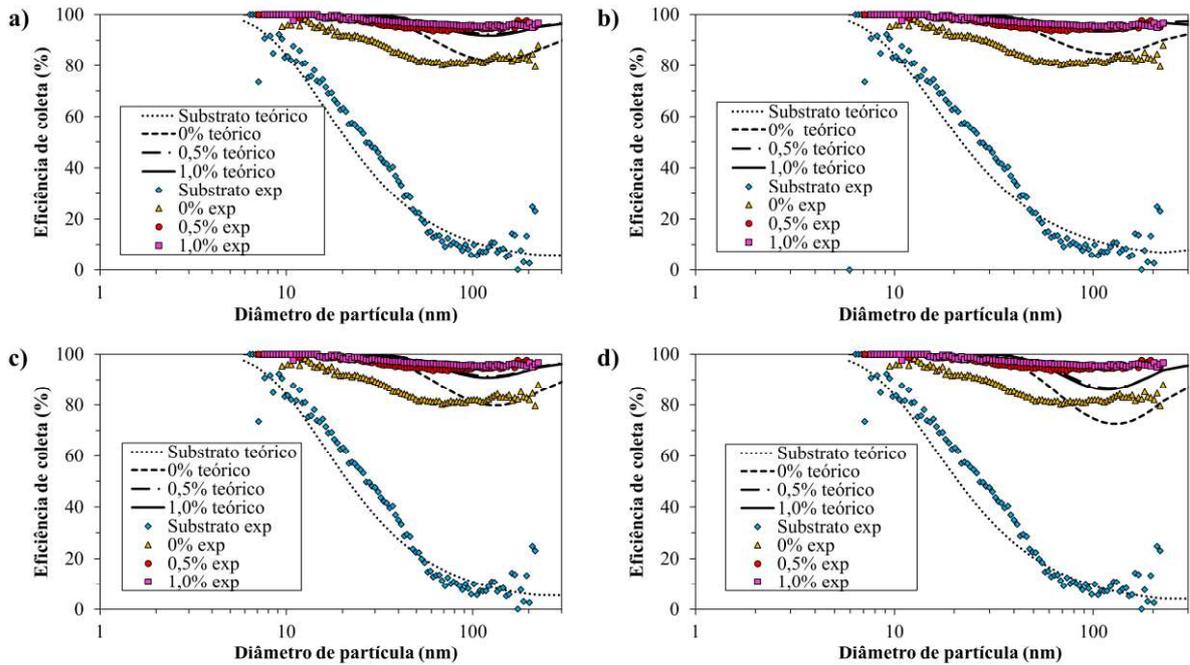


Tabela 5. 1. Eficiências mássicas globais experimentais e teóricas dos casos a, b, c, d

Amostra	d_p (nm)	GSD	E_{exp} (%)	$E_{teórica}$ (a) (%)	$E_{teórica}$ (b) (%)	$E_{teórica}$ (c) (%)	$E_{teórica}$ (d) (%)
Substrato	103±1	1,61±0,01	12,27	10,52 (-1,76)	11,19 (-1,08)	10,19 (-2,09)	8,81 (-3,47)
0%	107,6±0,2	1,562±0,008	82,41	82,09 (-0,32)	84,69 (2,27)	80,64 (-1,77)	74,86 (-7,55)
0,5%	113,1±0,8	1,540±0,001	94,95	89,96 (-4,99)	91,33 (-3,62)	89,24 (-5,71)	85,82 (-9,13)
1,0%	114±1	1,530±0,002	95,85	89,35 (-6,5)	90,82 (-5,03)	88,67 (-7,19)	85,28 (-10,6)

As curvas obtidas usando os modelos estendido (caso a) e simplificado (b) do fator de Kuwabara mostram que os erros absolutos para as amostras produzidas com 0,5 e 1,0% em massa de surfactante foram ligeiramente menores usando a forma simplificada. Foram obtidos valores de -0,93 e -1,89%, respectivamente, para partículas de 101,8 nm, e -0,58% e -1,19%, respectivamente, para partículas de 151,2 nm. Os valores das curvas obtidas usando a forma estendida foram -2,15 e -3,22%, respectivamente, para partículas de 101,8 nm, e -2,45 e -2,89%, respectivamente, para partículas de 151,2 nm. Entretanto, a forma estendida de Kuwabara forneceu melhor ajuste aos dados experimentais para a amostra formada sem surfactante. O modelo mostrado na Figura 5.3 (a) forneceu erros absolutos de 0,92, -0,98 e 2,60% para

partículas de 101,8; 151,2 e 201,7 nm de diâmetro, respectivamente, enquanto o modelo da Figura 5.3 (b) forneceu erros de 3,08%; 2,57 e 6,57%, respectivamente, para os mesmos tamanhos de partícula. Isto indica que a aplicação mais rigorosa do fator de Kuwabara forneceu melhores resultados, visto que o modelo simplificado de Kuwabara superestimou os resultados experimentais, especialmente para a amostra de fibras produzidas sem surfactante.

A forma estendida do fator de Kuwabara foi então usada para comparação com as abordagens usadas na literatura, em que se despreza o efeito de alguns mecanismos de deposição. Os resultados mostram que os erros absolutos cresceram quando o efeito da atração eletrostática foi desprezado (caso c em relação ao caso a), para a faixa de tamanho de partícula entre 100 e 170 nm. Para a amostra de fibras produzida sem surfactante, os erros absolutos incluindo E_e foram de 0,92; -0,98 e -0,23% para partículas de 101,8, 151,2 e 168,5 nm, respectivamente, enquanto os erros foram -0,68; -2,78 e -1,91% para os mesmos tamanhos quando E_e foi ignorado. Para a amostra de fibras produzidas com 0,5% em massa de surfactante, os erros absolutos obtidos considerando E_e foram -2,15; -2,45 e -1,38% para 101,8; 151,2 e 168,5 nm de tamanho de partículas, respectivamente, enquanto os erros foram -3,02; -3,34 e -2,15% para os mesmos tamanhos quando E_e foi ignorado. Portanto, desprezar o efeito do mecanismo de atração eletrostática de forma geral subestima os dados experimentais. Embora as diferenças sejam pequenas, deve ser enfatizado que os experimentos feitos no presente trabalho foram realizados com neutralizadores de carga que mantiveram o aerossol com uma distribuição de Boltzmann de cargas elétricas. Visto que a consideração do efeito do mecanismo de atração eletrostática forneceu melhor ajuste aos dados experimentais, mesmo para aerossóis ditos neutralizados, isto sugere que ele deve ser levado em consideração quando as partículas estão carregadas ou quando o elemento filtrante tem sua própria carga.

As curvas da Figura 5.3 (d) foram obtidas empregando-se as mesmas hipóteses do caso c, mas ainda ignorando o efeito da interceptação guiada por difusão. Fica evidente que este mecanismo especialmente deve ser levado em consideração nos cálculos, uma vez que sua omissão conduz a um pior ajuste das curvas teóricas sobre as experimentais, com subestimação das mesmas. Para a amostra de fibras produzidas sem surfactante, os erros absolutos considerando E_e e E_{dr} foram 0,92; -0,98 e -0,23% para 101,8; 151,2 e 168,5 nm de tamanho de partículas, respectivamente, enquanto os erros foram de -7,55; -9,49 e -7,95%, para os mesmos tamanhos, mas quando E_e e E_{dr} foram desprezados. Para a amostra de fibras produzidas com 0,5% em massa de surfactante, os erros absolutos considerando E_e e E_{dr} foram -2,15; -2,45 e -1,38% para 101,8; 151,2 e 168,5 nm de tamanho de partículas, respectivamente, enquanto os

erros foram de -7,57; -7,28 e -5,39%, para os mesmos tamanhos, mas quando E_e e E_{dr} foram desprezados.

Comparações para o substrato atuando isoladamente não são necessárias, uma vez que os efeitos de E_e e E_{dr} foram pequenos (Figura 5.3), devido ao grande tamanho das fibras relativamente ao das partículas.

Os resultados de eficiência mássica global (Tabela 5.1) necessariamente acompanharam os comportamentos das curvas de eficiência fracionária teóricas e experimentais. A adição das nanofibras aumentou fortemente a eficiência de coleta ao se comparar com o uso do substrato isoladamente, especialmente para as fibras mais finas, produzidas com maior concentração de surfactante. A maior parte dos valores teóricos subestimou os dados experimentais, o que é mostrado pelos valores negativos dos erros. É necessário frisar que foram usados erros absolutos devido aos resultados de eficiência já serem apresentados sob a forma percentual e, assim, visou-se não confundir o leitor com variações percentuais de resultados já percentuais. O uso das formas simplificada ou estendida do fator de Kuwabara (Figura 5.3 a, b) forneceu melhor ou pior ajuste a depender da amostra, mas houve minimização do erro considerando os mecanismos de atração eletrostática e interceptação guiada por difusão (comparando-se casos a, com casos c e d). Por exemplo, o erro para nanofibras produzidas sem surfactante foi de -0,32% considerando-se todos os mecanismos, enquanto o desprezo da atração eletrostática causou um erro de -1,77%. Entretanto, ignorando-se ambos a atração eletrostática e a interceptação guiada por difusão, o erro foi de -7,55%, confirmando a importância de considerar todos os mecanismos de coleta na análise do processo de filtração, especialmente para o caso de meios filtrantes de nanofibras.

É importante salientar que os erros associados com o cálculo numérico da eficiência mássica global podem estar também envolvidos com as diferenças entre valores experimentais e teóricos apresentados na Tabela 5.1. A regra dos trapézios foi escolhida em vez da regra de Simpson, de forma a usar pequenos incrementos de tamanho de partícula. Tal escolha ocorreu porque a distribuição de tamanho de partícula fornecida pelo SMPS não fornece incrementos constantes de diâmetro, enquanto o uso de um método numérico empregando mais de dois pontos poderia comprometer o cálculo teórico. Assim, os incrementos entre dois pontos da regra trapezoidal foram usados em vez de um passo constante, de forma a não prejudicar a integração numérica.

Os resultados obtidos da metodologia adotada ajudaram a elucidar a importância de adotar as diferentes hipóteses nos cálculos teóricos das eficiências de coleta por nanofibras, em comparação com as eficiências obtidas apenas com o substrato de microfibras.

Salienta-se que, além dos estudos teóricos apresentados neste capítulo, a presente tese possui, em seus apêndices, outros estudos teóricos envolvendo a filtração de nanopartículas e *electrospinning*. O Apêndice A apresenta o desenvolvimento e aplicação de adimensionais obtidos a partir da teoria dos grupos π para o estudo do processo de *electrospinning*. O Apêndice B apresenta o desenvolvimento e teste de uma metodologia que considera a “eficiência de uma única fibra efetiva” para o estudo do efeito do tempo de *electrospinning* sobre a performance de filtração.

5.4. Conclusões parciais

A teoria de filtração de gás, com as hipóteses utilizadas no presente trabalho, foi útil para prever o aumento da performance de um substrato de microfibras e coberto com nanofibras eletrofiadas. A adição de camadas de nanofibras com alta porosidade de leito efetivamente aumentou a eficiência do mecanismo de coleta difusional, bem como a interceptação guiada por difusão para partículas de até 150 nm, enquanto a interceptação das partículas que seguem as linhas de corrente foi o principal mecanismo para partículas acima deste tamanho. Os erros absolutos entre os valores teóricos e experimentais foram de $\pm 5\%$ para a maior faixa de dados experimentais (50 a 200 nm de tamanho de partícula). Os erros absolutos demonstraram que as hipóteses adotadas neste trabalho forneceram melhor ajuste aos dados experimentais, comparativamente às abordagens teóricas geralmente utilizadas em trabalhos da literatura, como a imposição do fator de Kuwabara simplificado ou o desprezo de mecanismos de deposição como a atração eletrostática e a interceptação guiada por difusão.

6. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS E MICROFIBRAS UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESCOAMENTO VISCOSO DE GÁS RELATIVO A FIBRAS

No capítulo 4, relativo à caracterização dos meios filtrantes, a equação de Davies foi utilizada para a obtenção da porosidade a partir dos dados de queda de pressão sob diferentes velocidades de ar. Neste capítulo, serão apresentados os resultados do estudo no qual foram avaliados diferentes modelos para a obtenção da porosidade. Estes modelos descrevem matematicamente o fenômeno de escoamento de um fluido em regime viscoso atravessando um leito de fibras, estabelecendo uma relação entre a queda de pressão associada ao processo e a porosidade da malha fibrosa. Portanto, inicialmente será apresentada a porosidade enquanto propriedade importante para a caracterização de malhas fibrosas e especificamente para aplicação em filtração de ar. Serão apresentadas as metodologias empregadas para a obtenção deste parâmetro, enfatizando a metodologia utilizada no presente trabalho enquanto técnica simples e de baixo risco de danificação do material. Serão apresentados os modelos utilizados na avaliação e a metodologia empregada. Os resultados serão exibidos e discutidos à luz da teoria relativa ao tema. Neste caso, assim como no estudo teórico da eficiência de coleta, é interessante salientar que o PVA foi identificado como polímero de trabalho útil considerando os aspectos práticos, de ordem ambiental e de segurança ocupacional.

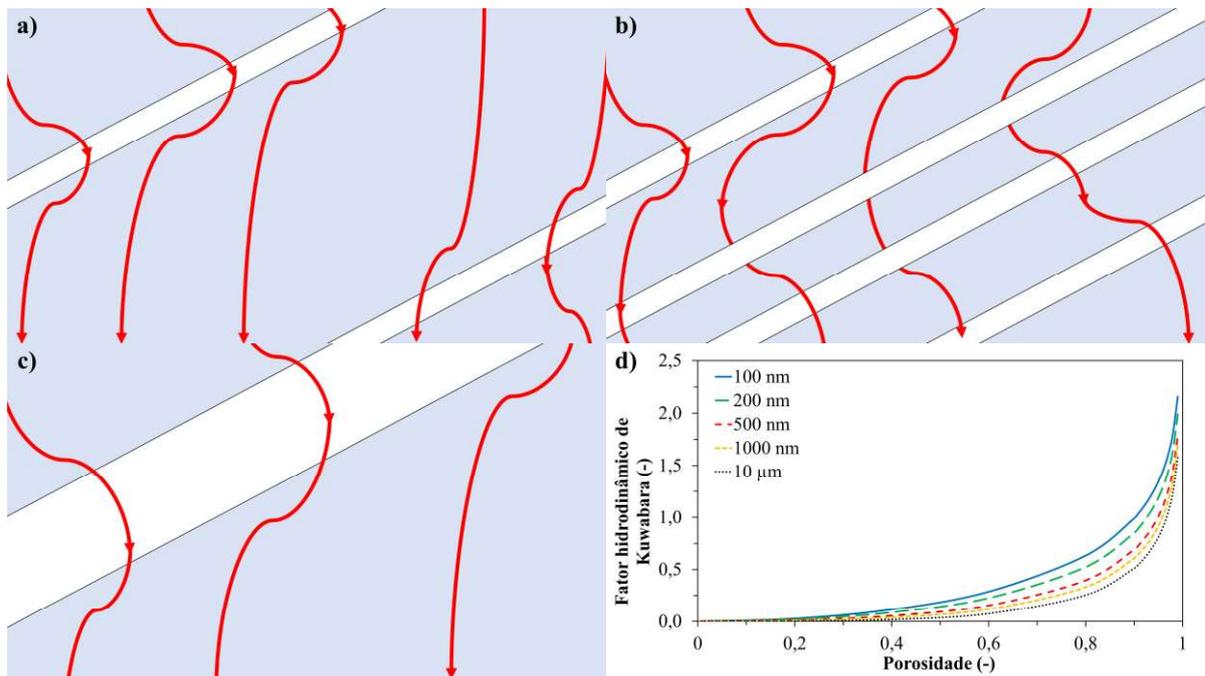
6.1. Revisão bibliográfica

A porosidade é uma propriedade comumente relacionada a leitos fibrosos e é expressa como a razão entre o volume de vazios no interior deste leito e o volume total. Lee e Kim (2018) resumiram diferentes aplicações nas quais a porosidade é uma característica essencial do leito fibroso, como na Engenharia de Tecidos, transporte de fármacos, dispositivos de energia elétrica e purificação de água e ar.

Para elucidar a importância desta propriedade, especialmente na separação gás-sólido em meios fibrosos, a Figura 6.1 exibe diferentes casos nos quais a profundidade é considerada unitária a fim de se avaliar apenas de forma bidimensional: a) quando fibras de determinado tamanho constituem um leito de alta porosidade; b) quando fibras de tamanho idêntico ao caso anterior constituem um leito de baixa porosidade; c) quando um leito de mesma porosidade que o caso anterior possui fibras de maior tamanho. As linhas de corrente de gás são representadas de forma ilustrativa como setas vermelhas, as fibras, como cilindros brancos ordenados

paralelamente entre si, de forma elucidativa. A Figura 6.1 (d), por sua vez, exibe valores do fator hidrodinâmico de Kuwabara (Equação 5.4) para diferentes porosidades e tamanhos de fibra. Este parâmetro, como dito, permite avaliar a distorção das linhas de corrente ao redor da fibra, influenciadas pela presença das fibras vizinhas (HINDS, 1998). Aqui, o caminho livre médio do gás foi considerado igual a $0,0772 \mu\text{m}$.

Figura 6. 1. Linhas de corrente de gás afetadas por: a) fibras pequenas em um leito altamente poroso; b) fibras pequenas em um leito de baixa porosidade; c) fibras grandes com baixa porosidade; d) fator de Kuwabara em relação à porosidade e tamanho de fibra



Fonte: Acervo pessoal

Comparando os casos (a) e (b), nota-se maior quantidade de vazios entre as fibras exibidas no leito mais poroso, o que permite ao gás atravessar com menor perturbação – onde o fluxo é distorcido ao redor da superfície das fibras – enquanto maior perturbação ocorre no leito de menor porosidade, isto é, quando há mais fibras por volume unitário (aqui, por área unitária uma vez que a profundidade foi estabelecida como unitária). Este comportamento é matematicamente expresso pelo fator hidrodinâmico de Kuwabara (Equação 5.4, Figura 6.1 d) quando a porosidade aumenta sob tamanho de fibra constante. A Figura 6.1 (d) também mostra que a diminuição do tamanho de fibra sob porosidade constante aumenta este fator, o que significa que maior distorção das linhas de corrente ocorre quando o gás passa ao redor de fibras maiores, conforme ilustrado na Figura 6.1 (c). Por sua vez, o fator hidrodinâmico afeta inversamente a eficiência dos diferentes mecanismos de deposição de partículas pelas fibras,

conforme pode ser visto nas equações mostradas anteriormente. Basicamente, o aumento da distorção das linhas de corrente aumenta as eficiências de interceptação, de interceptação guiada por difusão e de impactação inercial.

A relação entre porosidade e queda de pressão – que resume o consumo energético do processo – pode ser verificada na clássica equação de Ergun (1952) para leitos porosos compostos de partículas esféricas e que é apresentada como:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu_g \times \alpha^2 \times v}{d_f^2 \times \varepsilon^3} + \frac{1,75\alpha \times \rho_g \times v^2}{d_f \times \varepsilon^3} \quad (6.1)$$

em que ΔP é a queda de pressão do gás através do leito (aqui, o meio filtrante). Demais símbolos foram definidos anteriormente.

Embora tenha sido desenvolvida para fluidos genéricos em regime viscoso atravessando leitos granulares (ERGUN, 1952), a equação de Ergun tem sido utilizada ainda hoje para estimar a porosidade de meios filtrantes constituídos de nanofibras (BORTOLASSI *et al.*, 2019; ALMEIDA *et al.*, 2020). Também tem sido utilizada para estimar a queda de pressão de meios fibrosos considerando faixas de velocidades de gás nas quais apenas o termo linear desta equação seja significativo (PACELLA *et al.*, 2011; TAMAYOL *et al.*, 2012).

Langmuir (1942, apud DAVIES, 1973) desenvolveu teoricamente uma correlação considerando fluxo viscoso através de um leito de cilindros com raio R dispostos paralelamente à direção do fluxo de gás e incluiu o fator 1,4 para abranger cilindros dispostos sob diferentes ângulos em relação ao fluxo de gás, como segue:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \left(\frac{1,4 \times 4\alpha}{-\ln\alpha + 2\alpha - \alpha^2/2 - 3/2} \right) \quad (6.2)$$

O modelo de Happel (1959) solucionou as equações de Navier-Stokes considerando um leito de cilindros espaçando-se com uma distância fixa e um arranjo tal que não havia escorregamento em suas superfícies. A condição de tensão cisalhante nula foi imposta sobre um cilindro imaginário concêntrico cobrindo cada fibra. Assim, para um escoamento transversal a um arranjo aleatório de cilindros paralelos entre si, a expressão é dada como:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \left(\frac{8\alpha}{-\ln\alpha - (1 - \alpha^2)/(1 + \alpha^2)} \right) \quad (6.3.a)$$

e para um escoamento paralelo aos cilindros, segue:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \left(\frac{4\alpha}{-\ln\alpha + 2\alpha - \alpha^2/2 - 3/2} \right) \quad (6.3.b)$$

que é bastante similar à expressão obtida por Lagmuir. As Equações 6.3.a e 6.3.b devem ser usadas como uma média ponderada, com peso dobrado para o fluxo transversal às fibras.

Kuwabara (1942) derivou as equações de Navier-Stokes considerando a tensão cisalhante no cilindro imaginário concêntrico cobrindo cada fibra, obtendo a seguinte equação para fluxo transversal às fibras:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \left(\frac{8\alpha}{-\ln\alpha + 2\alpha - \alpha^2/2 - 3/2} \right) \quad (6.4)$$

Por sua vez, Pich (1966) desenvolveu ainda mais o modelo de Kuwabara, considerando eventual escorregamento sobre a superfície das fibras, obtendo assim:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \left(\frac{8\alpha \times (1 + 1,996Kn_f)}{-\ln\alpha + 2\alpha - \alpha^2/2 - 3/2 + 1,996Kn_f \times (-\ln\alpha + \alpha^2/2 - 1/2)} \right) \quad (6.5)$$

que foi validado para números de Knudsen da fibra menores que 0,25.

A equação obtida por Davies (1953) é derivada de um ajuste de dados experimentais de densidade de empacotamento para fibras de diferentes materiais, como fibra de vidro e algodão. Retomando a Equação 4.2 apresentada no capítulo 4, o modelo é expresso como:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times 16\alpha^{1,5} \times (1 + 56\alpha^3) \quad (4.2)$$

Um desenvolvimento mais recente realizado por Tomadakis e Robertson (2005) para avaliar a permeabilidade de meios fibrosos com fibras arranjadas em direções diversas em um arranjo tridimensional, resultou em:

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \frac{8 (\ln\varepsilon)^2}{\varepsilon} \times \frac{0,963^{0,61} \times (1,661\varepsilon - 0,037)^2}{(\varepsilon - 0,037)^{2,661}} \quad (6.6)$$

Nas equações anteriores, houve um arranjo de variáveis (o termo $\Delta P \times R^2 / L / \mu_g$), de forma a facilmente apresentar a reação linear entre v e as demais variáveis, sendo a constante de proporcionalidade uma função estrita de ε (ou, por consequência, de α). O modelo de Happel não será considerado nas análises posteriores uma vez que modelos mais rigorosos foram desenvolvidos a partir dele. Contudo, foi apresentado para exibir os modelos de Kuwabara e Pich como desenvolvimentos teóricos advindos dele.

Diversas metodologias têm sido empregadas para calcular a porosidade do meio filtrante e sua contraparte, a densidade de empacotamento, tendo cada um destes métodos desvantagens. Alguns utilizam instrumentos óticos para medir a porosidade superficial (ou seja, a relação entre vazios e a área total de fibras baseando-se em imagens como as de microscópio eletrônico de varredura) (GHASEMI-MOBARAKEH *et al.*, 2007; ABUZADE *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2017; YU; MYUNG, 2018). Isto conseqüentemente fornece apenas um resultado da superfície do meio filtrante capturado em fotografia. Um cálculo comum é realizado usando as densidades da trama fibrosa e do material constituinte (BAGHERZADEH *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018). Contudo, este método negligencia eventuais vazios e poros internos das próprias fibras, não apenas os espaços entre fibras vizinhas que serve, para o caso de filtração, à passagem do fluido. Termoporosimetria é igualmente baseada na massa da amostra (FASHANDI; KARIMI, 2012) e possui o mesmo entrave. Porosímetros de fluxo capilar também são usados (FREY; LI, 2007; DENG *et al.*, 2018), mas requerem que as amostras sejam imersas em um líquido que posteriormente é extrudado do material fibroso por um fluxo de gás com pressões de até 100–500 psi para obter a distribuição de tamanho de poros (POROUS MATERIALS INC, 2020).

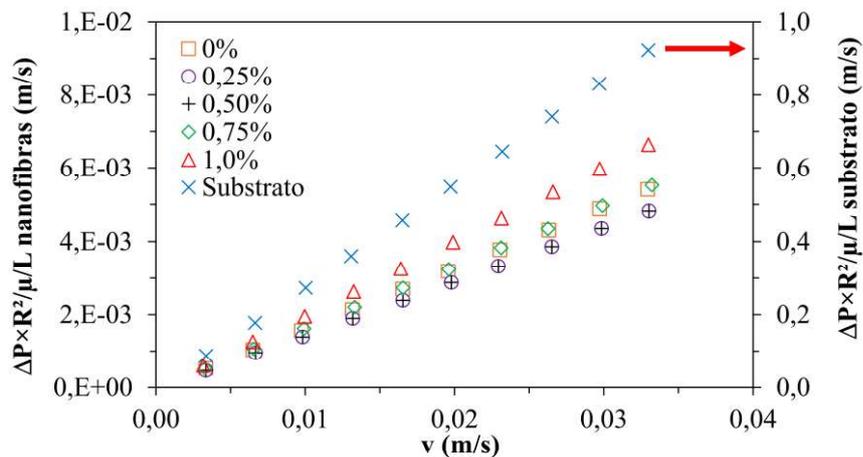
Para amostras eletrofiadas sobre um substrato de microfibras, o valor real de porosidade da camada de nanofibras pode ser mascarado pela porosidade do substrato. Ademais, a produção de uma camada isolada de nanofibras poderia ser ligeiramente distinta daquela fiada já sobre o substrato, uma vez que se requereria maior tempo de confecção de uma camada de fibras de espessura suficiente para medição em porosímetros. A diferença de potencial entre coletor envolvido por substrato e agulha também poderia ser diferente daquela entre a agulha e o coletor descoberto. Ainda, a injeção de um líquido com demasiada pressão poderia alterar ou ainda deteriorar a estrutura das fibras.

Em estudos envolvendo a confecção de nanofibras para meios filtrantes para filtração de ar, a equação de Ergun (1952), derivada para leitos granulares, tem sido usada para obter tal propriedade (BORTOLASSI *et al.*, 2019; ALMEIDA *et al.*, 2020). Por outro lado, a equação de Davies (1953, 1973) é consolidada no campo de filtração de gases, uma vez que foi desenvolvida já para leitos fibrosos. Alexandrescu *et al.* (2016) e Leung *et al.* (2017) utilizaram esta equação associada a outros equacionamentos para calcular a eficiência de filtração de meios filtrantes e obtiveram grande concordância com os dados experimentais. Hung e Leung (2011) usaram a mesma equação para obter a queda de pressão de ar atravessando filtros eletrofiados feitos de Nylon 6, obtendo boa concordância com os dados experimentais.

6.2. Determinação da porosidade e análise de variáveis

A Figura 6.2 apresenta o rearranjo dos dados de forma a obter a porosidade a partir das Equações 4.2, 6.12, 6.4–6.6 (lembrando-se que, para a Equação 6.1, de Ergun, os dados foram utilizados tais como apresentados na Figura 4.11). Os membros à esquerda das equações foram plotados em função da velocidade superficial do gás de forma a obter-se o coeficiente angular das curvas, uma vez que são funções exclusivamente de ϵ . Salienta-se, novamente, que os dados de permeabilidade foram obtidos dentro do regime de escoamento Darcyano, assim apenas o termo linear da Equação de Ergun foi considerado para a obtenção do coeficiente angular da parte linear da equação.

Figura 6. 2. Remanejamento de variáveis de permeabilidade para a obtenção da porosidade



Com os coeficientes obtidos das curvas das Figuras 4.11 e 6.2, foi possível obter as porosidades que estão exibidas na Tabela 6.1. Verifica-se que o meio filtrante de celulose possuía menor porosidade que as camadas de nanofibras advindas das soluções com diversas concentrações de surfactante.

Tabela 6. 1. Porosidades obtidas a partir dos modelos

Amostra	Substrato	0%	0,25%	0,50%	0,75%	1,0%
d_f (nm)	25824	234	229	186	192	180
L (μm)	309,5	11,6	12,8	11,7	10,0	9,38
Ergun	0,6028	0,9403	0,9441	0,9397	0,9355	0,9349
Davies	0,5561	0,9530	0,9525	0,9567	0,9479	0,9464
Langmuir	0,5419	0,9521	0,9517	0,9557	0,9471	0,9457
Kuwabara	0,5810	0,9621	0,9617	0,9651	0,9580	0,9568
Pich	0,5774	0,9548	0,9537	0,9585	0,9490	0,9472
Tomadakis e Robertson	0,5293	0,9237	0,9278	0,9232	0,9180	0,9167

A característica de alta porosidade das camadas de nanofibras tem sido observada e representa que uma quantidade mínima de material é necessária para aumentar os fenômenos de transporte envolvendo a penetração de microrganismos, fármacos e outras partículas, considerando uma mesma espessura de material fibroso (YARIN *et al.*, 2014; LEE; KIM, 2018). Isto pode ser observado utilizando a definição de gramatura:

$$W = \alpha \times L \times \rho_f = (1 - \varepsilon) \times L \times \rho_f \quad (6.7)$$

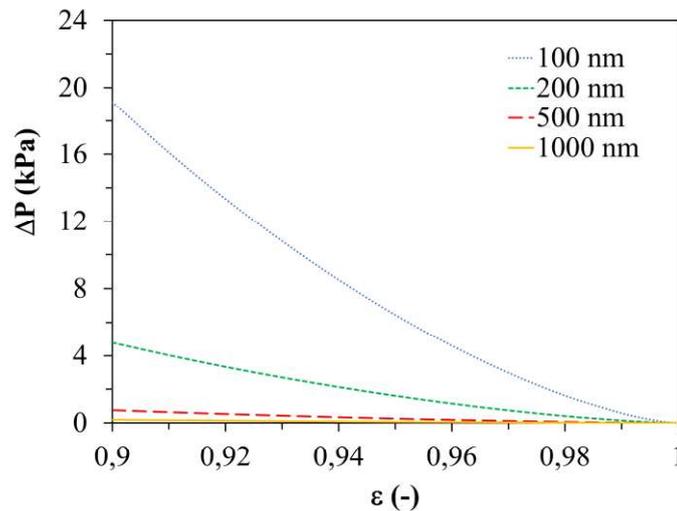
O aumento da porosidade implica na diminuição da densidade de empacotamento e assim, em uma diminuição da gramatura, que é assim definida como a massa por unidade de área do meio poroso, considerando uma mesma densidade do material que constitui as fibras (no caso de leitos fibrosos) e mesma espessura. Adicionalmente, Ramakrishna *et al.* (2005) salientaram que a porosidade, bem como o tamanho de poros, é uma propriedade crítica para determinar a performance de membranas em suas devidas aplicações. Enquanto a porosidade está relacionada com o fluxo de fluido que atravessa o meio poroso, o tamanho de poros é a propriedade que discrimina quais espécies podem permear através do meio de acordo com o tamanho ou peso molecular destas espécies.

Os resultados da Tabela 6.1 também mostram que houve apenas pequena variação entre os valores obtidos usando as diferentes equações de permeabilidade, com a porosidade do substrato variando entre 0,52 e 0,60 e a das camadas de nanofibras variando entre 0,91 e 0,96. Embora as diferenças entre os modelos sejam pequenas à primeira vista, a influência destas diferenças na queda de pressão é grande, especialmente para o caso das nanofibras.

A Figura 6.3 apresenta a queda de pressão de meios filtrantes de diferentes diâmetros de fibra (considerando distribuição monodispersa de tamanho de fibras) usando a Equação de Davies (Equação 4.2) para 100 μm de espessura de leito, quando uma corrente de ar a 26°C e 92,2 kPa atravessa-o a 5,0 cm/s. É possível verificar que as mudanças na porosidade para valores acima de 0,90 resultam em grandes diferenças para a queda de pressão predita, com tal diferença aumentando com a diminuição do tamanho de fibra. Isto ocorre porque a queda de pressão é dependente do inverso do quadrado do diâmetro de fibra (Equações 4.2, 6.1–6.6). Por exemplo, uma queda de pressão de ~ 19.000 Pa é obtida para fibras de 100 nm de diâmetro e com 0,90 de porosidade (do leito), enquanto ~ 13.000 Pa é obtida para fibras de mesmo tamanho e com 0,92 de porosidade; para leito de fibras com 200 nm de diâmetro, uma diminuição da queda de pressão de ~ 4800 Pa a ~ 3300 Pa é atingida com o aumento de 0,90 a 0,92 de porosidade do leito. Para o mesmo incremento de porosidade, a diferença na queda de pressão

de um leito de fibras de 500 nm de diâmetro é irrisória. Portanto, a acurácia do resultado de porosidade é crucial quando se lida com camadas de nanofibras, justificando assim o uso de um modelo que correlacione ao máximo os dados teóricos aos experimentais.

Figura 6. 3. Queda de pressão em função da porosidade para meios filtrantes de diferentes diâmetros de fibra com espessura de leito de 100 μm

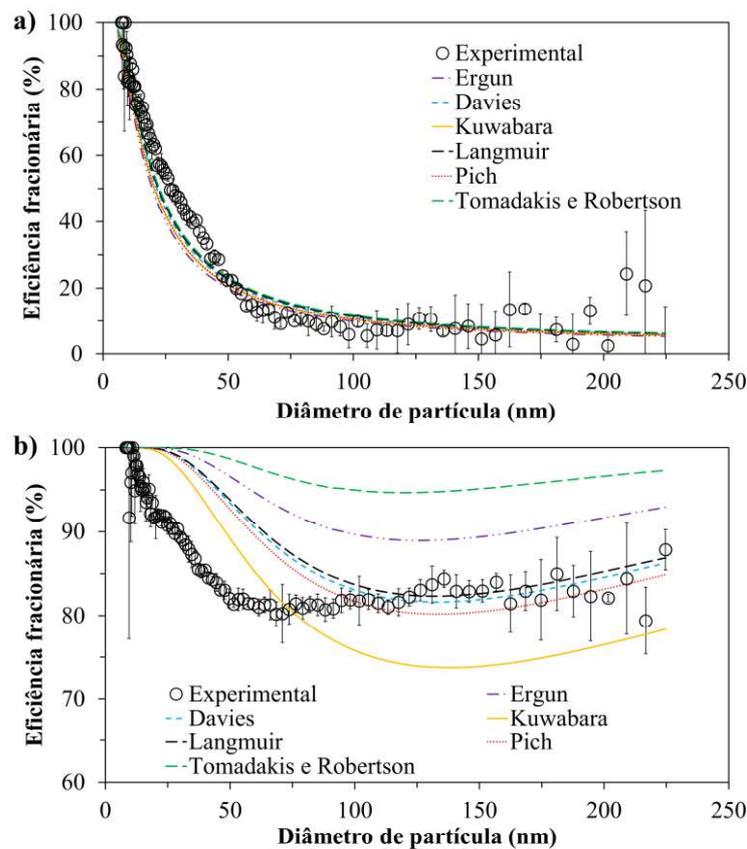


De forma a verificar o mais adequado modelo de permeabilidade para obter a porosidade dos meios filtrantes, especialmente para as camadas de nanofibras, as curvas de eficiência fracionária para a coleta de nanopartículas dispersas no ar foram calculadas e apresentadas na Figura 6.4 para a amostra produzida sem surfactante e para o substrato. A eficiência teórica foi obtida a partir das Equações 5.1 a 5.9 e a Equação 5.12, para o caso do substrato contendo nanofibras. Foi considerada uma corrente de ar a 5,0 cm/s contendo partículas de NaCl (5,94 a 224,7 nm) conforme distribuição granulométrica da Figura 4.12 (a). As hipóteses assumidas para a obtenção dos modelos de eficiência foram apresentadas no capítulo 5.

Como pode ser visto na Figura 6.4 (a), as curvas de eficiência usando as porosidades obtidas a partir dos modelos de permeabilidade se adequaram bem aos dados experimentais para o substrato de microfibras, embora tenha havido uma pequena subestimativa para partículas menores que 50 nm. Para o meio filtrante contendo nanofibras, no entanto (Figura 6.4 (b)), os modelos de Ergun e Tomadakis e Robertson subestimaram os dados experimentais para partículas maiores que ~ 75 nm e superestimaram os resultados acima deste valor de tamanho de partícula. Os demais modelos (Davies, Langmuir e Pich) se adequaram bem aos dados para partículas maiores que 100 nm, enquanto superestimaram a eficiência para partículas menores que 100 nm. Os desvios dos dados experimentais podem ser relacionados com a

dificuldade de usar as expressões teóricas, baseadas nas equações de Navier-Stokes que consideram a Mecânica do Contínuo, enquanto a faixa de partículas avaliada é próxima do caminho livre médio do gás, providenciando comportamento de não continuidade às partículas. Ademais, as hipóteses de homogeneidade do tamanho das fibras (visto que se considerou um tamanho mediano para o cálculo das eficiências teóricas, mesmo havendo uma distribuição de tamanho de fibras), forma esférica das partículas e fibras eletricamente neutras pode ter levado a divergências entre resultados teóricos e experimentais. As medições de tamanho de fibras e espessura das camadas de fibras também podem ter sido fontes de desvios. De fato, tais divergências entre valores teóricos e experimentais nesta faixa de tamanho de partícula (abaixo de 100 nm) também estão presentes em trabalhos da literatura (LEUNG *et al.*, 2010; WANG, 2013), mesmo quando hipóteses mais “fracas” que as utilizadas na presente pesquisa foram assumidas.

Figura 6. 4. Curvas de eficiência fracionária teóricas e experimentais para o substrato (a) e para substrato com nanofibras formadas sem surfactante (b)



Embora seja possível que as considerações sobre a modelagem da eficiência podem não ser suficientes para prever com maior rigor os fenômenos de coleta dos nanoparticulados a

partir das nanofibras, é claro que a porosidade obtida dos modelos de Pich e as correlações de Davies e Langmuir ajustaram melhor os dados experimentais. De fato, mesmo que o modelo de Pich tenha sido validado para números de Knudsen de fibra abaixo de 0,25, ele se ajustou para a faixa avaliada aqui, que forneceu números de Knudsen entre 0,006 e 0,86. Este modelo de eficiência (PICH, 1966), diferentemente do de Kuwabara (1942), foi desenvolvido a partir das equações de Navier-Stokes considerando a possibilidade de escorregamento ao redor da superfície do cilindro imaginário que envolve a fibra, como explicado anteriormente, portanto é um modelo mais realista para um fluido atravessando um leito de fibras. Por sua vez, o modelo de Ergun, que foi desenvolvido para leitos empacotados de partículas esféricas (ERGUN, 1952), não foi suficiente para abranger os fenômenos envolvendo nanofibras e nanopartículas. O modelo de Langmuir ajustou adequadamente os pontos experimentais, porém, a inclusão de um fator numérico juntamente ao modelo teórico desenvolvido (Equação 6.2) torna sua concepção insegura. Finalmente, embora o modelo de Tomadakis e Robertson seja um modelo razoavelmente complexo e que leva em conta a tortuosidade do arranjo de fibras, ele parece não se ajustar bem para porosidades acima de 0,9, o que ocorreu no trabalho de Woudberg (2017) quando uma malha de fibras tridimensional foi considerada.

A Tabela 6.2 exibe as eficiências globais teóricas de coleta, em base mássica, das amostras, obtidas a partir dos dados de eficiência fracionária (Equações 5.10 e 5.11). Também estão incluídos, em parênteses, os desvios absolutos de cada valor teórico em relação ao respectivo valor experimental.

Tabela 6. 2. Eficiências de coleta globais teóricas obtidas com a porosidade a partir dos diferentes modelos de permeabilidade (desvio absoluto em relação aos dados experimentais dados em parênteses)

Amostra	Substrato	0%	0,25%	0,50%	0,75%	1,0%
Experimental	12,3	82,4	94,7	95,0	96,4	95,8
Ergun	9,42 (-2,85)	88,6 (6,17)	98,8 (4,07)	93,3 (-1,62)	102 (6,00)	92,5 (-3,32)
Davies	10,5 (-1,76)	82,1 (-0,332)	94,9 (0,229)	87,8 (-7,10)	98,6 (2,14)	89,4 (-6,50)
Langmuir	10,8 (-1,43)	82,7 (0,300)	95,4 (0,716)	88,4 (-6,58)	98,1 (2,50)	89,6 (-6,22)
Kuwabara	9,94 (-2,33)	74,9 (-7,54)	88,4 (-6,27)	82,3 (-12,6)	93,0 (-3,43)	84,2 (-11,6)
Pich	10,0 (-2,25)	80,8 (-1,64)	94,2 (-0,540)	86,8 (-8,11)	98,0 (1,61)	89,0 (-6,84)
Tomadakis e Robertson	11,1 (-1,15)	93,6 (11,1)	>100 (8,60)	95,3 (0,322)	>100 (8,71)	94,9 (-0,913)

É mostrado na Tabela 6.2 que o modelo de Davies apresentou menores desvios em relação aos dados experimentais frente aos demais modelos, apesar de variações entre as amostras, enquanto os outros forneceram aleatoriamente maiores ou menores desvios dependendo da amostra. O modelo de Davies, na realidade, é uma correlação de dados experimentais para meios filtrantes fibrosos de diferentes materiais avaliados sob regime de escoamento Darcyano, porém se ajustou muito bem aos dados de eficiência de coleta. Portanto, pode ser útil para obter a porosidade dos meios filtrantes. Além disso, é necessário enfatizar que a pressão exercida pelo ar para atravessar as amostras é bem baixo na velocidade empregada neste estudo (próxima à atmosférica), claramente menor que a normalmente aplicada em porosímetros baseados na extrusão de um líquido previamente inserido na trama fibrosa, como mencionado na Revisão bibliográfica. Neste último método, tal pressão poderia ocasionar mudanças na estrutura interna do material composto de nanofibras durante as medições e mascarar os resultados.

De posse dos resultados obtidos até então, o trabalho se estendeu para averiguar se a metodologia de obtenção da porosidade a partir de ensaios de queda de pressão resultaria em dados similares aos obtidos por meio de outros métodos. Isto também foi realizado para avaliar a amplitude da validação desta técnica tanto para o caso de leito de nanofibras quanto para o de microfibras. Assim, a Tabela 6.3 apresenta os resultados obtidos dos dados de Hung e Leung (2011), em que a porosidade foi obtida a partir da Equação 6.7. A Tabela 6.4 apresenta os resultados comparando-se com os dados de Hubbard *et al.* (2012) para meio filtrante de microfibras, cuja porosidade foi dada pelo fornecedor dos meios filtrantes comerciais. Os desvios percentuais em relação aos valores retirados dos trabalhos da literatura foram calculados como: $100 \times ((\varepsilon_{\text{calculado}} - \varepsilon_{\text{literatura}}) / \varepsilon_{\text{literatura}})$ e estão em parênteses.

Pode ser identificado a partir da Tabela 6.3 que os desvios entre as porosidades calculadas a partir da gramatura e da densidade do material da fibra e aquelas obtidas do modelo de Davies foram as menores, seguidas pelas associadas ao modelo de Langmuir, o que significa que esta metodologia pode ser realmente tão útil quanto técnicas baseadas na definição da porosidade. No entanto, é preciso salientar que as fibras produzidas por Hung e Leung (2011) foram obtidas a partir de soluções de Nylon 6, de forma que a densidade do material original coincidia com a densidade das fibras produzidas após a evaporação do solvente, o que poderia não ocorrer para soluções multicomponentes. As diferenças entre a densidade do material original e a densidade das fibras poderia conduzir a diferenças que implicariam em grandes variações entre os resultados de permeabilidade, como mostrado na Figura 6.3. Adicionalmente,

as fibras produzidas por Hung e Leung (2011) aparentemente não possuíam poros internos como mostrado nas imagens de MEV naquele trabalho. Portanto, a metodologia apresentada no presente trabalho poderia ser mais adequada para uma diversidade maior de tramas fibrosas.

Tabela 6. 3. Comparação entre a porosidade obtida na literatura, usando gramatura e densidade do material, de Hung e Leung (2011) e a obtida com cada modelo de permeabilidade, com desvios percentuais em parênteses

Amostra	d_f (nm)	L (μm)	$\varepsilon_{\text{literatura}}$	$\varepsilon_{\text{Ergun}}$	$\varepsilon_{\text{Davies}}$	$\varepsilon_{\text{Langmuir}}$	$\varepsilon_{\text{Kuwabara}}$	$\varepsilon_{\text{Pich}}$	$\varepsilon_{\text{Tomadakis e Robertson}}$
S	94	6,1	0,9936	0,9847 (-0,9)	0,9929 (-0,07)	0,9940 (0,04)	0,9957 (0,2)	0,9950 (0,1)	0,9815 (-1)
M1	185	6,2	0,9937	0,9864 (-0,7)	0,9941 (0,04)	0,9947 (0,1)	0,9963 (0,3)	0,9958 (0,2)	0,9826 (-1)
M2	185	6,9	0,9887	0,9777 (-1)	0,9883 (-0,04)	0,9888 (0,01)	0,9918 (0,3)	0,9906 (0,2)	0,9717 (-2)
M3	185	8,4	0,9818	0,9683 (-1)	0,9813 (-0,05)	0,9817 (-0,01)	0,9856 (0,4)	0,9835 (0,2)	0,9602 (-2)
M4	185	15,7	0,9804	0,9666 (-1)	0,9799 (-0,06)	0,9802 (-0,02)	0,9845 (0,4)	0,9820 (0,2)	0,9578 (-2)
L	220	15,0	0,9767	0,9632 (-1)	0,9767 (0,0002)	0,9768 (0,01)	0,9820 (0,5)	0,9787 (0,2)	0,9532 (-2)

* S, M e L denotam as amostras produzidas respectivamente com 12, 20 e 24% de solução de Nylon 6

Tabela 6. 4. Comparação entre a porosidade obtida na literatura, usando gramatura e densidade do material, de Hubbard et al. (2012) e a obtida com cada modelo de permeabilidade, com desvios percentuais em parênteses

Amostra	d_f (μm)	L (mm)	$\varepsilon_{\text{literatura}}$	$\varepsilon_{\text{Ergun}}$	$\varepsilon_{\text{Davies}}$	$\varepsilon_{\text{Langmuir}}$	$\varepsilon_{\text{Kuwabara}}$	$\varepsilon_{\text{Pich}}$	$\varepsilon_{\text{Tomadakis e Robertson}}$
0,2 atm	15	1	0,9	0,8814 (-2)	0,8762 (-3)	0,8814 (-2)	0,9022 (0,2)	0,8985 (-0,02)	0,8519 (-5)
0,8 atm	15	1	0,9	0,8388 (-7)	0,8185 (-9)	0,8272 (-8)	0,8542 (-5)	0,8526 (-5)	0,8006 (-11)

Da Tabela 6.4, contudo, nota-se que os desvios foram muito maiores para os resultados obtidos com corrente gasosa a 0,8 atm do que na condição a 0,2 atm. De fato, as curvas do termo $\Delta P \times R^2 / L \times \mu$ versus velocidade obtidas dos resultados de Hubbard *et al.* (2012) (não exibidos aqui por questões práticas) apresentaram uma tendência não linear para o caso de 0,8 atm, com R^2 de regressão linear igual a 0,9826, enquanto este coeficiente foi igual a 0,9952 para 0,2 atm. A queda de pressão experimental para esta maior pressão forneceu, de fato, maior desvio em relação à média no trabalho de Hubbard *et al.* (2012). Todavia, os dados obtidos para 0,2 atm foram suficientes para possibilitar a comparação entre a porosidade fornecida pelo fabricante e a obtida com os modelos de permeabilidade, que forneceram pequeno desvio entre os resultados, sendo o modelo de Pich o mais adequado (-0,02% para 0,2 atm). É importante frisar que este modelo teórico e mais sofisticado foi validado para números de Knudsen de fibra menores que 0,25, que foi o caso para os meios filtrantes de microfibras usados no trabalho

original (0,05 e 0,01 respectivamente para 0,2 e 0,8 atm, lembrando que λ é dependente da pressão do gás (RIEHLE, 1997)).

Surpreendentemente, o modelo de Davies apresentou um dos maiores desvios, o que permite inferir que esta correlação não abrange os dados experimentais nesta faixa de condições tanto quanto os outros modelos. Em seu trabalho, Davies (1953) já apresentou os dados experimentais em termos do termo $\Delta P \times R^2/L \times \mu$, não sendo possível verificar quais tamanhos de fibra foram usados naquele trabalho. O autor (DAVIES, 1973) determinou a faixa de validação da sua correlação em termos de densidade de empacotamento, que traduzindo para porosidade seria entre 0,7 e 0,994. Portanto, os resultados obtidos para o substrato de celulose da Tabela 6.2 estariam um pouco distantes desta faixa, embora os resultados obtidos para a eficiência do substrato usando a porosidade com este modelo tenha fornecido o menor desvio em relação ao valor experimental. Dito isto, é necessário retornar à Figura 6.3, que mostra que a variação da porosidade fornece maior desvio sobre a queda de pressão na faixa entre 0,9 e 1 quando a fibra possui diâmetro em escala nanométrica, mas com pouca diferença sendo observável ainda nesta faixa de porosidade quando as fibras possuem 1 μm de diâmetro. Os valores obtidos e apresentados na Tabela 6.4 são $\sim 0,9$, o que implica que o desvio entre porosidades usando este modelo e aquele fornecido pelo fabricante é baixo. Assim, ocorreria pouco desvio do valor real em relação a qualquer predição do consumo energético durante a filtração por parte de um meio filtrante de microfibras. Finalmente, aponta-se que imprecisões referentes aos próprios dados experimentais e dos dados fornecidos pelo fabricante e usados nesta avaliação não escapam de ter alguma influência sobre os resultados obtidos e seus desvios.

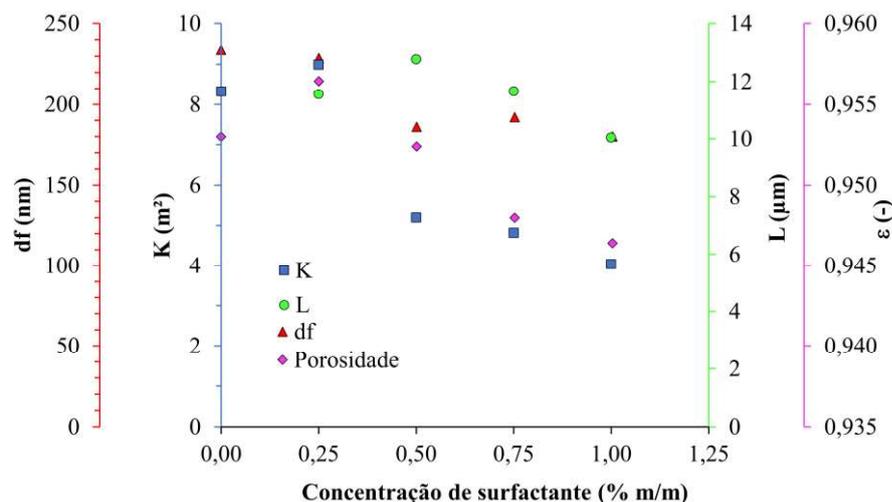
Para os resultados de ambas as Tabelas 6.2 e 6.3, mostrou-se que o modelo de Tomadakis e Robertson não se adequou bem aos dados experimentais para altos valores de porosidade, apesar de ser um modelo mais complexo e mais recente. Os parâmetros de tortuosidade associados à difusão nos quais este modelo é embasado podem não ser adequados o suficiente para as condições experimentais empregadas, nas quais foram consideradas tramas de nanofibras com alta porosidade.

Importante ponto de discussão que precisa ser enfatizado é que, apesar de os modelos de permeabilidade avaliados nesta pesquisa terem sido majoritariamente publicados há décadas, sua demonstrada acurácia permite-lhes serem úteis ainda hoje, especialmente a correlação de Davies. Esta equação permanece sendo revisitada por diferentes autores em suas pesquisas recentes. Além dos trabalhos já mencionados (HUNG; LEUNG, 2011; ALEXANDRESCU *et*

al., 2016; LEUNG *et al.*, 2017), o modelo de Davies foi exitosamente utilizado para modelar a permeabilidade de meios filtrantes fibrosos com distribuição de tamanho de fibra bimodal, sendo mais acurado com os dados experimentais que os modelos avaliados no trabalho de Gervais *et al.* (2012). Esta equação também foi usada para obter a densidade de empacotamento de um meio filtrante para estudar o entupimento por partículas ultrafinas de filtros HEPA de fibra de vidro (Thomas *et al.*, 2001). Woudberg (2017) usou diversos modelos de permeabilidade, incluindo o de Davies, para prever a permeabilidade de arranjos fibrosos bi e tridimensionais, considerando diferentes orientações das fibras em relação ao fluxo de fluido que as ultrapassava. No estudo, é possível verificar a acurácia do modelo de Davies na sua faixa de validação de porosidades. Woudberg (2017), como já dito, também avaliou o modelo de Tomadakis e Robertson (2005) e afirmou que este modelo se adequou bem aos seus dados experimentais, embora o ajuste não tenha sido acurado para porosidades maiores que 0,9 para um arranjo de fibras tridimensional.

Da análise feita até aqui, julgou-se o modelo de Davies como o modelo que mais se adequou à faixa de estudo da presente pesquisa. Portanto, as porosidades experimentais empregadas nos estudos teóricos a serem exibidos adiante foram obtidas a partir desta técnica e deste modelo. Assim, a Figura 6.5 sumariza a influência da concentração do surfactante utilizado nesta pesquisa sobre as características estruturais dos meios filtrantes de nanofibras produzidos. Constam na Figura 6.5 a mediana da distribuição de diâmetros de fibras (d_f), a espessura (L), a constante de permeabilidade Darcyana (K) e a porosidade (ε), obtida do modelo de Davies.

Figura 6. 5. Propriedades estruturais dos meios filtrantes de nanofibras em função da concentração de surfactante de suas soluções originárias



Embora os valores tenham ordens de magnitude distintas e algumas das propriedades sejam relacionadas às outras, há claro aumento dos valores destas propriedades estruturais conforme a concentração de Triton X-100 aumenta de zero a 0,25% em massa, seguido pelo decréscimo de seus valores. O efeito das propriedades das soluções poliméricas fica novamente evidente, visto que houve aumento da viscosidade da solução com o incremento inicial de surfactante, seguido por redução da viscosidade para posteriores incrementos. Isto, juntamente à diminuição da tensão superficial, a despeito do decréscimo da condutividade elétrica, resultou em maior estiramento do jato projetado do cone de Taylor, produzindo nanofibras mais finas que formaram leitos fibrosos de porosidade decrescente e mais restritos à passagem do fluxo de ar.

No Apêndice F, está apresentado um desenvolvimento do estudo da metodologia de obtenção da porosidade de meios filtrantes. No estudo, um modelo de permeabilidade de gases no interior de meios fibrosos, desenvolvido a partir da teoria dos fractais, foi acoplado com a lei de Darcy de permeabilidade para a obtenção da porosidade dos meios filtrantes desenvolvidos experimentalmente.

6.3. Conclusões parciais

Modelos de escoamento viscoso de gás relativo a fibras foram exitosamente aplicados para obter a porosidade de tramas fibrosas compostas por microfibras e nanofibras, sendo sua aplicação em filtração ou não. A metodologia é menos intrusiva (além de, claro, mais simples e mais barata) que métodos que envolvem a aplicação de gases a altas pressões. Ar atmosférico atravessando um duto contendo o elemento fibroso, devidamente equipado com medidores de pressão, é de simples execução. Tal técnica pode ser mais confiável para uma mais ampla diversidade de leitos fibrosos que equações baseadas na densidade dos materiais usados na confecção das fibras. O método proposto pode ser principalmente interessante quando se trata de nanofibras, visto que uma pequena variação na porosidade na faixa entre 0,9 e 1 poderia induzir a erros nos resultados das propriedades dependentes da porosidade. Assim, maior acurácia é requerida para o caso de leitos fibrosos de nanofibras em relação aos compostos por microfibras.

7. PROJETO DE SISTEMA DE VENTILAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE AR UTILIZANDO MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS

Este capítulo é resultado de um esforço em demonstrar a aplicabilidade dos meios filtrantes de nanofibras em uma operação real: um sistema de ventilação e condicionamento de ar para a retenção de partículas $PM_{2,5}$ em uma sala na qual nanopartículas virais são geradas. Isto quer dizer que, na presente Tese de Doutorado, se buscou abranger a análise das nanofibras desde sua confecção via *electrospinning* a partir de soluções poliméricas (incluindo o efeito de seus constituintes sobre o processo) até sua aplicação em pequena e grande escala enquanto elementos filtrantes para filtração em ar. O projeto deste sistema de ventilação também abarca conceitos inerentes à Engenharia Química, como o balanço de massa do aerossol em um ambiente fechado. Deste modo, também compreende aspectos da Área de Pesquisa de Controle Ambiental, como a preocupação em atender às recomendações sanitárias internacionais para além da otimização em termos de eficiência e consumo energético de processos de separação. Portanto, inicialmente serão apresentados aspectos e estudos envolvendo sistemas de ventilação e condicionamento de ar, bem como a modelagem matemática e os parâmetros para análise. Posteriormente, os resultados serão exibidos e discutidos de forma a interligar os conceitos e dados obtidos em capítulos anteriores com a aplicação em grande escala propriamente dita. Se ressalta novamente a aplicabilidade do PVA para este tipo de estudo quanto à obtenção de dados experimentais úteis e convenientes em termos ambientais e de segurança em laboratório.

7.1. Revisão bibliográfica

Uma das aplicações imediatas dos meios filtrantes para filtração de ar é o emprego em sistema HVAC (*Heating, Ventilation and Air Conditioning*), que consiste em um conjunto de dutos para ventilação. Geralmente, tal sistema está relacionado ao conceito de Salas Limpas, em que diferentes categorias de salas determinam a concentração máxima de particulado de determinado diâmetro no interior do ambiente, conforme ISO 146441-1 (TAN, 2014). Neste tipo de sistema, a coleta de particulado pode ser realizada por meios filtrantes e precipitadores eletrostáticos, pois ambos possuem alta eficiência para partículas de pequeno tamanho (PARK *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2013). No entanto, filtros HEPA (*High Efficiency Particulate Arrestance*) são preferíveis, pois precipitadores podem produzir gás ozônio e conseqüentemente compostos orgânicos voláteis (VOCs), como terpenos e aldeídos. (WARING *et al.*, 2008).

O projeto de sistemas de HVAC tem sido realizado para o controle da emissão de partículas virais em ambientes fechados, como no trabalho de Azimi e Stephens (2013), no qual se considerou um escritório fictício com dispersão de vírus *Influenza*. Mais recentemente no trabalho de Zhang *et al.* (2021), foi considerado um ônibus com dispersão de vírus SARS-COV-2. Este último vírus, fortemente investigado após o início da pandemia iniciada em 2019 (WHO, 2020), possui formato esférico e algum polimorfismo, com diâmetros variando entre 60 a 140 nm e apresentando *spikes* com 9 a 12 nm de tamanho em toda a sua superfície externa (ZHU *et al.*, 2019; SCHELLER *et al.*, 2020). No geral, partículas patogênicas são consideradas como particulados poluentes de ar, visto que se suspendem em ar facilmente: vírus possuem tamanhos entre 20 e 400 nm, bactérias, entre 200 nm e 2,0 μm , enquanto esporos de fungos possuem entre 2,0 e 8,0 μm (JOHNSON *et al.*, 2009; SUNG *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2018). Uma forma comum de dispersão destes agentes é através da emissão de gotículas a partir de um indivíduo contaminado, ao tossir, espirrar ou falar, emitindo gotículas entre 12 e 21 μm contendo enzimas, eletrólitos e material genético destes agentes (STADNYTSKYI *et al.*, 2020). No entanto, a dinâmica de aerossóis é complexa, visto que há possibilidade de partículas virais dispersas coalescerem até tamanhos maiores que 2,5 μm (SETTI *et al.*, 2020). Ainda é possível que gotículas de saliva como as que contém SARS-COV-2 reduzam seu tamanho após dispersas em ar devido à evaporação da água, o que é dependente da temperatura e umidade ambiente (ROHIT *et al.*, 2020).

7.2. Projeto de sistema HVAC

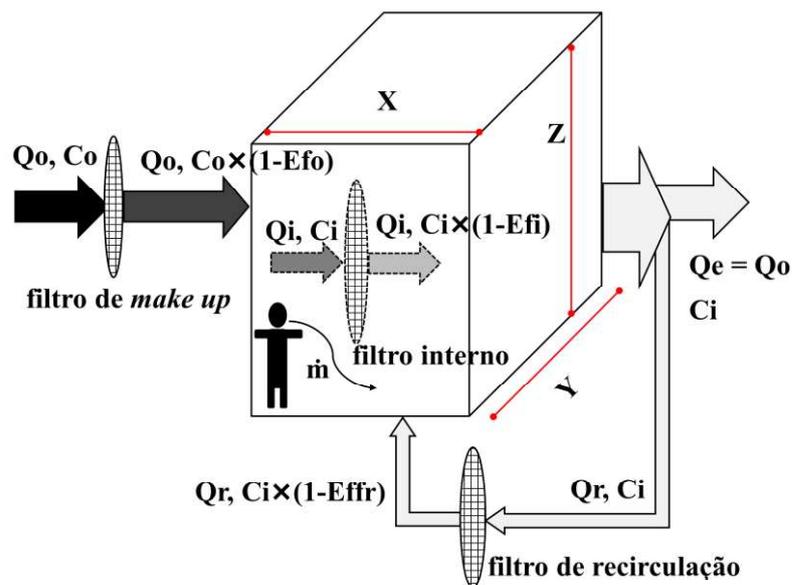
Este estudo consistiu no projeto de sistema HVAC para a retenção de $\text{PM}_{2,5}$ em uma sala contendo uma fonte de dispersão de gotículas de saliva com partículas virais (SARS-COV-2) e considerando-se filtros auxiliares com base no conceito de *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV) (ASHRAE, 2007; STEPHENS; SIEGEL; 2012). Foi utilizada como variável final de análise a energia necessária para a ventilação do sistema através da potência de ventiladores. Assim, foi possível atribuir uma estimativa de qual conjunto de filtros seria mais econômico em termos energéticos, visto que a presença de um leito de nanofibras não apenas aumenta a eficiência de coleta, como também a queda de pressão da operação. Foi fixada a concentração de saída de $\text{PM}_{2,5}$ da sala como a concentração limite média diária estipulada pela OMS, igual a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambientes *indoor* (2021).

A Figura 7.1 apresenta uma ilustração do balanço de massa para um sistema HVAC (*Box model*), contendo um reciclo e matematicamente expresso por (TAN, 2014):

$$V \times \frac{dC_i}{dt} = [Q_o \times C_o \times (1 - E_{f_o}) + Q_r \times C_i \times (1 - E_{f_r}) + \dot{m}] - (Q_e \times C_i + Q_i \times C_i \times E_{f_i}) \quad (7.1)$$

em que V é o volume interno útil da sala de dimensões X , Y e Z ; Q_o é a vazão volumétrica de ar (seta preta da Figura 7.1) contendo particulado com concentração C_o , que atravessa um filtro externo (*make up*) com eficiência de filtração E_{f_o} ; Q_r refere-se à parte da vazão de saída Q_e reciclada e que atravessa um filtro de reciclo de eficiência E_{f_r} antes de retornar ao duto de ventilação (não explicitado na Figura 7.1 para simplificar o esquema); \dot{m} refere-se à taxa de geração de particulado gerada no interior da sala, aqui a taxa de geração de gotículas contendo carga viral; C_i refere-se à concentração de particulado interna da sala (e de saída considerando o ar perfeitamente misturado), resultado da concentração de partículas antes do início da operação de ventilação e das vazões de particulado de entrada e de reciclo, sendo portanto dependente do tempo de operação t ; E_{f_i} refere-se à eficiência do meio filtrante no interior da sala, representado sob a forma de linhas tracejadas na Figura 7.1, do mesmo modo como as correntes de entrada e saída de ar desse filtro. Q_i corresponde à vazão de ar de entrada e saída do filtro interno.

Figura 7. 1. Ilustração de um sistema HVAC em uma sala



Fonte: Acervo pessoal

A solução do equacionamento resulta em:

$$C_i = (C_{i0} - C_{i\infty}) \times \exp(-t/\tau) + C_{i\infty} \quad (7.2)$$

$$C_{i\infty} = (Q_o \times C_o \times (1 - Ef_o) + \dot{m}) / (Q_o - Q_r \times (1 - Ef_r) + Q_i \times Ef_i) \quad (7.3)$$

$$\tau = V / (Q_o - Q_r \times (1 - Ef_r) + Q_i \times Ef_i) \quad (7.4)$$

sendo C_{i0} a concentração inicial de particulado no interior da sala, $C_{i\infty}$ a concentração de partículas no interior da sala quando o sistema atinge o estado estacionário e τ , uma “constante de tempo”, ou seja, um valor característico do sistema com unidade de tempo e que permite caracterizar a concentração transiente no espaço (TAN, 2014).

Para a execução do projeto, considerou-se uma sala contendo apenas um indivíduo, contaminado com SARS-COV-2 emitindo gotículas de saliva a uma taxa de 50 gotas por segundo, com mediana de $\sim 0,8$ μm de diâmetro e desvio padrão geométrico dependendo da amplitude da vocalização (ASADI *et al.*, 2019). A carga viral de SARS-COV-2 na saliva de uma pessoa infectada na primeira semana após o aparecimento dos primeiros sintomas varia entre 10^4 a 10^8 partículas/mL (ZHU *et al.*, 2020). Considerando a concentração máxima e a densidade da saliva igual a 1000 kg/m^3 , foi possível estimar a taxa de emissão de vírus no interior das gotículas para cada tamanho de gota. Sendo a faixa de tamanho de partícula de SARS-COV-2 de 60 a 140 nm, estipulou-se uma distribuição com mediana igual a 100 nm e desvio padrão geométrico de 1,1. Tomando-se a densidade do vírus como igual a 1190 kg/m^3 (HUANG *et al.*, 2006), estimou-se a taxa mássica de geração de vírus no interior da sala. Assim, \dot{m} foi obtido a partir da soma das taxas de geração de gotas e de vírus a partir de um único indivíduo ocupante da sala, contaminado com o vírus e vocalizando a uma taxa máxima de emissão de gotículas.

O valor de Q_o necessário para ventilar a sala foi calculado com base na especificação da ASHRAE 62.1 (2010), igual a $8,5 \text{ m}^3/\text{h}$ por pessoa + $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$ por área de piso, que foi estipulada como igual a 25 m^2 . Assim, X e Y eram iguais a 5 m e Z , igual a 3 m. A área de filtração para cada filtro foi estipulada como igual $0,6 \times 0,6 \text{ (m}^2\text{)}$, conforme realizado por Azimi e Stephens (2013). Usando-se a velocidade de filtração utilizada nos experimentos Q_i foi igual a $0,05 \times 0,6 \times 0,6 = 0,018 \text{ m}^3/\text{s}$. Estipulou-se que $Q_r = Q_o/3$, conforme realizado por Tan (2014). As concentrações de $\text{PM}_{2,5}$ *outdoor* (C_o) e *indoor* anteriores ao início da ventilação (C_{i0}) foram tomadas como iguais a 155 e 118 $\mu\text{g/m}^3$, relativas a um apartamento em perímetro urbano (DENG *et al.*, 2017). Foi então estipulada uma distribuição de $\text{PM}_{2,5}$ *outdoor* com mediana de 1,4 μm e desvio de 1,1. Como anteriormente mencionado, como a concentração limite média

diária estipulada pela OMS é igual a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambientes *indoor* (2021), estipulou-se que este deveria ser o valor limite de $C_{i\infty}$, abaixo do qual o sistema HVAC seria eficaz para a ventilação da sala em termos de concentração de particulado.

A Tabela 7.1 apresenta valores de classificação de filtros de acordo com o conceito de *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV) (ASHRAE, 2007; STEPHENS; SIEGEL; 2012). Desconsiderando-se a presença de nanopartículas virais advindas do exterior, estipulou-se que o filtro *make up* seria constituído de um filtro genérico que atendesse às classificações mostradas na Tabela 7.1. Os filtros interno e de reciclo, em contato com as gotículas e partículas virais, seriam compostos dos meios filtrantes de nanofibras. A Tabela 7.1 também apresenta valores de queda de pressão média obtidos por Azimi e Stephens (2013) para meios filtrantes comerciais enquadrados nestas classificações. Este parâmetro foi utilizado para o cálculo da energia requerida para ventilação. Aqui, é preciso ressaltar que, para efeitos de simplificação, o valor de queda de pressão tomado para os meios filtrantes de PVA foi o de queda de pressão inicial, visto não haver dados da performance desses meios filtrantes a longo prazo de filtração. O cálculo da energia requerida foi bastante simplificado, considerando a eficiência dos ventiladores e dos motores iguais a 1 apenas para efeitos comparativos, dada por (AZIMI; STEPHENS; 2013):

$$Pot = (Q_r + Q_i) \times \Delta P_0 + Q_o \times \Delta P_{média} \quad (7.5)$$

Tabela 7. 1. Classificação de elementos filtrantes

MERV	0,3-1 μm (%)	1-3 μm (%)	3-10 μm (%)	$\Delta P_{média}^c$ (Pa)
4 ^b	1	9	15	73
7 ^b	17	46	50	111
11 ^b	30	65	85	141
13 ^a	70	90	90	144
14 ^a	80	90	90	188
15 ^a	90	90	90	159
16 ^a	95	95	95	157
HEPA ^c	99,9	99,9	99,9	374

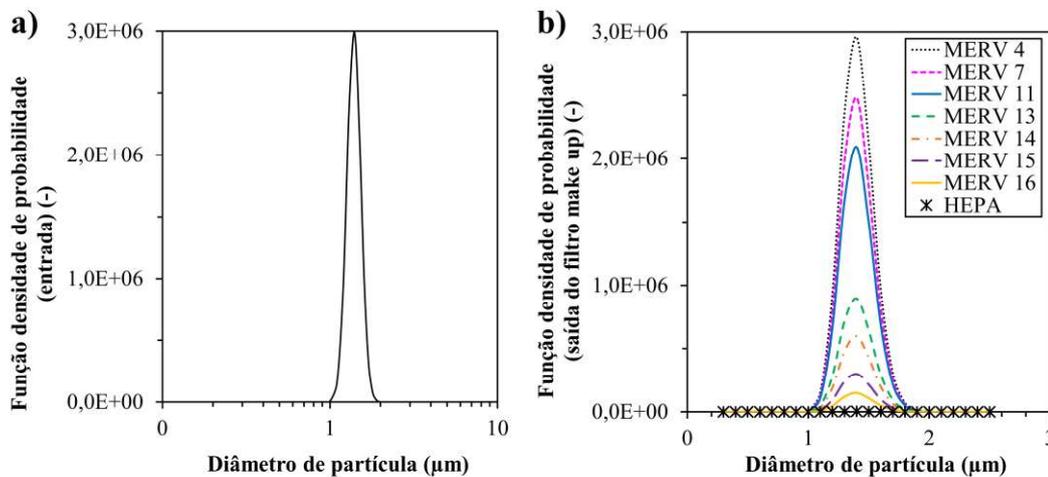
Fonte: ^aASHRAE, 2007; ^bSTEPHENS; SIEGEL; 2012; ^cAZIMI, STEPHENS, 2013

Salienta-se que o filtro HEPA a ser explorado nesta análise corresponde à denominação adotada no trabalho de Azimi e Stephens (2013). Na realidade, de acordo com a EN 1822, meios filtrantes com esta eficiência são classificados como E12, enquanto a ISO 29463 os classifica como ISO 30E (EMW FILTERTECHNIK, 2022).

7.3. Resultados e discussão

A Figura 7.2 apresenta os dados de função de densidade de probabilidade q do particulado calculada para cada tipo de meio filtrante candidato a filtro de *make up* considerando um particulado advindo do ambiente externo $PM_{2,5}$ (mediana: $1,4 \mu m$; desvio padrão geométrico: 1,1). À esquerda, para o aerossol na entrada do meio filtrante e à direita, na saída, para cada tipo de filtro MERV e para filtro HEPA. Uma análise rápida permite estabelecer relações com resultados posteriores.

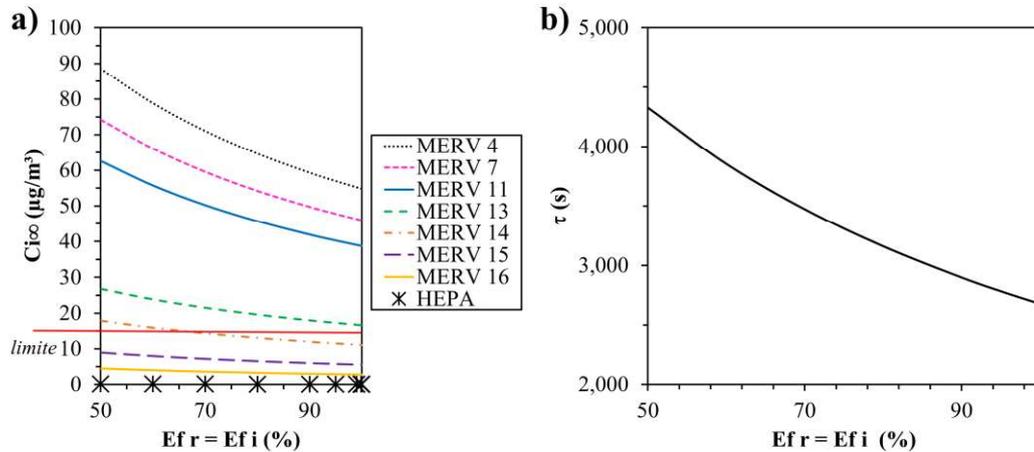
Figura 7. 2. Função densidade de probabilidade do particulado antes (a) e após (b) a filtração com diferentes classificações para o filtro *make up*



Verifica-se não apenas a redução da densidade de probabilidade do aerossol com o aumento da classificação MERV devido ao aumento da eficiência (Tabela 7.1), como também a drástica redução obtida entre os meios filtrantes classificados por Stephens e Siegel (2012) e os da norma ASHRAE 52.2. A propósito, constata-se uma modificação na mediana da distribuição das curvas a depender da classificação do meio filtrante. Isto ocorreu porque, para os tipos MERV 15 e 16 e para o filtro HEPA, a eficiência de coleta é igual para as subdivisões da distribuição de tamanho de partícula (Tabela 7.1), o que não ocorre com os demais.

A partir dos cálculos e hipóteses assumidas, obteve-se os valores de $C_{i\infty}$ (Figura 7.3 a) e τ (Figura 7.3 b) para os sistemas contendo diferentes filtros *make up* e filtros interno e de reciclo de eficiências $Ef_r = Ef_i$ conforme esquema da Figura 7.1. A concentração de saída estipulada (denominada *limite*) está destacada em vermelho para o gráfico de $C_{i\infty}$.

Figura 7. 3. Valores de $C_{i\infty}$ (a) e τ (b) para diferentes configurações de filtro *make up* e filtros de reciclo e interno do sistema HVAC proposto



Da Figura 7.3 (a), verifica-se que, para as condições operacionais e parâmetros de entrada utilizados neste estudo, não há combinação viável entre meios filtrantes de PVA de quaisquer eficiências com filtros *make up* com classificação MERV 4, 7, 11 e 13. Para a faixa de eficiência observada (50 a 99,99%), a concentração de $PM_{2.5}$ (incluindo gotículas e partículas virais) ao atingir-se o estado estacionário após o início da operação de ventilação é superior ao limite de $15 \mu g/m^3$ recomendado pela OMS (2021). Para o filtro MERV 14, sua associação com os meios filtrantes de PVA passa a ser viável para eficiências de filtração acima de 70%. Contudo, é necessário frisar que a eficiência de filtração para nanopartículas é fundamental no caso de retenção de partículas virais em ambientes fechados. Um sistema de ventilação e condicionamento de ar inadequado pode simplesmente ajudar na dispersão do vírus em vez de retê-lo, como reportado em um restaurante em Guangzhou (China) contendo um cliente contaminado com SARS-COV-2 (LU *et al.*, 2020). Assim, além de atender as normas de concentração da Organização Mundial de Saúde, é necessário um sistema eficiente na mitigação da dispersão destas partículas nanométricas.

Verifica-se na Figura 7.3 (a) que o filtro HEPA utilizado como filtro *make up* faz ser dispensável o uso de meios filtrantes para atingir-se a concentração de saída estipulada. Nota-se que os resultados obtidos para $C_{i\infty}$ estão bastante abaixo do limite delimitado e até mesmo próximos a zero, independentemente da eficiência dos meios filtrantes dos filtros interno e de reciclo. Os meios filtrantes tipo MERV 15 e 16 possuem quase o mesmo comportamento, exceto que apresentam pequena variação de $C_{i\infty}$ com o aumento de $Ef_r = Ef_i$. Pondera-se que elementos filtrantes tão eficientes não sejam necessários neste sistema à primeira vista e até mesmo que encareçam o processo em termos de consumo energético (e custo inicial). Isto pode

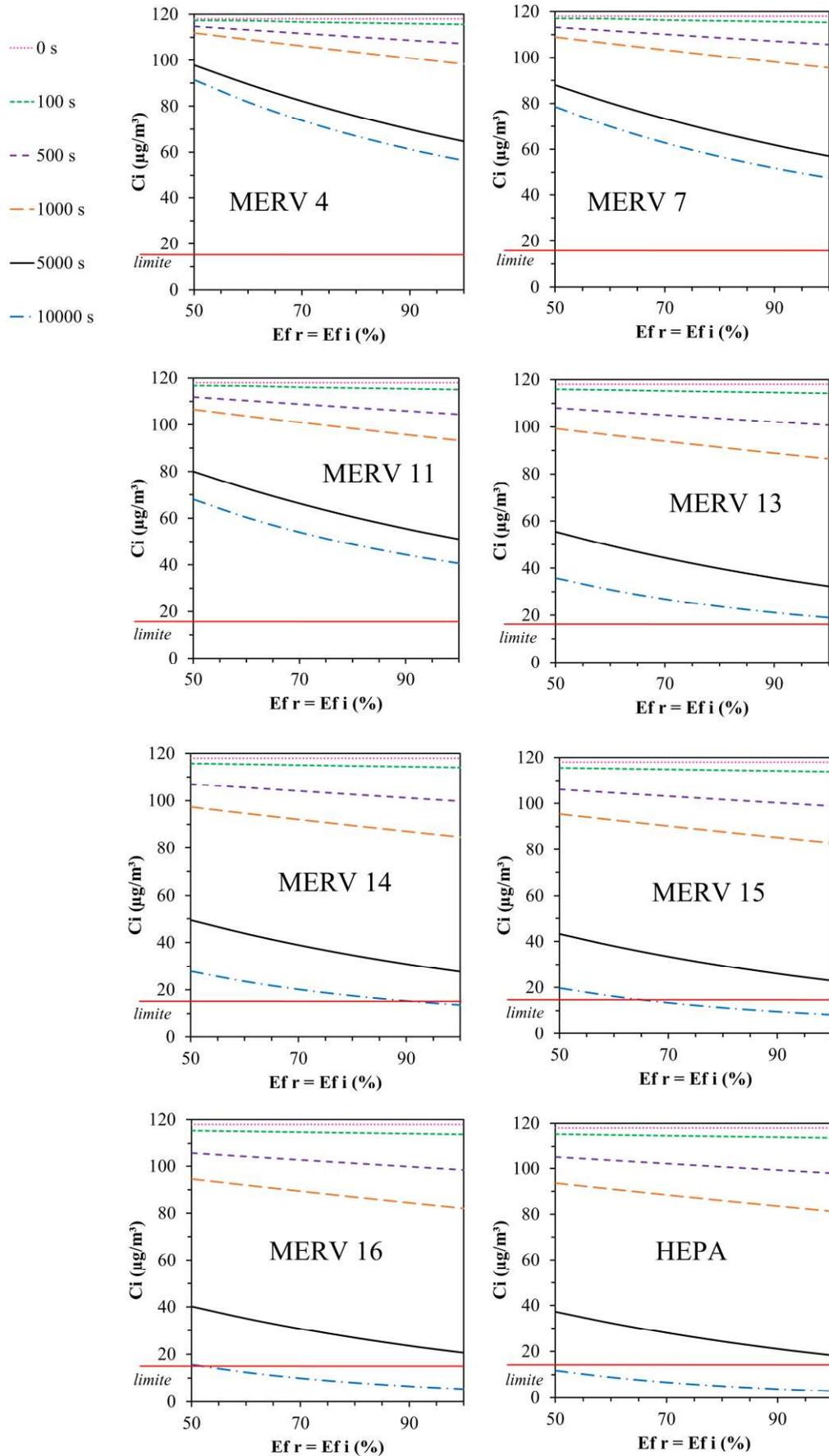
ser verificado na Tabela 7.1 ao comparar-se a queda de pressão média do filtro tipo HEPA em relação aos demais, seguidamente pelos filtros tipo MERV 15 e 16. Ainda na Figura 7.3 (b), nota-se a redução da variável τ com o aumento da eficiência dos meios filtrantes dos filtros interno e de reciclo e que não envolve o tipo de filtro de *make up*.

A Figura 7.4 exhibe a relação da concentração no ambiente interno com tempo de operação para as diferentes configurações possíveis de filtro *make up* e filtros interno e de reciclo, com diferentes eficiências.

Como complemento dos resultados da Figura 7.3, os gráficos da Figura 7.4 permitem visualizar quais configurações de filtro *make up* e filtros interno e de reciclo, a partir de determinado tempo de operação do sistema HVAC, atingem a concentração limite de $PM_{2.5}$ recomendada pela OMS (2021) (em vermelho e denominada *limite*). Novamente, as configurações utilizando filtros de classificação MERV 4, 7, 11 e 13 não atingem a concentração de saída estipulada mesmo após 10.000 s da partida da operação de ventilação (1,2–1,9 vezes a “constante de tempo” a depender de $Ef_i = Ef_r$, conforme Figura 7.3). Configurações utilizando filtro tipo MERV 14 como filtro *make up* atingirão tal valor após 10.000 s para eficiências acima de 90%; demais configurações atingirão tal limite de concentração a tempos cada vez menores, a depender da eficiência dos meios filtrantes utilizados.

Salienta-se que a faixa de tamanho de partícula analisada neste estudo é mais extensa que aquela avaliada na etapa experimental, na qual foram atingidas eficiências de até 96% para partículas que inclusive constituem a faixa de mínimo de eficiência de filtração (HINDS, 1998). Portanto, é esperado que os meios filtrantes produzidos colem com alta eficiência as partículas da faixa avaliada no estudo, ou seja, as partículas $PM_{2.5}$ advindas do exterior, além das nanopartículas geradas no ambiente interno.

Figura 7. 4. Valores de C_i em função do tempo de operação para diferentes configurações de sistema HVAC



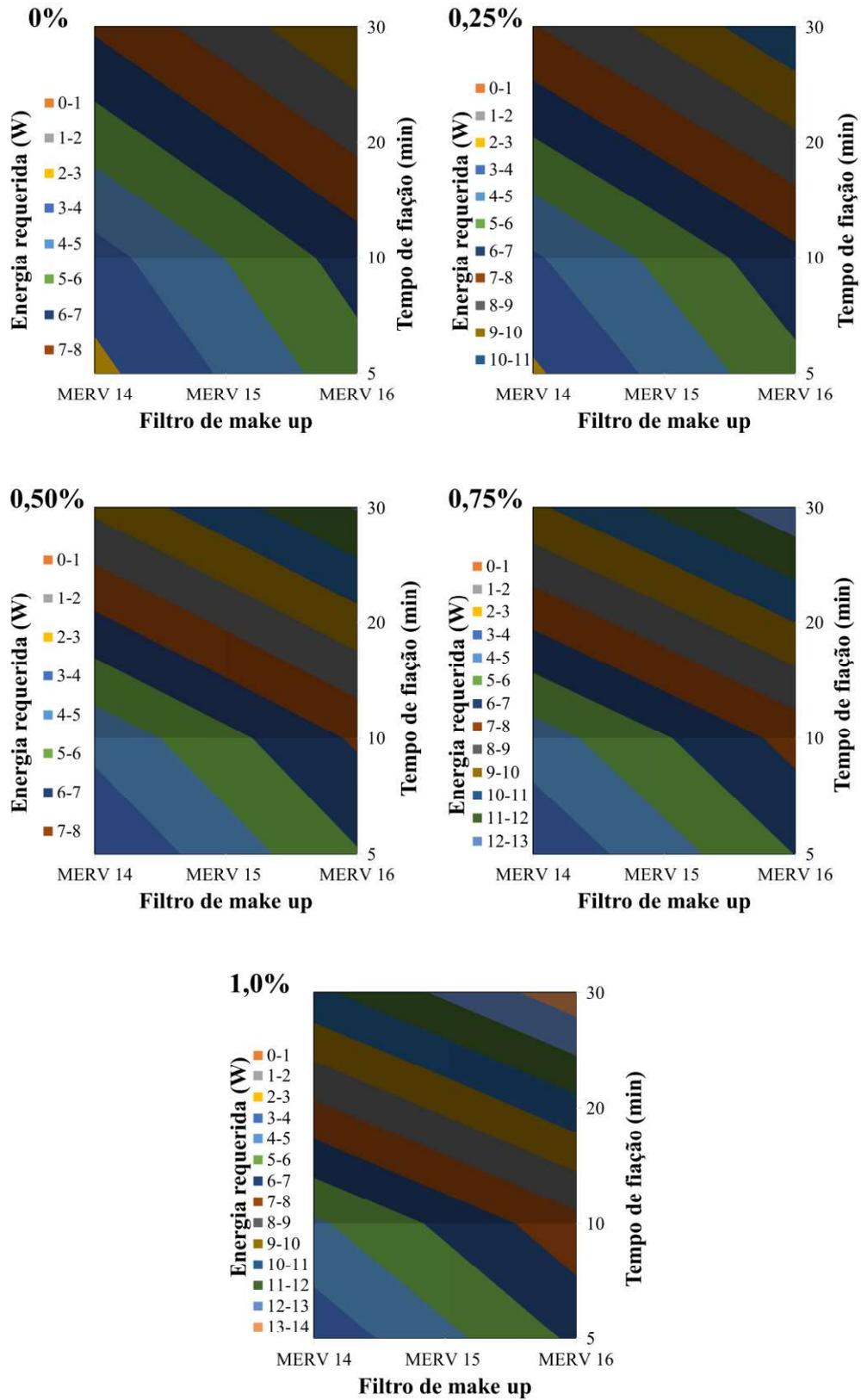
A decisão sobre a escolha do meio filtrante adequado deve ser dada, além da eficiência, pelo consumo energético requerido do processo, além de custos relacionados à aquisição e troca dos meios filtrantes. Estes últimos envolvem aspectos comerciais que estão fora do escopo deste trabalho. Assim, a Figura 7.5 apresenta os resultados de potência requerida para a ventilação do sistema HVAC ilustrado na Fig. 7.1 com diferentes configurações de filtros *make up* (apenas para MERV 14, 15 e 16), interno e de reciclo. Para isto, foi utilizada a definição de gramatura (Equação 6.7): considerando-se a área de filtração utilizada nos testes experimentais, que possuía seção circular de diâmetro interno igual a 1 polegada, e considerando-se homogênea a deposição espacial das camadas de fibras por *electrospinning*, obteve-se a massa total de fibras depositada para aquela área útil de meio filtrante. Considerando-se uma relação linear entre a massa depositada e o tempo de fiação, obteve-se a taxa de deposição de nanofibras para cada amostra considerando-se o tempo de fiação experimental (900 s ou 15 min). A partir de tais taxas (Tabela 7.2), foi possível obter a espessura de meio filtrante como função do tempo de fiação para cada tipo de elemento filtrante produzido, bem como obter a queda de pressão a partir da equação de Davies (Equação 4.2), considerando que a porosidade/densidade de empacotamento se manteve. É preciso enfatizar que, apesar de originalmente terem sido fiadas em substrato, este não foi considerado nos cálculos, considerando-se que foi utilizado originalmente como suporte mecânico para as nanofibras de PVA e que, assim, sua adição aos cálculos não seria necessária.

Tabela 7. 2. Caracterização dos elementos filtrantes disponíveis para projeto

Concentração de surfactante (% m/m)	Diâmetro de fibra (nm)	α (-)	L (μm) (900 s)	K (m^2)	Massa (kg)	Taxa de deposição (kg/s)
0	234	0,047	11,6	8,32E-14	3,59E-07	4,0E-10
0,25	229	0,047	12,8	8,99E-14	3,96E-07	4,4E-10
0,50	186	0,043	11,7	5,20E-14	3,31E-07	3,7E-10
0,75	191	0,052	10,0	4,82E-14	3,43E-07	3,8E-10
1,00	180	0,054	9,38	4,04E-14	3,34E-07	3,7E-10

Nota-se na Figura 7.5 que, como esperado, o aumento do tempo de deposição dos meios filtrantes utilizados – e conseqüentemente sua eficiência – implica no aumento do consumo de energia requerida para a operação do sistema HVAC, o que está relacionado com a permeabilidade dos meios filtrantes e conseqüentemente à resistência que estes meios impõem à passagem da corrente gasosa (DAVIES, 1973).

Figura 7. 5. Potência total requerida para ventilação dos sistemas HVAC possíveis (cada gráfico corresponde a meio filtrante de PVA produzido com distintos tempos de fiação para filtros interno e de reciclo – vertical – em associação com filtros MERV distintos para filtros de *make up*)



Considerando, por exemplo, um sistema HVAC com um meio filtrante MERV 15 como filtro *make up* e o restante dos filtros compostos por meios filtrantes fiados a partir de soluções de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% de PVA, que obtiveram experimentalmente ~95% de eficiência para nanopartículas da faixa de tamanho que inclui a faixa de vírus tipo SARS-COV-2, a potência requerida para ventilação seria respectivamente de 9; 11; 11 e 12 W para tempos de fiação de 30 min, ao passo que a substituição por um meio filtrante tipo MERV 14 implicaria num consumo de 8; 9; 10 e 10,8 W mantidas as demais condições. Por outro lado, a maior quantidade de particulado a adentrar a sala partindo de um filtro *make up* com menor capacidade de retenção de PM_{2.5} implicaria em uma saturação mais rápida dos meios filtrantes dos filtros interno e de reciclo, que poderia exigir trocas mais frequentes destes.

É claro, além do consumo energético, custos associados à compra e troca dos elementos filtrantes devem ser considerados na escolha das configurações mais econômicas. Azimi e Stephans (2013), ao projetar o sistema HVAC para a retenção de partículas virais de *Influenza* partindo-se dos meios filtrantes da Tabela 7.1, realizaram tais considerações. No entanto, não é possível mensurar facilmente o custo de compra de elementos filtrantes desenvolvidos em laboratório e tratados posteriormente para o *crosslinking* das fibras, sendo possível, em um primeiro momento, compará-los quanto a aspectos de performance. Verifica-se, *a priori* que, para a retenção de ~95% do particulado gerado no interior da sala e advindo do ambiente externo sob as condições avaliadas do processo, é mais economicamente viável o uso de um meio filtrante tipo MERV 14 no filtro *make up* e filtros interno e de reciclo contendo elementos filtrantes de PVA fabricados a partir de solução com 0,25% em massa de PVA. Nestas condições, o tempo necessário para obter um ambiente com concentração indoor de PM_{2.5} limite de acordo com a OMS seria de 167 minutos. Para tempos menores, ou seja, caso se deseje ocupar mais rapidamente a sala com a concentração de aerossol recomendada, uma nova combinação terá que ser realizada com um filtro de *make up* de maior eficiência, mantidas as demais condições.

Há ainda que ser considerada a retenção das partículas virais nos elementos filtrantes dos filtros. Apesar de não ser o foco inicial no desenvolvimento do material, a aplicação em sistemas de ventilação pode sugerir a futura aplicação de agentes biocidas na produção das nanofibras de PVA, assim como outros trabalhos da literatura têm se especializado na aplicação de nanopartículas, como as de prata em meios filtrantes destinados à filtração de ar contaminado com agentes biológicos (ROSA *et al.*, 2017; BORTOLASSI *et al.*, 2019; TREMILIOSI *et al.*, 2020). De toda forma, o cuidado com a limpeza e a validade de meios filtrantes, seja em

sistemas de ventilação e condicionamento de ar de edifícios ou automóveis, deve ser sempre tomado de forma a evitar o crescimento de agentes biológicos retidos nas superfícies das fibras de meios filtrantes, que ocorre dependendo das condições ambientais do processo (KELKAR *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2013; GOŁOFIT-SZYMCZAK *et al.*, 2019).

7.4. Conclusões parciais

Foi possível elaborar o projeto de um sistema HVAC para o controle da concentração *indoor* de particulado PM_{2,5} em uma sala na qual nanopartículas virais de SARS-COV-2 eram geradas. Para isto, foi projetado um conjunto de meios filtrantes comerciais com os meios filtrantes de nanofibras de PVA produzidos experimentalmente neste trabalho. Foram considerados aspectos energéticos (queda de pressão) envolvidos na operação com meios filtrantes comerciais de distintas eficiências e também os relativos aos meios filtrantes de PVA produzidos com diferentes concentrações de surfactante Triton X-100. Foi possível obter um sistema que aliasse relativo baixo consumo energético com a obtenção da concentração de aerossol *indoor* recomendada pela OMS. Por exemplo, um sistema composto de um filtro MERV 14 (filtro de *make up*) e meios filtrantes de PVA com 0,25% m/m de Triton X-100 (filtros interno e de reciclo) seria adequado para manter a sala sob a concentração recomendada após 167 min do início da operação. Espera-se que esse sistema retenha o particulado nanométrico gerado na sala graças à eficiência de coleta das nanofibras que foi comprovada experimentalmente. Este sistema requereria uma potência de 8 W considerando-se apenas a queda de pressão dos meios filtrantes limpos.

8. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos através dos procedimentos experimentais e desenvolvimentos matemáticos executados no presente trabalho e em face dos objetivos inicialmente almejados, tem-se a sumarização das conclusões obtidas:

- Nanofibras foram exitosamente produzidas por *electrospinning* a partir de soluções de PVA com ácido cítrico como agente reticulante e Triton X-100 como aditivo. A ocorrência de reticulação entre o PVA e o ácido cítrico foi confirmada a partir de análise de FTIR;
- A presença do surfactante foi responsável por alterar as propriedades da solução de polímero (tensão superficial, viscosidade e condutividade elétrica) e consequentemente afetar a morfologia das fibras produzidas, cujo diâmetro foi reduzido com o aumento da concentração do surfactante;
- O uso de Triton X-100 forneceu camadas de nanofibras que forneceram uma combinação de alta eficiência de coleta de nanopartículas com a já conhecida resistência mecânica de um substrato comercial contendo microfibras de celulose. A eficiência de coleta foi otimizada a partir da concentração de surfactante, que alterou as propriedades da solução de polímero e consequentemente afetou a morfologia das fibras produzidas e a performance do meio filtrante em que foram utilizadas;
- Satisfatória resistência do meio filtrante à umidade foi confirmada com a metodologia proposta, de exposição a correntes de ar úmido com diferentes umidades, técnica voltada à aplicação em filtração de ar. Resultou-se em apenas pequenas alterações na queda de pressão do filtro limpo, mesmo sob exposição durante 60 min a uma corrente de ar com 90% U.R. com velocidade de ~15 cm/s. Também se verificou preservação da integridade física do meio filtrante, porém com inchaço observado, a partir das imagens de MEV;
- A teoria de filtração de gás, com as hipóteses utilizadas no presente trabalho, foi útil para prever o aumento da performance de um substrato de microfibras e contendo nanofibras eletrofiadas. A adição de camadas de nanofibras com alta porosidade de leito efetivamente aumentou a eficiência do mecanismo de coleta difusional, bem como a interceptação guiada por difusão para partículas de até 150 nm, enquanto a interceptação das partículas que seguem as linhas de corrente foi o principal mecanismo para partículas acima deste tamanho. Os erros absolutos entre os valores teóricos e experimentais foram de $\pm 5\%$ para a maior faixa de dados experimentais (50 a 200 nm

de tamanho de partícula). Os erros absolutos demonstraram que as hipóteses adotadas neste trabalho forneceram melhor ajuste aos dados experimentais, comparativamente às abordagens teóricas geralmente utilizadas em trabalhos da literatura, como a imposição do fator de Kuwabara simplificado ou o desprezo de mecanismos de deposição como a atração eletrostática e a interceptação guiada por difusão;

- Modelos de escoamento viscoso de gás relativo a fibras foram exitosamente aplicados para obter a porosidade de tramas fibrosas compostas por microfibras e nanofibras, sendo sua aplicação em filtração ou não. A metodologia é menos intrusiva (além de, claro, mais simples e mais barata) que métodos que envolvem a aplicação de gases a altas pressões. Ar atmosférico atravessando um duto contendo o elemento fibroso, devidamente equipado com medidores de pressão, é de simples execução. Tal técnica pode ser mais confiável para uma mais ampla diversidade de leitos fibrosos que equações baseadas na densidade dos materiais usados na confecção das fibras. O método proposto pode ser particularmente interessante quando se trata de nanofibras, visto que uma pequena variação na porosidade na faixa entre 0,9 e 1 poderia induzir a erros nos resultados das propriedades dependentes da porosidade. Assim, maior acurácia é requerida para o caso de leitos fibrosos de nanofibras em relação aos compostos por microfibras;

- Foi possível elaborar o projeto de um sistema HVAC para o controle da concentração *indoor* de particulado PM_{2,5} em uma sala na qual nanopartículas virais de SARS-COV-2 eram geradas. Para isto, foi projetado um conjunto de meios filtrantes comerciais com os meios filtrantes de nanofibras de PVA produzidos experimentalmente neste trabalho. Foram considerados aspectos energéticos (queda de pressão) envolvidos na operação com meios filtrantes comerciais de distintas eficiências e também os relativos aos meios filtrantes de PVA produzidos com diferentes concentrações de surfactante Triton X-100. Foi possível obter um sistema que aliasse baixo consumo energético com a obtenção da concentração de aerossol *indoor* recomendada pela OMS. Por exemplo, um sistema composto de um filtro MERV 14 (filtro de *make up*) e meios filtrantes de PVA com 0,25% m/m de Triton X-100 (filtros interno e de reciclo) seria adequado para manter a sala sob a concentração recomendada após 167 min do início da operação. Espera-se que esse sistema retenha o particulado nanométrico gerado na sala graças à eficiência de coleta das nanofibras que foi comprovada experimentalmente. Este sistema requereria uma potência de 8 W considerando-se apenas a queda de pressão dos meios filtrantes limpos.

9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

De posse dos resultados alcançados e das conclusões obtidas no presente trabalho, são deixadas as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Neste trabalho, foi avaliado o efeito da presença do surfactante Triton X-100, de caráter eletricamente neutro. Futuramente, poderão ser realizados estudos avaliando o uso de surfactantes distintos, com cargas iônicas positivas, negativas ou ambas (anfóteros);
- É possível o futuro desenvolvimento de nanofibras a partir do *electrospinning* de soluções poliméricas contendo nanopartículas de agentes funcionais que possuem caráter biocida, como nanopartículas de prata e surfactantes reconhecidamente eficazes contra agentes microbianos, como os compostos quaternários de amônio. Ainda, é possível o uso de soluções contendo agentes reticulantes diversos para o aprimoramento da resistência à umidade por parte das fibras, reduzindo seu inchaço (*swelling*);
- Quanto à metodologia de avaliação da resistência dos meios filtrantes de PVA à umidade, esta técnica pode ser eventualmente estendida para tempos de exposição maiores e a velocidades de gás mais rigorosas, dependendo da aplicação do meio filtrante. Ainda, futuras investigações poderão avaliar a performance destes elementos filtrantes após sua exposição à umidade, de forma a avaliar o efeito do inchaço das fibras sobre a eficiência;
- O posterior uso de modelos de eficiência de mecanismos de coleta que considerem, no caso da atração eletrostática, a eventual carga elétrica das fibras, ou ainda que contabilizem o regime de não-continuidade do movimento de partículas nanométricas, pode estender o uso dessa abordagem teórica nas faixas em que os desvios foram maiores. Ainda, técnicas de medição de carga eletrostática das fibras podem ser empregadas a fim de contabilizar tal propriedade sobre o mecanismo de atração eletrostática das partículas pelas fibras, principalmente para fibras formadas por compostos iônicos;
- Um estudo de particular interesse é o da influência do tempo de deposição das nanofibras sobre a porosidade do leito fibroso, que evidenciaria, caso ocorra, um fenômeno de compactação das camadas de nanofibras primariamente depositadas sobre as sucessivas novas camadas formadas ao longo do tempo. De posse da metodologia de obtenção da porosidade com ensaios de permeabilidade, resultados de porosidade obtidos a partir desta técnica poderão ser avaliados e discutidos de forma a elucidar mais

um aspecto não devidamente explorado para o processo de produção de nanofibras por *electrospinning*.

10. CRONOGRAMA E DESCRIÇÃO DE ATIVIDADES E PRODUÇÃO ACADÊMICA ADVINDA DO TRABALHO

A presente pesquisa consistiu na realização conjunta de levantamento bibliográfico para embasamento teórico sobre o tema e elaboração da tese com atividades em laboratório e de aplicação de modelos matemáticos, além da elaboração de artigos científicos a fim de divulgar os resultados ao meio científico. Inicialmente, foram realizados experimentos para ambientação do aluno com os equipamentos e procedimentos experimentais. Posteriormente, foram obtidos os dados experimentais para posterior tratamento, análise e discussão dos resultados à luz da teoria concernente ao tema. Após 24 meses do início de ingresso no Doutorado, foi realizado o Exame de Acompanhamento, após 36 meses do início foi realizada a Qualificação da Tese e, 42 meses após o início do Doutorado, foi realizada a Defesa da Tese.

No período, o aluno realizou estágio em docência através do Programa de Estágio Supervisionado de Capacitação Docente da UFSCar, nas disciplinas:

- Controle Ambiental do PPGEQ-UFSCar e;
- Fenômenos de Transporte 5 para alunos de graduação durante o 2º semestre de 2020.

O aluno também foi membro de bancas de avaliação de Trabalhos de Graduação em Engenharia Química em:

- 2019 (Logística reversa do plástico: estudo de caso em uma empresa do setor de bens de consumo de Luiza Villefort Bisinoti);
- 2020 (Avaliação da perda de carga em um lavador Venturi de seção circular de Rodolfo Gregori) e;
- 2022 (Análise da influência de injeção de água sobre o escoamento de ar em um lavador Venturi utilizando Ansys Fluent de Beatriz Moraes Sobral), como parte dos processos de aquisição de experiências acadêmicas.

Também prestou serviços como revisor de periódicos entre 2020 e 2022 para as revistas *Journal of Applied Polymer Science*, *Polymers and Polymer Composites*. e *Separation and Purification Technology*.

Resultados do trabalho foram publicados nos artigos:

- “Improved filter media with PVA/citric acid/Triton X-100 nanofibers for filtration of nanoparticles from air” (doi: 10.1007/s00289-020-03431-w), na revista *Polymer Bulletin*;
- “Theoretical Analysis of Air Filtration Phenomena for a Micro-fibrous Filter Medium Enhanced with Electrospun Nanofibers” (doi: 10.1007/s41810-020-00086-y), na revista *Aerosol Science and Engineering*;
- “Applying different techniques for evaluating the resistance to moisture of electrospun PVA nanofibers” (doi: 10.18540/jcecv17iss3pp12938-01-10e), na revista *The Journal of Engineering and Exact Sciences*;
- “Assessing models of viscous flow relative to fibres for obtention of the porosity of micro- and nano- fibrous mats” (doi: 10.53660/CLM-199-217), na revista *Concilium*;
- “Influência de parâmetros de electrospinning sobre a morfologia e performance de meios filtrantes” (doi: 10.53660/CONJ-1449-2A09), na revista *Conjecturas*.

Resultados do trabalho também foram publicados como capítulos:

- “Obtenção de adimensionais para o estudo de electrospinning” (doi: 10.22533/at.ed.1182212082) e;
- “Projeto de um sistema de ventilação e condicionamento de ar utilizando meios filtrantes de nanofibras” (doi: 10.22533/at.ed.1182212081) do livro *Engenharia química: Desenvolvimento de novos processos e produtos 2* (editora Atena).

O aluno participou da elaboração de capítulos do livro *Living with COVID-19: Economics, Ethics, and Environmental Issues* (editora Jenny Stanford):

- como autor principal (*Physical Barrier against COVID-19: Materials to Inhibit or Eliminate the Virus*) e;
- coautor (*Personal Protective Equipment and Coronavirus Disease*) abordando a aplicação de meios filtrantes contendo nanofibras em máscaras, respiradores e sistemas de condicionamento de ar para a proteção contra o vírus SARS-COV-2.

O aluno também participou da elaboração de capítulos do livro *Environmental, Ethical, and Economical Issues of Nanotechnology* (editora Jenny Stanford):

- como autor principal (*Nanofiber Production Techniques Applied to Filtration Processes*) e;
- coautor (*Nanomaterials in the Environment: Definitions, Characterizations, Effects and Applications*) em que trata de aspectos teóricos gerais de filtração de nanopartículas utilizando nanofibras e das diferentes técnicas para produção de nanofibras, incluindo o *electrospinning*.

Os Quadros 7.1, a 7.4 exibem respectivamente os cronogramas de atividades realizadas nos anos de 2019 a 2022.

Quadro 10. 1. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2019

	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Levantamento bibliográfico	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Adaptação aos equipamentos e ao procedimento experimental	X	X	X	X	X				
Testes experimentais iniciais	X	X							
Testes experimentais			X	X	X	X	X	X	X

Quadro 10. 2. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2020

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Testes experimentais	X	X										
Levantamento bibliográfico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboração de artigos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboração da tese												X
Estágio em docência									X	X	X	X

Quadro 10. 3. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2021

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Execução de simulações				X	X	X	X	X	X	X	X	X
Levantamento bibliográfico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboração de artigos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboração da tese	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Exame de acompanhamento			X									

Quadro 10. 4. Cronograma de atividades realizadas no ano de 2022

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Elaboração de artigos	X	X	X	X	X	X	X	X				
Elaboração da tese	X	X	X	X	X	X	X	X				
Exame de qualificação			X									
Defesa da tese									X			

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUZADE, R. A.; ZADHOUSH, A.; GHAREHAGHAJI, A. A. Air permeability of electrospun polyacrylonitrile nanoweb. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 126, n. 1, pp. 232 – 243, 2012.
- ALEXANDRESCU, L.; SYVERUD, K.; NICOSIA, A.; SANTACHIARA, G.; FABRIZI, A.; BELOSI, F. Airborne Nanoparticles Filtration by Means of Cellulose Nanofibril Based Materials. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, vol. 7, n. 1, pp. 29 – 36, 2016.
- ALMEIDA, D. S.; MARTINS, L. D.; MUNIZ, E. C.; RUDKE, A. P.; SQUIZZATO, R.; BEAL, A.; DE SOUZA, P. R.; BONFIM, D. P. F.; AGUIAR, M. L.; GIMENES, M. L. Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 144, pp. 177 – 185, 2020.
- ANINDYAJATI, A.; BOUGHTON, P.; RUYS, A. The Effect of Rotating Collector Design on Tensile Properties and Morphology of Electrospun Polycaprolactone Fibres. **MATEC Web of Conferences**, vol. 27, 02002, 2015.
- ASADI, S.; WEXLER, A. S.; CAPPA, C. D.; BARREDA, S.; BOUVIER, N. M.; RISTENPART, W. D. Aerosol emission and superemission during human speech increase with voice loudness. **Nature**, vol. 9, 2348, 2019.
- ASHRAE. Standard 52.2. **Method of testing general ventilation air-cleaning devices for removal efficiency by particle size**. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2007.
- ASHRAE. Standard 62.1. **Ventilation for acceptable indoor air quality**. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers; 2010.
- AYKUT, Y.; POURDEYHIMI, B.; KHAN, S. A. Effects of Surfactants on the Microstructures of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers and Their Carbonized Analogs. **Journal of Applied Polymer**, vol. 130, pp. 3726 – 3735, 2013.
- AZIMI, P.; STEPHENS, B. HVAC filtration for controlling infectious airborne disease transmission in indoor environments: Predicting risk reductions and operational costs. **Building and Environment**, vol. 70, pp. 150 – 160, 2013.

BAGHERZADEH, R.; NAJAR, S. S.; LATIFI, M.; TEHRAN, M. A.; KONG, L. A theoretical analysis and prediction of pore size and pore size distribution in electrospun multilayer nanofibrous materials. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, vol. 101A, n. 7, pp. 2107 – 2117, 2013.

BAL, K.; FAN, J.; SARKAR, M. K.; YE, L. Differential spontaneous capillary flow through heterogeneous porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 54, n. 13–14, pp. 3096–3099, 2011.

BARY, E. M. A.; FEKRI, A.; SOLIMAN, Y. A.; HARMAL, A. N. Characterisation and swelling–deswelling properties of superabsorbent membranes made of PVA and cellulose nanocrystals. **International Journal of Environmental Science**, vol. 76, n. 1, pp.118 – 135, 2018.

BEIGMORADI, R.; SAMIMI, A.; MOHEBBI-KALHORI, D. Fabrication of polymeric nanofibrous mats with controllable structure and enhanced wetting behavior using one-step electrospinning. **Polymer**, vol. 143, pp. 271 – 280, 2018.

BIT, G.; ALI, M.; DEBNATH, B.; SAHA, S. K. Solution Properties of a Polymer-Nonionic Surfactant Mixed System. **Journal of Dispersion Science and Technology**, vol. 31, pp. 1085 – 1090, 2010.

BOLAND, E. D.; WNEK, G. E.; SIMPSON, D. G.; PAWLOWSKI, K. J.; BOWLIN, G. L. Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: A study of poly(glycolic acid) electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, vol. 38, n. 12, pp. 1231 – 1243, 2001.

BOLTO, B.; TRAN, T.; HOANG, M.; XIE, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, vol. 34, pp. 969 – 981, 2009.

BONINO, C. A.; KREBS, M. D.; SAQUING, C. D.; JEONG, S. I.; SHEARER, K. L.; ALSBERG, E.; KHAN, S. A. Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 85, pp. 111 – 119, 2011.

BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, vol. 175, pp. 79 – 86, 2017.

BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L.; SOUSSAN, L.; CORNU, D.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Composites Based on Nanoparticle and Pan Electrospun Nanofiber Membranes for Air Filtration and Bacterial Removal. **Nanomaterials**, vol. 9, 1740, 2019.

BORTOLASSI, A. C. C.; NAGARAJAN, S.; LIMA, B. A.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L.; HUON, V.; SOUSSAN, L.; CORNU, D.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration. **Materials Science and Engineering: C**, vol. 102, pp. 718 – 729, 2019.

CAO, D.; SHI, Y.; FU, Z.; LI, X.; YANG, L.; YAN, D. Controllable fabrication of micro/nanostructures by electrospinning from polystyrene/poly(vinyl alcohol) emulsion dispersions. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 135, n. 26, 46288, 2018.

CENGIZ, F.; DAO, T. A.; JIRSAK, O. Influence of Solution Properties on the Roller Electrospinning of Poly(vinyl alcohol). **Polymer Engineering and Science**, vol. 50, pp. 936 – 943, 2010.

CHEN C.-H.; HUANG C.-T.; FUH Y.-K. Optical method for in situ monitoring of electrospinning process and porosity characterization of microporous membrane. **Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS**, vol. 1, n. 2, 025503, 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Resolução CONAMA nº 8, de 6 de dezembro de 1990. **DOU**, 28 dez. 1990, p. 25539.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018. **DOU**, 21 nov. 2018, p. 155.

DAVIES, C. N. The Separation of Airborne Dust and Particles. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, vol. 167, n. 1b, pp. 185 – 213, 1953.

DAVIES, C. N. **Air filtration**. London: Academic Press, 1973.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 15^a ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

DENG, G.; LI, Z.; WANG, Z.; GAO, J.; XU, Z.; LI, J.; WANG, Z. Indoor/outdoor relationship of PM_{2.5} concentration in typical buildings with and without air cleaning in Beijing. **Indoor and Built Environment**, vol. 26, n. 1, pp. 60 – 68, 2017.

DENG, L.; YE, H.; LI, X.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, X.; ZHU, M.; Hsiao, B. S. Self-roughened omniphobic coatings on nanofibrous membrane for membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, vol. 206, p. 14 – 25, 2018.

DONALDSON COMPANY (2020) **Ultra-Web® Nanofiber Technology**. Retirado de: <<https://www.donaldson.com/en-us/industrial-dust-fume-mist/technical-articles/>>. Acesso: 17 mar. 2020.

DU, J.; HSIEH, Y. L. PEGylation of chitosan for improved solubility and fiber formation via electrospinning. **Cellulose**, vol. 14, pp. 543 – 552, 2007.

DU, J.; SHINTAY, S.; ZHANG, X. Diameter Control of Electrospun Polyacrylonitrile/Iron Acetylacetonate Ultrafine Nanofibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 46, n. 15, pp. 1611 – 1618, 2008.

EMW FILTERTECHNIK. **ISO 29463 - New test standard for HEPA Filters**. Disponível em: <<https://www.emw.de/en/filter-campus/iso29463.html>>. Acesso em: 29 jan. 2022.

ENERGÉTICA. **Whatman QM-A**. Disponível em: <<https://energetica.ind.br/produto/whatman-qm-a/>>. Acesso: 11 fev. 2021.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, vol. 48, n. 2, pp. 89 – 94, 1952.

ESPARZA, Y.; ULLAH, A.; BOLUK, Y.; WU, J. Preparation and characterization of thermally crosslinked poly(vinyl alcohol)/feather keratin nanofiber scaffolds. **Materials Design**, vol. 133, pp. 1 – 9, 2017.

ESSALHI, M.; KHAYET, M. Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, vol. 454, pp. 133 – 143, 2014.

FANG, Y.; XU, L.; WANG, M. High-Throughput Preparation of Silk Fibroin Nanofibers by Modified Bubble-Electrospinning. **Nanomaterials**, vol. 8, n. 7, p. 471, 2018.

FASHANDI, H.; KARIMI, M. Characterization of porosity of polystyrene fibers electrospun at humid atmosphere. **Thermochimica Acta**, vol. 547, pp. 38 – 46, 2012.

FENG, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. **Physics of Fluids**, vol. 14, n. 11, pp. 3912 – 3926, 2001.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. (2012) apud TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. Singapore: Springer, 2014, pp. 95.

FREY, M. W.; LI, L. Electrospinning and Porosity Measurements of Nylon-6/Poly(ethylene oxide) Blended Nonwovens. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, vol. 2, n. 1, pp. 31 – 37, 2007.

GADKARI, S. B. Scaling analysis for electrospinning. **Springer Plus**, vol. 3, 705, 2014. Retirado de: <<http://www.springerplus.com/content/3/1/705>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

GERVAIS, P. C.; BARDIN-MONNINER, N.; THOMAS, D. Permeability modeling of fibrous media with bimodal fiber size distribution. **Chemical Engineering Science**, vol. 73, pp. 239 – 248, 2012.

GHASEMI-MOBARAKEH, L.; SEMNANI, D.; MORSHED, M. A novel method for porosity measurement of various surface layers of nanofibers mat using image analysis for tissue engineering applications. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 106, n. 4, pp. 2536 – 2542, 2007.

GILLER, C. B.; CHASE, B.; RABOLT, J. F.; SNIVELY, C. M. Effect of solvent evaporation rate on the crystalline state of electrospun Nylon 6. **Polymer**, vol. 51, pp. 4225 – 4230, 2010.

GOŁOFIT-SZYMCZAK, M.; STOBNICKA-KUPIEC, A.; GÓRNY, R., L. Impact of air-conditioning system disinfection on microbial contamination of passenger cars. **Air Quality, Atmosphere, and Health**, vol. 12, pp. 1127 – 1135, 2019.

HAPPEL, J. Viscous Flow relative to Arrays of Cylinders. **Aiche Journal**, vol. 5, n. 2, pp. 174–177, 1959.

HESKETH, H. E. **Air pollution control: traditional and hazardous pollutants**. Lancaster: Technomic, 1996.

HINDS, C. W. **Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles**. 2^a ed. New York: John Wiley, 1998.

HONG, K. W.; PARK, J. L.; SUL, I. H.; YOUK, J. H.; KANG, T. J. Preparation of Antimicrobial Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 44, pp. 2468 – 2474, 2006.

HOU, Z.; LI, C.; MA, P.; LI, G.; CHENG, Z.; PENG, C.; YANG, D.; YANG, P.; LIN, J. Electrospinning preparation and drug-delivery properties of an Up-conversion Luminescent Porous NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@silica fiber nanocomposite. **Advanced Functional Materials**, vol. 21, n. 12, p. 2356 – 2365, 2011.

HUANG, C.; ITO, N.; TSENG, C.-T. K.; MAKINO, S. Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 7a Accessory Protein Is a Viral Structural Protein. **Journal of Virology**, vol. 80, n. 15, pp. 7287 – 7294, 2006.

HUBBARD, J. A.; BROCKMANN, J. E.; DELLINGER, J.; LUCERO, D. A.; SHANCHEZ, A. L.; SERVANTES, B. L. Fibrous Filter Efficiency and Pressure Drop in the Viscous-Inertial Transition Flow Regime. **Aerosol Science and Technology**, vol. 46, n. 2, pp. 138 – 147, 2012.

HUNG, C.-H.; LEUNG, W. W.-F. Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime. **Separation and Purification Technology**, vol. 79, pp. 34 – 42, 2011.

INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS – IEEE Recommended international standard for dimensionless parameters used in electrohydrodynamics. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol. 10, n. 1, pp. 3 – 6, 2003.

JIA, L.; QIN, X.-H. The effect of different surfactants on the electrospinning poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 112, pp. 595 – 605, 2013.

JOHNSON, D. F.; DRUCE, J. D.; BIRCH, C.; GRAYSON, M. L. A Quantitative Assessment of the Efficacy of Surgical and N95 Masks to Filter Influenza Virus in Patients with Acute Influenza Infection. **Clinical Infection Diseases**, vol. 49, pp. 275 – 277, 2009.

KELKAR, U.; BAL, A. M.; KULKARNI, S. Fungal contamination of air conditioning units in operating theatres in India. **Journal of Hospital Infection**, vol. 60, pp. 81 – 84, 2005.

KIM, S. C.; HARRINGTON, M. S.; PUI, D. Y. H. Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 9, pp. 117 – 125, 2007.

KIM, H.-J.; HAN, B.; KIM, Y.-J.; ODA, T.; WON, H. Submicrometer particle removal indoors by a novel electrostatic precipitator with high clean air delivery rate, low ozone emissions, and carbon fiber ionizer. **Indoor Air**, vol., 23, n. 5, pp. 369 – 378, 2013.

KIRSCH, V. A.; KIRSCH, A. A. Deposition of Aerosol Nanoparticles in Model Fibrous Filters. In: AGRANOVSKI, I. (ed) **Aerosols: Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, pp. 283–214.

KRIEGEL, C.; KIT, K. M.; McCLEMENTS, D. J.; WEISS, J. Electrospinning of chitosan–poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions. **Polymer**, vol. 50, pp. 189 – 200, 2009.

KUWABARA, S. The Forces Experienced by Randomly Distributed Parallel Circular Cylinders or Spheres in a Viscous Flow at Small Reynolds Numbers. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 14, n. 4, pp. 527 – 532, 1959.

LANGMUIR (1942) apud DAVIES, C. N. **Air filtration**. London: Academic Press, pp. 38 – 40, 1973.

LEE, H.; KIM, I. S. Nanofibers: Emerging Progress on Fabrication Using Mechanical Force and Recent Applications. **Polymer Reviews**, vol. 58, n. 4, pp. 688 – 716, 2018.

LEUNG, W. W. F.; HUNG, C. H.; YUEN, P. T. Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate. **Separation and Purification Technology**, vol. 71, pp. 30 – 37, 2010.

LI, J.; LI, M.; SHEN, F.; ZOU, Z.; YAO, M.; WU, C.-Y. Characterization of Biological Aerosol Exposure Risks from Automobile Air Conditioning System. **Environmental Science and Technology**, vol. 47, pp. 10660 – 10666, 2013.

LI, M.; FENG, Y.; WANG, K.; YONG, W. F.; YU, L.; CHUNG, T. S. Novel Hollow Fiber Air Filters for the Removal of Ultrafine Particles in PM_{2.5} with Repetitive Usage Capability. **Environmental Science**, vol. 51, pp. 10041 – 10049, 2017.

LI, R. H.; BARBARI, T. A. Performance of poly(vinyl alcohol) thin-gel composite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 105, pp. 71 – 78, 1995.

LI, X.; WANG, C.; HUANG, X.; ZHANG, T.; WANG, X.; MIN, M.; WANG, L.; HUANG, H.; HSIAO, B. S. Anionic Surfactant-Triggered Steiner Geometrical Poly(vinylidene fluoride) Nanofiber/Nanonet Air Filter for Efficient Particulate Matter Removal. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 10, n. 49, p. 42891 – 42904, 2018.

LI, Y.; YAO, S. High stability under extreme condition of the poly(vinyl alcohol) nanofibers crosslinked by glutaraldehyde in organic medium. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 137, pp. 229 – 237, 2017.

LIN, T.; WANG, H.; WANG, H.; WANG, X. The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene. **Nanotechnology**, vol. 15, pp. 1375 – 1381, 2004.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; CASTRO, G. R.; GOYANES, S. A simple green route to obtain poly(vinyl alcohol) electrospun mats with improved water stability for use as potential carriers of drugs. **Materials Science and Engineering C**, vol. 69, pp. 726 – 732, 2016.

LU, J.; GU, J.; LI, K.; XU, C.; SU, W.; LAI, Z.; ZHOU, D.; YU, C.; XU, B., YANG, Z. COVID-19 Outbreak Associated with Air Conditioning in Restaurant, Guangzhou, China, 2020. **Emerging Infectious Diseases**, vol. 26, n. 7, pp. 1628 – 1631, 2020.

LV, D.; WANG, R.; TANG, G.; MOU, Z.; LEI, J.; HAN, J.; SMEDT, S. DE; XIONG, R.; HUANG, C. Eco-friendly Electrospun Membranes Loaded with Visible-light Response Nanoparticles for Multifunctional usages: High-efficient Air Filtration, Dye Scavenger and Bactericide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, acsami.9b01508, 2019.

MAHER, B. A.; AHMED, I. A. M.; KARLOUKOVSKI, V.; MACLAREN, D. A.; FOULDS, P. G.; ALLOSOP, D.; MANN, D. M. A.; JARDÓN, R. T.; GARCIDUENAS, L. C. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)**, 2016.

McKINLEY, G. Dimensionless Groups For Understanding Free Surface Flows of Complex Fluids. **Rheology Bulletin**, vol. 74, n. 2, 2005. Retirado de: <<https://www.rheology.org/SoR/Publications/RheoBulletin/Collection?Page=3&Count=12&YearStart=1937&YearEnd=2020>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 2, n. 3, pp. 231 – 242, 2008.

MIRAFATAB, M.; SAIFULLAH, A. N.; ÇAY, A. Physical stabilisation of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibres: comparative study on methanol and heat-based crosslinking. **Journal of Materials Science**, vol. 50, pp. 1943 – 1957, 2015.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 6^a ed. Hoboken: Wiley, 2014.

NAEBE, M.; LIN, T.; TIAN, W.; DAI, L.; WANG, X. Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA electrospun nanofibers. **Nanotechnology**, vol. 18, 225605, 2007.

NAEBE, M.; LIN, T.; STAIGER, M. P.; DAI, L.; WANG, X. Electrospun single-walled carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite nanofibers: structure–property relationships. **Nanotechnology**, vol. 19, 305702, 2008.

NEON. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Álcool Polivinílico.** Disponível em: <<https://neon2-api.mercanteweb.com.br/api/Produto/produtoFicha?codProduto=361>>. Acesso: 11 fev. 2021.

NIU, Y.; ZHANG, X.; HE, X.; ZHAO, J.; ZHANG, W.; LU, C. Effective dispersion and crosslinking in PVA/cellulose fiber biocomposites via solid-state mechanochemistry. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 72, pp. 855 – 861, 2015.

OLIVEIRA, A. E. **Precipitação Eletrostática de Nanopartículas:** Desenvolvimento de Metodologias e Investigações de Fenômenos. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Campus São Carlos, São Carlos, 2019. 170 f.

PACELLA., H. E.; EASH, H. J.; FRANKOWSKI, B. J.; FEDERSPIEL, W. J. Darcy permeability of hollow fiber bundles used in blood oxygenation devices. **Journal of Membrane Science**, vol. 382, n. 1 – 2, pp. 238 – 242, 2011.

PARK, J. H.; YOON, K. Y.; HWANG, J. H. Removal of submicron particles using a carbon fiber ionizer-assisted medium airfilter in a heating, ventilation, and air-conditioning (HVAC) system. **Building and Environment**, vol. 46, pp. 1699 – 1708, 2011.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, vol. 33, n. 2, p. 421 – 430, 2010.

PICH, J. Pressure Drop of Fibrous Filters at Small Knudsen Numbers. **The Annals of Occupational Hygiene**, vol. 9, n. 1, pp. 23 – 27, 1966.

PODLINSKI, J.; DEKOWSKI, J.; MIZERACZYK, J.; BROCILO, D.; CHANG, J.-S. Electrohydrodynamic gas flow in a positive polarity wire-plate electrostatic precipitator and the related dust particle collection efficiency. **Journal of Electrostatics**, vol. 64, pp. 259 – 262, 2006.

POROUS MATERIALS INC. **Combined Capillary Flow Porometer/Liquid Extrusion Porosimeter.** Retirado de: <<http://www.porousmaterialsinc.com/uploads/multibrochures/51/1455351303-cfp-lep-1100a%20v1.2.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2020.

PUBCHEM. **Triton X-100**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triton-X-100>>. Acesso em: 3 out. 2022.

RAHIMI, M.; MOKHTARI, J. Modeling and Optimization of Waterproof-Breathable Thermo-Regulating Core-Shell Nanofiber/Net Structured Membrane for Protective Clothing Applications. **Polymer Engineering and Science**, vol. 58, n. 10, pp. 1756 – 1765, 2018.

RASBAND, W. S. **ImageJ**. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <<https://imagej.nih.gov/ij/>>, 1997-2021.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.-; LIM, T.-C.; MA, Z. Electrospinning Process. In: _____. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. New Jersey: World Scientific. Hoboken: John Wiley & Sons. pp. 90 – 154, 2005.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, vol. 118, pp. 702 – 711, 2010.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, vol. 7, n. 3, p. 216 – 223, 1996.

RIEHLE, C. **Electrostatic precipitation**. In: SEVILLE, J. P. K. (ed) Gas cleaning in demanding applications. London: Blackie Academic & Professional, 1997, pp. 193–228.

RIEHLE, C.; LÖFFLER, F. The Effective Migration Rate in Electrostatic Precipitators: May an Increase of the Effective Migration Rate Observed in Electrostatic Precipitators with Wider Plate Spacings or Faster Gas Streams Really Be Termed "Non-Deutschian"? **Aerosol Science and Technology**, vol. 16, p. 1 – 14, 1992.

ROBINSON, M. C.; HOLLIS-HALLETT, A. C. The static dielectric constant of NaCl, KCl, and KBr at temperatures between 4.2 °K and 300 °K. **Canadian Journal of Physics**, vol. 44, n. 10, pp. 2211 – 2230, 1966.

ROHIT, A.; RAJASEKARAN, S.; KARUNASAGAR, I.; KARUNASAGAR, I. Fate of respiratory droplets in tropical vs temperate environments and implications for SARS-CoV-2 transmission. **Medical Hypotheses**, vol. 144, 109958, 2020.

ROQUE, A. P.; MERCANTE, L. A. SCAGION, V. P.; OLIVEIRA, J. E. MATTOSO, L. H. C.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Fluorescent PMMA/MEH-PPV electrospun nanofibers:

Investigation of morphology, solvent, and surfactant effect. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 52, n. 21, p. 1388 – 1394, 2014.

ROSA, P. F.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A. Modification of Cotton Fabrics with Silver Nanoparticles for Use in Conditioner Air to Minimize the Bioaerosol Concentration in Indoor Environments. **Water, Air, & Soil Pollution**, vol., 228, 244, 2017.

SCHELLER, C.; KREBS, F.; MINKNER, R.; ASTNER, I.; GIL-MOLES, M.; WÄTZIG, H. Physicochemical properties of SARS-CoV-2 for drug targeting, virus inactivation and attenuation, vaccine formulation and quality control. **Electrophoresis**, vol. 41, n. 13–14, pp. 1137 – 1151, 2020.

SETTI, L.; PASSARINI, F.; DE GENNARO, G.; BARBIERI, P.; PERRONE, M. G.; BORELLI, M.; PALMISANI, J.; DI GILIO, A.; PISCITELLI, P.; MIANI, A. Airborne Transmission Route of COVID-19: Why 2 Meters/6 Feet of Inter-Personal Distance Could Not Be Enough. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 17, n. 8, 2932, 2020.

SHAHREEN, L.; CHASE, G. G. Effects of Electrospinning Solution Properties on Formation of Beads in TiO₂ Fibers with PdO Particles. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, vol. 10, n. 3, pp. 136 – 145, 2015.

SHAN, X.; LI, F.; LIU, C.; GAO, Q. Electrospinning of Chitosan/Poly(lactic acid) Nanofibers: The Favorable Effect of Nonionic Surfactant. **Journal of Applied Polymer**, vol. 131, 41098, 2014.

SHI, J.; YANG, E. Green electrospinning and crosslinking of polyvinyl alcohol/ citric acid. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 32, pp. 32 – 42, 2015.

SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. **Polymer**, vol. 42, pp. 9955 – 9967, 2001.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>. Acesso em: 27 abr. 2022.

SLEMMING-ADAMSEN, P.; WANG, Z.; CHEN, M.; ZHANG, Z.; HANIF, M.; MAJIDI, S. S. Wet electrospun alginate/gelatin hydrogel nanofibers for 3D cell culture. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 118, p. 1648 – 1654, 2018.

SONG, X.; WANG, Z.; LIU, Y.; WANG, C.; LI, L. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO₂ nanofibers. **Nanotechnology**, vol. 20, n. 7, p. 2 – 7, 2009.

SPERLING, L. H. Dilute Solution Thermodynamics, Molecular Weights, And Sizes. In: _____. **Introduction to Physical Polymer Science**, 4^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, pp. 71–144.

STADNYTSKYI, V.; BAX, C. E.; BAX, A.; ANFINRUD, P. The airborne lifetime of small speech droplets and their potential importance in SARS-CoV-2 transmission. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, vol. 117, n. 22, pp. 11875 – 11877, 2020.

STEPHENS, B.; SIEGEL, J. A. Comparison of test methods for determining the particle removal efficiency of filters in residential and light-commercial central HVAC systems. **Aerosol Science and Technology**, vol. 46, n. 5, 504 – 513, 2012.

STONE, S. A.; GOSAVI, P.; ATHAUDA, T. J.; OZER, R. R. In situ citric acid crosslinking of alginate/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers. **Materials Letters**, vol. 112, pp. 32 – 35, 2013.

SUNG, A. D.; SUNG, J. A. M.; THOMAS, S.; HYSLOP, T.; GASPARETTO, C.; LONG, G.; RIZZIERI, D.; SULLIVAN, K. M.; CORBET, K.; BROADWATER, G.; CHAO, N. J.; HORWITZ, M. E. Universal Mask Usage for Reduction of Respiratory Viral Infections After Stem Cell Transplant: A Prospective Trial. **Clinical Infectious Diseases**, vol. 63, pp. 999 – 1006, 2016.

SUTHERLAND, K. CHASE, G. **Filters and Filtration Handbook**. 5th ed. [s.l.]: Elsevier, 2008.

TAMAYOL, A.; WONG, K. W.; BAHRAMI, M. Effects of microstructure on flow properties of fibrous porous media at moderate Reynolds number. **Physical Review E**, vol. 85, 026318, 2012.

TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. Singapore: Springer, 2014.

TARASOVA, E.; TAMBERG, K.-G.; VIIRSALU, M.; SAVEST, N.; GUDKOVA, V.; KRASNOU, I.; MÄRSTON, T.; KRUMME, A. Formation of uniform PVDF fibers under ultrasound exposure in presence of anionic surfactant. **Journal of Electrostatics**, vol., 76, pp. 39–47, 2015.

THE NANODATABASE. Disponível em: <<http://nanodb.dk/en/>>. Acesso em: 27 abr. 2022.

THOMAS, D.; PENICOT, P.; CONTAL, P.; LECLERC, D.; VENDEL, J. Clogging of fibrous filters by solid aerosol particles Experimental and modelling study. **Chemical Engineering Science**, vol. 56, pp. 3549 – 3561, 2001.

TOMADAKIS, M. M.; ROBERTSON, T. J. Viscous Permeability of Random Fiber Structures: Comparison of Electrical and Diffusional Estimates with Experimental and Analytical Results. **Journal of Composite Materials**, vol. 39, n. 2, pp. 163 – 188, 2005.

TONG, H.-W.; WANG, M. Electrospinning of fibrous polymer scaffolds using positive voltage or negative voltage: a comparative study. **Biomedical Materials**, vol. 5, 054110, 2010.

TONGLAIROUM, P.; NGAWHIRUNPAT, T.; ROJANARATA, T.; KAOMONGKOLGIT, R.; OPANASOPIT, P. Fabrication of a novel scaffold of clotrimazole-microemulsion-containing nanofibers using an electrospinning process for oral candidiasis applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 126, pp. 18 – 25, 2015.

TREMILIOSI, G. C.; SIMOES, L. G. P.; MINOZZI, D. T.; RENATO, I.; VILELA, D. C. B.; DURIGON, E. L.; MACHADO, R. R. G.; MEDINA, D. S.; RIBEIRO, L. K.; ROSA, I. L. V.; ASSIS, M.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; FREITAS-JUNIOR, L. H. Ag nanoparticles-based antimicrobial polycotton fabrics to prevent the transmission and spread of SARS-CoV-2, 2020. **bioRxiv**, ppbiorxiv-152520, 2020.

TSI - a. **Model 3079 Portable Atomizer Aerosol Generator** – Operation and Service Manual. 2006.

TSI - b. **Series 3080 Electrostatic Classifiers** – Operation and Service Manual. 2006.

TSI - c. **Model 3776 Ultrafine Condensation Particle Counter** – Operation and Service Manual. 2006.

TSI – a. **Filtered Air Supply 3074b**. Disponível em: <http://www.tsi.com/products/_product-accessories/filtered-air-supply-3074b.aspx>. Acesso em: 8 maio 2018.

TSI – b. **Diffusion Dryer 3062**. Disponível em: <<http://www.tsi.com/diffusion-dryer-3062/>>. Acesso em: 8 maio 2018.

TSI – c. **Electrostatic Classifier 3080n**. Disponível em: <<http://tsi.com/electrostatic-classifier-3080n/>>. Acesso em: 8 maio 2018.

VANCE, M. E.; KUIKEN, T.; VEJERANO, E. P.; MCGINNIS, S. P.; HOHELLA JR., M. F.; REJESKI, D.; HULL, M. S. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 6, p. 1769 – 1780, 2015.

WAN, H.; WANG, N.; YANG, J.; SI, Y.; CHEN, K.; DING, B.; SUN, G.; EL-NEWEHY, M.; AL-DEYAB, S. S.; YU, J. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 417, pp.18 – 26, 2014.

WANG, J. Effects of Particle Size and Morphology on Filtration of Airborne Nanoparticles. **KONA Powder and Particle Journal**, vol. 30, pp. 256 – 266, 2013.

WANG, N.; CAI, M.; YANG, X.; YANG, Y. Electret nanofibrous membrane with enhanced filtration performance and wearing comfortability for face mask. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 530, pp. 695 – 703, 2018.

WANG, W.; CISELLI, P.; KUZNETSOV, E.; PEIJS, T.; BARBER, A. H. Effective reinforcement in carbon nanotube-polymer composites. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, vol. 366, n. 1870, p. 1613 – 1626, 2008.

WANG, L.-Y.; YONG, W. F.; YU, L. E.; CHUNG, T.-S. Design of high efficiency PVDF-PEG hollow fibers for air filtration of ultrafine particles. **Journal of Membrane Science**, vol. 535, n. 1, pp. 342 – 349, 2017.

WARING, M. S.; SIEGEL, J. A.; CORSI, R. L. Ultrafine particle removal and generation by portable air cleaners. **Atmospheric Environment**, vol. 42, n. 20, pp. 5003 – 5014, 2008.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. Dimensional Analysis and Similitude. In: _____. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5^a ed. Danvers: John Wiley & Sons, pp. 125–136, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Coronavirus disease (COVID-19) – Situation Report – 190**. Disponível em: <https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200728-covid-19-sitrep-190.pdf?sfvrsn=fec17314_2>. Acesso: 28 jul. 2020.

WIEDENSOHLER, A. An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range. **Journal of Aerosol Science**, vol. 19, n. 3, pp. 387 – 389, 1988.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. Executive summary. 2021. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>>. Acesso em: 9 mar. 2022.

WOUDBERG, S. Permeability prediction of an analytical pore-scale model for layered and isotropic fibrous porous media. **Chemical Engineering Science**, vol. 164, pp. 232 – 245, 2017.

WU, R.; LIAO, Q.; ZHU, X.; WANG, H. A fractal model for determining oxygen effective diffusivity of gas diffusion layer under the dry and wet conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 54, n. 19–20, pp. 4341–4348, 2011.

XIAO, B.; FAN, J.; WANG, Z.; CAI, X.; ZHAO, X. Fractal Analysis of Gas Diffusion in Porous Nanofibers. **Fractals**, vol. 23, n. 1, 1540011, 2015.

XIAO, B.; WANG, W.; ZHANG, X.; LONG, G.; FAN, J.; CHEN, H.; DENG, L. A novel fractal solution for permeability and Kozeny-Carman constant of fibrous porous media made up of solid particles and porous fibers. **Powder Technology**, vol. 349, pp. 92–98, 2019.

YAN, S.; LI, Y.; LI, P.; JIA, T.; WANG, S.; WANG, X. Fabrication of mesoporous POMs/SiO₂ nanofibers through electrospinning for oxidative conversion of biomass by H₂O₂ and oxygen. **RSC Advances**, vol. 8, n. 7, p. 3499 – 3511, 2018.

YANG, S.; LEE, G. W. M. Filtration characteristics of a fibrous filter pretreated with anionic surfactants for monodisperse solid aerosols. **Journal of Aerosol Science**, vol. 36, n. 4, p. 419 – 437, 2005.

YANG, S.; LEE, G. W. Electrostatic enhancement of collection efficiency of the fibrous filter pretreated with ionic surfactants. **Journal of the Air & Waste Management Association**, vol. 55, n. 5, p. 594 – 603, 2005.

YANG, Y.; WEN, J.; WEI, J.; XIONG, R.; SHI, J.; PAN, C. Polypyrrole-decorated Ag-TiO₂ nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 5, n. 13, p. 6201 – 6207, 2013.

YAO, L.; HAAS, T. W.; GUISEPPI-ELIE, A.; BOWLIN, G. L.; SIMPSON, D. G.; WNEK, G. E. Electrospinning and Stabilization of Fully Hydrolyzed Poly(Vinyl Alcohol) Fibers. **Chemical Materials**, vol. 15, n. 9, pp.1860 – 1864, 2003.

YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. General quasi-one-dimensional equations of dynamics of free liquid jets, capillary and bending instability. In: _____. **Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers**. New York: Cambridge University Press. pp. 63 – 88, 2014.

YU, B.; CHENG, P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 45, pp. 2983–2993, 2002.

YU, B.-M.; LI, J.-H. A Geometry Model for Tortuosity of Flow Path in Porous Media. **Chinese Physics Letters**, vol. 21, n. 8, pp. 1569–1571, 2004.

YU, D. G.; CHATTERTON, N. P.; YANG, J. H.; WANG, X.; LIAO, Y. Z. Coaxial Electrospinning with Triton X-100 Solutions as Sheath Fluids for Preparing PAN Nanofibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, vol. 297, pp. 395 – 401, 2012.

YU, S.; MYUNG, N. V. Minimizing the Diameter of Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers by Design of Experiments for Electrochemical Application. **Electroanalysis**, vol. 30, n. 10, p. 2330 – 2338, 2018.

ZAKARIA, S. M.; ZEIN, S. H. S.; OTHMAN, M. R.; JANSEN, J. A. Hydroxyapatite nanoparticles: Electrospinning and calcination of hydroxyapatite/polyvinyl butyral nanofibers

and growth kinetics. **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 101A, pp. 1977 – 1985, 2012.

ZARGARIAN, S. SH.; HADDADI-ASL, V. Surfactant-assisted water exposed electrospinning of novel super hydrophilic polycaprolactone based fibers. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, vol. 45, n. 5, pp. 871 – 880, 2017.

ZHANG, Z.; HAN, T.; YOO, K. H.; CAPECELATRO, J.; BOEHMAN, A. L.; MAKI, K. Disease transmission through expiratory aerosols on an urban bus. **Physics of Fluids**, vol. 33, n. 015116, 2021.

ZHENG, J. Y.; ZHUANG, M. F.; YU, Z. J.; ZHENG, G. F.; ZHAO, Y.; WANG, H.; SUN, D. H. The Effect of Surfactants on the Diameter and Morphology of Electrospun Ultrafine Nanofiber. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2014, ID 689298, 2014.

ZHOU, F. L.; LI, Z.; GOUGH, J. E.; HUBBARD CRISTINACCE, P. L.; PARKER, G. J. M. Axon mimicking hydrophilic hollow polycaprolactone microfibrils for diffusion magnetic resonance imaging. **Materials and Design**, vol. 137, p. 394 – 403, 2018.

ZHOU, S. S.; LUKULA, S.; CHIOSSONE, C.; NIMS, R. W.; SUCHMANN, D. B.; IJAZ, M. K. Assessment of a respiratory mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses. **The Journal of Thoracic Disease**, vol. 10, n. 3, pp. 2059 – 2069, 2018.

ZHU, J.; GUO, J.; XU, Y.; CHEN, X. Viral dynamics of SARS-CoV-2 in saliva from infected patients. **Journal of Infection**, vol. 81, n. 3, pp. 48 – 50, 2020.

ZHU, M.; HUA, D.; PAN, H.; WANG, F.; MANSHIAN, B.; SOENEN, S. J.; XIONG, R.; HUANG, C. Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 511, pp. 411 – 423, 2018.

ZHU, N.; ZHANG, D.; WANG, W.; LI, X.; YANG, B.; SONG, J.; ZHAO, X.; HUANG, B.; SHI, W.; LU, R.; NIU, P.; ZHAN, F.; MA, X.; WANG, D.; XU, W.; WU, G.; GAO, G. F.; TAN, W. A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019. **The New England Journal of Medicine**, vol. 382, pp. 727 – 733, 2019.

APÊNDICES

A. OBTENÇÃO DE ADIMENSIONAIS PARA ESTUDO DO PROCESSO DE *ELECTROSPINNING*

Neste capítulo, será apresentado um desenvolvimento de adimensionais a partir da teoria dos grupos π de Buckingham, que poderá ser demonstrado como útil em estudos envolvendo o processo de *electrospinning*, que sofre influência de inúmeras variáveis de alimentação e operacionais. Inicialmente, será apresentada uma breve introdução sobre os adimensionais obtidos a partir desta metodologia. O desenvolvimento dos adimensionais deste trabalho será então exibido, com possíveis aplicações utilizando-se dados experimentais obtidos no presente trabalho e de outros estudos da área de *electrospinning*. Espera-se que trabalhos posteriores possam averiguar a aplicabilidade dos adimensionais obtidos para que, em caso de êxito, facilitem futuros estudos sobre este processo.

A.1. Revisão bibliográfica

Como forma de abordagem do complexo processo de *electrospinning* de soluções poliméricas, o emprego de números adimensionais com as propriedades destes fluidos (condutividade elétrica, tensão superficial e viscosidade) e variáveis de processo (vazão de alimentação, voltagem aplicada, distância entre agulha e coletor, rotação do coletor, campo elétrico, condições ambientais etc.) poderia reduzir a quantidade de variáveis a serem avaliadas. Na literatura científica, números adimensionais que foram obtidos a partir do teorema dos grupos π de Buckingham têm alcançado sucesso na minimização do número de variáveis avaliadas, simplificando os esforços na aquisição de resultados teóricos e experimentais para processos sob a influência de múltiplos efeitos (WELTY, 2008). Alguns trabalhos envolvendo *electrospinning*, de fato, produziram números adimensionais para descrever especificamente a formação e instabilidade dos jatos de polímero e as características das fibras produzidas (FENG, 2001; MCKINLEY, 2005; GADKARI, 2014; YARIN *et al.*, 2014). Contudo, não foi encontrado um trabalho que resumisse as principais variáveis de processo e as propriedades do fluido, desde a formação do cone de Taylor até a evaporação do solvente durante a deposição das fibras no coletor, especialmente no caso de coletores rotativos. Salienta-se que este tipo de aparato promove uma fluidodinâmica distinta relacionada à deposição das fibras, ao seu alinhamento na trama de acordo com a velocidade de rotação e à maior taxa de evaporação de solvente quando se compara com processos usando-se coletores fixos (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; MEDEIROS *et al.*, 2008).

A.2. Obtenção de adimensionais

Para a obtenção dos adimensionais, foi realizado um levantamento bibliográfico a fim de compreender as principais influências sobre o processo de *electrospinning* advindas das condições de alimentação (propriedades da solução polimérica) e condições operacionais (vazão de alimentação de solução, voltagem, diâmetro da agulha/capilar etc), consultando-se não apenas a bibliografia sob a forma de artigos, já citados nas seções anteriores, como em livros publicados de pesquisadores da área (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; YARIN *et al.*; 2014). Assim, a Tabela A.1 apresenta as variáveis consideradas para a aplicação do teorema π de Buckingham (WELTY, 2008) baseando-se nos resultados recorrentes da literatura.

Tabela A. 1. Variáveis consideradas para a obtenção dos grupos π

Símbolo	Variável	Dimensões do Sistema Internacional de Unidades
ω'	Diâmetro da fibra	[L]
α'	Densidade do fluido	[M L ⁻³]
β'	Viscosidade do fluido	[M L ⁻¹ T ⁻¹]
γ'	Condutividade do fluido	[A ² T ³ M ⁻¹ L ⁻³]
δ'	Tensão superficial do fluido	[M T ⁻²]
ε'	Voltagem	[M L ² A ⁻¹ T ⁻³]
ζ'	Distância entre agulha e coletor	[L]
η'	Diâmetro da agulha	[L]
θ'	Vazão do fluido	[L ³ T ⁻¹]
ϕ'	Rotação do coletor	[L T ⁻¹]
ψ'	Pressão de vapor do fluido	[M L ⁻¹ T ⁻²]

Da Tabela A.1, verifica-se a existência de 11 variáveis (sendo a variável ω' designada como dependente das demais) e 4 dimensões (comprimento L, massa M, tempo T e intensidade de corrente elétrica A). Portanto 7 grupos π possíveis. Aqui, não estão sendo consideradas propriedades adimensionais, como as permissividades elétricas relativas do meio e do fluido (YARIN *et al.*, 2014). De acordo com o teorema, um grupo principal de variáveis deve ser considerado de forma a aparecer em todos os agrupamentos formados (WELTY, 2008). Tendo em vista a preocupação com as propriedades físico-químicas do fluido, as variáveis α' , β' , γ' e δ' foram escolhidas para formar o grupo principal. Assim, o desenvolvimento dos grupos π resulta em:

$$\pi_1: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \varepsilon'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (\text{A.1.a})$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 2 = 0 \quad (\text{A.1.b})$$

$$M: a + b - c + d + 1 = 0 \quad (\text{A.1.c})$$

$$T: 0 - b + 3c - 2d - 3 = 0 \quad (\text{A.1.d})$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 - 1 = 0 \quad (A.1.e)$$

Resolvendo o sistema de equações composto pelas Equações A.1.b a A.1.e de forma a compor um adimensional π_1 , tem-se que $a = 0; b = 0,5; c = 0,5; d = -1$. Assim, o grupo π_1 fica:

$$\pi_1 = \frac{\text{voltage} \times (\text{viscosidade} \times \text{condutividade})^{1/2}}{\text{tensão superficial}} \quad (A.1.f)$$

A obtenção dos demais grupos π é análoga:

$$\pi_2: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \zeta'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (A.2.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 1 = 0 \quad (A.2.b)$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (A.2.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 + 0 = 0 \quad (A.2.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (A.2.e)$$

$$\pi_2 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{distância agulha.coletor}}{\text{viscosidade}^2} \quad (A.2.f)$$

Por possuírem a mesma dimensão que ζ' , ω' e η' possuem desenvolvimento análogo.

Assim:

$$\pi_3 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}^2} \quad (A.3)$$

$$\pi_4 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro fibras}}{\text{viscosidade}^2} \quad (A.4)$$

Para os demais grupos:

$$\pi_5: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \theta'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (A.5.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 3 = 0 \quad (A.5.b)$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (A.5.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 1 = 0 \quad (A.5.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (A.5.e)$$

$$\pi_5 = \frac{\text{densidade}^2 \times \text{tensão superficial} \times \text{vazão}}{\text{viscosidade}^3} \quad (A.5.f)$$

$$\pi_6: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \psi'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (A.6.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 - 1 = 0 \quad (A.6.b)$$

$$M: a + b - c + d + 1 = 0 \quad (A.6.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 2 = 0 \quad (\text{A.6.d})$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (\text{A.6.e})$$

$$\pi_6 = \frac{\text{viscosidade} \times \text{rotação coletor}}{\text{tensão superficial}} \quad (\text{A.6.f})$$

$$\pi_7: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \phi'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (\text{A.7.a})$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 1 = 0 \quad (\text{A.7.b})$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (\text{A.7.c})$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 1 = 0 \quad (\text{A.7.d})$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (\text{A.7.e})$$

$$\pi_7 = \frac{\text{viscosidade}^2 \times \text{pressão de vapor}}{\text{tensão superficial}^2 \times \text{densidade}} \quad (\text{A.7.f})$$

Como descrito por Welty (2008), os parâmetros adimensionais permitem relacionar a predominância das forças atuantes em uma superfície de controle durante um fenômeno físico. O parâmetro π_1 , por exemplo, pode determinar a predominância entre as forças elétricas (campo elétrico, representado pela voltagem aplicada), viscosas (viscosidade) e de coesão entre as moléculas do fluido (tensão superficial) exercidas sobre o fluido. O parâmetro π_5 , quando se considera a vazão de fluido na ponta de seção transversal circular da agulha, pode ser rearranjado como segue:

$$\pi_5 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}^2} \times \frac{\pi}{4} \times \frac{\text{velocidade} \times \text{densidade} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}} = \frac{1}{Oh^2} \times \frac{\pi}{4} \times Re \quad (\text{A.8})$$

em que Oh é um adimensional conhecido como número de Ohnesorge, que relaciona exclusivamente as forças inerciais, viscosas e a tensão superficial do fluido (McKINLEY, 2005) e Re é o número de Reynolds, bastante utilizado em Mecânica dos fluidos para a determinação de regimes de escoamento diversos e relaciona forças inerciais e viscosas no fluido (WELTY, 2008). Neste caso em específico da Equação A.8, em que o comprimento característico foi tomado como sendo o diâmetro da agulha, a velocidade em questão é a razão entre a vazão do fluido polimérico e a área de seção transversal da agulha.

A combinação de adimensionais também pode resultar em outros parâmetros conhecidos. A razão π_1/π_2 resulta em:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\text{voltagem}}{\text{distância agulha.coletor}} \times \frac{\text{viscosidade} \times \sqrt{\text{condutividade}}}{\text{tensão superficial}^2 \times \text{densidade}} \quad (\text{A.9})$$

sendo a razão voltagem e distância entre agulha e coletor comumente designada de campo elétrico pseudo-homogêneo (RIEHLE, 1997; SHIN *et al.*, 2001; GADKARI *et al.*, 2014; ZARGARIAN, HADDADI-ASL). No entanto, como a distância entre agulha e coletor está relacionada não apenas com a intensidade do campo elétrico, mas também com o tempo disponível para o desenvolvimento do jato e para a evaporação do solvente presente nas fibras durante a deposição (*flight time*) (TONG; WANG, 2010; ZAKARIA *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2018), pode ser mais conveniente manter a distância agulha-coletor como variável separada da voltagem.

Especialmente quanto à taxa de evaporação de solvente nas fibras durante sua deposição sobre o coletor, os adimensionais π_7 e π_6 , juntamente a π_2 , podem ser úteis para descrever o comportamento de secagem do solvente durante o processo, sendo o parâmetro π_6 específico para coletores rotativos. Embora reconheça-se que as condições operacionais promovam diferentes taxas de evaporação e, com isto, a produção de fases cristalinas distintas no material formado (GILLER *et al.* 2010), trabalhos da literatura geralmente preocupam-se com o efeito da rotação do coletor sobre o alinhamento das fibras formadas, característica interessante para Engenharia de Tecidos (BOLAND *et al.*, 2001; MEDEIROS *et al.*, 2008; TONG, WANG, 2010; ANINDYAJATI *et al.*, 2015). Contudo, a literatura referente ao efeito da rotação de coletores rotativos sobre a fluidodinâmica do jato e sua secagem ainda é incipiente e estudos futuros podem ser realizados utilizando-se adimensionais como estes.

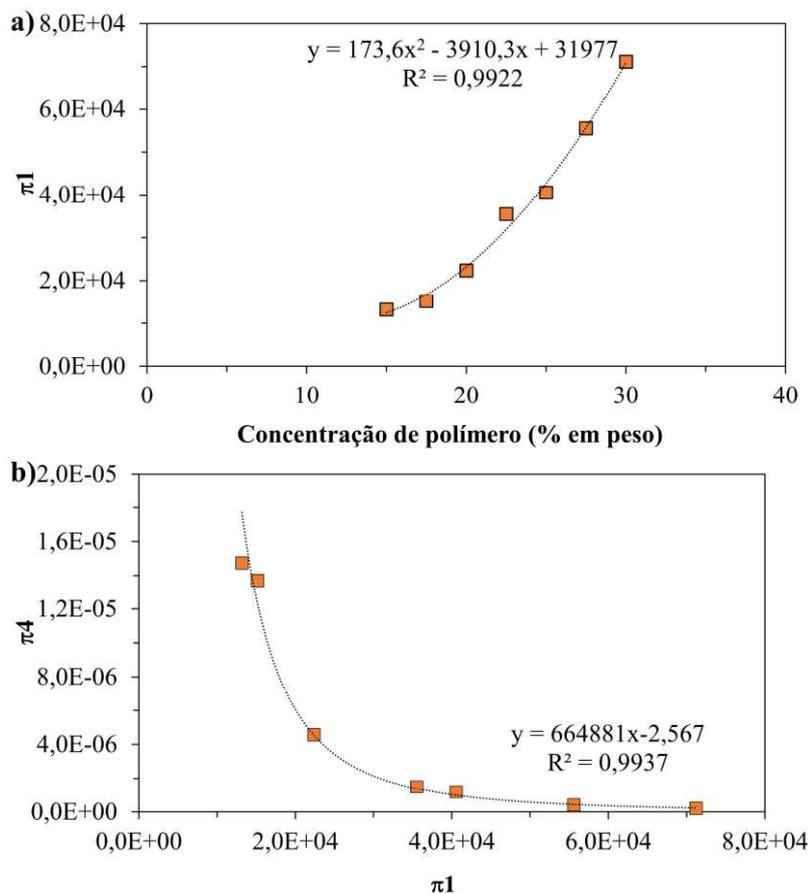
A.3. Aspectos gerais de aplicações dos adimensionais

A partir da obtenção dos números adimensionais, pode-se avaliar possíveis aplicações. A seguir, serão apontadas algumas possibilidades com dados da literatura e que podem ser melhor exploradas em trabalhos futuros. Visto que a densidade das soluções habitualmente não é aferida e/ou apresentada em trabalhos da área, seu valor foi estimado para cada dado experimental a partir das densidades dos materiais puros (*bulk*) e realizando-se uma média ponderada de acordo com a composição de cada constituinte da solução polimérica (SPERLING, 2006).

A Figura A.1 (a) apresenta os valores calculados de π_1 a partir dos dados experimentais do trabalho de Essalhi e Khayet (2014) com fluoreto de polivinilideno (PVDF) a diferentes concentrações de polímero em solução de N, N-dimetilacetamida (DMAc). É possível verificar que o adimensional possuiu comportamento parabólico de crescimento em relação ao aumento

da concentração do polímero para a faixa de condições operacionais avaliadas, com o aumento mais expressivo da viscosidade da solução. Baseando-se nos valores originais das propriedades, não exibidos aqui por questões de praticidade, houve 2477% de variação em relação ao valor inicial com o aumento de 15 a 30% em peso de PVDF. O mesmo incremento de concentração havia resultado em aumento de 13% para a condutividade elétrica e 0,03% para a tensão superficial. O coeficiente de determinação R^2 (0,9922) demonstra bom ajuste da interpolação quadrática dos dados obtidos.

Figura A. 1. Adimensional π_1 em função da concentração de PVDF (a) e π_4 em função de π_1 (b)

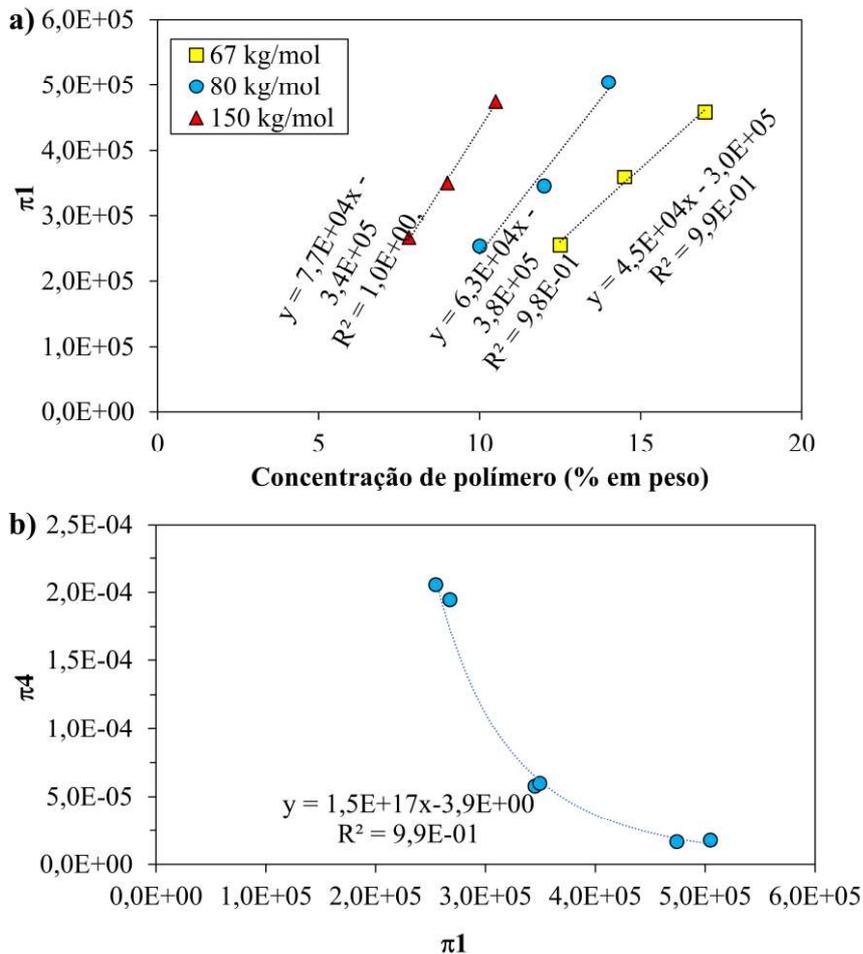


A influência da variação das propriedades físico-químicas da solução sobre o diâmetro das fibras formadas está exibida no comportamento decrescente da curva da Figura A.1 (b), que relaciona o adimensional π_4 que contém a variável “diâmetro da fibra” como função de π_1 . O efeito da sobreposição das forças atuantes sobre o fluido polimérico sobre a formação e instabilidade do jato é de conhecimento consolidado na literatura (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; YARIN *et al.*; 2014). Conforme exibido pela boa correlação obtida na Figura 6.1 (b) (R^2 igual a 0,9937), este efeito pode ser predito com adimensionais para o caso de soluções simples.

Especialmente para o trabalho de Essalhi e Khayet (2014), as condições operacionais de *electrospinning* foram mantidas constantes.

A Figura A.2 (a) apresenta os resultados calculados analogamente ao trabalho anterior, para os resultados obtidos por Cengiz *et al.* (2010) com PVA em água. Neste trabalho, foram utilizadas matérias primas com diferentes massas molares e com concentrações tais que fossem obtidos os mesmos valores de viscosidade sob taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .

Figura A. 2. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 (b)



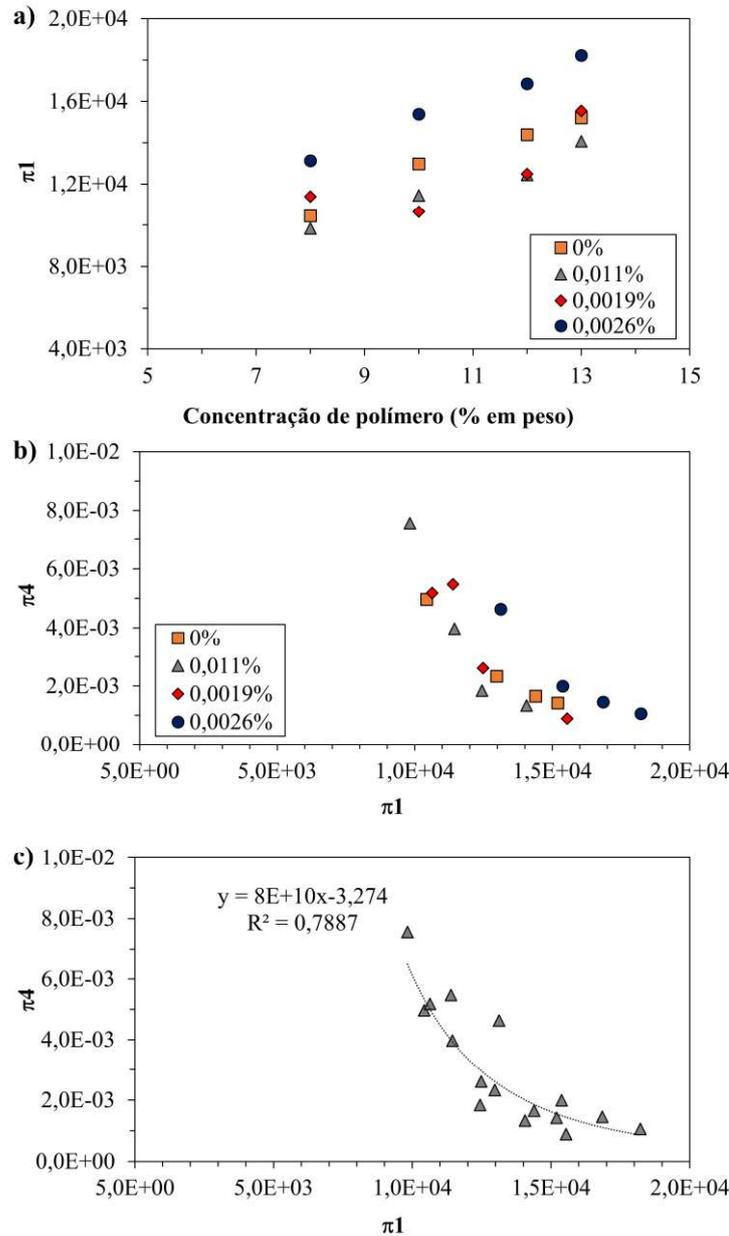
É possível verificar na Figura A.2 (a) a tendência linear de π_1 para a faixa de condições operacionais avaliadas e a equivalência de resultados do adimensional para as diferentes massas molares a concentrações de polímero específicas, de acordo com o proposto no trabalho para a manutenção da propriedade viscosidade constante. Novamente, o aumento da viscosidade foi mais expressivo frente à variação das demais propriedades, tendo apresentado um máximo de 375% de variação entre a menor e a maior concentração de PVA com massa molar de 67 kg/mol, frente a -11,8% para a condutividade elétrica e 14,5% para a tensão superficial.

O resultado deste procedimento experimental sobre o diâmetro das fibras está exibido na Figura A.2 (b), demonstrando novamente um comportamento de decréscimo de π_4 com π_1 , tendo sido possível aglutinar os dados obtidos sob diferentes massas molares de PVA em uma única curva generalizada. Isto sugere uma possível universalidade do comportamento dos adimensionais a despeito das variações na composição da solução, ao menos para este caso em que foi variada a massa molar para um mesmo polímero. A título de esclarecimento, as soluções com o PVA de menor massa molar resultaram na impossibilidade de formação de fibras por *electrospinning* com as condições experimentais utilizadas (CENGIZ *et al.*, 2010).

A Figura A.3 (a) apresenta os resultados calculados analogamente ao trabalho anterior, para os resultados obtidos por Shahreen e Chase (2015). No trabalho, fibras de TiO_2 com PdO foram formadas a partir de *electrospinning* de soluções de poli(vinilpirrolidona) (PVP) em dimetilformamida (DMF) contendo isopropóxido de titânio (TTIP) e PdCl_2 , com posterior calcinação para a obtenção das fibras cerâmicas. Os resultados da Figura A.3 (a) mostram que o comportamento das soluções é mais complexo neste caso, visto que o mínimo de valores de viscosidade na concentração de 0,011% m/m de PdCl_2 para todas as concentrações de PVP resultou em curvas de π_1 com comportamentos distintos. O mesmo pode ser verificado quanto à redução da condutividade elétrica com o aumento da concentração do sal para todas as concentrações de PVP avaliadas. A variação da viscosidade ainda é mais drástica, com valores de 172% de variação entre a maior e a menor concentração de PVP sem PdCl_2 , sendo essa diferença reduzida para 152,3% para o caso de concentração de PdCl_2 igual a 0,0026% m/m.

A variação da tensão superficial foi aproximadamente igual a 0,75% entre a maior e menor concentração de PVP para todas as concentrações de sal avaliadas, enquanto a variação de condutividade elétrica foi entre -20,8% (sem PdCl_2) e -29,8% (0,0019% m/m de PdCl_2) entre a maior e a menor concentração de PVP. As curvas apresentaram comportamento geralmente linear com relação à concentração de PVP, exceto para a concentração de PdCl_2 igual a 0,0019% m/m de PdCl_2 , possivelmente devido ao efeito da adição do polímero (de natureza não iônica) sobre a condutividade elétrica da solução, conforme discutido pelos autores (SHAHREEN; CHASE, 2015). As Figuras A.3 (b, c), por outro lado, exibem o comportamento de decréscimo de π_4 com π_1 , porém com dados mais dispersos em relação à curva ajustada com lei de potência (R^2 igual a 0,7887). Este fenômeno pode ser devido ao efeito externo da calcinação das fibras de PVP para a obtenção das fibras cerâmicas. Ainda assim, seria possível obter uma estimativa do tamanho das fibras formadas a partir da interpolação obtida dos dados calculados.

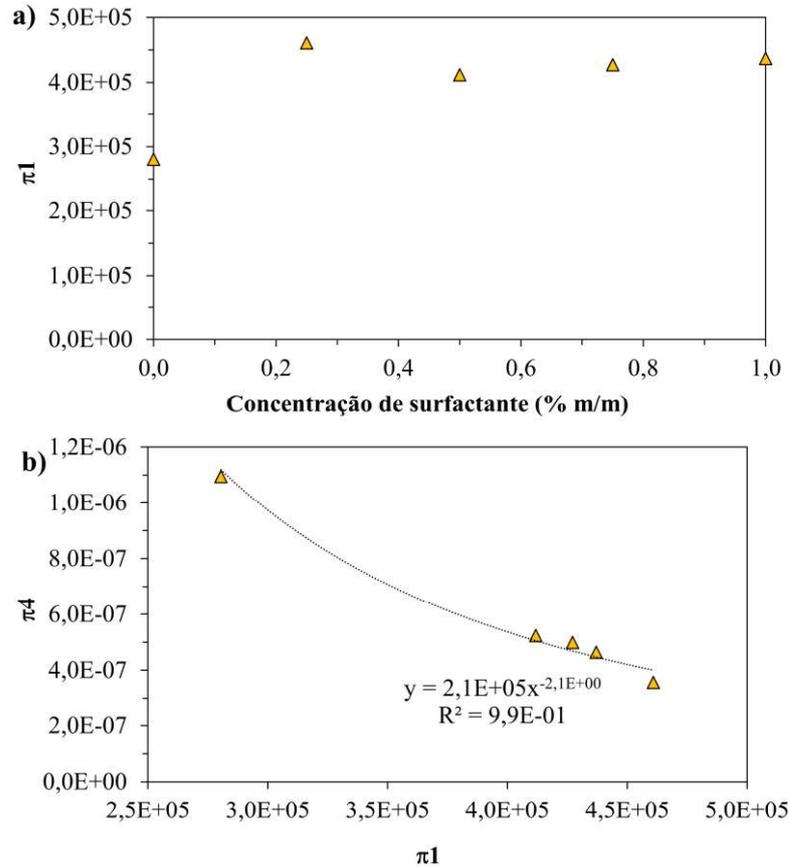
Figura A. 3. Adimensional π_1 em função da concentração de PVP a diferentes concentrações de PdCl_2 (a) e π_4 em função de π_1 com dados não agrupados (b) e agrupados (c)



A Figura A.4 (a) apresenta os resultados calculados para o presente trabalho utilizando PVA e ácido cítrico (5% em relação à massa de PVA) com diferentes concentrações de Triton X-100. A curva da Figura A.4 (a) mostra um comportamento de máximo na concentração de 0,25% m/m de surfactante, o que está relacionado ao aumento expressivo da viscosidade em relação à solução sem surfactante (50% de variação desta propriedade frente às variações de 0,54% e -25% respectivamente para a condutividade elétrica e tensão superficial). Assim, a variação de π_1 para este caso está mais associada à variação da viscosidade e da tensão superficial, visto se tratar de um surfactante não-iônico. O adimensional possui dependência

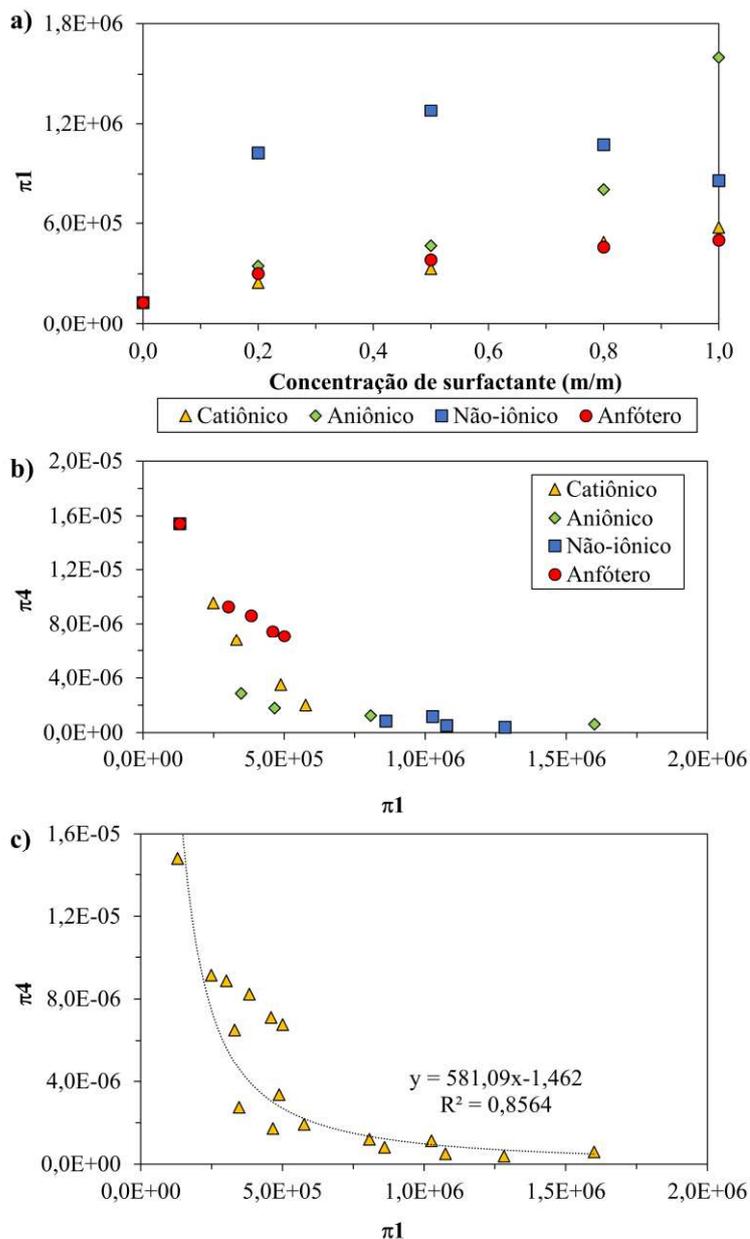
inversamente proporcional a esta propriedade, conforme Equação A.1.f. Em relação à dependência do diâmetro das fibras com as propriedades da solução, o comportamento exibido na Figura A.4 (b) exibe decrescimento de acordo com a lei de potência (R^2 igual a 0,9708) como obtido para os casos anteriores com outros polímeros e aditivos.

Figura A. 4. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 (b)



A Figura A.5 (a) apresenta os resultados calculados para os dados obtidos por Jia e Qin (2013) para PVA com diferentes concentrações de surfactantes do tipo catiônico, aniônico, não iônico e anfótero. Como pode ser visualizado nas Figuras A.5 (b,c), a reunião dos dados experimentais para uma única curva generalizada para a obtenção do parâmetro π_4 é igualmente mais dispersa, como no caso dos dados do trabalho de Shahreen e Chase (2015), visto se tratar de soluções multicomponentes de caráter mais complexo. No entanto, pelo coeficiente de determinação obtido (R^2 igual a 0,8564), é possível prever o valor do diâmetro das fibras formado a partir das soluções poliméricas empregadas, considerando-se as mesmas condições operacionais.

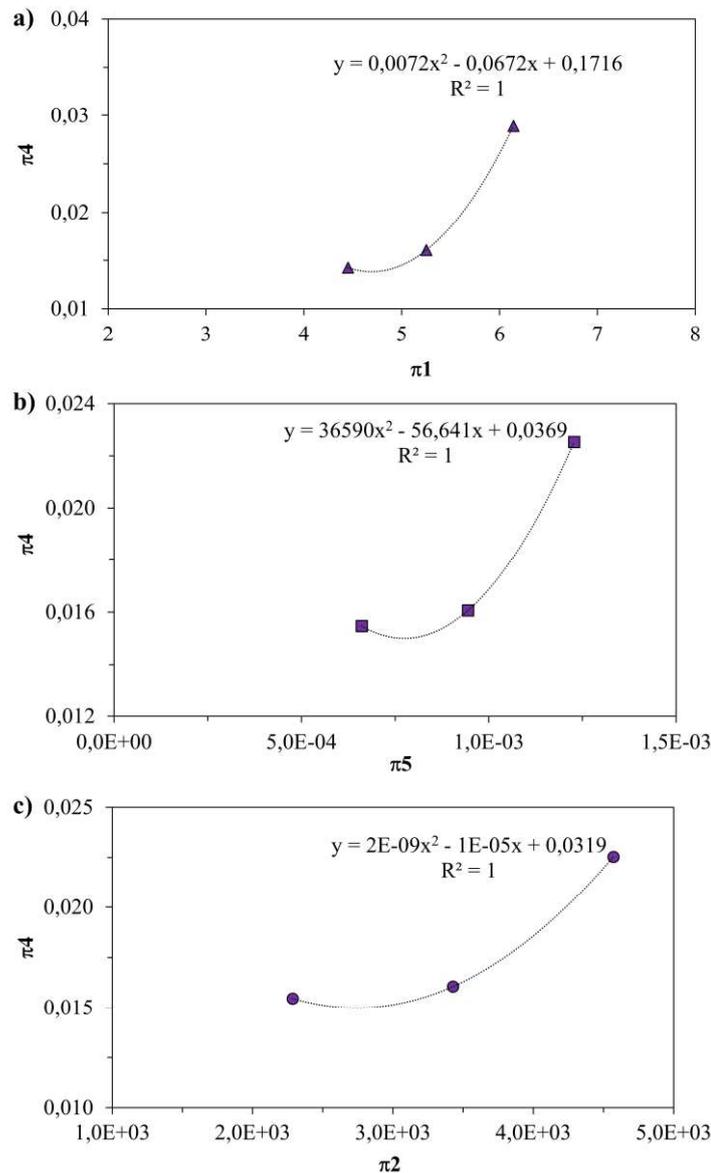
Figura A. 5. Adimensional π_1 em função da concentração de PVA (a) e π_4 em função de π_1 com dados não agrupados (b) e agrupados (c)



A Figura A.6 apresenta os dados obtidos a partir do planejamento experimental de Du *et al.* (2008) para a obtenção de fibras de PAN com acetil-acetonato de ferro (AAI) via *electrospinning*. Visto que foi utilizada a mesma solução polimérica e sendo os adimensionais de π_1 , π_5 e π_2 linearmente dependentes da voltagem, da vazão de solução e da distância agulha-coletor respectivamente, os gráficos correlacionando estas variáveis não foram exibidos na Figura A.6. É possível verificar uma tendência parabólica do adimensional π_4 com os adimensionais para as faixas de condições experimentais avaliadas. No entanto, seria necessário o conhecimento dos valores das réplicas a fim de se utilizar recursos estatísticos para a obtenção

da correlação experimental que agruparia os adimensionais em uma única equação. Ainda assim, tal equação seria limitada, pois, como exibido no desenvolvimento teórico, o processo de *electrospinning* envolve uma série de variáveis e o ajuste de uma equação generalizada demandaria um planejamento experimental mais complexo. As Figuras A.6 (a-c) permitem, no entanto, a visualização do fenômeno e a dependência da variável resposta a partir de grupos de variáveis independentes, tendo-se fixadas as demais variáveis no processo.

Figura A. 6. Adimensional π_4 em função de π_1 (a), π_5 (b) e π_2 (c)



Do exposto até aqui, verifica-se que os adimensionais possuem ordens de grandeza elevadas na maior parte dos casos, visto que foram utilizadas dimensões do Sistema Internacional de Unidades e não foram utilizados submúltiplos como mm, nm etc. No entanto,

não é incomum a utilização de submúltiplos em adimensionais para facilitar a utilização de adimensionais em prol de definir regiões de regimes de escoamento, por exemplo (IEEE, 2003; Podlinski *et al.*, 2006), basta que uma convenção seja adotada.

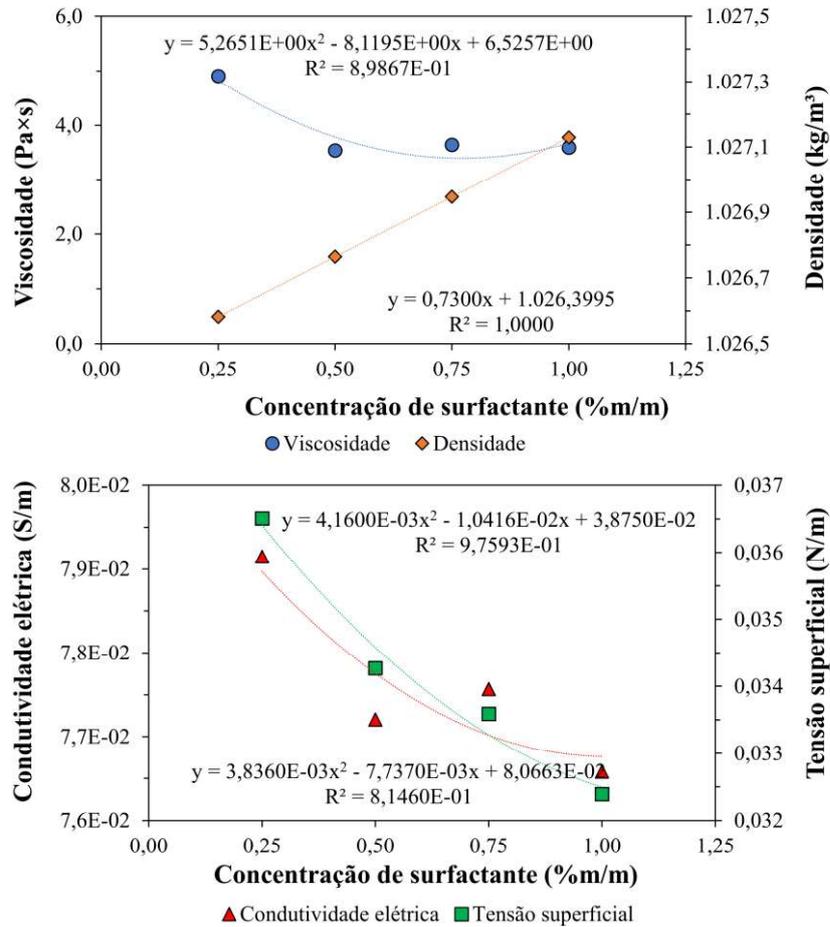
A.4. Predição da performance dos meios filtrantes de PVA utilizando adimensionais para diferentes faixas de tamanho de partícula e tempos de fiação

Com o propósito de relacionar o conteúdo dos adimensionais com os resultados obtidos no presente trabalho, foram realizadas algumas predições utilizando equações de eficiência teóricas com as devidas hipóteses (como no capítulo 5) e os dados experimentais obtidos para as propriedades das soluções poliméricas, os diâmetros de fibra e a porosidade (capítulos 3 e 4). Assim, se buscou estimar a eficiência de coleta, a queda de pressão e, conseqüentemente, o fator de qualidade avaliando faixas de tamanho de partículas (diferentes medianas) e tempos de fiação distintos dos utilizados no trabalho experimental.

Como o estudo experimental original consistiu no estudo da variação da concentração de surfactante, as propriedades dos meios filtrantes na presente análise poderiam ser ajustadas em função desta variável, a princípio. No entanto, isto limitaria a abrangência da análise, uma vez que os resultados obtidos não seriam representativos em um posterior estudo no qual a concentração do polímero fosse a variável alterada na composição das soluções, por exemplo. Assim, se buscou relacionar as variáveis finais (eficiência, queda de pressão e fator de qualidade) em função das propriedades físicas da solução. Para isto, o adimensional criado no estudo dos grupos π se apresenta útil, uma vez que um único adimensional (π_1) reúne informações sobre a tensão superficial, a viscosidade e a condutividade elétrica.

Dessa forma, a variável “concentração de surfactante” foi utilizada apenas para obter funções polinomiais simples que expressam a relação da concentração com as propriedades da solução a fim de se obter π_1 como função destas, como mostra a Figura A.7. Em outros estudos, outras variáveis (como a concentração de polímero) podem eventualmente ser utilizadas para obter os valores destas propriedades. Visto que a faixa de zero a 0,25% m/m apresentou valores de propriedades destoantes do restante da faixa de concentrações, possivelmente devido às diferentes interações do surfactante em solução, optou-se por trabalhar apenas com a faixa de 0,25-1,0% m/m. A relação entre o adimensional π_1 e a concentração é aquela exibida na Figura A.4 (a).

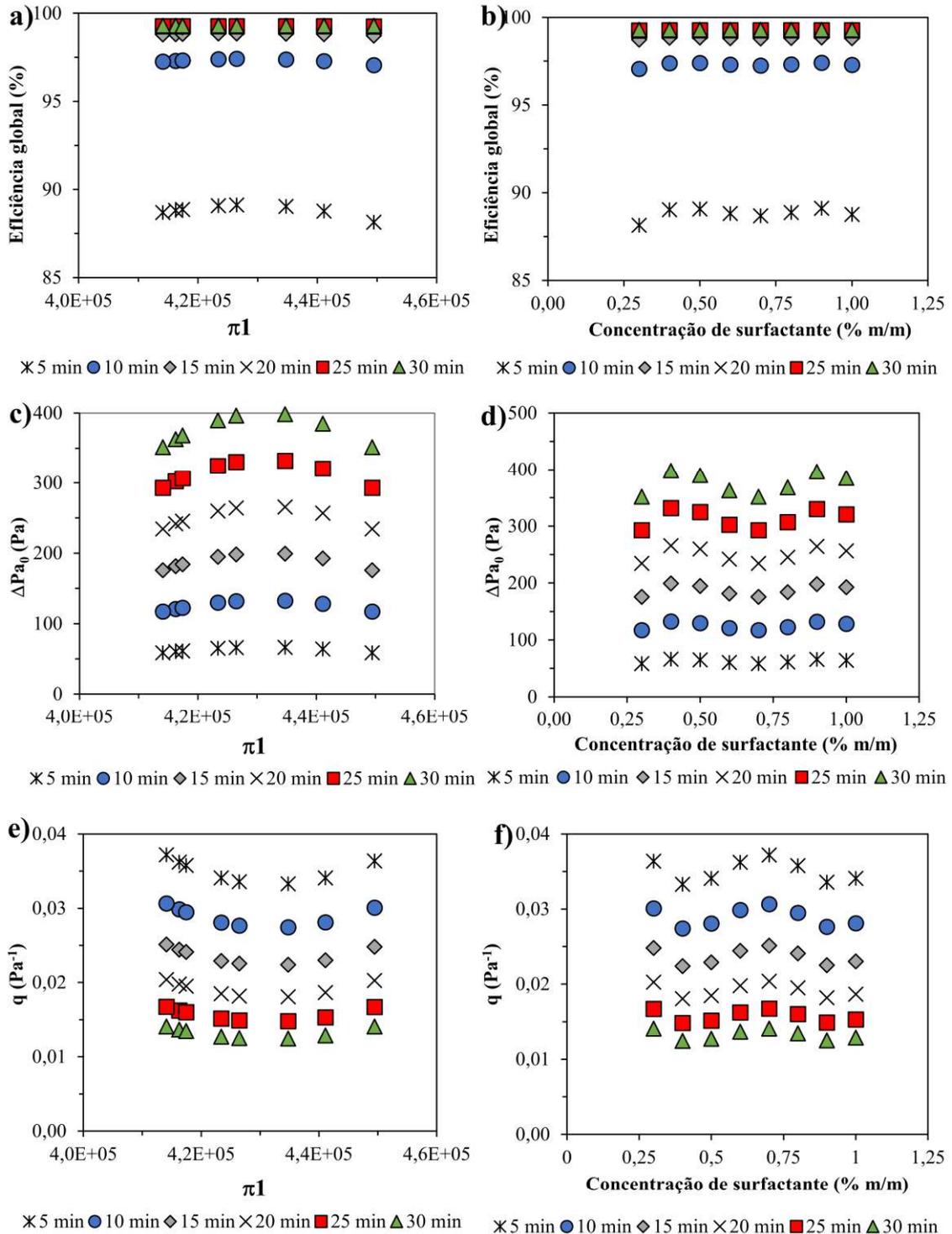
Figura A. 7. Propriedades das soluções de PVA utilizadas no trabalho experimental em função da concentração de surfactante



Com os ajustes polinomiais, foi possível obter pontos para serem plotados nos gráficos além daqueles quatro obtidos experimentalmente referentes às concentrações avaliadas (0,25; 0,50; 0,75; 1,0% m/m). Deste modo, para a obtenção das eficiências globais de coleta em função de π_1 , foram utilizadas as equações do trabalho teórico (capítulo 5). A queda de pressão foi obtida a partir da equação de Davies. Foram feitas simulações considerando medianas de distribuição em termos mássicos de 20; 50; 100 e 200 nm, com desvios padrões geométricos de 1,61 para todos (este parâmetro é igual ao do trabalho experimental, enquanto a mediana era de ~ 90 nm em termos mássicos). Além da faixa de concentração de surfactante (implícito no adimensional), foi considerado também o tempo de fiação. Manteve-se a velocidade de ar de 5 cm/s, bem como as demais condições ambientais e propriedades físicas da partícula, conforme utilizadas no trabalho experimental.

Para introduzir a discussão, a Figura A.8 exibe como os dados se apresentam quando dados em termos do adimensional (gráficos à esquerda) e de concentração do surfactante (gráficos à direita), para a mediana de 20 nm.

Figura A. 8. Eficiência (a, b), queda de pressão inicial (c, d) e fator de qualidade (e, f) em função de $\pi 1$ (gráficos à esquerda) e da concentração de surfactante (à direita)



Conforme se verifica na Figura A.8, o comportamento das curvas com a variável concentração é bastante oscilatório. O perfil utilizando o adimensional é mais suave. Tal diferença de comportamentos decorre de o adimensional não ter uma relação linear com a concentração. Em outras palavras, o acréscimo entre 0,25 e 1,0% m/m de concentração não corresponde linearmente ao acréscimo entre $\sim 4,1$ e $\sim 4,4 \times 10^5$ do adimensional. Isto ocorre uma vez que tal parâmetro aglutina várias propriedades da solução que possuem relações distintas com a concentração de surfactante. No entanto, como exibido na Figura A.8, os fenômenos físicos envolvidos na produção das fibras e sua relação intrínseca com as propriedades da solução continuam a ser descritos pelo adimensional. Além disso, a forma das curvas obtidas com $\pi 1$ permite uma parametrização mais simples (polinômios de baixo grau) para análises teóricas. Assim, os próximos gráficos (Figuras A.9 e A.10) serão dados em termos do adimensional.

Dos resultados das Figuras A.9 e A.10, fica claro que o fator de qualidade decai abruptamente com o aumento da mediana de tamanho de partícula utilizada. É preciso lembrar que o mínimo de eficiência fracionária de filtração encontra-se na região entre 100 e 200 nm para determinadas condições experimentais (HINDS, 1998), o que prejudica a eficiência global de coleta. Visto que a queda de pressão é mais fortemente afetada pelo aumento da espessura da camada de fibras (que aumenta com o tempo de fiação) que a eficiência, o fator de qualidade decai bruscamente com essa variável, uma vez que a eficiência das fibras fiadas não está próxima o suficiente de 100% para que o fator de qualidade aumente expressivamente.

Outra consequência direta desta modelagem matemática é poder identificar previamente, a partir de uma queda de pressão limite, por exemplo, quais condições experimentais fornecem as melhores performances de filtração: obtendo-se as propriedades físicas do fluido, estando na faixa avaliada para o adimensional, seria possível calcular $\pi 1$ e realizar as devidas combinações com o tempo de fiação para obter a performance desejada. Estudos experimentais com as outras variáveis de operação do *electrospinning* (voltagem, distância agulha-coletor etc.) poderiam revelar as relações dos outros adimensionais com as variáveis de filtração e novas simulações poderiam ser feitas, assim por diante.

Aqui é preciso frisar que o ferramental teórico utilizado para as simulações, como visto em trabalho teórico (capítulo 5), superestimou os dados experimentais para partículas abaixo de 100 nm de diâmetro, seja pela simplicidade de algumas equações ou pela desconsideração de efeitos como a ressuspensão das partículas. Ainda assim, seria possível nortear pesquisas experimentais posteriores, que poderiam confirmar ou não o afastamento dos dados teóricos.

Figura A. 9. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade π_1 para mediana de 20 nm (a, b, c) e 50 nm (d, e, f)

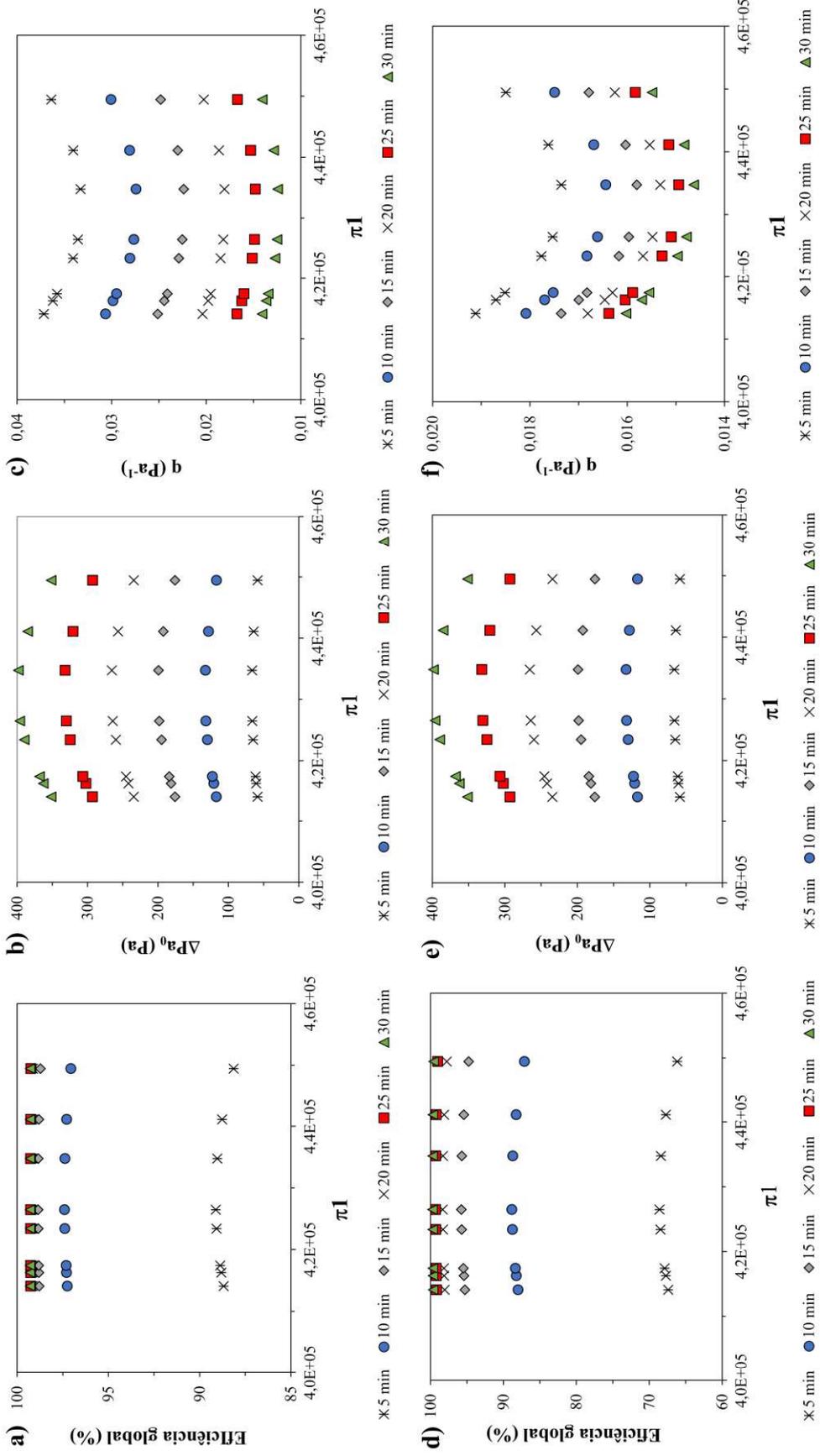
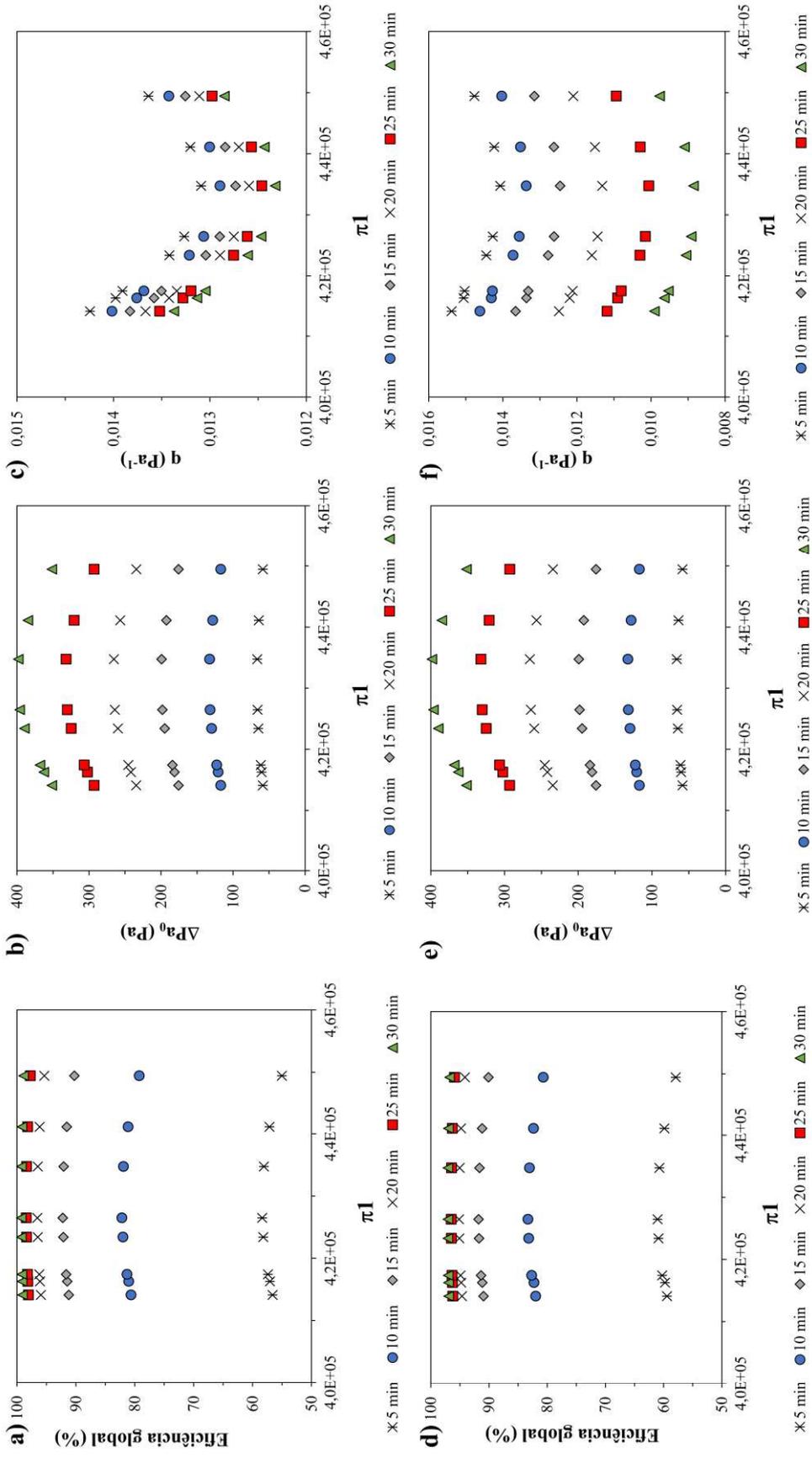


Figura A. 10. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade π_1 para mediana de 100 mm (c, f) em função de π_1 para mediana de 100 mm (a, b, c) e 200 mm (d, e, f)



A.5. Conclusões

Neste estudo foram exploradas algumas aplicações dos adimensionais obtidos pelo teorema π de Buckingham para diversas soluções poliméricas contendo aditivos, de forma a simplificar a análise da influência das propriedades físico-químicas sobre o processo de *electrospinning*. Comportamentos puderam ser evidenciados e sinalizaram que o diâmetro das fibras pode ser predito a partir das propriedades das soluções poliméricas (viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial), a depender de sua composição. Também foi possível utilizar o adimensional π_1 e os dados experimentais obtidos no presente trabalho para prever a performance de meios filtrantes de PVA produzidos com diferentes tempos de fiação para diferentes faixas de tamanho de partícula. O adimensional π_1 , atuando como intermediário entre as propriedades das soluções poliméricas e as variáveis de filtração, forneceu curvas de comportamentos mais suaves que utilizando-se a variável independente “concentração da solução”, podendo indicar maior praticidade e aplicabilidade para uso em análises teóricas deste tipo.

Com a utilização dos adimensionais, futuros trabalhos poderão definir regimes de operação em que é possível obter fibras a partir de *electrospinning* de acordo com as propriedades da solução, bem como definir regimes de ocorrência de nódulos (*beads*) nas fibras de acordo com estas propriedades. Ainda, os resultados exibidos neste trabalho consideravam as condições operacionais constantes (voltagem, vazão de alimentação de solução polimérica, temperatura e umidade, rotação do coletor no caso de coletor rotativo etc). Entretanto, estes adimensionais podem ser utilizados em um planejamento estatístico de experimentos para a obtenção de correlações para o processo que independam do sistema de unidades adotado.

B. PREDIÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILTRAÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA E COMPARAÇÃO COM MEIO FILTRANTE COMERCIAL UTILIZANDO O CONCEITO DE EFICIÊNCIA DE FIBRA ÚNICA EFETIVA

A presente seção apresenta resultados oriundos da aplicação e teste de uma metodologia para análise teórica da eficiência de filtração de meios filtrantes compostos por nanofibras. Tal metodologia é análoga à utilizada no projeto de precipitadores eletrostáticos, que se baseia em ajustes experimentais da clássica equação de Deutsch para a eficiência deste tipo de equipamento. Assim, utilizando a equação de eficiência de filtração de meios filtrantes e os dados experimentais obtidos no presente trabalho, foi possível obter parâmetros de performance de filtração (eficiência global, queda de pressão e fator de qualidade) em função da gramatura (obtida a partir de diferentes tempos de fiação calculados) para a comparação com dados de performance de um meio filtrante comercial. Portanto, esta seção fornece mais uma abordagem para o tratamento e análise de dados envolvendo a fiação de nanofibras via *electrospinning* para aplicação em filtração de ar.

B.1. Metodologia e Aplicação

A presente metodologia é análoga à utilizada para o projeto de precipitadores eletrostáticos, utilizada recentemente em trabalho prévio (OLIVEIRA, 2019). Retomando a equação 5.1:

$$E_{teórica}(\%) = 100 \times \left(1 - \exp \left(-\frac{4\alpha \times \Sigma \times L}{\pi \times d_f} \right) \right) \quad (5.1)$$

e rearranjando a equação de forma a isolar a eficiência de uma única fibra Σ , obtém-se uma equação que pode relacionar a eficiência global de coleta obtida experimentalmente com um valor efetivo de Σ , conforme segue:

$$\Sigma_{ef} = \frac{-\pi \times d_f}{4\alpha \times L} \ln(1 - E_{exp}(\%)/100) \quad (B.1)$$

sendo Σ_{ef} aqui denominada eficiência efetiva de coleta de uma única fibra, parâmetro análogo à velocidade de migração efetiva que é obtida da equação de Deutsch a partir de dados experimentais de eficiência de coleta global (OLIVEIRA, 2019).

Utilizando os dados de eficiência de filtração obtidos experimentalmente no presente trabalho, foi possível obter valores de Σ_{ef} em função de cada tipo de meio filtrante de PVA produzido com diferentes concentrações de Triton X-100. Considerando ainda a definição de gramatura (Equação 6.7) e as porosidades e espessuras de camadas de nanofibras obtidas experimentalmente (capítulo 4), foi possível obter a gramatura e a massa de fibras depositada por área. Aqui, foi considerada a área de filtração dos testes experimentais ($\sim 5,1 \text{ cm}^2$). Relacionando a massa depositada com o tempo de fiação experimental (15 minutos) e considerando a produção de fibras homogênea com o tempo, foi possível obter uma razão denominada taxa mássica de produção de fibras. Por fim, utilizando os dados experimentais de eficiência global de coleta e a Equação B.1, foi possível obter valores de Σ_{ef} para os meios filtrantes produzidos no presente trabalho, para as condições de ar e particulado avaliados. A Tabela B.1 apresenta os resultados obtidos para Σ_{ef} utilizando a metodologia.

Tabela B. 1. Parâmetros para obtenção de Σ_{ef}

Concentração de surfactante (% m/m)	d_f (m)	ε (-)	L (m)	Massa de fibras depositada (kg)	Taxa de produção de fibras (kg/s)	E_{exp} (%)	Σ_{ef} (-)
0	2,34E-07	0,953	1,16E-05	3,51E-07	3,90E-10	82,3	0,58
0,25	2,29E-07	0,953	1,28E-05	3,87E-07	4,30E-10	94,7	0,99
0,50	1,86E-07	0,957	1,17E-05	3,24E-07	3,60E-10	94,9	1,00
0,75	1,91E-07	0,948	1,00E-05	3,35E-07	3,72E-10	96,4	1,12
1,0	1,80E-07	0,946	9,38E-06	3,26E-07	3,62E-10	95,8	1,07

Para a aplicação deste parâmetro, realizou-se um estudo teórico avaliando-se diferentes tempos de fiação (5-30 min) de nanofibras produzidas com as soluções de diferentes composições avaliadas no trabalho experimental, tal como realizado na seção A dos apêndices. Neste caso, o tempo de fiação foi convertido em gramatura de forma a poder comparar os dados de performance dos meios filtrantes com o meio filtrante comercial apresentado no capítulo 4. Considerando que Σ_{ef} não é afetada pelo tempo de fiação e, por consequência, pela espessura do meio filtrante (como pode ser consultado nas equações 5.2 a 5.9), os valores exibidos na Tabela B.1 são constantes para cada composição de solução polimérica, mantidas as demais condições operacionais.

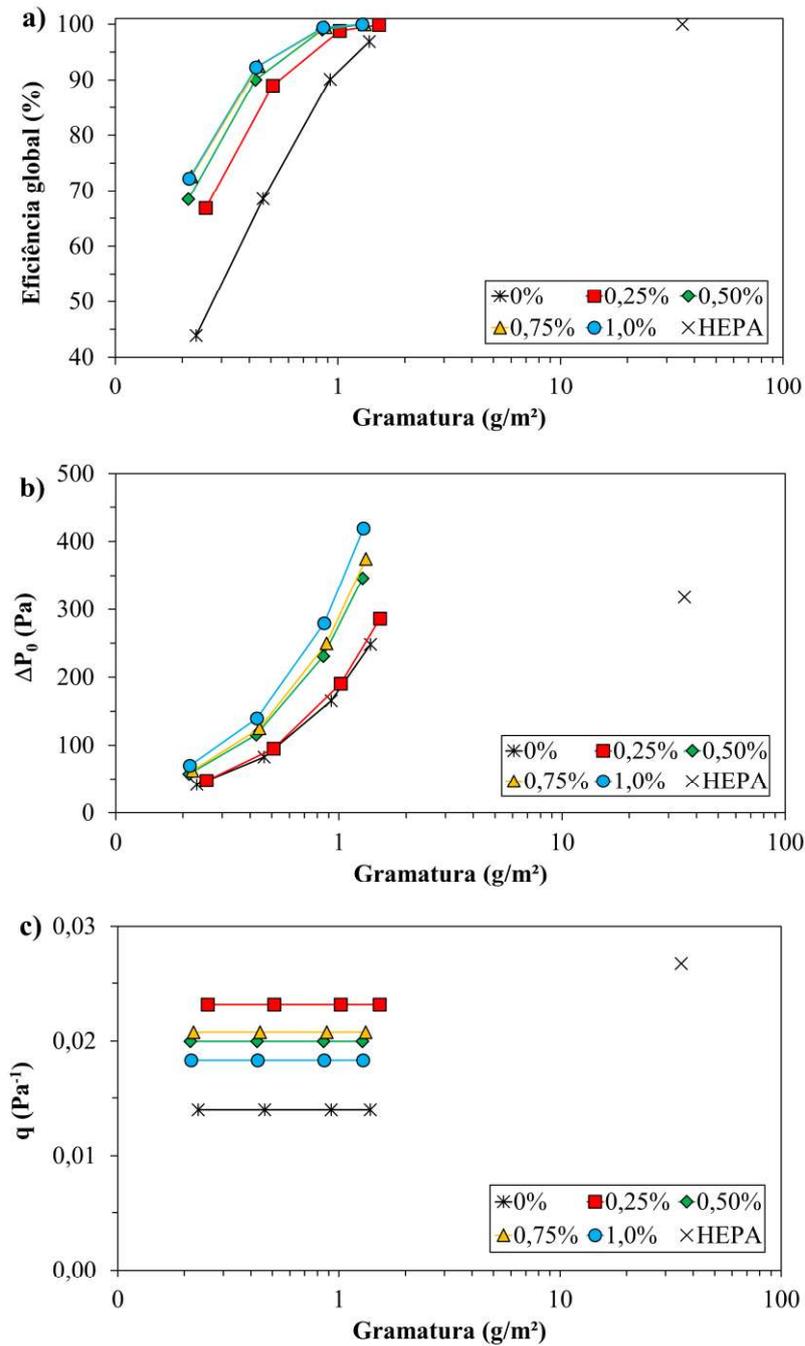
Conforme apresentado na seção 4.3.2, para efeitos comparativos, foram realizados testes de eficiência e obtenção da queda de pressão inicial do meio filtrante comercial de fibras de quartzo (modelo Whatman QM-A, marca Energética, Brasil). Este possui eficiência acima de 99,9% para partículas $>0,3 \mu\text{m}$ e espessura igual a 0,45 mm conforme estipulado pelo

fabricante (ENERGÉTICA, 2021). Os valores de porosidade e K obtidos experimentalmente foram iguais a 0,9704 e $1,19 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. A mediana da distribuição de tamanho de fibras medida a partir de imagens de MEV foi igual a 620 nm. Os valores médios de eficiência global de filtração, queda de pressão inicial e fator de qualidade obtidos foram iguais a 99,98%; 318 Pa e $0,027 \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente.

Para o cálculo das eficiências, utilizou-se a Equação 5.1 e para a queda de pressão, o modelo de Davies (Equação 4.2). O fator de qualidade foi calculado com a Equação 4.4. O substrato de celulose foi desconsiderado nos cálculos, uma vez que foi utilizado apenas como suporte mecânico nos testes experimentais e o interesse no presente estudo é na performance das nanofibras somente.

A Figura B.1 apresenta os resultados de eficiência global de coleta, queda de pressão inicial e fator de qualidade obtidos a partir dos cálculos. É possível verificar a partir das curvas que o aumento da gramatura – isto é, o aumento da massa/número de fibras depositadas por área de meio filtrante – aumentou a eficiência de filtração e a queda de pressão do filtro limpo. Constata-se a primeira relação a partir da Equação 5.1, considerando que o aumento da espessura do meio filtrante – que possui relação com a gramatura como visto na Equação 6.7 – aumenta a eficiência de coleta. A relação com a queda de pressão é verificada no modelo de Davies. A relação entre a concentração de surfactante e as variáveis dependentes também já foi discutida em capítulos anteriores e está relacionada com a redução do diâmetro de fibra com o aumento da concentração de Triton X-100. Nota-se que o fator de qualidade (Figura B.1 c) é constante com a gramatura (da mesma forma, com o tempo de fiação): com a devida manipulação algébrica das Equações 5.1, 4.2 e 4.4, verifica-se que $(\text{fator de qualidade}) \times \Delta P/L$ é igual a uma constante. Uma vez que $\Delta P/L$ também é constante fixando-se a velocidade do ar (aqui, 5 cm/s, tal como no trabalho experimental), a porosidade, o diâmetro da fibra e a viscosidade do gás (Eq. Davies), então o fator de qualidade também é constante para cada composição de solução polimérica. Portanto, a variação do fator de qualidade ocorre apenas quando se varia a composição da solução polimérica, devido às diferenças de morfologia das fibras feitas com concentrações de PVA distintas.

Figura B. 1. Eficiência global (a), queda de pressão do filtro limpo (b) e fator de qualidade (c) em função da gramatura



A comparação dos dados teóricos com os pontos experimentais relativos ao meio filtrante comercial é análoga à comparação com os dados experimentais discutidos na seção 4.3.2. Apesar de possuírem eficiência de coleta de nanopartículas similares à do meio filtrante comercial para maiores tempos de fiação (gramaturas próximas a 1 g/m² para concentrações de surfactante iguais ou acima de 0,25% m/m), a alta queda de pressão inicial correspondente

resultou em fatores de qualidade menores. No entanto, ressalta-se que a performance de filtração em termos de eficiência de coleta foi próxima do meio filtrante comercial mesmo com menor massa de fibras por área de filtração, o que pode significar economia do processo a despeito de custos de produção de cada meio filtrante.

Por fim, resta enfatizar que esta metodologia apresenta vantagens em relação a métodos dependentes de modelos teóricos de eficiência dos mecanismos de coleta de filtração (capítulo 5 e seção A dos Apêndices). Isto porque tais modelos, apesar de descreverem qualitativamente os fenômenos físicos inerentes à coleta de nanopartículas, apresentaram desvios a depender da faixa de tamanho de partícula, como exibido no capítulo 5. Por outro lado, a metodologia apresentada nesta seção, que considera a eficiência efetiva de única fibra, é totalmente dependente das condições operacionais com as quais Σ_{ef} é obtida, embora seja mais prática de ser utilizada em análises nas quais as condições de filtração são coincidentes. Portanto, cabe o discernimento quanto a escolha de uma ou outra metodologia a depender dos objetivos e das condições de análise.

B.2. Conclusões

Foi possível testar e utilizar a metodologia proposta na presente seção para analisar o efeito de uma variável não avaliada experimentalmente (tempo de filtração, implícito na gramatura) a partir do conceito de eficiência efetiva de uma única fibra e dos dados experimentais de eficiência global. Também foi possível realizar a comparação dos dados obtidos teoricamente com dados de performance de um meio filtrante comercializado para a retenção de partículas ultrafinas. Os resultados obtidos evidenciaram novamente que os meios filtrantes de nanofibras de PVA produzidos neste trabalho de Doutorado são equiparáveis a um meio filtrante comercial em termos de eficiência de coleta, embora sua relativamente alta queda de pressão resulte em fatores de qualidade menores. No entanto, foi observada que tal equiparação de eficiências foi obtida para os meios filtrantes de PVA com gramaturas menores que a do meio filtrante comercial, tornando-o potencialmente competitivo em termos de custo. A metodologia apresentada possui vantagens e desvantagens em relação a métodos que utilizem modelos teóricos para o cálculo da eficiência, ficando a cargo do analista/projetista a escolha do método a ser utilizado.

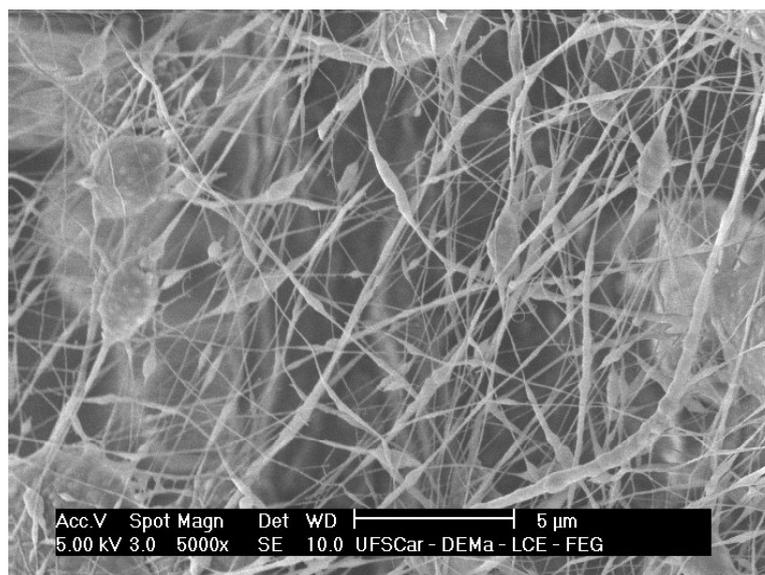
C. PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVDF A PARTIR DE SOLUÇÕES COM ACETONA E DMF COMO SOLVENTES

Como parte dos testes iniciais da pesquisa de Doutorado, foi realizada a fiação de nanofibras de PVDF a partir de soluções contendo DMF e acetona, conforme realizado por Tarasova *et al.* (2015). Foi utilizado como substrato o meio filtrante de microfibras de celulose. A Tabela C.1 apresenta as principais variáveis utilizadas para a produção das nanofibras e a Figura C.1 apresenta uma imagem das fibras, na qual é possível visualizar a ocorrência de *beads* (nódulos) e fibras de diâmetros diversos.

Tabela C. 1. Parâmetros de produção de nanofibras de PVDF

Porcentagem de PVDF em relação à massa de solução	10%
Porcentagem de Triton X-100 em relação à massa de solução	0,5%
Razão volumétrica DMF:acetona	3:2
Tempo agitação solução	60 min
Rotação agitador	1150 RPM
Temperatura agitação	60°C
Diâmetro agulha	0,60 mm
Distância agulha-coletor	10 cm
Rotação coletor	296 RPM
Voltagem	25 kV
Tempo de fiação	10; 20; 30 min
Vazão alimentação	1,0 mL/h

Figura C. 1. Nanofibras de PVDF

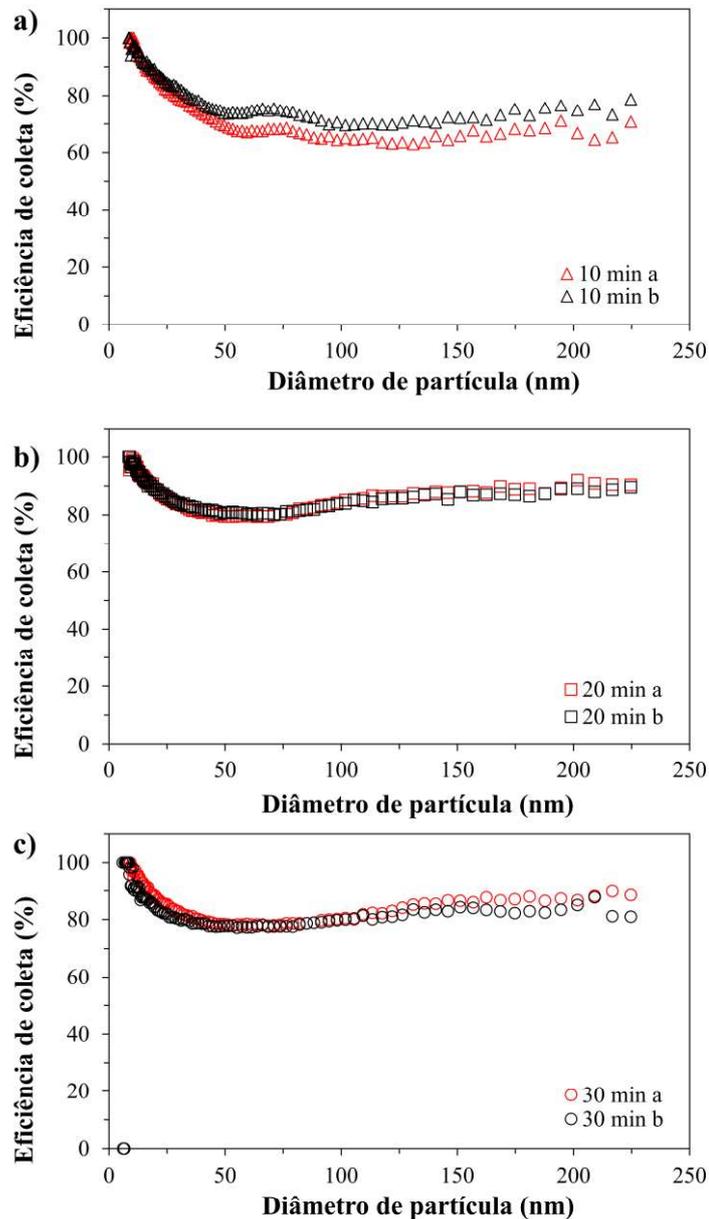


A média de tamanho de fibras foi igual a 239 nm. Foi realizada apenas uma estimativa com três medições e desconsiderando-se os *beads*. Demais características morfológicas

(porosidade, espessura do leito de nanofibras) não foram obtidas, uma vez que este foi apenas um conjunto de testes iniciais.

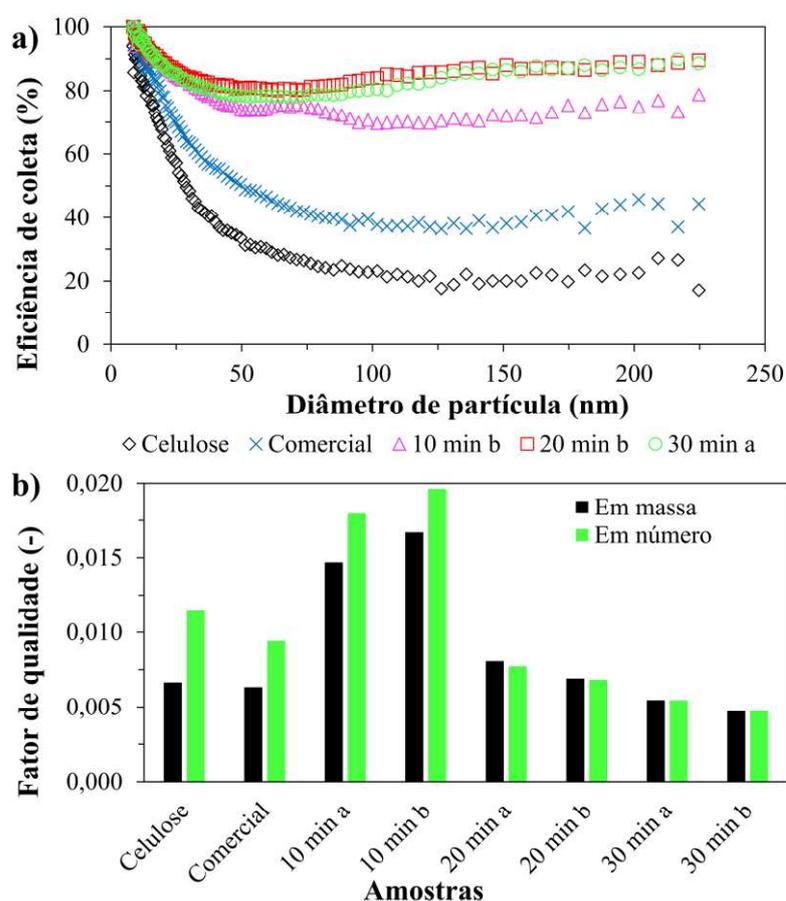
A Figura C.2 apresenta as curvas de eficiência fracionária para a coleta de partículas de NaCl (mediana em número: ~ 40 nm; desvio padrão geométrico: $\sim 1,7$) em ar a $\sim 5,0$ cm/s, conforme metodologia apresentada no capítulo 4. Foi verificada a performance de filtração para meios filtrantes produzidos com os diferentes tempos de fiação (10; 20; 30 min), sendo que “a” e “b” denotam réplicas distintas. É possível verificar não apenas o aumento da eficiência com o incremento de camadas de nanofibras que está associado ao tempo, como também constatar que as réplicas obtiveram resultados similares entre si para cada tempo avaliado.

Figura C. 2. Eficiência fracionária para diferentes tempos de fiação: 10 min (a), 20 min (b) e 30 min (c)



A Figura C.3 apresenta as curvas de eficiência (a) e valores de fator de qualidade (b) dos meios filtrantes fiados em comparação com meios filtrantes comerciais. O meio filtrante “Comercial” se refere ao meio filtrante de celulose recoberto com nanofibras da empresa Donaldson Company; “Celulose” corresponde ao substrato de microfibras sem a adição de nanofibras. A Tabela C.2 apresenta os valores de eficiência global (em termos mássicos e de número de partículas) e a queda de pressão do filtro limpo utilizados para obter o fator de qualidade da Figura C.3 (b). Na Figura C.3 (a), foi plotada a curva de apenas uma réplica por tempo de fiação para melhor visualização dos dados.

Figura C. 3. Eficiência fracionária (a) e fator de qualidade (b) dos meios filtrantes produzidos em comparação com meios filtrantes comerciais



Conforme pode ser concluído a partir da Figura C.3 e da Tabela C.2, o aumento da queda de pressão promovido pelo aumento da espessura da camada de nanofibras influenciou na redução drástica do fator de qualidade a despeito do aumento da eficiência, em relação à amostra fiada por 10 min. Também se verifica o aumento do fator de qualidade das amostras fiadas por 10 min em relação ao meio filtrante comercial e ao substrato atuando isoladamente.

Tabela C. 2. Eficiências globais e queda de pressão do filtro limpo dos meios filtrantes de PVDF e comerciais

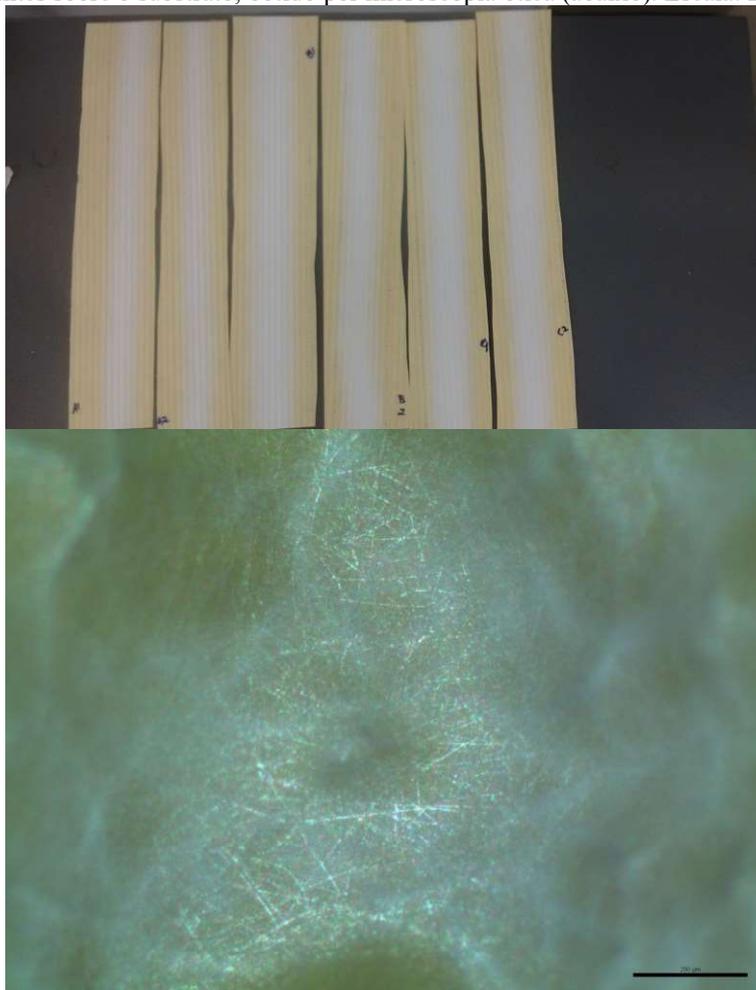
Meio filtrante	Eficiência global (massa) (%)	Eficiência global (número) (%)	Queda de pressão inicial (Pa)
Celulose	25,4	39,7	44,0
Comercial	42,1	55,6	86,3
10 min a	67,0	74,2	75,4
10 min b	73,0	78,6	78,5
20 min a	84,3	83,0	229,3
20 min b	83,9	83,5	264,4
30 min a	81,7	81,6	310,8
30 min b	80,1	79,9	338,0

O meio filtrante comercial da Donaldson Company foi utilizado apenas nos testes prévios com PVDF, a fim de verificar a eficiência deste meio filtrante que também é constituído de nanofibras fiadas sobre um meio filtrante de microfibras de celulose. Por este motivo, não foi realizada a caracterização morfológica destas fibras.

D. TESTES EXPERIMENTAIS INICIAIS DE *CROSSLINKING* DAS NANOFIBRAS DE PVA

A Figura D.1 apresenta imagens das nanofibras de PVA fiadas sobre substratos de celulose (acima) e uma imagem obtida por microscópio ótico (abaixo) na qual a barra de escala mede 200 μm .

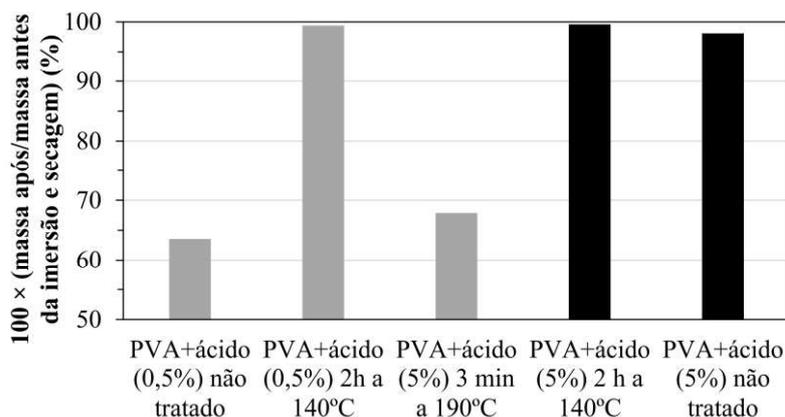
Figura D. 1. Nanofibras fiadas sobre substratos de celulose (acima) e detalhe das fibras como finos traços brilhantes sobre o substrato, obtido por microscopia ótica (abaixo). Escala: 200 μm



A Figura D.2 exhibe os resultados de testes de perda de massa de fibras de PVA após imersão em água à temperatura ambiente durante 24 horas, seguida de secagem em estufa a 50°C durante 2 horas. Não havia sido utilizado o surfactante e as fibras foram fiadas durante 20 minutos. Foram testadas amostras de nanofibras com e sem tratamento térmico em estufa, bem como condições com diferentes concentrações de ácido cítrico como agente reticulante (0,5 e 5% em relação à massa de PVA, cujo teor em solução aquosa era de 10% em massa de solução).

As duas últimas colunas do gráfico se referem a amostras fiadas sobre substrato de celulose, enquanto as demais foram fiadas sobre folhas de alumínio.

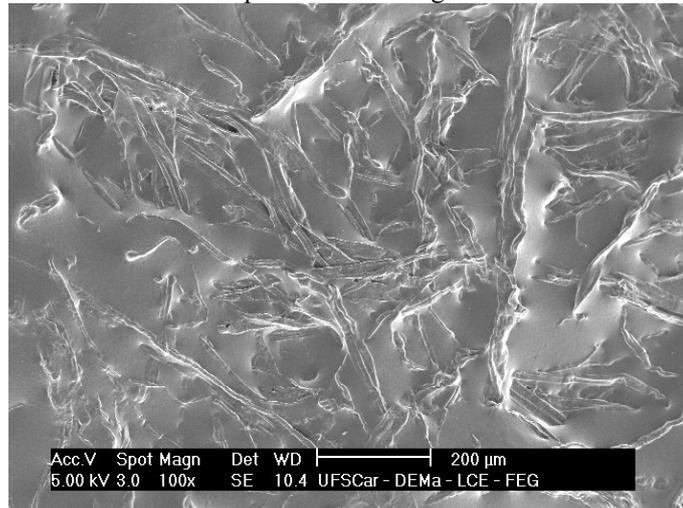
Figura D. 2. Resultados dos testes de perda de massa: colunas em cinza representam amostras fiadas em papel alumínio; em preto, as fiadas sobre meio filtrante de celulose



Nota-se que não foram avaliadas as diferentes condições de produção e tratamento com um planejamento fatorial de experimentos. O intuito deste teste era avaliar combinações específicas (de composição de solução e de tratamento das fibras) reportadas na literatura (STONE *et al.*, 2013; MIRAFTAB *et al.*, 2015). Este teste orientou a escolha da combinação utilizada para a produção de fibras do trabalho principal, uma vez que as amostras contendo 0,5 e 5% de ácido cítrico e com tratamento em estufa a 140°C por 2 horas mantiveram ~100% da massa pesada após a imersão e secagem. Ainda assim e apesar da utilização de uma balança de alta precisão, julgou-se que o teste de perda de massa poderia não ser suficiente para posterior avaliação da resistência das fibras à água. Isto porque a massa de nanofibras fiadas sobre os substratos (a folha de alumínio e o meio filtrante de celulose) era pequena em relação à massa dos substratos, o que tornaria os resultados de perda de massa pouco reveladores quanto às possíveis mudanças morfológicas das fibras de PVA.

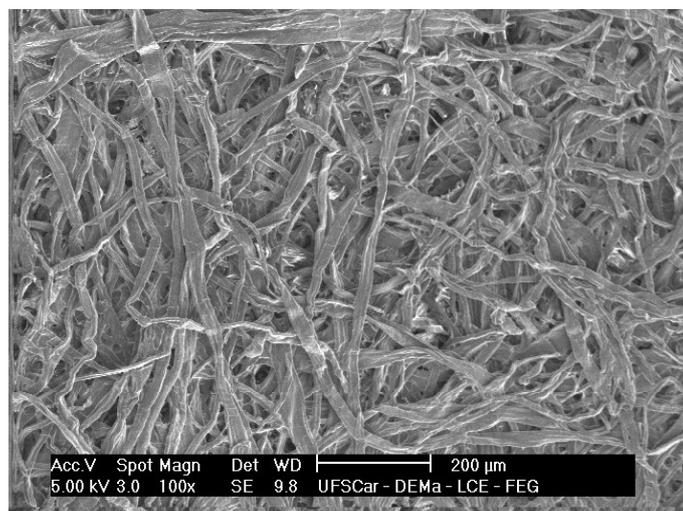
A Figura D.3 é uma imagem de MEV de nanofibras de PVA produzidas sobre substrato de celulose, a partir do *electrospinning* de uma solução de PVA que não continha surfactante nem ácido cítrico. Neste caso, foi apenas submetida a aquecimento em estufa, conforme procedimento de simples aquecimento térmico, similar ao reportado por Stone *et al.* (2013). A presente amostra foi submetida ao teste de imersão em água conforme procedimento descrito anteriormente. É possível verificar que, sobre o substrato de microfibras (que constitui os relevos apresentados na imagem), foi formado um filme de PVA, indicando a modificação das fibras do polímero com a solubilização em água.

Figura D. 3. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose contendo as fibras de PVA modificadas após imersão em água



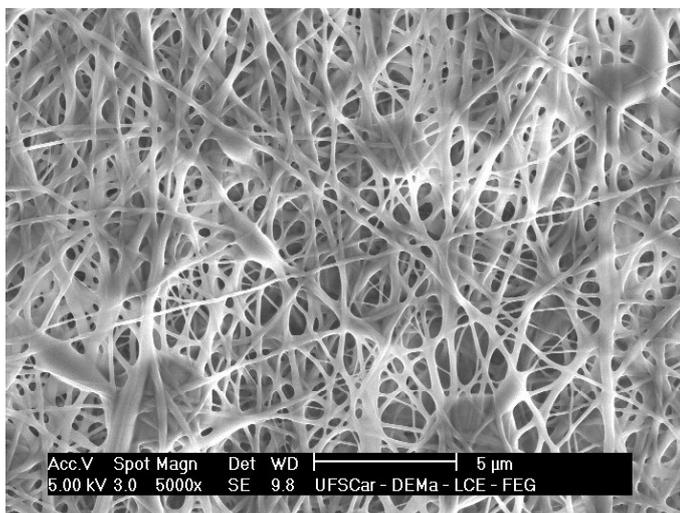
A Figura D.4 apresenta um substrato de celulose no qual foram fiadas fibras de PVA a partir do *electrospinning* de uma solução com ácido cítrico (0,5% em massa relação à massa de PVA, cujo teor em solução aquosa era de 10% em massa de solução). Neste caso, a amostra não havia sido submetida a aquecimento em estufa justamente para testar a importância deste passo no tratamento. Tal amostra foi submetida ao teste de imersão em água conforme procedimento descrito anteriormente. Verifica-se a ausência das fibras de PVA sobre o substrato, indicando que apenas a presença do ácido na solução utilizada não havia sido suficiente para induzir a reação de esterificação entre o ácido e as cadeias do polímero.

Figura D. 4. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose indicando a desintegração das fibras de PVA após imersão em água



A Figura D.5 apresenta uma imagem de MEV de uma amostra produzida similarmente à apresentada anteriormente, porém tendo sido aquecida em estufa a 140°C durante 2 horas após *electrospinning*. Esta amostra também foi submetida ao teste de imersão em água. Verifica-se que as fibras de PVA, apesar do inchaço provocado pelo contato com a água, mantiveram sua integridade física após a imersão no meio aquoso, indicando a efetividade do tratamento de *crosslinking*.

Figura D. 5. Imagem de MEV da superfície do substrato de celulose com as fibras de PVA após imersão em água



E. PLANEJAMENTO FATORIAL PARA ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO *ELECTROSPINNING* SOBRE PARÂMETROS DE PERFORMANCE DOS MEIOS FILTRANTES DE PVA

Os seguintes resultados se referem a um planejamento fatorial de experimentos 2³ realizado no início do Doutorado com o propósito de investigar de maneira geral a influência de algumas variáveis operacionais sobre parâmetros chave dos meios filtrantes. Também possuía o propósito de testar algumas metodologias, como o próprio planejamento fatorial. A Tabela E.1 apresenta as principais variáveis utilizadas na produção dos meios filtrantes, sendo os destaques em vermelho referentes às condições variadas nos experimentos. É possível verificar também que não foi utilizado surfactante nesta avaliação.

Tabela E. 1. Parâmetros de produção de nanofibras de PVA

Porcentagem de PVA em relação à massa de solução	13%
Porcentagem de Triton X-100 em relação à massa de solução	zero
Porcentagem de ácido cítrico em relação à massa de PVA	0,5%
Tempo agitação solução	60 min+30 min com ácido
Rotação agitador	1150 RPM
Temperatura agitação	80°C
Diâmetro agulha	0,60 mm
Distância agulha-coletor	10; 15 cm
Rotação coletor	296; 445 RPM (1,55; 2,33 m/s)
Voltagem	27 kV
Tempo de fiação	10; 15 min
Vazão alimentação	0,5 mL/h
Temperatura estufa	140°C
Tempo estufa	2 h

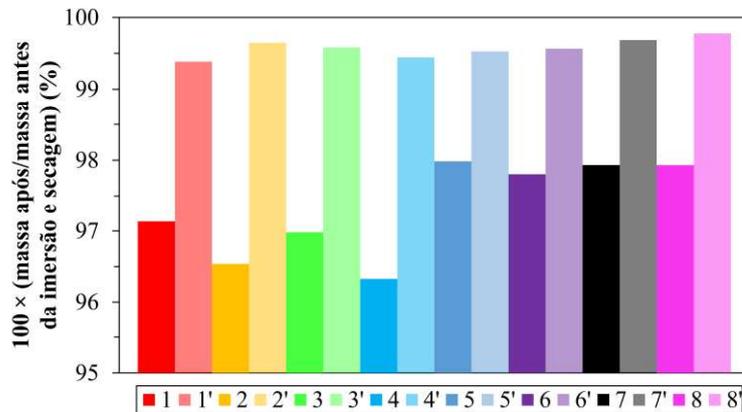
A Tabela E.2 apresenta os testes de acordo com o planejamento fatorial. Não foram realizadas réplicas na produção das fibras. Assim, foi considerado o princípio da esparsidade (MONTGOMERY; RUNGER, 2014), que se mostrará aplicável posteriormente.

Tabela E. 2. Planejamento fatorial

Teste	Distância agulha-coletor (cm)	Rotação do coletor (m/s)	Tempo de fiação (min)
1	10 (-1)	1,55 (-1)	10 (-1)
2	10 (-1)	1,55 (-1)	15 (+1)
3	10 (-1)	2,33 (+1)	10 (-1)
4	10 (-1)	2,33 (+1)	15 (+1)
5	15 (+1)	1,55 (-1)	10 (-1)
6	15 (+1)	1,55 (-1)	15 (+1)
7	15 (+1)	2,33 (+1)	10 (-1)
8	15 (+1)	2,33 (+1)	15 (+1)

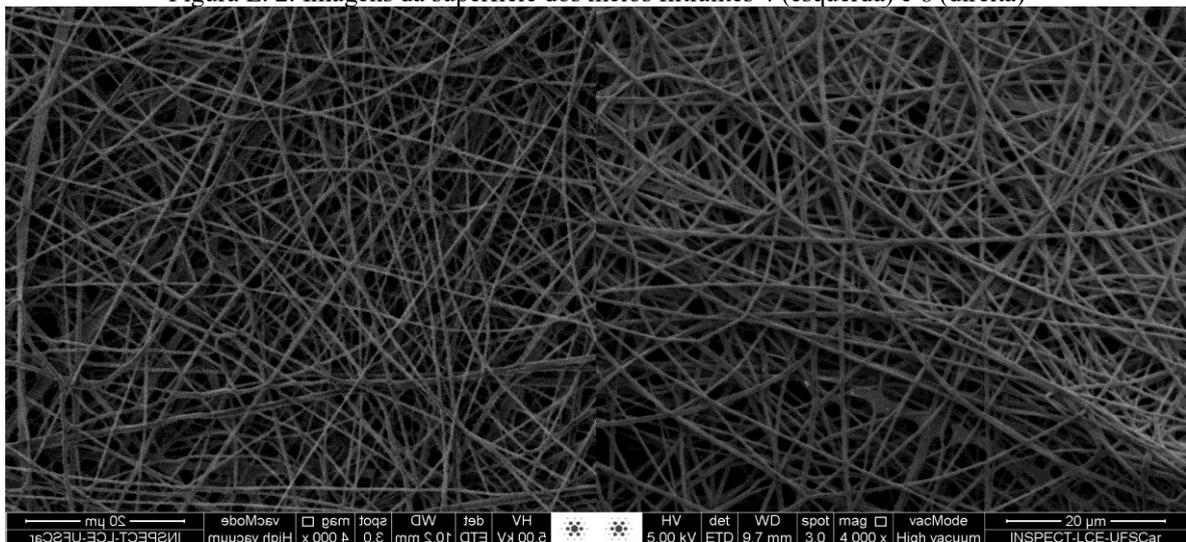
Como forma de caracterização inicial das fibras, a Figura E.1 exibe os resultados dos testes de perda de massa realizados com as amostras, tratadas ou não tratadas com aquecimento em estufa a 140°C por 2 horas. Verifica-se notoriamente que as amostras sobre as quais foi aplicado o tratamento com aquecimento perderam menos massa após imersão em água durante 24 horas, mantendo valores de ~99,5% em relação à massa aferida antes da imersão.

Figura E. 1. Resultados dos testes de imersão em água. O apóstrofo indica quais amostras foram aquecidas em estufa



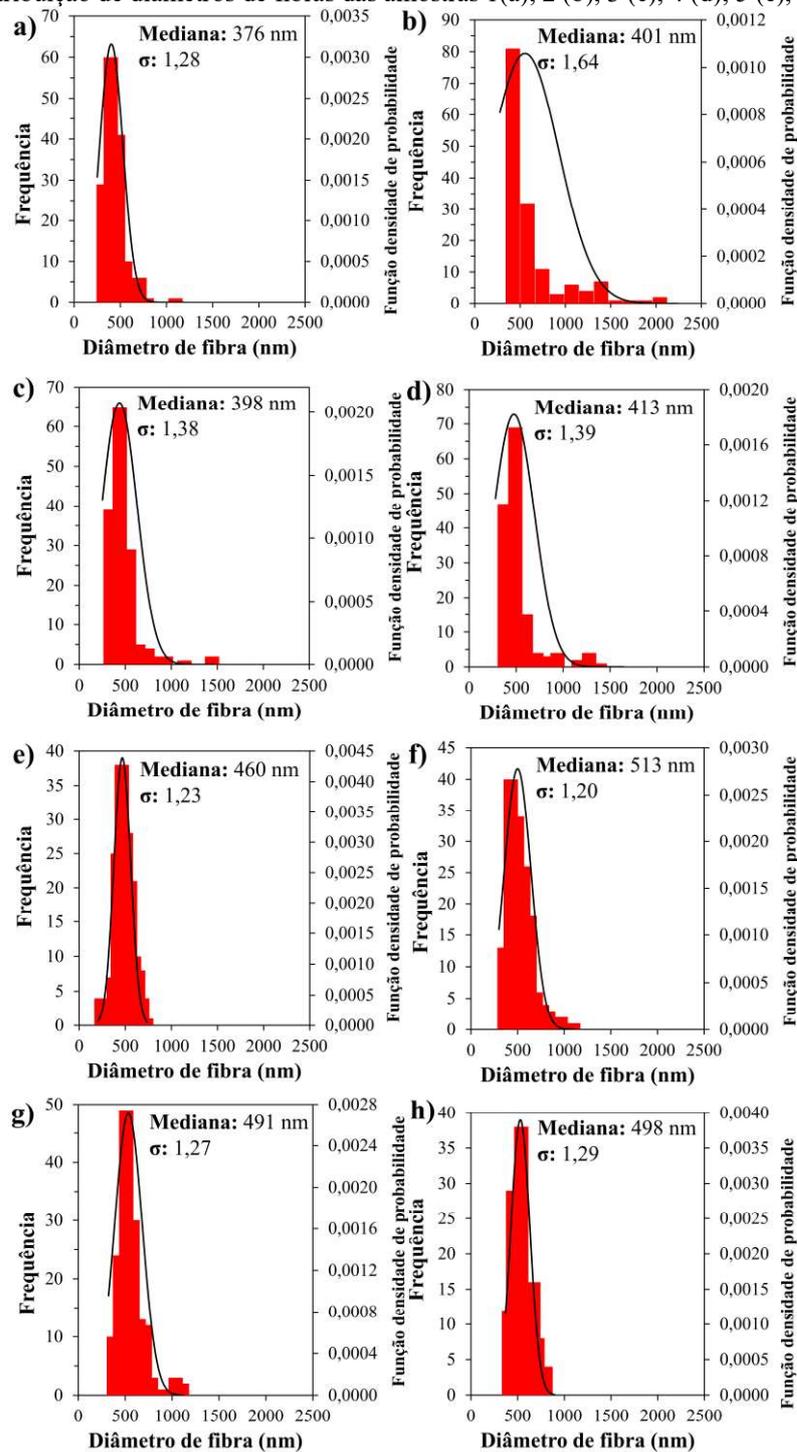
A Figura E.2 exibe imagens de MEV de algumas amostras para ilustração.

Figura E. 2. Imagens da superfície dos meios filtrantes 4 (esquerda) e 8 (direita)



As fibras tiveram seu diâmetro aferido a partir da metodologia apresentada no capítulo 3 e a distribuição de diâmetros para cada amostra está exibida na Figura E.3.

Figura E. 3. Distribuição de diâmetros de fibras das amostras 1(a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) e 8 (h)



Os ensaios de filtração foram realizados conforme metodologia apresentada no capítulo 4, com ar a 5,0 cm/s. Assim, a Tabela E.3 apresenta os resultados das variáveis dependentes avaliadas: mediana e desvio padrão geométrico da distribuição de tamanho de fibras (σ), eficiência de coleta global (em massa) e queda de pressão inicial. Também foram obtidas e estão apresentadas a eficiência global em termos de números de partículas e os fatores de

qualidade calculados em função da massa e do número, conforme Equação 4.4. Conjuntamente, a Figura E.4 apresenta a distribuição de tamanho de partículas de NaCl utilizadas nos testes de filtração (a), as curvas de eficiência fracionária obtidas para cada teste (b) e os fatores de qualidade calculados (c). As medições foram realizadas em triplicata e estão exibidos os valores médios.

Tabela E. 3. Parâmetros morfológicos e de performance de filtração obtidos

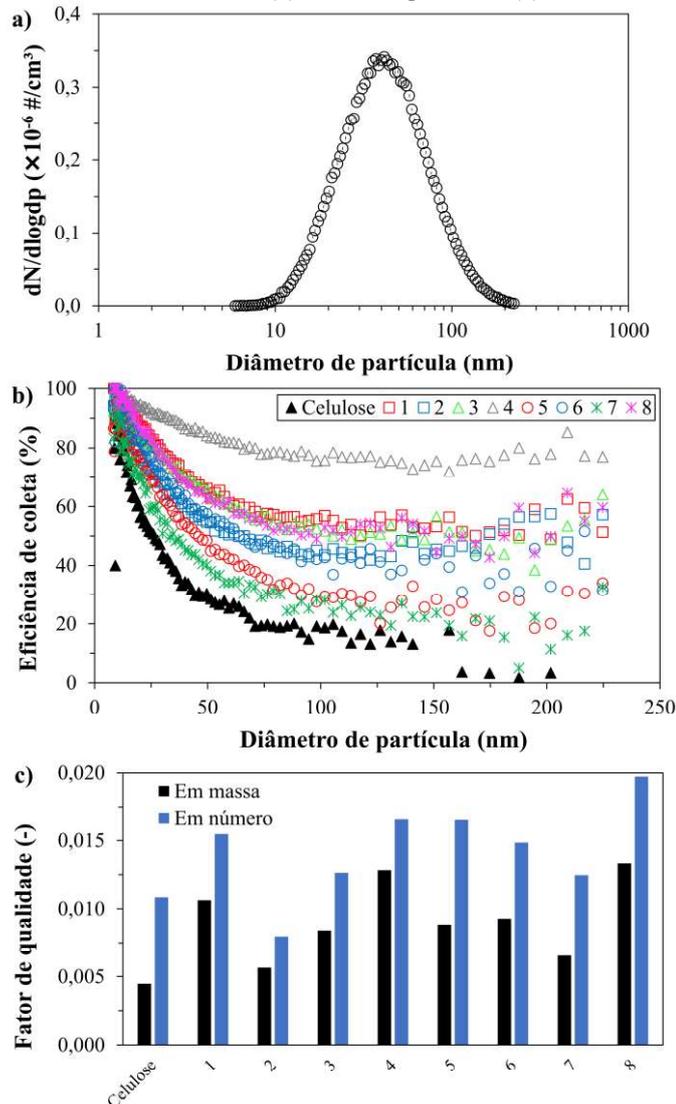
Teste	Mediana de diâmetros de fibra (nm)	Desvio padrão geométrico (-)	Eficiência global (massa) (%)	Eficiência global (número) (%)	Queda de pressão inicial (Pa)	Fator de qualidade (massa) (-)	Fator de qualidade (número) (-)
1	376	1,28	57,5	71,2	80,5	0,0106	0,0155
2	401	1,64	48,6	60,9	118	0,0057	0,0080
3	398	1,38	55,2	70,0	95,3	0,0084	0,0126
4	413	1,39	78,9	86,7	121	0,0128	0,0166
5	460	1,23	33,9	54,0	46,9	0,0088	0,0166
6	463	1,29	45,8	62,5	66,1	0,0093	0,0148
7	491	1,27	28,0	46,5	50,2	0,0065	0,0125
8	513	1,20	54,9	69,2	59,7	0,0133	0,0197

Discutindo de forma geral os resultados da Tabela E.3 e da Figura E.4, tem-se que o aumento do tempo de fiação aumentou a eficiência (3 vs. 4; 5 vs. 6; 7 vs. 8), com exceção do par de testes 1 e 2. O aumento da distância agulha-coletor reduziu a eficiência (1 vs. 5; 3 vs. 7; 4 vs. 8), exceto para o par de testes 2 e 6. O efeito da rotação também foi ambíguo: para o maior tempo de fiação, o aumento da rotação favoreceu a eficiência (2 vs. 4; 6 vs. 8), enquanto para o menor tempo de fiação, o inverso ocorreu. O teste 4 (menor distância, maior rotação e maior tempo de fiação) gerou maiores eficiências para toda a faixa granulométrica. Apesar de possuir menor eficiência, a condição 8 gerou maior fator de qualidade (0,0133), seguido por 4 (0,0128). Ambos possuíam maior tempo de fiação e maior rotação, 4 possuindo menor distância. Apesar de possuir maior eficiência de coleta, a amostra 4 apresentou maior queda de pressão, reduzindo seu fator de qualidade, conforme expresso matematicamente na Equação 4.4. A mesma interpretação cabe aos resultados da amostra 8.

De maneira geral, o aumento do tempo de fiação corresponde a maior quantidade de fibras por área filtrante, ou seja, maior espessura, o que aumenta a eficiência de coleta pela maior disponibilidade de agentes coletores, ao passo que aumenta a resistência ao escoamento do ar e, por conseguinte, a queda de pressão. Já a distância entre agulha e coletor está relacionada não apenas com a intensidade do campo elétrico, mas também com o tempo disponível para o desenvolvimento do jato de solvente que sai da agulha e para a evaporação do solvente presente nas fibras durante a deposição (*flight time*) (TONG; WANG, 2010;

ZAKARIA *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2018). A velocidade de rotação do coletor, por sua vez, está associada ao alinhamento das fibras na trama e à maior taxa de evaporação de solvente quando se compara com processos usando-se coletores fixos (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; MEDEIROS *et al.*, 2008).

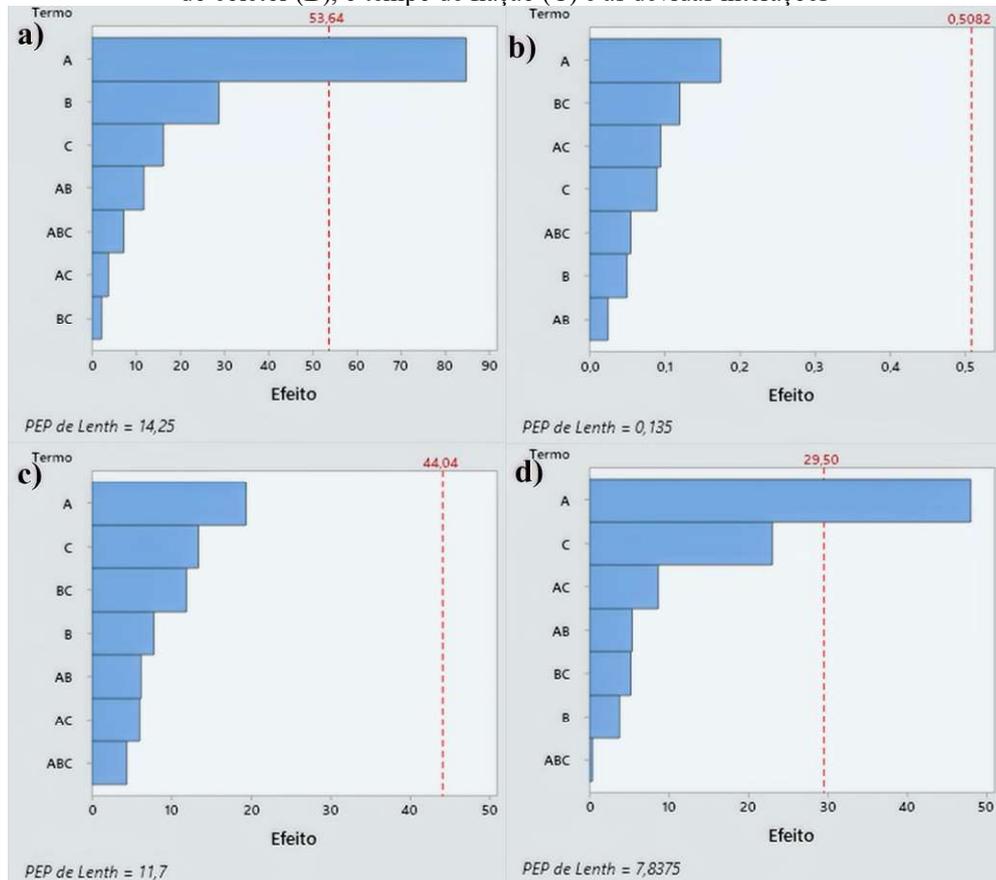
Figura E. 4. Distribuição de tamanhos de partículas utilizadas nos testes de filtração (a); curvas de eficiência fracionária (b); fator de qualidade (c)



Os dados obtidos e apresentados na Tabela E.3 foram avaliados estatisticamente utilizando-se o *software* Minitab. Assim, a Figura E.5 apresenta os gráficos de Pareto para as variáveis dependentes. Conforme é possível identificar na Figura E.5, para o caso da mediana de distribuição de diâmetros de fibra, o efeito da distância coletor-agulha foi o mais acentuado dentre as variáveis operacionais, seguidamente pelo efeito da rotação do coletor e do tempo de fiação. Efeitos cruzados não foram significativos para as variáveis resposta. De fato, apenas o

efeito da distância agulha-coletor foi estatisticamente significativo para um nível de significância de 0,5% e apenas para as variáveis mediana (a) e queda de pressão inicial (d).

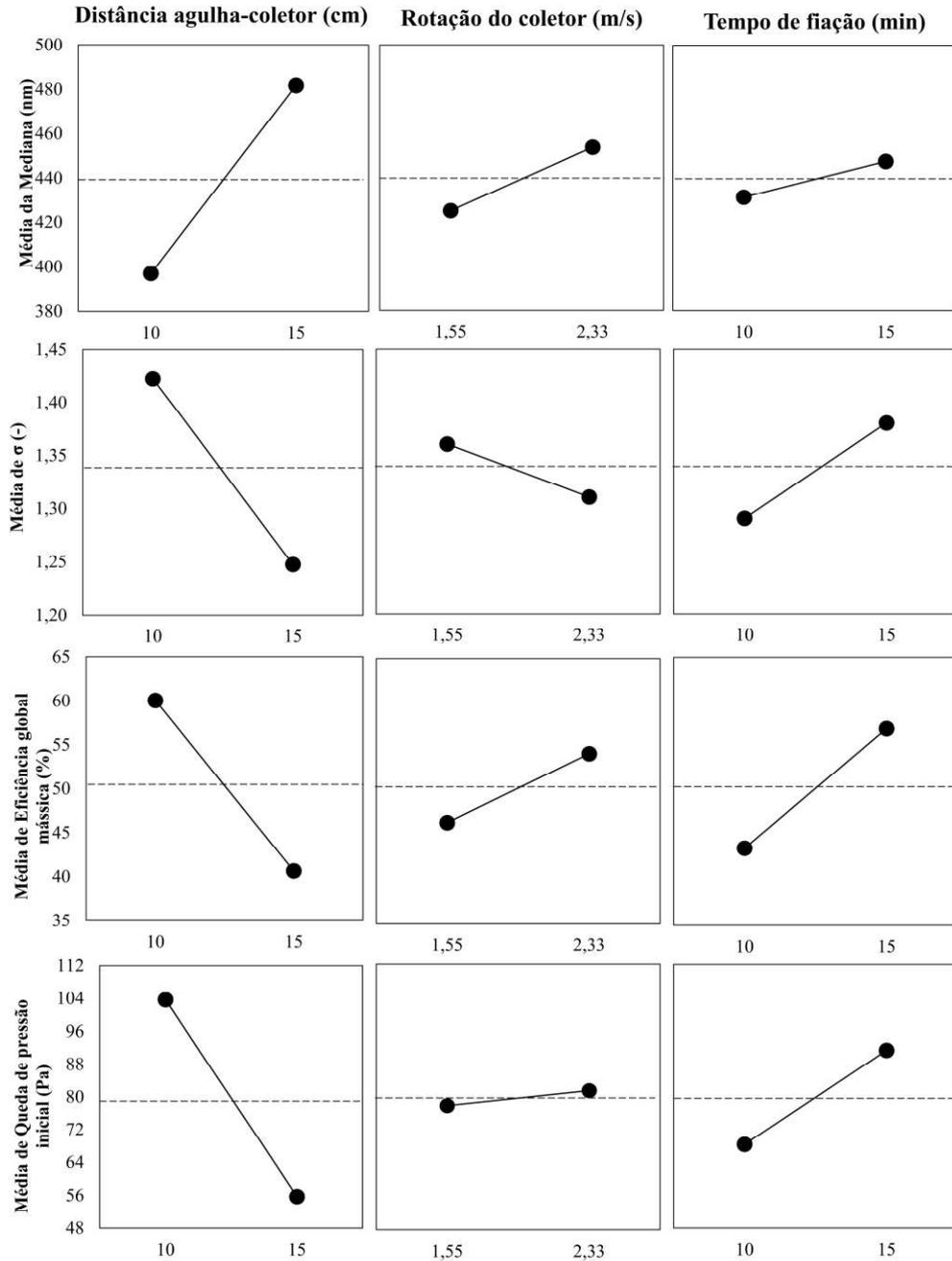
Figura E. 5. Gráficos de Pareto (nível de significância 0,5%) para mediana (a), desvio padrão geométrico (b), eficiência global mássica (c) e queda de pressão inicial (d) considerando a distância agulha-coletor (A), a rotação do coletor (B), o tempo de fiação (C) e as devidas interações



Para as variáveis resposta queda de pressão inicial e eficiência mássica global, o efeito da distância agulha-coletor foi o mais acentuado, seguido pelo efeito do tempo de coleta. Ainda, o efeito da rotação do coletor mostrou-se menos pronunciado que certos efeitos combinados das variáveis independentes. Conforme explicado anteriormente, o efeito da distância agulha-coletor está relacionado às alterações no campo elétrico e consequentemente à força elétrica que conduz o movimento das fibras, além do tempo disponível para evaporação do solvente. O tempo de fiação relaciona-se com a quantidade de fibras depositadas no substrato e surtiu maior efeito sobre a queda de pressão inicial, conforme analisado anteriormente.

Uma vez que os efeitos das interações não foram significativos para a faixa de condições avaliada, a Figura E.6 exhibe os gráficos de efeitos principais sobre as variáveis dependentes.

Figura E. 6. Efeitos principais



Os resultados exibidos na Figura E.6 reforçam o observado nos gráficos anteriores: o aumento da distância agulha-coletor diminuiu a eficiência e a queda de pressão inicial, enquanto o aumento do tempo de fiação e da rotação do coletor no geral aumentaram as variáveis resposta (com exceção da redução de σ), embora o efeito da rotação sobre as variáveis dependentes tenha sido pouco pronunciado para as condições experimentais empregadas. O aumento da distância agulha-coletor reduziu o desvio padrão geométrico, indicando que a distribuição de tamanhos foi mais homogênea e próxima da mediana. Em associação com os resultados da mediana, pode-

se dizer que o enfraquecimento do campo elétrico devido ao aumento da distância propiciou a formação de fibras maiores e de trama mais homogênea.

Uma vez que os efeitos das interações entre variáveis independentes foram pequenos para todas as variáveis resposta (Figura E.5), pode ser considerado o princípio da esparsidade. Segundo este princípio, o efeito das interações entre variáveis pode ser tomado como o erro associado à regressão para o caso de um fenômeno com grande número de fatores (MONTGOMERY; RUNGER, 2014). Assim, a Tabela E.4 apresenta os coeficientes de regressão obtidos para as variáveis resposta considerando apenas os efeitos principais e a Tabela E.5 apresenta os valores de R^2 para cada ajuste. É possível novamente identificar, agora pelos valores-P da Tabela E.4, que o efeito da distância agulha-coletor é o mais significativo para as variáveis resposta estudadas, sendo menor que 0,05 para a mediana e a queda de pressão inicial, o que indica ser estatisticamente significativo para um intervalo de confiança de 95%. Já os coeficientes de determinação da Tabela E.5 indicam que as equações de ajuste se adequam melhor aos dados experimentais para as variáveis mediana e queda de pressão inicial.

Tabela E. 4. Parâmetros das regressões

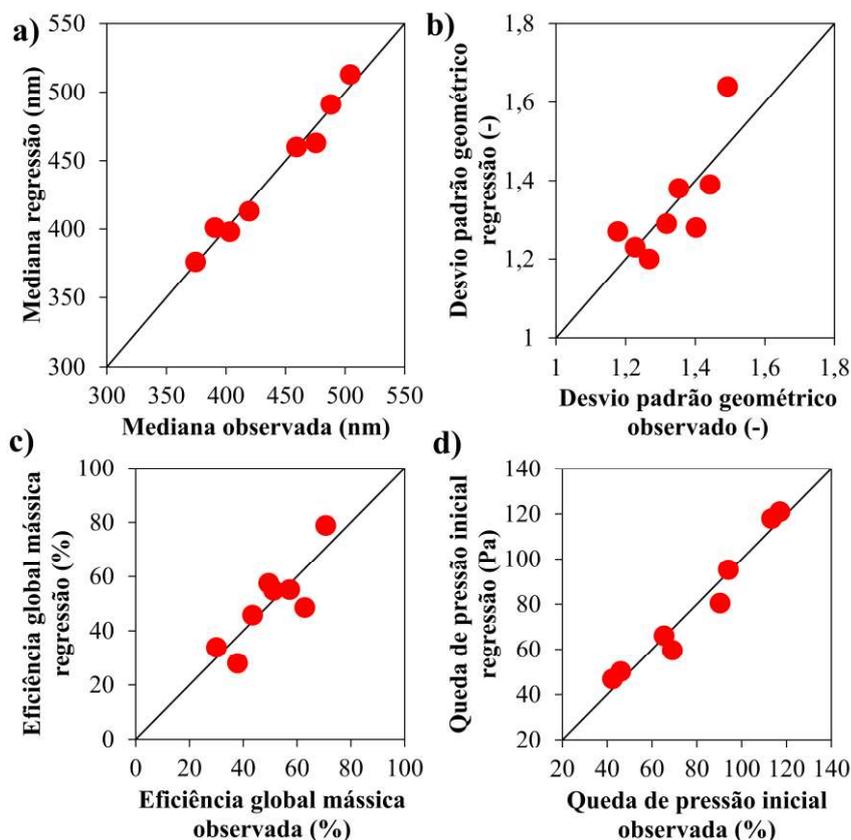
	Coefficientes	Erro padrão	valor-P
	Mediana (nm)		
Interseção	115,37	31,51	0,022
Distância agulha-coletor (cm)	16,95	1,45	0,000
Rotação do coletor (m/s)	36,86	9,28	0,017
Tempo de fiação (min)	3,25	1,45	0,088
	Desvio padrão geométrico (-)		
Interseção	1,67	0,36	0,010
Distância agulha-coletor (cm)	-0,04	0,02	0,101
Rotação do coletor (m/s)	-0,06	0,11	0,576
Tempo de fiação (min)	0,02	0,02	0,335
	Eficiência global mássica (%)		
Interseção	45,95	33,38	0,241
Distância agulha-coletor (cm)	-3,88	1,53	0,065
Rotação do coletor (m/s)	10,00	9,84	0,367
Tempo de fiação (min)	2,68	1,53	0,156
	Queda de pressão inicial (Pa)		
Interseção	133,07	24,89	0,006
Distância agulha-coletor (cm)	-9,60	1,14	0,001
Rotação do coletor (m/s)	4,71	7,33	0,556
Tempo de fiação (min)	4,60	1,14	0,016

Tabela E. 5. Coeficientes de determinação das equações de regressão

	Mediana (nm)	Desvio padrão geométrico (-)	Eficiência global mássica (%)	Queda de pressão inicial (Pa)
R múltiplo	0,99	0,78	0,85	0,98
R-Quadrado	0,98	0,60	0,72	0,96
R-quadrado ajustado	0,96	0,31	0,52	0,92
Erro padrão	10,24	0,12	10,85	8,09

A Figura E.7 apresenta os resultados obtidos a partir das equações de regressão em relação aos dados observados experimentalmente. É possível notar que os dados da regressão para a mediana e para a queda de pressão inicial estão mais próximos da reta $x = y$ que para as demais variáveis, o que corrobora a análise da Tabela E.5.

Figura E. 7. Resultados observados vs. resultados da regressão para mediana (a) desvio padrão geométrico (b), eficiência global mássica (c) e queda de pressão inicial (d)



Salienta-se que este conjunto de experimentos foi realizado utilizando-se uma abordagem de planejamento fatorial de múltiplos efeitos sem repetição, uma vez que a quantidade de variáveis independentes avaliadas exigiria grande número de experimentos no caso de réplicas. É preciso salientar que o número de variáveis que influenciam o processo de *electrospinning* é considerável e apenas as três variáveis escolhidas não são suficientes para descrever o processo de forma geral. Além disso, as variáveis de performance de filtração são também dependentes de outros parâmetros associados ao processo. Desta forma, o número de variáveis fixadas para a realização do presente estudo torna esta análise restrita às condições experimentais empregadas. Ainda assim, enquanto estudo inicial, foi relevante para o aprofundamento dos conhecimentos relativos à influência das variáveis sobre o processo. Foi

possível visualizar, por exemplo, o grande impacto da distância agulha-coletor sobre as variáveis dependentes avaliadas, bem como constatar que as faixas de rotação do coletor e de tempo de fiação consideradas podem ter sido pouco abrangentes para visualizar mudanças significativas nas variáveis resposta.

F. OBTENÇÃO DA POROSIDADE DE MEIOS FIBROSOS UTILIZANDO UM MODELO BASEADO NA TEORIA DOS FRACTAIS PARA MEIOS POROSOS

O seguinte desenvolvimento fez parte de estudos mais recentes desta pesquisa de Doutorado, como extensão do estudo sobre porosidade apresentado no capítulo 6. No presente trabalho, o modelo de permeabilidade de Xiao *et al.* (2019) foi acoplado à lei de Darcy para se obter uma relação direta entre a queda de pressão de um meio fibroso e sua porosidade. Assim, as porosidades obtidas a partir deste desenvolvimento foram comparadas com aquelas obtidas de modelos avaliados no capítulo 6: os modelos de Ergun (1952), Davies (1953) e Tomadakis e Robertson (2005).

F.1. Modelagem matemática

Retomando as equações apresentadas nos capítulos 4 e 6, os modelos de Ergun, Davies e Tomadakis e Robertson correspondem, respectivamente, às seguintes equações:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu_g \times \alpha^2 \times v}{d_f^2 \times \varepsilon^3} + \frac{1,75\alpha \times \rho_g \times v^2}{d_f \times \varepsilon^3} \quad (6.1)$$

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times 16\alpha^{1,5} \times (1 + 56\alpha^3) \quad (4.2)$$

$$\frac{\Delta P \times R^2}{L \times \mu_g} = v \times \frac{8(\ln \varepsilon)^2}{\varepsilon} \times \frac{0,963^{0,61} \times (1,661\varepsilon - 0,037)^2}{(\varepsilon - 0,037)^{2,661}} \quad (6.6)$$

O modelo de permeabilidade de Xiao *et al.* (2019) para meios filtrantes porosos é derivado do modelo de Kozeny-Carman e considera que os capilares formados pela trama de fibras são objetos fractais. É expresso por:

$$\frac{K}{D_f^2} = \left(\frac{4-d}{d}\right)^{1/2} \times \left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{\frac{(1+D_T)}{2}} \times \frac{(4(2-d))^{\frac{(1+D_T)}{2}} (\pi d)^{\frac{(1-D_T)}{2}}}{128(3-d+D_T) \ln^2 \varepsilon} \quad (F.1)$$

no qual K é a constante de permeabilidade, d é a dimensão fractal de área de poro do meio fibroso e D_T é a dimensão fractal de tortuosidade do capilar. As variáveis D_T e d são expressas como:

$$D_T = 1 + \frac{\ln \tau_{av}}{\ln(L_0/D_{av})} = 1 + \frac{\ln \left(\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{\alpha}}{2} + \sqrt{\alpha} \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} - 1\right)^2 + \frac{1}{4}}}{1 - \sqrt{\alpha}} \right) \right)}{\ln \left(\frac{(d(4-d))^{\frac{1}{4}}}{2} \sqrt{\frac{\pi\alpha}{(2-d)\varepsilon}} \right)} \quad (\text{F.2})$$

$$d = 2 - \ln \varepsilon / \ln \left(\frac{\sqrt{2}}{24} \sqrt{\frac{\alpha}{1 - 0.342\varepsilon}} \right) \quad (\text{F.3})$$

sendo τ_{av} a tortuosidade média para capilares (YU; LI, 2004), L_0 o comprimento em linha reta do capilar e D_{av} o diâmetro médio de poros do meio poroso. A expressão matemática para L_0/D_{av} foi desenvolvida por Xiao *et al.* (2015).

A lei de Darcy, retomada do capítulo 4, é expressa por:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu g}{K} v \quad (\text{4.1})$$

A inserção da equação 4.1 na equação F.1 e o rearranjo de variáveis resulta em:

$$\frac{\Delta P \times D_f^2}{\mu L} = v \times f(\varepsilon) \quad (\text{F.4})$$

Assim, se obtém o primeiro membro da equação como uma função exclusiva da porosidade, em método análogo ao realizado no capítulo 6.

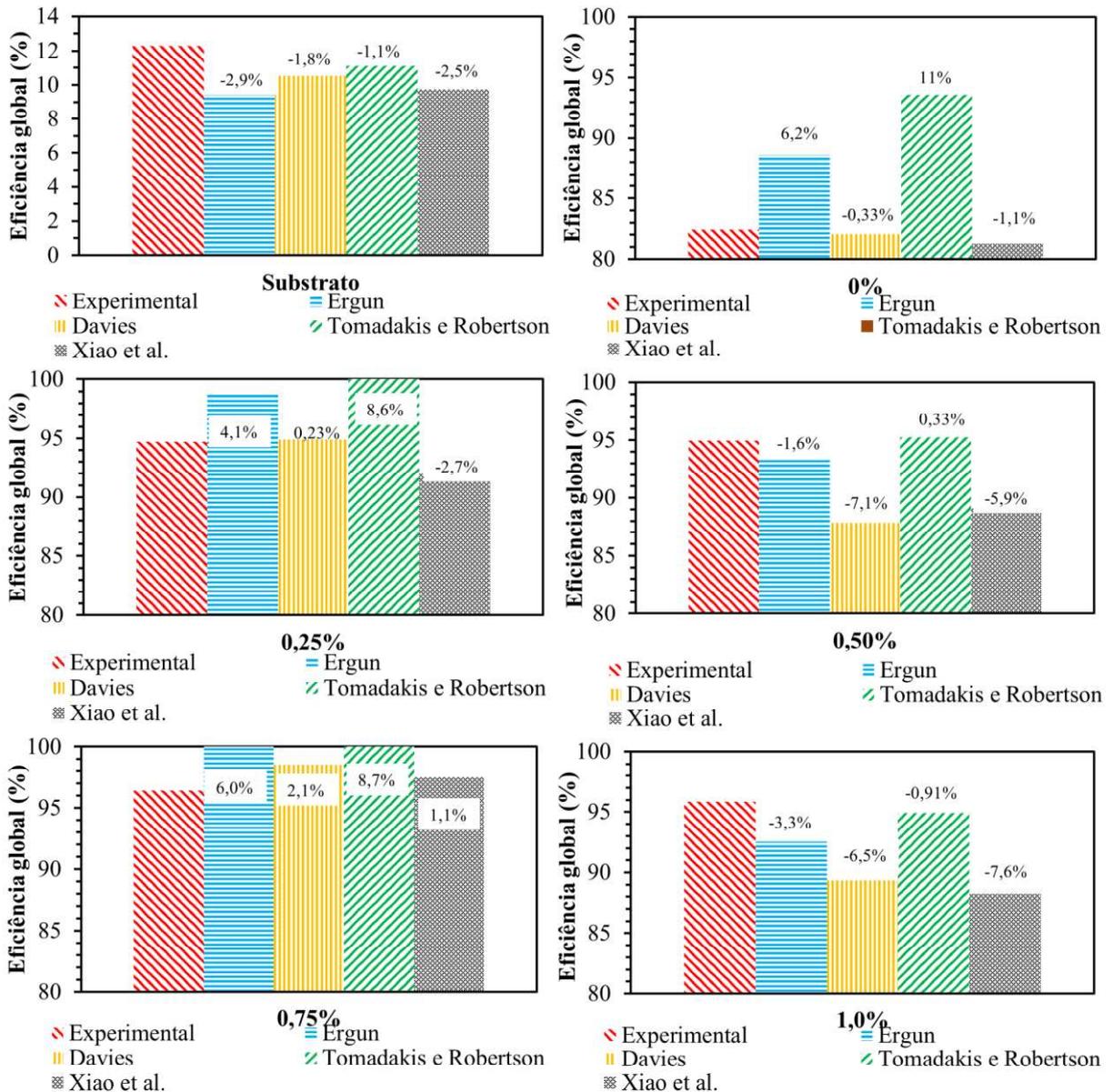
F.2. Resultados e discussão

Seguindo-se a metodologia empregada no capítulo 6 e utilizando-se os mesmos dados experimentais, obteve-se as porosidades apresentadas na Tabela F.1. A partir destes dados, foram calculadas eficiências de coleta teóricas de acordo com o equacionamento e as considerações realizadas no capítulo 5. Os dados experimentais foram apresentados no capítulo 4. Os resultados estão exibidos na Figura F.1.

Tabela F. 1. Porosidades obtidas a partir dos modelos teóricos

Amostra	Substrato	0%	0,25%	0,50%	0,75%	1,0%
D_f (nm)	25,824	234	229	186	192	180
L (μm)	309,5	11,6	12,8	11,7	10,0	9,38
Ergun	0,603	0,940	0,944	0,940	0,936	0,935
Davies	0,556	0,953	0,952	0,957	0,948	0,946
Tomadakis e Robertson	0,529	0,924	0,928	0,923	0,918	0,917
Xiao et al.	0,590	0,954	0,957	0,954	0,950	0,949

Figura F. 1. Eficiências globais de coleta para meios filtrantes de microfibras e nanofibras: comparações entre os dados experimentais e os resultados teóricos



É possível verificar na Figura F.1. que as porosidades obtidas a partir do modelo de Ergun forneceram erros absolutos na faixa entre -3,3 e 6,2%. Este modelo não forneceu o melhor ajuste para nenhuma das amostras. As porosidades obtidas a partir do modelo de Tomadakis e Robertson forneceram o melhor ajuste para a amostra de substrato e para as amostras 0,50 e 1,0% m/m de surfactante em solução de PVA, mas superestimaram relativamente bastante os resultados para as demais amostras, com eficiências acima de 100% para as amostras 0,25 e 0,75%. Os erros absolutos ficaram na faixa entre 0,33 e 11%. As porosidades obtidas a partir do modelo de Xiao *et al.* acoplado com a lei de Darcy forneceram

erros absolutos razoáveis para as amostras de substrato e 0; 0,25 e 0,75%, mas não forneceram bom ajuste da eficiência para as amostras 0,50 e 1,0%. Forneceu o melhor ajuste para a amostra 0,75% dentre os modelos avaliados. Os erros absolutos ficaram na faixa entre -7,6 e 1,1%. As porosidades obtidas com o modelo de Davies forneceram erros na faixa entre -7,1 e 2,1%, garantindo o melhor ajuste para as amostras 0 e 0,25%, mas não ajustando adequadamente os resultados para as amostras 0,50 e 1,0%, de forma similar ao ocorrido com o modelo baseado na teoria dos fractais. As porosidades obtidas com a lei de Darcy acoplada ao modelo de Xiao *et al.* forneceram a faixa mais estreita de erros absolutos, seguidas por aquelas obtidas com o modelo de Davies, enquanto as porosidades obtidas a partir do modelo de Tomadakis e Robertson forneceram faixa de erros absolutos com maior amplitude.

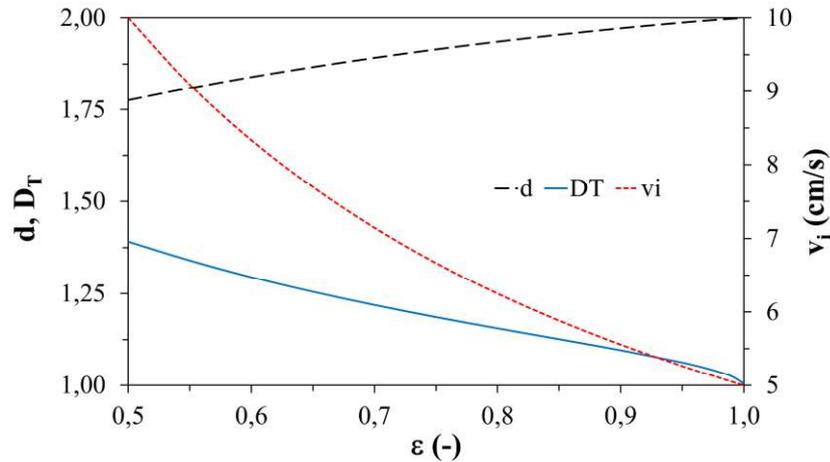
O modelo de Tomadakis e Robertson é um modelo complexo e relativamente recente quando comparado aos modelos de Davies e Ergun. No entanto, os parâmetros de tortuosidade nos quais o modelo foi baseado podem não ter sido adequados para as condições experimentais utilizadas no presente trabalho, no qual foram avaliadas tramas de nanofibras de alta porosidade. O modelo de Ergun, por sua vez, foi desenvolvido para leitos de partículas esféricas, o que pode não ter sido igualmente adequado para descrever os fenômenos envolvendo nanofibras. O modelo de Davies é, de fato, uma correlação experimental para diferentes meios filtrantes fibrosos, considerando regime Darcyano, porém apresentou um satisfatório ajuste dos dados experimentais. O modelo de Xiao *et al.* para a permeabilidade é um desenvolvimento teórico baseado na hipótese de que os capilares formados no interior de meios porosos apresentam dimensões fractais. Tal modelo segue trabalhos anteriores que validaram esta hipótese a partir de dados experimentais (BAL *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2011).

Deve ser salientado que as hipóteses realizadas na modelagem matemática para se obter a eficiência de coleta dos meios filtrantes pode conter seus próprios desvios em relação aos dados experimentais, que por sua vez podem conter imprecisões próprias relativas aos métodos de medição do diâmetro da fibra, da espessura dos meios filtrantes, da queda de pressão e da concentração de partículas.

O modelo de Xiao *et al.* (2019) é útil para realizar a análise de sensibilidade relativa às propriedades estruturais dos meios filtrantes. Portanto, a Figura F.2 apresenta as curvas de D_T e d em relação à porosidade para um leito de fibras genérico com ε variando entre 0,5 e 0,999. Também é exibida a relação entre a porosidade e a velocidade intersticial (v_i), que é a

velocidade do ar no interior da trama fibrosa e é dada pela razão entre a velocidade superficial v e ε (TAN, 2014).

Figura F. 2. Dimensões fractais D_T e d e velocidade intersticial em função da porosidade

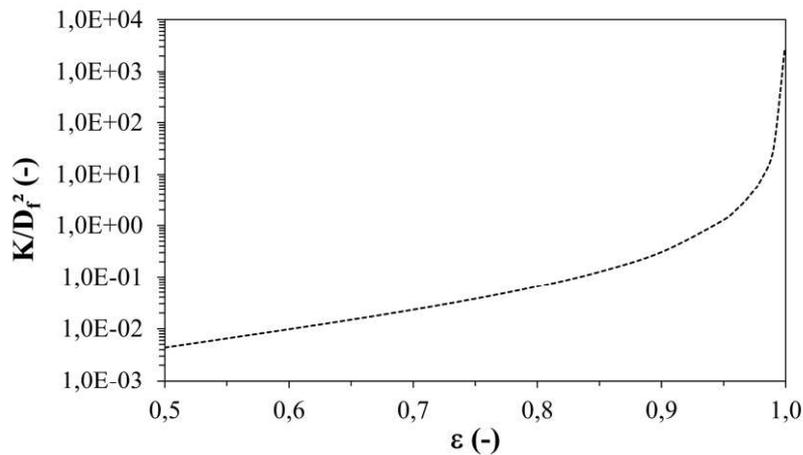


Verifica-se na Figura F.2 que o aumento da porosidade aumenta a dimensão fractal de área de poro d e diminui a dimensão fractal de tortuosidade do capilar D_T . Tomando a amostra 0% como exemplo, d e D_T são iguais a 1,059 e 1,989, respectivamente. De acordo com Xiao *et al.* (2015), D_T assume valores entre 1 e 2 em um espaço bidimensional, variando entre um capilar perfeitamente esticado (1) e um capilar altamente tortuoso que preenche totalmente um plano (2); d varia na faixa entre zero e 2 em um espaço bidimensional: quando a porosidade é 1 (não há fibras), d equivale à dimensão Euclidiana (2 para área de seção transversal), o que resulta em valores máximos de permeabilidade de ar e de vazão de ar (uma vez que não há obstáculos para sua passagem). Para as condições obtidas no presente trabalho, pode-se concluir que as nanofibras formaram capilares quase completamente retilíneos para a passagem do ar (pequena tortuosidade) e, assim, atingiu-se valores de permeabilidade e vazão de ar próximos ao máximo (YU; CHENG, 2002). O aumento da porosidade também resulta em maior área disponível para o fluxo de ar, diminuindo a velocidade intersticial e, portanto, aumentando o tempo de residência: para as condições experimentais utilizadas, a velocidade no interior do meio filtrante era igual a 5,24 cm/s, próxima à velocidade superficial fixada durante a realização dos testes experimentais (5,0 cm/s). Longos tempos de residência são necessários para a eficiente coleta de partículas por difusão, sendo este um dos principais mecanismos de coleta de nanopartículas (HINDS, 1998). Para o substrato de microfibras utilizado, D_T , d , e v_i são iguais a 1,833; 1,305 e 8,48 cm/s, respectivamente. Estas características, associadas ao maior

diâmetro de fibras, resultaram em menor eficiência de coleta de nanopartículas para o substrato atuando isoladamente, conforme visto na Figura F.1.

A Figura F.3 apresenta os resultados calculados para a constante de permeabilidade adimensionalizada em relação à porosidade variando entre 0,5 e 0,999. Consta-se o forte efeito da porosidade sobre a resistência do meio fibroso à passagem do ar. O aumento abrupto de K (D_f^2 constante) com ε pode ser relacionado com a explicação referente à dimensão fractal d realizada anteriormente: conforme este se aproxima assintoticamente do valor 2 (altas porosidades), a permeabilidade atinge seu valor máximo (YU; CHENG, 2002). Finalmente, é preciso destacar que a resistência ao fluxo de ar aumenta o custo energético do processo, portanto a produção de meios filtrantes de nanofibras deve otimizar este parâmetro de modo a obter tramas de nanofibras de alta performance qual seja sua aplicação final, desde que se mantenha baixas as exigências energéticas.

Figura F. 3. K/D_f^2 em função da porosidade



F.3. Conclusões

O uso de modelos de fluxo viscoso de gás em relação a fibras se provou útil para a obtenção da porosidade de tramas de microfibras e nanofibras para aplicação em filtração ou outras aplicações. A metodologia é simples, utilizando ar atmosférico fluindo no interior de um duto contendo a amostra e equipado com medidores de pressão. As porosidades obtidas utilizando o modelo de Xiao *et al.* acoplado com a lei de Darcy foram similares àquelas obtidas a partir de modelos clássicos (Ergun e Davies). O modelo baseado na teoria dos fractais se provou útil para prever não apenas a porosidade, mas a constante de permeabilidade dos meios

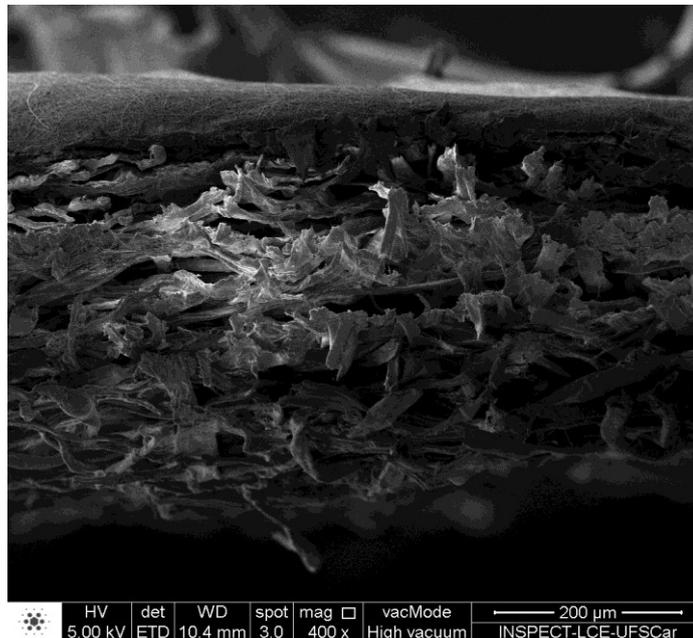
fibrosos e permitiu o estudo do efeito da porosidade sobre características estruturais destes meios. Este modelo também forneceu a menor faixa de erros absolutos entre dados calculados e dados experimentais de eficiência de coleta de nanopartículas.

G. COMPARATIVO ENTRE IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE MICROSCOPIA ÓTICA PARA A MEDIÇÃO DA ESPESSURA DE MEIOS FILTRANTES

A Figura G.1 consiste em uma fotografia de MEV da seção longitudinal de um meio filtrante de celulose cuja superfície (acima na fotografia) foi recoberta por uma camada de nanofibras de PVA. Apesar da alta resolução da imagem, a medição da espessura do meio filtrante e da camada de nanofibras era dificultada pela existência de obstáculos visuais, a exemplo das pontas das microfibras de celulose originadas do corte das amostras e que se projetam para fora do plano de corte. Como se verifica na imagem, havia também a irregularidade nos limites entre a camada de nanofibras e o substrato de microfibras, cuja identificação era dificultada pela falta de coloração da imagem. Amostras com baixos tempos de fiação de nanofibras, que geravam camadas de nanofibras com baixa espessura, ocasionavam maior dificuldade para a aferição da espessura.

É possível observar ainda, à esquerda da Figura G.1, que a camada de nanofibras se dispõe sobre o plano de corte, o que pode ter ocorrido devido à própria ação de cortar a amostra.

Figura G. 1. Seção longitudinal de um meio filtrante obtida por MEV



A Figura G.2 consiste em uma fotografia de microscopia ótica (MO) da seção longitudinal de um meio filtrante de celulose recoberto em sua superfície (acima na figura) de nanofibras de PVA.

Figura G. 2. Seção longitudinal de um meio filtrante obtida por MO



Com a utilização do microscópio ótico, apesar da menor resolução da imagem comparativamente àquela obtida por MEV, foi possível visualizar maior contraste entre a camada de nanofibras e o substrato, bem como diferenciar as camadas a partir de suas colocações distintas (amarela para o substrato e branca para a camada de nanofibras). O contraste entre a camada de nanofibras no plano de corte em relação às nanofibras dispostas atrás deste plano também era mais evidente, facilitando a medição da espessura desta camada a partir da fotografia.

Esta medição permanece passível de incertezas inerentes ao corte das amostras, que não é “limpo” devido à própria natureza do meio fibroso, bem como à irregularidade espacial das camadas de fibras. No entanto, para as amostras produzidas no presente trabalho, a caracterização foi mais eficaz utilizando-se este método.