

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

Gabriela Brunosi Medeiros

Nanofibras de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclável eletrofiadas e impregnadas com nanotubos de carbono para serem aplicadas na filtração de gases tóxicos

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar
Coorientadora: Dra. Daniela Sanches de Almeida

**São Carlos, SP
2024**

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

Gabriela Brunosi Medeiros

Nanofibras de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclável eletrofiadas e impregnadas com nanotubos de carbono para serem aplicadas na filtração de gases tóxicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para defesa de Doutorado em Engenharia Química.
Orientadora: Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar
Coorientadora: Dra. Daniela Sanches de Almeida

**São Carlos, SP
2024**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Gabriela Brunosi Medeiros, realizada em 20/02/2024.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe (UFSCar)

Profa. Dra. Elisângela Corradini (UTFPR)

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas (UFSCar)

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega (UFSCar)

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

Agradecimentos

A Deus, que guia meus caminhos e me trouxe até aqui hoje.

À minha família, meus pais Valdir e Neusa, minha irmã Cláudia, meu cunhado Daniel, minha sobrinha Cecília e meu afilhado João, pelo amor, apoio e força que foram fundamentais para a realização e conclusão desta tese.

À minha orientadora Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar, pela orientação, incentivo, paciência, amizade e exemplo de profissional. Sou imensamente grata por sua orientação constante, inspiração e pelas oportunidades profissionais que me proporcionou.

À minha coorientadora e amiga Dra. Daniela Sanches de Almeida, pela orientação, apoio e contribuições significativas. Agradeço por sua generosidade em compartilhar seu conhecimento e experiência.

Aos demais membros da banca examinadora, Profa. Dra. Vádila Guerra, Profa. Dra. Elisangela Corradini, que me acompanharam e auxiliaram no exame de acompanhamento e na qualificação, bem como à Profa. Dra. Rosário Bretas e ao Prof. Dr. Eduardo Tanabe, pela disposição e contribuição para a melhoria deste trabalho.

Aos colegas e amigos de turma, em especial Jonas, Camila e Guilherme, pela amizade, apoio e companheirismo.

Aos colegas e amigos do programa e da universidade que fiz ao longo desses anos, em especial Breno, Monize, Duda, Edi e Janaina, pela amizade, ajuda, risadas, choros e festas compartilhadas.

À minha amiga de graduação e do doutorado, Juliana, que me apresentou o programa da pós-graduação e me incentivou do início ao fim. Agradeço a sua amizade e apoio.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Controle Ambiental (LCA), tanto aos que estão presentes atualmente quanto àqueles que já concluíram essa jornada, por toda ajuda, troca de conhecimento e momentos compartilhados, inclusive nos momentos descontraídos nos cafés do laboratório. Em especial, a Felipe, Bruno L., Bruno C., Bárbara, Camila, Tayanna, Ana, Paulo, Vitor, Gustavo, Edilton e Raíssa, com os quais compartilhei mais tempo de convivência.

À Dra. Daniela Bonfim, que me auxiliou no início deste projeto.

Ao meu namorado, Guilherme, pelo apoio, paciência e parceria que sempre esteve presente, ajudando e me acalmando durante os desafios.

A todos os meus amigos do Paraná e de São Carlos pela amizade, carinho e apoio.

À Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), pela oportunidade de realização deste trabalho, e aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Química (DEQ) por me auxiliarem na realização desta pesquisa. Destaco aqui meus agradecimentos à Profa. Dra. Vádila e ao técnico Marcos.

Ao Prof. Dr. José Maurício Rosolen e à Dra. Ana Isabela Salussoglia do Laboratório de Nanotecnologia de Energia e Carbono (FFCLRP-USP) por me auxiliarem na pesquisa com o fornecimento dos nanotubos de carbono.

Ao Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira e ao aluno de mestrado Guilherme, do Departamento de Química (DQ/UFSCar), por disponibilizarem a utilização do equipamento de FTIR.

Ao departamento de Engenharia de Materiais (DEMA/UFSCar), ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (FCFRP/USP) e a Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelas caracterizações realizadas.

À minha amiga Camila Velloso e à Embrapa Instrumentação pela realização dos testes de viscosidade.

Ao Prof. Dr. Moisés Bastos Neto, à Dra. Rafaelle Santiago e à Dra. Rosiene Arcanjo do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ da Universidade Federal do Ceará (UFC) por me permitirem e auxiliarem nas análises de adsorção de CO₂. Agradeço também a todos os pesquisadores do laboratório que me receberam e ajudaram no período em que realizei os experimentos.

Ao órgão financiador desta pesquisa, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES) – Código de financiamento 001.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa.

Resumo

O desenvolvimento de novos materiais na fabricação de meios filtrantes mais eficazes no controle de poluentes gasosos, tem atraído grande interesse da indústria de diversos setores nos últimos anos. Isso ocorre devido aos efeitos adversos da poluição do ar sobre a saúde humana, somada às restrições cada vez mais inflexíveis pelas leis ambientais no controle de material particulado ultrafino. Assim, na tentativa de se obter filtros de ar com alta eficiência de coleta para as nanopartículas, a fabricação de membranas compostas de nanofibras tem se destacado no meio científico e industrial. Assim, o principal objetivo desse trabalho foi a produção de membranas com nanofibras de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclável impregnadas com nanotubos de carbono de camada única (SWCNTs) que apresentem alto desempenho na filtração de nanopartículas em correntes gasosas, além de adsorção do gás CO₂. Para esta finalidade foi utilizado o planejamento fatorial, analisando estatisticamente os parâmetros de processo, concentração, vazão de injeção e tensão aplicada, tendo como resposta o diâmetro médio. Foram realizadas caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas das nanofibras desenvolvidas. Como resultado, obteve-se filtros de PET pela técnica de eletrofiação com diâmetros médios na faixa de 300 a 600 nm, com alta performance na filtração de material particulado fino, com eficiência de 95,7% e 99,8% e queda de pressão de 48,5 Pa e 223 Pa, respectivamente. Os filtros produzidos com SWCNTs não apresentaram mudanças estruturais e térmicas em relação aos filtros produzidos de PET, além de se mostrarem eficazes na remoção de material particulado fino. Foram realizados testes de adsorção de CO₂ dos meios filtrantes produzidos com SWCNT. Os filtros produzidos através da impregnação nas duas metodologias testadas apresentaram boa capacidade de adsorção de CO₂: 5,63 mg/g e 5,49 mg/g para impregnação em superfície e em solução, respectivamente. Assim, baseado nos resultados encontrados, pode-se dizer que os filtros produzidos de PET/SWCNT são promissores na aplicação em sistemas de filtração de ar e de gases, porque se mostraram eficientes na remoção de material particulado fino, bem como na adsorção de gases tóxicos, como CO₂.

Palavras- chave: eletrofiação; meios filtrantes; PET; nanotubos de carbono; filtração do ar e adsorção de CO₂

Abstract

The development of new materials in the manufacturing of more effective filtering media for the control of gaseous pollutants has attracted significant interest from industries in various sectors in recent years. This is due to the adverse effects of air pollution on human health, coupled with increasingly stringent environmental laws governing ultrafine particulate matter control. In an attempt to develop air filters with high collection efficiency for nanoparticles, the fabrication of membranes composed by nanofibers has gained prominence in both the scientific and industrial domains. Thus, the main objective of this study was the production of recyclable poly(ethylene terephthalate) (PET) nanofiber membranes impregnated with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) that exhibit high performance in filtering nanoparticles in gas streams, as well as adsorption of CO₂ gas. For this purpose, a factorial design was employed, statistically analyzing process parameters such as concentration, injection flow rate, and applied voltage, with the average diameter as the response variable. Morphological, structural, and thermal characterizations of the developed nanofibers were conducted. As a result, poly(ethylene terephthalate) (PET) filters were obtained through the electrospinning technique with average diameters ranging from 300 to 600 nm. These filters demonstrated high performance in the filtration of fine particulate matter, with efficiencies of 95.7% and 99.8%, and pressure drops of 48.5 Pa and 223 Pa, respectively. Filters produced with SWCNTs showed no structural or thermal changes compared to PET-produced filters, while also proving effective in the removal of fine particulate matter. CO₂ adsorption tests were conducted on the filtering media produced with SWCNTs. The filters produced through impregnation in both tested methodologies exhibited good CO₂ adsorption capacity: 5.63 mg/g and 5.49 mg/g for surface impregnation and solution impregnation, respectively. Therefore, based on the obtained results, it can be stated that PET/SWCNT filters are promising for application for air and gas filtration systems, as they were efficient in removing fine particulate matter and adsorbing toxic gases such as CO₂.

Keywords: electrospinning; filter media; PET; carbon nanotubes; air filtration; and CO₂ adsorption

Lista de Figuras

Figura 1 – Regiões de filtração dos filtros em relação ao tamanho e concentração de partículas.....	22
Figura 2 – Mecanismos de coleta em filtros fibrosos.....	23
Figura 3 – Aparato básico da eletrofiliação.....	26
Figura 4 – Número de publicações por ano para a palavra-chave eletrofiliação e especificando a aplicação como filtração do ar.....	29
Figura 5 – Estrutura química do PET.....	31
Figura 6 – Síntese do PET por esterificação (a) e por transesterificação (b).	31
Figura 7 – Estrutura dos nanotubos de carbono SWCNT (A) e MWCNT (B).	38
Figura 8 – Composição dos gases do efeito estufa e emissores de CO ₂	42
Figura 9 – Interação SWCNT com CO ₂	46
Figura 10 – Número de publicações por ano para a palavra-chave eletrofiliação, especificando os termos PET, CNT e filtração do ar.	49
Figura 11 – Equipamento de eletrofiliação utilizado para produção das fibras.....	55
Figura 12 – Esquema de filtração a vácuo utilizado para impregnação de SMCNTs nas membranas de PET.....	58
Figura 13 – Esquema de eletrofiliação da solução de PET com SMCNTs.	59
Figura 14 – Esquema do módulo utilizado para determinar a permeabilidade e a eficiência do meio filtrante.....	62
Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das fibras de PET produzidas por eletrofiliação na confecção das membranas, nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7).....	67
Figura 16 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras de PET produzidas na eletrofiliação nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7); a frente da curva sua média e desvio padrão.	68
Figura 17 – Gráfico de superfície de resposta para o diâmetro médio em função da concentração de PET e tensão aplicada.....	71
Figura 18 – Membrana de PET obtidas por eletrofiliação.....	72
Figura 19 – Imagens obtidas por MEV para as concentrações de 8, 10 e 12% de PET. 72	
Figura 20 – Imagem obtida por MEV para a concentração de 12% de PET (A) e o espectro de energia realizado na região dos <i>beads</i> com a % em peso de cada elemento detectado (B).....	73

Figura 21 – Imagem obtidas por MEV para a concentração de 14, 16, 18 e 20% de PET.	74
Figura 22 – Espectro de energia (A) para as membranas de PET realizado na região identificada na imagem (B) com a % em peso de cada elemento detectado.	75
Figura 23 – Viscosidade em função da concentração de PET em solução.....	75
Figura 24 – Imagem obtidas por MEV para as concentrações de 14, 16 e 20% de PET.	76
Figura 25 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras para as concentrações de (A) 14%, (B) 16% e (C) 20% de PET.	77
Figura 26 – Imagens obtidas por MEV das fibras de PET coletadas na eletrofição nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12).	79
Figura 27 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras de PET coletadas na eletrofição nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12); a frente da curva sua média e desvio padrão.	80
Figura 28 – Gráfico de superfície de resposta para o diâmetro médio em função da concentração de PET e tensão aplicada.	83
Figura 29 – Meio filtrante de PET.....	84
Figura 30 – Queda de pressão <i>versus</i> velocidade superficial para os meios filtrantes em diferentes concentrações de PET.	85
Figura 31 – Eficiência de coleta dos meios filtrantes produzidos com diferentes concentrações de PET.....	87
Figura 32 – Imagens de MEV (A e B) e MET (C e D) para os SWCNTs.	91
Figura 33 – Espectro de Raman para os SWCNTs.....	93
Figura 34 – Membrana PET com SWCNTs em solução.....	95
Figura 35 – Imagens de MEV das membranas de 16 e 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs em solução.	95
Figura 36 – Imagens de MET das membranas de 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs.....	96
Figura 37 – Imagens de MET das membranas de 16% de PET com 5% de SWCNTs em diferentes escalas (A) 100 nm e (B) 50 nm.	96
Figura 38 – Histogramas distribuição de diâmetro, diâmetro médio e desvio padrão das fibras de PET/SWCNT em solução.	97
Figura 39 – Membranas de PET com 5% de SWCNTs em superfície.....	98

Figura 40 – Imagens de MEV das membranas de 16 e 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs em superfície.	99
Figura 41 – Espectros de FTIR das membranas obtidas na eletrofiliação a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% e da garrafa PET (A); e das membranas de 16% de PET com adição de 5% de SWCNTs em solução e em .	100
Figura 42 – DRX dos SWCNTs e das membranas obtidas na eletrofiliação a partir das soluções com concentração de 16% de PET, 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície.	102
Figura 43 – Curvas de DSC das membranas obtidas na eletrofiliação a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20%, das membranas de 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície; e da garrafa PET.	103
Figura 44 – Curvas TG da garrafa PET, dos SWCNTs e das membranas obtidas na eletrofiliação a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20%, 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície..	105
Figura 45 – Eficiência fracionada dos meios filtrantes com 1, 3 e 5% de SWCNTs em solução. (A) 16% PET; (B) 20%PET.	111
Figura 46 – Eficiência fracionada dos meios filtrantes com 1, 3 e 5% de SWCNTs em superfície. (A) 16% PET; (B) 20%PET.....	113
Figura 47 – Isoterma de adsorção para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução (A); aproximação das isotermas dos filtros com nanofibras (B).....	116
Figura 48 – Ajuste dos dados experimentais de adsorção de CO ₂ aos modelos Linear, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução.	119

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais descobertas antes da eletrofição.....	26
Tabela 2 – Parâmetros da eletrofição e seus efeitos sobre a morfologia das fibras.....	27
Tabela 3 – Solubilidade do PET.....	32
Tabela 4 – Propriedades dos solventes a 25 °C.....	33
Tabela 5 – Planejamento fatorial 2 ³ para o estudo das variáveis de solução e de processo.....	56
Tabela 6 – Planejamento fatorial 2 ³ para o estudo das variáveis de solução e de processo.....	57
Tabela 7 – Valores dos parâmetros utilizados nos experimentos gerados pelo planejamento fracionário 2 ³	66
Tabela 8 – Diâmetro médio e desvio padrão das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7).....	69
Tabela 9 – Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas.....	69
Tabela 10 – ANOVA obtida para a resposta diâmetro médio.....	70
Tabela 11 – Diâmetro médio das fibras para as concentrações de 8, 12, 14, 16 e 20%.....	77
Tabela 12 – Valores dos parâmetros utilizados nos experimentos gerados pelo planejamento fracionário 2 ³	78
Tabela 13 – Diâmetro médio e desvio padrão das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12).....	81
Tabela 14 – Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas.....	81
Tabela 15 – ANOVA obtida para a resposta diâmetro médio.....	82
Tabela 16 – Queda de pressão (ΔP), constante de permeabilidade (k_1) e espessura dos meios filtrantes desenvolvidos em diferentes concentrações de PET.....	86
Tabela 17 – Eficiência global de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET eletrofiados e para o filtro HEPA.....	88
Tabela 18 – Dados obtidos das curvas de DSC e o grau de cristalinidade para a garrafa PET, para as membranas de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% PET, 16% PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície.....	104
Tabela 19 – Dados obtidos das curvas TG para as fibras de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% PET, PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície, garrafa PET e dos SWCNTs.....	106

Tabela 20 – Porosidade dos filtros de PET, PET/SWCNT em solução e PET/SWCNT em superfície.....	107
Tabela 21 – Queda de pressão (ΔP), constante de permeabilidade (k_1) e espessura dos filtros de PET e PET/SWCNT em solução.....	109
Tabela 22 – Variação em porcentagem no valor da queda de pressão (ΔP) e da constante de permeabilidade (k_1) dos filtros de PET impregnados com SWCNT em superfície em relação aos filtros de PET puro na mesma concentração.	110
Tabela 23 – Eficiência global de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET e PET/SWCNT em solução.....	112
Tabela 24 – Eficiência de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET e PET/SWCNT em superfície.	114
Tabela 25 – Quantidade de SWCNT carregadas pelo fluxo de ar.....	115
Tabela 26 –Parâmetros obtidos usando os modelos de isoterma Linear, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de CO ₂ em para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução.....	118

Nomenclatura

Símbolo	Definição	Unidade
A	Constante empírica	[-]
B	Constante empírica	[L ⁻¹]
c	Concentração da solução polimérica	[M L ⁻³]
C _e	Concentração da substância adsorvida	[M L ⁻³]
C _i	Concentração de entrada no filtro	[M L ⁻³]
C _f	Concentração de saída no filtro	[M L ⁻³]
C _s	Concentração de saturação do adsorvente	[M L ⁻³]
C _{ps}	Contagem por segundo	[T ⁻¹]
d _f	Diâmetro da fibra	[L]
d _p	Diâmetro da partícula	[L]
d _t	Diâmetro do nanotubo	[L]
ΔH _c	Variação da entalpia de cristalização	[L ² T ⁻²]
ΔH _f	Variação da entalpia de fusão	[L ² T ⁻²]
ΔH _f ^o	Variação da entalpia de fusão padrão	[L ² T ⁻²]
ΔP	Queda de pressão do meio filtrante	[M L ⁻¹ T ⁻²]
E	Energia média livre	[M L ² T ⁻² N ⁻¹]
ε	Energia de adsorção potencial	[M L ² T ⁻² N ⁻¹]
φ	Porosidade do meio filtrante	[-]
F	Estatística F	[-]
k ₁	Permeabilidade ao ar	[L ²]
K	Condutividade	[M ⁻¹ L ⁻³ T ³ I ²]
K _H	Constante de equilíbrio de Henry	[L ³ M ⁻¹]
K _L	Constante de adsorção de Langmuir	[L ³ M ⁻¹]
K _F	Constante de adsorção de Freundlich	[L ³ M ⁻¹ (M M ⁻¹) ⁿ]
K _{DR}	Constante de adsorção de Dubinin-Radushkevich	[N ² M ⁻² L ⁻⁴ T ⁴]
L	Espessura do meio filtrante	[L]
ℓ	Distância de trabalho	[L]
M	Massa	[M]
n	Parâmetro de intensidade da adsorção	[-]
η ₀	Viscosidade da solução polimérica	[M L ⁻¹ T ⁻¹]

η	Eficiência de coleta	[-]
2θ	Ângulo de difração	[-]
p	Grau de significância estatística	[-]
P_v	Pressão de vapor do solvente	$[M L^{-1} T^{-2}]$
P	Pressão	$[M L^{-1} T^{-2}]$
P_0	Pressão de saturação	$[M L^{-1} T^{-2}]$
ρ	Densidade	$[M L^{-3}]$
q_e	Quantidade adsorvida no adsorvente	$[M M^{-1}]$
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade de absorção máxima	$[M M^{-1}]$
Q	Vazão de injeção	$[L^3 T^{-1}]$
Q_f	Fator de qualidade	$[L M^{-1} T^2]$
r	Raio da fibra	[L]
R	Constante universal dos gases	$[M L^2 T^{-2} N^{-1} \theta^{-1}]$
T	Temperatura	[θ]
T_g	Temperatura de transição vítrea	[θ]
T_f	Temperatura de fusão	[θ]
T_c	Temperatura de cristalização	[θ]
T_{onset}	Temperatura de início extrapolado	[θ]
U	Voltagem aplicada	$[M L^2 T^{-3} I^{-1}]$
v_s	Velocidade do gás	$[L T^{-1}]$
v	Volume	$[L^3]$
ω_{RBM}	Frequência de vibração	$[L^{-1}]$
χ_c	Grau de cristalinidade	[-]

Sumário

1. Introdução.....	17
2. Objetivos	20
2.1. <i>Objetivo Geral</i>	20
2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	20
3. Revisão Bibliográfica.....	21
3.1. <i>Filtração de Ar</i>	21
3.2. <i>Eletrofiliação</i>	25
3.3. <i>Poli(tereftalato de etileno) (PET)</i>	30
3.4. <i>Adição de nanopartículas em nanofibras</i>	35
3.5. <i>Nanotubos de Carbono</i>	38
3.6. <i>Captura e Adsorção de CO₂</i>	41
3.7. <i>Isotermas de Adsorção</i>	50
4. Metodologia	54
4.1. <i>Materiais</i>	54
4.2. <i>Métodos</i>	54
4.2.1. <i>Preparação dos Meios Filtrantes</i>	54
4.2.2. <i>Caracterização dos Meios Filtrantes</i>	59
4.2.3. <i>Performance dos Meios Filtrantes</i>	61
5. Resultados	66
5.1. <i>Planejamento fatorial preliminar</i>	66
5.2. <i>Análise morfológica dos meios filtrantes de PET</i>	71
5.3. <i>Viscosidade das soluções poliméricas</i>	75
5.4. <i>Diâmetro médio e planejamento fatorial dos meios filtrantes de PET</i>	76
5.5. <i>Performance dos meios filtrantes de PET</i>	84
5.5.1. <i>Permeabilidade</i>	85
5.5.2. <i>Eficiência de filtração</i>	87
5.6. <i>Impregnação de nanotubos de carbono</i>	91
5.7. <i>Caracterização dos meios filtrantes</i>	99
5.7.1. <i>Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR)</i>	100
5.7.2. <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	101

5.7.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	103
5.7.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	105
5.7.5. Porosidade	106
5.8. Performance dos meios filtrantes de PET com SWCNT.....	109
5.8.1. Permeabilidade	109
5.8.2. Eficiência de filtração	111
5.8.3. Adesão do SWCNT	114
5.8.4. Adsorção de CO ₂	115
6. Conclusões	122
7. Sugestões para trabalhos futuros	124
Anexo A.....	125
Referências Bibliográficas.....	126

1. Introdução

Nos últimos anos, a crescente urbanização e industrialização global têm gerado um aumento significativo na poluição do ar, um dos problemas ambientais mais preocupantes da sociedade atual. Os poluentes atmosféricos, compostos por material particulado respirável, gases tóxicos e microrganismos, representam sérios riscos à saúde humana, contribuindo para doenças respiratórias, cardiovasculares e neurológicas (AKHOJA, 2019; PETROWSKI *et al.*, 2021; SHANG *et al.*, 2019). Além disso, a poluição do ar contribui para problemas ambientais como chuvas ácidas, a intensificação do efeito estufa e o aquecimento global (LI *et al.*, 2019; ROBERT; NALLATHAMBI, 2020; SEINFELD; PANDIS, 2006).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) (do inglês *World Health Organization* – WHO), a mortalidade anual associada à poluição do ar abrange cerca de sete milhões de pessoas a cada ano; estima-se que 99% da população mundial respira ar com baixa qualidade, ou seja, que ultrapassam os limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2022). Entre as principais fontes de poluição externa estão a emissão veicular, a agricultura/incineração de resíduos e as indústrias (BABY *et al.*, 2020; SEINFELD; PANDIS, 2006; WALLACE; HOBBS, 2006). Além do controle da poluição em ambientes externos, o controle de poluentes em ambientes internos tem se destacado, uma vez que as pessoas permanecem a maior parte do tempo em ambientes fechados, como escritórios, escolas, residências etc. (ZHANG *et al.*, 2019a).

O material particulado (MP) consiste em uma mistura de sólidos e gotículas líquidas presentes no ar. Esse material é o poluente que mais afeta as pessoas em seu dia a dia. É composto principalmente por sulfatos, nitratos, amônia, cloreto de sódio, *black carbon*, poeira mineral e água, formando uma suspensão líquida ou sólida no ar. Podem ser classificados conforme o seu diâmetro em MP₁₀ (partículas com diâmetro aerodinâmico de 10 microns ou menores – chamadas de particulado grosso) e MP_{2,5} (partículas com diâmetro aerodinâmico de 2,5 microns ou menores – chamadas de particulado fino) que são as mais prejudiciais à saúde. Conforme a OMS, os limites máximos de emissão de MP devem estar em 5 µg/m³ média anual para MP_{2,5} e 15 µg/m³

média anual para MP₁₀ para uma qualidade adequada do ar (OMS, 2022). No entanto, muitos países, como no Brasil, não tem controle rígido de emissão de MP e emitem níveis mais altos dos estabelecidos pela OMS (COLBECK, 2008; ZHANG *et al.*, 2019b).

Além da preocupação com os poluentes particulados, gases como ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de nitrogênio (NO), monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄) também exercem risco à saúde e devem ter sua emissão controlada na atmosfera (HESTER; HARRISON; AYRES, 1998).

Uma forma de controlar a poluição do ar em ambientes internos e externos é através da filtração. Assim, o aumento da preocupação com a qualidade do ar e seus efeitos nocivos à saúde e ao ambiente fez com que o número de pesquisas na área aumentasse nos últimos anos, buscando obter filtração do ar e de gases mais eficiente. Mesmo assim, ainda existem poucos estudos de métodos de filtração que controlem juntamente a emissão de gases tóxicos e material particulado superfino. Isso acontece porque a adsorção desses gases nos meios filtrantes ou sua conversão em uma forma menos prejudicial é tecnicamente difícil de ser alcançada (MANISALIDIS *et al.*, 2020).

Neste sentido, o desenvolvimento de meios filtrantes pela técnica de eletrofiação tem se mostrado uma alternativa exequível na retenção de nanopartículas, uma vez que os meios filtrantes produzidos apresentam fibras em escala submicro e/ou nanométrica, elevada área superficial para uma pequena massa de material e elevada porosidade (LU *et al.*, 2021; RUSSO *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021). Além disso, é possível produzir fibras utilizando polímeros biodegradáveis ou recicláveis, como é o caso do poli(tereftalato de etileno) (PET) (ABBAS *et al.*, 2018; BONFIM *et al.*, 2021b; STRAIN *et al.*, 2015), o que reduz o custo de produção do meio filtrante e contribui com a preservação do meio ambiente. Outro fator relevante destas fibras é a possibilidade de adicionar diversos aditivos as mesmas, o que confere características específicas as fibras, aumentando sua funcionalidade (MEDEIROS *et al.*, 2022). Exemplos desses aditivos são os materiais carbonáceos, conhecidos como um dos melhores adsorventes para gases. Isso se deve à estrutura altamente porosa do carbono e à interação carbono/gás. Assim, os nanotubos de carbono tem sido alvo de estudos no

desenvolvimento de materiais adsorventes para controle de gases (GONZÁLEZ-MARTÍN *et al.*, 2021; LONG *et al.*, 2021).

Buscando suprir essa lacuna, a presente tese estudou o desenvolvimento de meios filtrantes compostos por nanofibras obtidas pela técnica de eletrofiação, com adição de nanotubos de carbono. Ao unir as características do polímero PET com as características dos nanotubos de carbono, produziu-se meios filtrantes de nanofibras capazes de abordar simultaneamente a adsorção de gases tóxicos e a retenção de material particulado, contribuindo para a preservação da saúde humana e ambiental.

2. Objetivos

2.1. *Objetivo Geral*

Este estudo teve como principal objetivo desenvolver e otimizar a produção de meios filtrantes de nanofibras de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclável utilizando a técnica de eletrofiação e modificados com nanotubos de carbono para serem utilizados em filtros de ar. Buscou-se meios filtrantes com alta eficiência de coleta de material particulado em escala nanométrica, e que apresentem baixa queda de pressão, além de promoverem a adsorção de gases tóxicos.

2.2. *Objetivos Específicos*

Dentre os objetivos específicos desse trabalho estão:

- Obter meios filtrantes de nanofibras tendo como polímero o PET reciclado e utilizando a técnica de eletrofiação em coletor tipo placa-plana;
- Produzir meios filtrantes com nanofibras eletrofiadas de PET incorporadas de nanotubos de carbono;
- Caracterizar polímero obtido a partir de garrafas PET recicladas e nanotubos de carbono para comparação das propriedades em relação às nanofibras produzidas;
- Avaliar os efeitos dos aditivos nas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas do meio filtrante obtidos, comparando a performance de filtração entre meios filtrantes com e sem nanotubos de carbono;
- Realizar testes de filtração utilizando os meios filtrantes produzidos, avaliando eficiência de filtração e a queda de pressão;
- Realizar testes de adsorção de CO₂ utilizando os meios filtrantes de nanofibras de PET incorporados com nanotubos de carbono.

3. Revisão Bibliográfica

Neste tópico serão apresentados alguns trabalhos recentes encontrados na literatura relacionados à filtração do ar, à técnica de eletrofiliação, nanofibras produzidas a partir de PET, adição de nanotubos de carbono e adsorção de gases tóxicos, os quais são necessários para a compreensão deste estudo.

3.1. Filtração de Ar

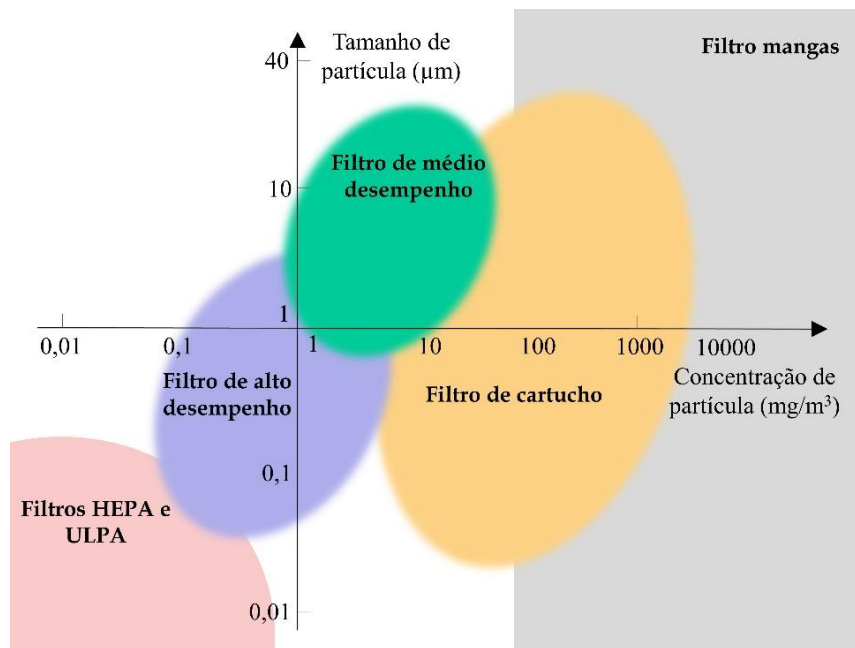
A filtração é uma operação unitária que pode ser utilizada para retenção/coleta de poluentes sólidos através da passagem de um aerossol por um meio, de forma a purificar a corrente gasosa. Neste processo ocorre a filtração interna, que consiste na retenção de partículas na parte interna do meio filtrante (HINDS, 1998). É uma técnica de separação sólido-fluido relativamente simples, econômica e com alta performance. No entanto, entre os desafios da filtração está a conciliação de uma alta eficiência de filtração com uma baixa queda de pressão (CHOUDHARY; MUKHOPADHYAY, 2012).

Os métodos de limpeza gasosa comumente utilizados são filtração mecânica, filtração HEPA (do inglês *High Efficiency Particulate Air*), tecnologia de carvão ativado (CA), tecnologia de Ultravioleta (UV), íon negativo, ozônio etc. Basicamente, os poluentes que afetam a qualidade do ar em ambientes internos e externos podem ser classificados em duas categorias: os materiais particulados (MP) e os gases tóxicos. A combinação de tecnologias de purificação de ar pode produzir meios filtrantes que combinam a retenção de MP e gases tóxicos, o que é ainda um desafio para os pesquisadores (ROBERT; NALLATHAMBI, 2020).

O desempenho dos filtros para retenção de MPs depende do tamanho e da concentração de partículas a serem retidas, conforme apresentado na Figura 1. Os filtros mangas, amplamente utilizados na indústria, estão na faixa de concentração de partículas mais alta e cobrem todos os tamanhos de partícula. Os filtros de cartucho

coletam uma ampla faixa de tamanho de partícula, porém com concentração de partículas um pouco menor que os filtros mangas. O filtro de eficiência média cobre um tamanho de partícula mais elevado e uma área de concentração de partículas maior que o filtro de ar particulado de alta eficiência (HEPA) e o filtro de ar de penetração ultrabaixa (ULPA, do inglês *Ultra Low Penetration Air*). Filtros HEPA e ULPA cobrem tamanhos muito fino e áreas de baixa concentração (KANAOKA, 2019).

Figura 1 – Regiões de filtração dos filtros em relação ao tamanho e concentração de partículas.



FONTE: Adaptado de KANAOKA, 2019.

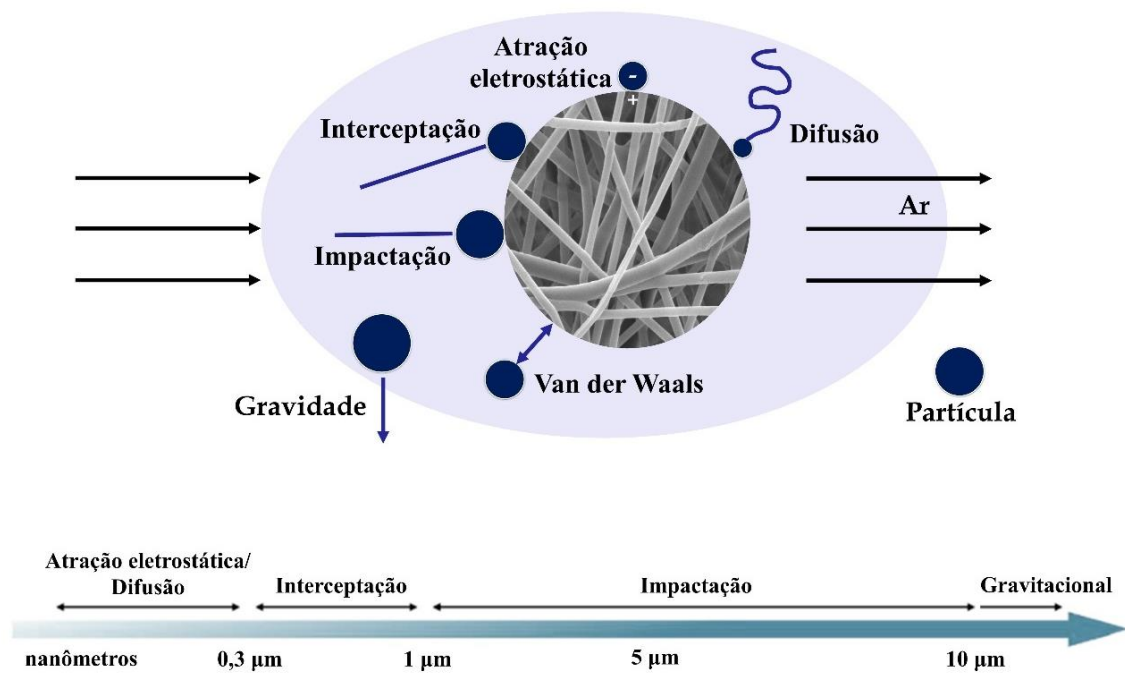
Existem vários métodos usados no tratamento de gases tóxicos. Um deles é o uso de lavadoras de gases, que utilizam líquidos absorventes ou soluções químicas para capturar os poluentes gasosos. Nesse processo, os gases são borbulhados através do líquido, onde ocorre a absorção ou ocorrência química com as substâncias poluentes (SPARKS; CHASE, 2016). Outros métodos empregados envolvem a adsorção com materiais sólidos, nesse caso o ar poluído passa por materiais adsorventes, como carvão ativado ou zeólitas, que adsorvem seletivamente as impurezas gasosas. Além disso, existem processos que empregam membranas semipermeáveis para separar os gases com base em suas taxas de difusão através da membrana, permitindo que os gases com maiores taxas de difusão passem através dela (YUNUS *et al.*, 2012).

Um dos fatores essenciais para eficiência de filtração é a escolha adequada do meio filtrante. Os meios filtrantes podem ser classificados em tecidos e não-tecidos (*nonwoven*). Os tecidos são, geralmente, produzidos com algodão, lã e fibra sintética (YEO *et al.*, 2007). Já os não-tecidos, também conhecidos como filtros fibrosos, podem ser compostos de materiais como celulose, vidro, quartzo e polímeros.

Com a necessidade de filtração de partículas cada vez mais finas e com o avanço da nanociência e nanotecnologia, houve um aumento na busca por meios filtrantes de não-tecidos (fibrosos) mais eficientes, duráveis e econômicos (MAO, 2017).

Os filtros fibrosos são utilizados, de modo efetivo, para remoção de partículas da corrente gasosa através da deposição das partículas no meio filtrante. Os mecanismos de filtração dos meios fibrosos são geralmente afetados pela velocidade de escoamento do fluido, diâmetro da fibra e tamanho da partícula. Levando em conta estas características, os principais mecanismos de coleta de partículas envolvidos na filtração de ar são: difusão browniana, interceptação, impactação, gravitacional ou atração eletrostática, conforme apresentado na Figura 2 (ZHANG *et al.*, 2021).

Figura 2 – Mecanismos de coleta em filtros fibrosos.



FONTE: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2021.

No início do século 19, Robert Brown fez a descoberta do movimento browniano, que consiste no movimento aleatório das partículas em um fluxo gasoso. Em 1942, Langmuir propôs os mecanismos de difusão e interceptação (BAI *et al.*, 2021). O mecanismo difusional é resultado do movimento browniano, uma vez que as partículas se desviam da sua trajetória inicial aleatoriamente, o que possibilita o choque com a fibra e assim sua captura. Esse tipo de mecanismo captura principalmente partículas com tamanhos abaixo de 0,1 μm sob baixas velocidades do gás. O mecanismo de interceptação é dado quando ocorre a captura da partícula pela simples aproximação da mesma a fibra, atraídas pelas forças de Van der Waals. Esse mecanismo ocorre quando o raio da partícula é igual ou maior que a distância da partícula/fibra. A interceptação ocorre com partículas de 0,1 a 1 μm e a eficiência de captura por interceptação aumenta com o aumento do tamanho das partículas (BAI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019b).

Quando ocorre a mudança brusca na velocidade do ar, as partículas de tamanho maiores que 1 μm não conseguem manter a direção das linhas de fluxo, ou seja, da corrente do escoamento do ar. Assim, essas partículas se separam da linha de fluxo e se depositam nas fibras ao longo de sua trajetória original. A passagem pelo filtro se torna mais difícil para as partículas em alta velocidade. Quando os filtros estão carregados eletrostaticamente é possível atrair as partículas de carga oposta, por meio do mecanismo de atração eletrostática partícula/fibra. Esse mecanismo é capaz de reter partículas submicrométricas sem o aumento da queda de pressão. Porém, as condições de filtração mudam para filtros em nanoescala, o que mudaria o comportamento aerodinâmico do escoamento de ar. A eficiência dos meios filtrantes pode aumentar nesse caso, sem alterar a resistência do ar dos filtros (BAI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019b), também chamada de permeabilidade. Em filtros de ar de alta eficiência, a ação da gravidade se torna insignificante, uma vez que quando se trata de partículas ultrafinas (menores que 0,5 μm) a gravidade não contribui na remoção das mesmas (ZHANG *et al.*, 2019b).

Para obter-se a melhor especificação para determinada aplicação, é essencial conhecer as propriedades físicas, químicas e térmicas dos meios filtrantes que devem ser compatíveis com o gás e o pó a ser coletado. Dentre as propriedades que devem ser analisadas estão: permeabilidade do ar, resistência à tração, resistência à abrasão,

resistência química, temperaturas operacionais, texturas e acabamentos físicos (BRUMMER *et al.*, 2016; FINDANIS; SOUTHAM, 2012). Além dessas, o diâmetro de fibras e a porosidade também exercem influência direta sobre a filtração. De acordo com Liu, Shen e Nie (2019), o menor tamanho médio dos poros do filtro, analisado para cinco diferentes tipos de filtros de poliéster, foi o principal fator que afetou a eficiência de filtração, aumentando-a.

Dentro deste cenário, as microfibras e as nanofibras mostram-se interessantes quando aplicadas como meios filtrantes para efluentes gasosos. As nanofibras apresentam diâmetros compatíveis ao tamanho de vírus e bactérias (escala nanométrica), tornando-as atrativas para aplicação em filtros com ação biocida, sendo possível a retenção desses patogênicos. Atualmente, várias tecnologias têm sido desenvolvidas para fabricar nanofibras, como método de estiramento, fiação de ilha e eletrofiação (GREINER; WENDORFF, 2007; LI *et al.*, 2019). Dentre as vantagens das nanofibras eletrofiadas estão tamanhos de poro pequenos e porosidade altamente ajustável. Além disso, quando aplicadas como meios filtrantes, apresentam maior vida útil e grande capacidade de retenção de MP (ZHANG *et al.*, 2019b).

3.2. Eletrofiação

A eletrofiação é considerada um dos métodos mais versáteis de produção de fibras na atualidade, além de ser viável na produção de nanofibras contínuas em larga escala (GUO *et al.*, 2022). É uma técnica de fácil operação e de baixo custo, que envolve a aplicação de um campo elétrico, de alta tensão, entre a ponta de uma agulha e um coletor metálico (GREINER; WENDORFF, 2007). A Tabela 1 apresenta um breve histórico das principais descobertas que levaram ao desenvolvimento da técnica de eletrofiação.

Apesar destas descobertas iniciais, o procedimento não foi utilizado comercialmente e passou despercebido por um período. A primeira aplicação comercial das fibras eletrofiadas foi para a produção de filtros na indústria de não-tecidos. Na década de 1990, Reneker e seu grupo de pesquisadores voltaram as pesquisas

acadêmicas sobre a técnica de eletrofiação, alavancando o desenvolvimento e o estudo da técnica (GREINER; WENDORFF, 2007).

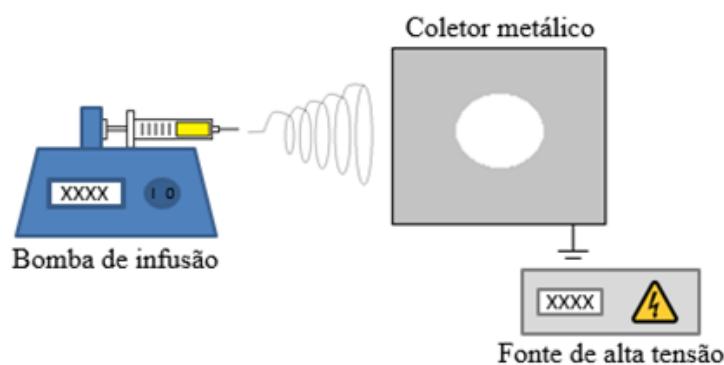
Tabela 1 – Principais descobertas antes da eletrofiação.

Ano	Pesquisador	Descoberta
1745	Georg Matthias Bose	Descreveu aerossóis gerados pela aplicação de altos potenciais elétricos a gotas de fluidos;
1882	Lord Rayleigh	Investigou a questão da carga necessária para superar a tensão superficial de uma gota;
1902	John Cooley e William James Morton	Patentaram dispositivos para pulverizar líquidos através da aplicação de uma carga elétrica;
1929	Hagiwaba, Oji-Machi e Ku	Descreveu a fabricação de seda artificial através do uso de carga elétrica;
1934	Anton Formhals	Patenteou a eletrofiação de plásticos.

FONTE: *Adaptado de GREINER; WENDORFF, 2007.*

O aparato da eletrofiação consiste em basicamente três equipamentos: uma bomba de injeção/infusão, um coletor metálico e uma fonte de alta tensão, conforme apresentado na Figura 3. A solução polimérica ou material fundido contido na seringa é injetado, com vazão controlada por uma bomba. Quando a gota de solução sai pela ponta da agulha, o campo elétrico provoca deformação e estiramento da gota, formando um cone (conhecido como o cone de Taylor). No caminho até o coletor, ocorre a evaporação total do solvente e solidificação das fibras no coletor. (GREINER; WENDORFF, 2007).

Figura 3 – Aparato básico da eletrofiação.



FONTE: *Adaptado de MEDEIROS et al., 2022.*

As fibras formadas apresentam morfologia e diâmetros dependentes dos parâmetros de solução, operacionais e ambientais utilizados. Os principais parâmetros de solução são: viscosidade (relacionada com a concentração, massa molar do polímero e solventes de trabalho), condutividade elétrica, tensão superficial, momento do dipolo e constante dielétrica do solvente. Já os parâmetros de processo são: vazão de injeção, campo elétrico aplicado, distância entre a ponta da agulha e o coletor (distância de trabalho) e tipo de coletor (rotativo ou placa-plana). Dentre as condições ambientes que influenciam o processo destacam-se: umidade relativa, temperatura e velocidade do ar (GREINER; WENDORFF, 2007; PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006). A Tabela 2 apresenta, de forma resumida, os principais parâmetros que influenciam na morfologia da fibra formada e seus efeitos.

Tabela 2 – Parâmetros da eletrofiação e seus efeitos sobre a morfologia das fibras.

Parâmetros	Efeito na morfologia da fibra
Viscosidade	Altas viscosidades produzem baixo número de <i>beads</i> (pérolas), porém provocam aumento no diâmetro da fibra.
Concentração	Aumento da concentração do polímero produz fibras mais uniformes e com menor quantidade de <i>beads</i> , no entanto aumenta o diâmetro da fibra.
Massa Molar	Massa molar mais alta está associada a fibras mais uniformes e espessas, com menor número de <i>beads</i> .
Condutividade	Aumento da condutividade diminui o diâmetro da fibra, porém se a condutividade for muito alta, pode causar instabilidade nos jatos devido a descargas elétricas no ar.
Tensão Superficial	Alta tensão superficial resulta em instabilidade do jato.
Voltagem	Aumento da tensão diminui o diâmetro da fibra. Tensões muito baixas provocam a pulverização da solução polimérica.
Distância de trabalho	Distância mínima necessária para formar fibras uniformes, em distância muito pequena e muito grande ocorre formação de <i>beads</i> . Fibras mais finas podem ser produzidas em maiores distâncias.
Vazão de injeção	Diminuição da vazão de injeção diminui o diâmetro da fibra, em vazões muito alta ocorre formação de fibras úmidas e com <i>beads</i>
Umidade	A alta umidade resulta em poros circulares nas fibras. Com baixa umidade, o solvente evapora rapidamente, encurtando o caminho do jato e resultando em fibras mais grossas.
Temperatura	O aumento da temperatura resulta na diminuição do diâmetro da fibra.

FONTE: Adaptado de BHARDWAJ; KUNDU, 2010 e KEIROUZ et al., 2023.

Estudos propõem modelos que relacionam os parâmetros da eletrofiação com o diâmetro da fibra e sua distribuição. Um dos modelos, proposto por Gadkari (2014), é apresentado na Equação 1.

$$d_f \sim \left[\frac{\eta_0 Q K^{0,2} \ell^2}{U^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

em que d_f é o diâmetro da fibra; η_0 é a viscosidade da solução polimérica; Q é a vazão de injeção; K é a condutividade; ℓ é a distância de trabalho; e U é a voltagem aplicada.

Schubert (2019) propôs um modelo, Equação 2, que relaciona o diâmetro da fibra com a concentração da solução polimérica (c) e a pressão de vapor do solvente (p_v), além de η_0 e U .

$$d_f \sim c^{1/2} \eta_0^{1/3} p_v^{1/6} U^{-2/3} \quad (2)$$

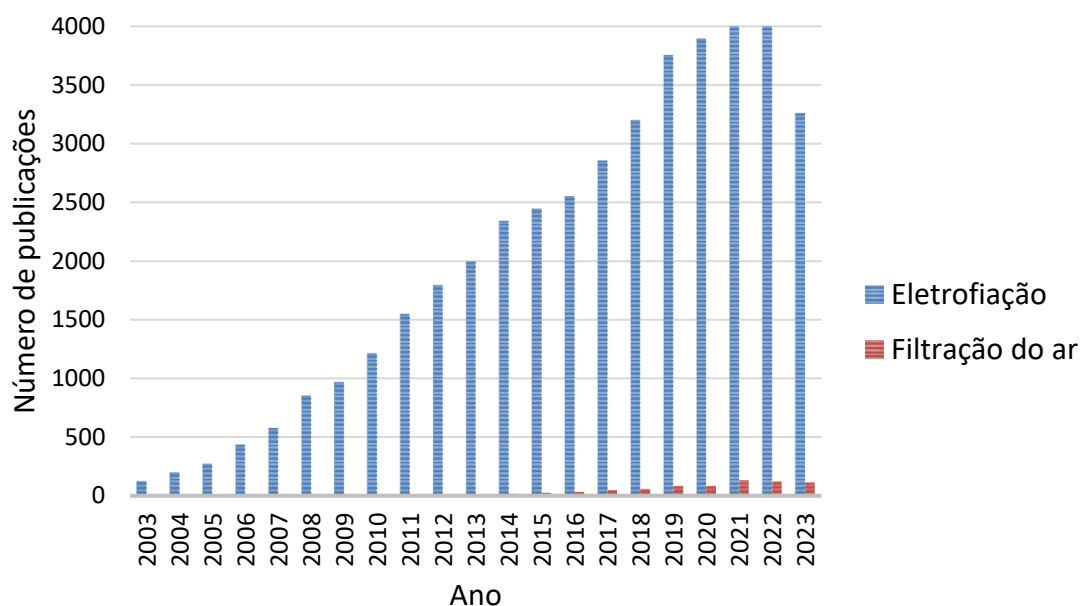
Com base nesses fatores, é essencial o controle dos parâmetros durante o processo para analisar como cada um irá influenciar nas propriedades das fibras formadas, e assim a eficiência do processo de filtração.

A estrutura empacotada, o baixo tamanho de poros, a alta porosidade, e o efeito eletrostático notável são características das nanofibras produzidas por eletrofiação que as tornam promissoras para aplicação em filtros de ar (LI et al., 2019). Nos filtros de nanofibras eletrofiadas utilizados na separação do MP presente no ar, por exemplo, ocorre os efeitos integrados de impactação, interceptação, difusão, atração eletrostática e efeitos da gravidade (ZHANG et al., 2019b).

Como pode ser observado na Figura 4, a pesquisa acadêmica relacionada à produção de fibras por eletrofiação vem crescendo ao longo dos últimos anos (dados com base no Web of Science, realizado em dezembro de 2023). Porém, a utilização comercial de nanofibras eletrofiadas como meios filtrantes ainda é pequena (em torno de 360 artigos publicados nos últimos 3 anos). Ao realizar uma pesquisa de patentes relacionadas à eletrofiação, identificaram-se 11.910 depósitos de patentes no Web of Science. Após refinar a busca para incluir especificamente tecnologias de filtração do ar, constatou-se a existência de 200 patentes correspondentes.

A obtenção de alta eficiência com baixa resistência ao ar (baixa queda de pressão), boa resistência mecânica das fibras (utilização como filtros de ar sem necessidade de suporte), e filtros que retenham tanto MP quanto gases tóxicos tem sido alvo de estudos (ROBERT; NALLATHAMBI, 2020).

Figura 4 – Número de publicações por ano para a palavra-chave eletrofiliação e especificando a aplicação como filtração do ar.



FONTE: *Web Of Science*.

Uma frente de pesquisa que ganhou destaque nos últimos anos, devido principalmente à pandemia do COVID-19, foi o controle da poluição em ambientes internos (*indoor*) (DA MATA *et al.*, 2022; DE ALMEIDA; MARTINS; AGUIAR, 2022). O ar em ambientes internos é composto principalmente de MP, poluentes biológicos e pode ter mais de 400 compostos químicos orgânicos e inorgânicos, dentre eles orgânicos voláteis tóxicos, dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) (GONZÁLEZ-MARTÍN *et al.*, 2021; YUE *et al.*, 2021). Já existem diversos filtros de ar para o controle da qualidade do ar em ambientes internos, em que as nanofibras produzidas por eletrofiliação apresentam elevada eficiência de filtração, o que as fazem promissoras para esse tipo de aplicação (LYU *et al.*, 2021).

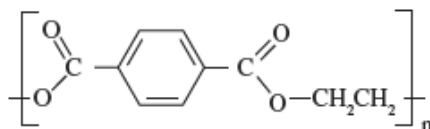
Uma gama muito grande de polímeros pode ser empregada na produção de filtros de ar por eletrofiliação, como poliacrilonitrila (PAN); poliacetato de vinila (PVA);

polivinilpirrolidona (PVP); poli(óxido de etileno) (PEO); poliestireno (PS); politetrafluoroetileno (PTFE); poli(tereftalato de etileno) (PET); entre outros. Esses polímeros podem ser classificados quanto à sua origem como sintética ou natural. Na busca por alternativas sustentáveis de utilização dos polímeros, principalmente os sintéticos, o PET vem ganhando destaque, devido à possibilidade de reutilização deste resíduo sólido tão versátil que é utilizado com grande frequência no dia-a-dia da população (DOAN *et al.*, 2020; ŠIŠKOVÁ; FRAJOVÁ; NOSKO, 2020; STRAIN *et al.*, 2015). Além disso, o PET vêm sendo explorados para produção de nanofibras aplicadas em filtração do ar (DENG *et al.*, 2019; ŠIŠKOVÁ; FRAJOVÁ; NOSKO, 2020). O PET apresenta características promissoras, como alta resistência mecânica, estruturalmente atraente, boas propriedades de eletrofição e baixo custo (BONFIM *et al.*, 2021a, 2021b; DENG *et al.*, 2019; VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009). Além disso, o PET é amplamente utilizado na fabricação de embalagens, como as garrafas PETs, contribuindo significativamente para o aumento do volume de resíduos gerados. O alto volume de resíduos de PET tornou-se uma preocupação ambiental significativa, devido à sua resistência à decomposição natural. Assim, a reciclabilidade das garrafas de PET oferece uma solução de recuperação do resíduo gerado (AWAJA; PAVEL, 2005).

3.3. Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) é um dos polímeros termoplásticos mais produzidos no mundo. Foi sintetizado pela primeira vez em 1946 por Whinfield e Dickson. O PET apresenta anéis aromáticos na cadeia principal (Figura 5), o que lhe confere alta temperatura de fusão (~265 °C) e alta estabilidade hidrolítica (KOSCHEVIC; RODRIGO; BITTENCOURT, 2016; ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009). Além disso, o PET apresenta uma massa molar que varia geralmente de 15.000 a 42.000g/mol, densidade entre 1,33 e 1,45 g/cm³, índice de refração entre 1,65 e 1,66 e temperatura de transição vítrea de 70 a 74°C. É um polímero semicristalino, no qual a quantidade e a maneira como a região cristalina e a região amorfa ficam distribuídas dependem das condições térmicas e mecânicas de seu processamento (KOSCHEVIC; RODRIGO; BITTENCOURT, 2016).

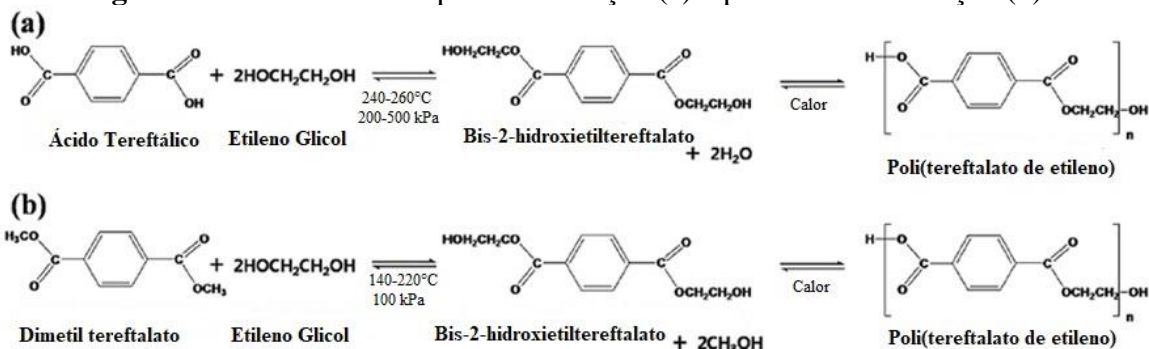
Figura 5 – Estrutura química do PET.



FONTE: ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009.

O PET pode ser produzido por duas vias iniciais: esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG) ou transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG), conforme apresentado na Figura 6. Ambas as vias oriundas da nafta produzida a partir do petróleo. Recentemente a esterificação direta do PTA tem sido mais utilizada em razão do baixo custo (PARK; KIM, 2014).

Figura 6 – Síntese do PET por esterificação (a) e por transesterificação (b).



FONTE: Adaptado de PARK; KIM, 2014.

Devido às propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção, o PET tem sido utilizado para diversas aplicações como na produção de fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). Dentre essas aplicações a mais conhecida é a produção de garrafas PETs para bebidas carbonadas (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

No Brasil, os principais polímeros que fazem parte da composição dos resíduos sólidos urbanos são: o polietileno de alta, baixa densidade e baixa densidade linear (PEAD, PEBD e PELBD), o polipropileno (PP), o poli(cloro de vinila) (PVC), o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS). Como se sabe, o PET é um material que pode ser reciclado e assim minimizar os impactos ambientais ocasionados por seu grande volume de resíduos sólidos dispostos em “lixões” e aterros (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

O PET pode ser reciclado por métodos mecânicos, térmicos, químicos e biocatalíticos. Os métodos mecânicos consistem em segregação, moagem, britagem, extrusão e reprocessamento, porém produzem plásticos de baixa qualidade. A utilização de altas temperaturas e incineração podem gerar poluentes atmosféricos particulados e gases tóxicos, por essa razão os métodos térmicos são pouco utilizados. No método químico ocorre o inverso da reação de polimerização, ou seja, despolimerização, e os monômeros primários são obtidos. A desvantagem do processo químico é que pode causar mudanças destrutivas nas propriedades mecânicas, térmicas e condutividade elétrica do polímero. Já o processo biocatalítico não produz danos ao meio ambiente e recicla o PET através da hidrolases em altas temperaturas (MAURYA; BHATTACHARYA; KHARE, 2020; ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

O PET reciclável é utilizado principalmente na produção de fibras, folhas e filmes, e fitas para diversas aplicações (GOPALAKRISHNA; REDDY, 2019). Devido às características estruturais e mecânicas do PET, esse polímero apresenta potencial para formação de nanofibras, principalmente para diversas aplicações, tais como: roupas de proteção, dispositivos de filtração, membranas, enxertos vasculares e andaimes de tecidos (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008). Porém, sua solubilidade é limitada, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Solubilidade do PET.

Solvente	Solubilidade do PET
Ácido acético	Insolúvel
Acetona	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel
Diclorometano	Parcialmente solúvel
Dimetilformamida	Insolúvel
Metanol, Etanol, n-Propanol e n-Butanol	Insolúvel
Ácido fórmico	Parcialmente solúvel
Tetrahidrofurano	Parcialmente solúvel
Água	Insolúvel
Acetonitrila	Insolúvel
Glicerol	Insolúvel
Ácido trifluoroacético	Altamente solúvel
Ácido tricloroacético	Altamente solúvel

FONTE: *Adaptado de MAHALINGAM et al., 2015.*

Os solventes mais utilizados incluem fenóis clorados e ácidos orgânicos fortes, como ácido trifluoroacético (TFA) e ácido dicloroacético, sozinhos ou misturados com diclorometano (DCM). Segundo Veleirinho, Rei e Lopes-da-Silva (2007), a mistura TFA/DCM é um bom solvente para o PET. Os autores constaram que para a solubilidade ser alcançada é necessário que apenas uma pequena quantidade de ácido seja adicionada. No entanto, maiores diâmetros de fibra foram observadas quando o solvente é maior em DCM. Os menores diâmetros de fibras e fibras morfologicamente “mais perfeitas” foram obtidas a partir de TFA/DCM 70:30 (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008). A Tabela 4 apresenta as propriedades dos solventes TFA e DCM.

Tabela 4 – Propriedades dos solventes a 25 °C.

	TFA (CF₃COOH)	DCM (CH₂Cl₂)
Massa molar (g/mol)	114,02	84,93
Ponto de ebulição (°C)	72,4	39,8
Pressão de vapor (kPa)	14	47
Densidade (g/mL)	1,48	1,32
Constante dielétrica	42,1	8,9
Viscosidade (x10⁻³ Pa.s)	0,81	0,42
Tensão superficial (x10⁻³ J/m²)	13,4	27,2

FONTE: Adaptado de VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2007.

Tendo em vista as características citadas anteriormente e a atratividade do PET, muitos estudos têm sido desenvolvidos envolvendo a produção de nanofibras a partir de PET por eletrofiação para aplicações em filtração de ar. Šišková *et al.* (2020) desenvolveram fibras de PET reciclável para aplicação como filtros de máscaras faciais por meio da eletrofiação e obtiveram diâmetros médios das nanofibras de 95 ± 37 nm. A eficiência encontrada na filtração foi de 98% para um tamanho médio de partícula de 120 nm, e a permeabilidade ao vapor d'água também se apresentou satisfatória (94%). Porém, a respirabilidade encontrada foi insatisfatória para o conforto necessário para seu uso como máscara. Outro estudo com PET reciclável foi apresentado por Strain *et al.* (2015), no qual foram testadas fibras produzidas por eletrofiação para uso em filtração de fumaça proveniente de cigarros. Produziram fibras na faixa de diâmetro de 0,4 a 4,3 μ m alterando as condições de processo e solução da eletrofiação. Os autores

demonstraram que as fibras mais eficazes na filtração da fumaça foram as fibras com diâmetro de 0,4 μm , no entanto as fibras com 1 μm apresentaram uma melhor relação eficiência de filtração/resistência mecânica.

Em um estudo mais recente de filtração de fumaça, Du *et al.* (2020) desenvolveram nanofibras de PET eletrofiadas sob um suporte de PET. As fibras suportadas de PET, com diâmetros médios de 0,6 μm , apresentaram eficiência de filtração de 87% para $\text{PM}_{2,5}$, além de alta transmitância de luz e superhidrofobicidade. As fibras até então apresentadas são compostas apenas pelo PET, porém a adição de nanopartículas pode atribuir determinadas características às fibras produzidas por eletrofição. A forma como ocorre a impregnação das nanopartículas também pode afetar as propriedades das fibras produzidas, o que ainda é um desafio para várias pesquisas desenvolvidas na área de filtração. Aydemir e Demiryürek (2022) estudaram os efeitos dos parâmetros de eletrofição para PET comercial e PET reciclável. Os resultados mostraram que a concentração do polímero foi a variável mais influente no diâmetro médio da fibra (contribuição de 66,9%), vazão e distância de trabalho não foram significativas e a contribuição do tipo de polímero foi de 6%.

Bonfim *et al.* (2021a) desenvolveram meios filtrantes de PET reciclável através da técnica de eletrofição. Foram testadas concentrações das soluções entre 12 e 20% de PET utilizando um coletor rotativo. Os meios filtrantes (diâmetros de fibra variando entre 3,25 μm para 1,27 μm) se mostraram eficientes na coleta de MP (cerca de 100%) com permeabilidade de $4,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. Dentre as aplicabilidades dos meios filtrantes estão: filtros para salas de hospitais, zonas limpas da indústria farmacêutica e alimentícia, aeronaves, entre outros. Em um outro estudo Bonfim *et al.* (2021b) testaram os meios filtrantes eletrofiados a partir de solução de PET com relação as propriedades mecânicas e concluíram que a resistência mecânica aumentava a medida que o diâmetro da fibra diminuía. Foram encontrados valores de resistência variando entre 3,2 e 4,5 MPa para nanofibras com diâmetros entre 3,25 μm a 0,65 μm , respectivamente. A eficiência de filtração obtida pelos autores foi de 99% com uma queda de pressão de 19,4 Pa.

3.4. Adição de nanopartículas em nanofibras

A funcionalidade de nanofibras está diretamente vinculada à nanopartícula ou aditivo impregnado durante ou após o processo de eletrofiação. Dependendo da aplicabilidade desejada das nanofibras/nanopartículas, nanopartículas de óxidos metálicos, zeólitas, enzimas, adsorventes são utilizados juntamente com as nanofibras (LU; MURRAY; ZHU, 2018). Propriedades físicas/químicas ou biológicas podem ser obtidas (HOMAEIGO HAR; ELBAHRI, 2014).

A modificação de nanofibras usando técnicas após a eletrofiação é uma alternativa promissora para promover mudanças em sua superfície e fornecer características desejadas para diversas aplicações, como fotocatalise, adsorção, degradação, entre outras (ESCRIBÁ *et al.*, 2021; MEDEIROS *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2018). Também é possível introduzir novos grupos químicos na superfície das nanofibras, convertendo as funcionalidades já presentes em outras mais desejáveis, o que é mais simples, fácil e economicamente viável em escala industrial (SAGITHA *et al.*, 2018; SALAVAGIONE *et al.*, 2018). Uma grande variedade de materiais e técnicas, para realizar tais modificações com diferentes propósitos, podem ser empregados a fim de dispersar nanopartículas nas fibras poliméricas (LEONÉS *et al.*, 2020; SAGITHA *et al.*, 2018; SCHNEIDER *et al.*, 2021).

Um dos desafios da eletrofiação é ajustar os seus parâmetros a fim de evitar que as nanopartículas sejam cobertas pelo polímero e, portanto, não estejam disponíveis na superfície das nanofibras. Outro desafio é quanto à dispersão da nanopartícula sobre a superfície polimérica, para evitar a formação de agregados de nanopartículas (SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2010). A adição de nanopartículas à solução polimérica altera o diâmetro das nanofibras formadas por eletrofiação. Estudos demonstram que a adição de nanopartículas pode diminuir o diâmetro médio da fibra formada. Uma explicação para isso é que a área de superfície específica das nanopartículas é elevada e afeta a aglomeração, aumentando a dispersibilidade das nanopartículas na matriz polimérica, diminuindo assim o diâmetro da fibra. Outro caso ocorre com a adição de nanotubos de carbono que alteram a condutividade da solução a ser eletrofiada, alterando o diâmetro das fibras obtidas (ABBASZADEH *et al.*, 2019).

Com o objetivo de conferir propriedades antibacterianas aos filtros, Machry *et al.* (2022) impregnaram nanopartículas de cobre (Cu) em filtros de fibras de poliéster por meio da pulverização de uma suspensão contendo as nanopartículas de Cu na superfície do meio filtrante. Para aprimorar a adesão das nanopartículas no filtro, realizou-se um pré-tratamento ácido com HCl. Os meios filtrantes produzidos foram testados como agentes bacterianos e mostraram-se eficientes, resultando em uma redução de 99,99% das bactérias gram-negativas e 99,98% das bactérias gram-positivas.

Da Mata *et al.* (2023), por sua vez, desenvolveram membranas de nanofibras biodegradáveis utilizando PVA e quitosana (CS), as quais foram funcionalizadas com óleo essencial de *Lippia sidoides* para conferir propriedades biocidas. As membranas de nanofibras de PVA/CS, em conjunto com o óleo essencial, demonstraram eficácia equiparável a máscaras cirúrgicas e até mesmo às máscaras do tipo N95 na filtragem de partículas pequenas, incluindo vírus em suspensão no ar e material particulado.

Santos *et al.* (2018) desenvolveram nanofibras eletrofiadas de poliamida 6/poli(anilina) revestidas com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (N-CNTs). As membranas foram produzidas por meio da imersão das nanofibras em suspensões aquosas contendo diferentes tipos de N-CNTs, juntamente com um surfactante que auxiliou na dispersão dos nanotubos. A técnica empregada permitiu um revestimento uniforme de CNTs sobre a superfície das nanofibras e os resultados foram promissores na aplicação elétrica do material.

Santos, Carvalho e Bretas (2018) investigaram três técnicas de fabricação (mistura em solução, mistura em fusão e eletrofição) de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com MWCNTs. Na mistura em solução, PVDF e MWCNTs foram misturados em solução e depois precipitados. Na mistura em fusão, foi produzido um *masterbatch* que foi diluído para diferentes concentrações de MWCNTs. Na eletrofição, uma solução de PVDF foi eletrofiada com MWCNTs para formar nanofibras. Os resultados mostraram diferenças significativas na estrutura e comportamento elétrico dos nanocompósitos de acordo com o método de processamento, devido aos diferentes arranjos dos MWCNTs. Enquanto as amostras misturadas em solução apresentavam MWCNTs longos e torcidos, as amostras misturadas em fusão tinham MWCNTs mais curtos, e as amostras eletrofiadas tinham MWCNTs embutidos e alinhados dentro das nanofibras poliméricas.

No caso da utilização de nanopartículas para filtração de gases tóxicos, Hu *et al.* (2020) empregaram fibras de PS com a zeólita ZIF-67 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) na adsorção de SO₂; Wang *et al.* (2018) converteram de CO em CO₂ utilizando filtros de PEO/PVP com Pt/Al₂O₃; Tajer *et al.* (2020) adicionaram carbono ativado em nanofibras de PAN e obtiveram meios filtrantes eficazes e que removeram SO₂, CO₂ e CH₄ em correntes gasosas; Já Tang *et al.* (2020) obtiveram a redução de NO produzido nos escapamentos de automóveis, empregando filtros de PVP impregnados com acetato de níquel (AcNi).

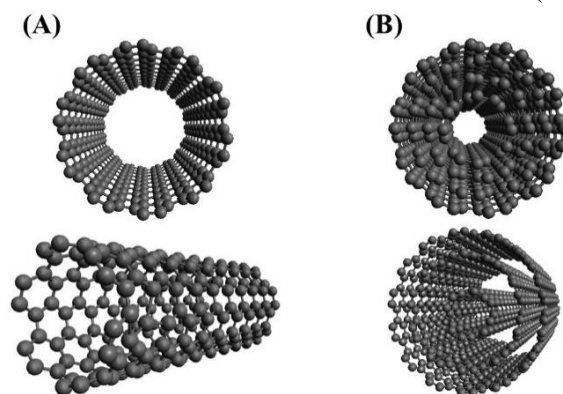
Os filtros químicos, utilizados em equipamentos de proteção individual, como em máscaras destinadas à filtragem de vapores orgânicos e ácidos, denominadas comumente "VOGA", constituem dispositivos que contêm materiais adsorventes ou absorventes, cujo propósito é a captação e retenção de substâncias químicas específicas presentes no ambiente (SOUZA, 2020). A composição dos filtros químicos está relacionada às substâncias alvo para filtragem. Em referência a vapores orgânicos, tais filtros frequentemente são compostos de carvão ativado granular ou outros materiais adsorventes, reconhecidos por sua afinidade com compostos orgânicos voláteis. O carvão ativado, em particular, destaca-se por sua capacidade de adsorção de uma ampla variedade de substâncias químicas orgânicas. Para vapores ácidos, por sua vez, os filtros podem conter materiais alcalinos destinados à neutralização ou absorção dos ácidos. Nesse contexto, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio e outros compostos químicos alcalinos são integrados aos filtros, conferindo a necessária proteção alcalina (IRAZUSTA *et al.*, 2020; SOUZA, 2020).

Outro material carbonáceo que tem sido objeto de atenção nas pesquisas são os nanotubos de carbono, caracterizados por uma extensa área superficial e uma estrutura porosa, conferindo-lhes propriedades adsorventes comparáveis às do carvão ativado (MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023; OSLER *et al.*, 2017). Sua capacidade de adsorção, juntamente com versatilidade na funcionalização, os coloca como componentes na otimização de meios filtrantes para diversas finalidades, abrangendo desde a retenção de partículas finas até a adsorção de gases tóxicos.

3.5. Nanotubos de Carbono

Em 1991, o físico japonês S. Iijima observou pela primeira vez os nanotubos de carbono. Esses elementos são estruturas formadas por átomos de carbono na forma cilíndrica com simetria axial e uma conformação espiral, ou seja, uma folha de grafite enrolada formando um tubo. Como pode ser observado na Figura 7, existem duas conformações para os nanotubos de carbono (CNTs): nanotubos formados por uma única camada, chamados de SWCNT (do inglês, *single-walled carbon nanotube*) e os constituídos de múltiplas camadas, chamados de MWCNT (do inglês, *multi-walled carbon nanotube*) (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

Figura 7 – Estrutura dos nanotubos de carbono SWCNT (A) e MWCNT (B).



FONTE: *Acervo pessoal.*

Os principais métodos de síntese dos nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química na fase vapor (CVD do inglês, *Chemical Vapor Deposition*). A descarga por arco e ablação por laser baseiam-se na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente o grafite. Já a deposição química na fase vapor baseia-se na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, utilizando um metal de transição como catalisador (HARRIS, 2009). Após a síntese dos nanotubos de carbono é necessária uma etapa de purificação, uma vez que também são produzidas impurezas na forma de partículas de catalisador, carbono amorfo e fulerenos não tubulares (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

As propriedades dos nanotubos de carbono podem ser influenciadas por seu arranjo atômico, diâmetro e comprimento dos tubos e pela morfologia ou nanoestrutura (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). A ascensão no estudo em nanotubos de carbono se deve principalmente às propriedades únicas desses materiais, como a capacidade de transportar corrente elétrica com alta intensidade, sua boa resistência mecânica, capacidade térmica e por possuírem estrutura estável em altas temperaturas. Outra característica atrativa dos nanotubos de carbono são suas dimensões que estão na faixa entre frações de nanômetros e dezenas de nanômetros para o diâmetro (AJAYAN, 1999; HERBST; FERNANDES MACÊDO; ROCCO, 2004; NORIZAN *et al.*, 2020).

Com relação às propriedades mecânicas, o módulo de Young dos nanotubos de carbono podem ser aproximadamente cinco vezes maior que o do aço e sua resistência à tração cerca de 50 vezes maior que a do aço. Assim, os nanotubos são considerados as fibras mais rígidas e fortes já produzidas (HARRIS, 2009). Outra propriedade atrativa dos nanotubos é que dependendo da sua estrutura, eles podem ser metálicos, como o cobre, ou semicondutores, como o silício (HARRIS, 2009). Tendo em vista as propriedades multifuncionais dos nanotubos, o estudo da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas, principalmente para obtenção de polímeros condutores tem sido impulsionada (KHAN *et al.*, 2021; NORIZAN *et al.*, 2020).

Chen, Liu e Cebe (2009) prepararam nanofibras de PET impregnados com nanotubos de carbono (MWCNT) nas concentrações de 0%, 0,1%, 0,5%, 1% e 2% de MWCNT. A dispersão dos nanotubos foi feita diretamente na solução polimérica eletrofiada. As condições utilizadas na eletrofiação foram 6 cm de distância de trabalho e 15 kV de tensão aplicada. Os autores concluíram que a adição de MWCNT provocou uma diminuição da cristalinidade e com isso, um aumento da fração amorfa rígida.

Como visto anteriormente, tanto o PET quanto os nanotubos de carbono são materiais que apresentam propriedades mecânicas excelentes. Lee e Cho (2015) utilizaram a técnica de eletrofiação aquecida a laser afim de aprimorar as propriedades mecânicas das fibras. No processo, durante a eletrofiação da solução de PET/MWCNT, um laser de infravermelho incide sobre o jato eletrofiado, aquecendo-o. Os autores relataram valores mais altos de resistência à ruptura nas fibras com aquecimento a laser, devido a orientação de ambas as cadeias de MWCNTs e PET ao longo do eixo de nanofibras, evidenciado pelas medições de espectroscopia Raman polarizada. Além

disso, o diâmetro das fibras eletrofiadas com aquecimento foi menor do que das não aquecidas. Mazinani, Aji e Dubois (2010) produziram fibras PET com nanotubos de carbono diretamente adicionadas na solução polimérica eletrofiada. As variáveis de processo foram fixadas em 10 kV de tensão aplicada, 15 cm de distância de trabalho e vazão de 0,5 mL/h. Além disso, os autores utilizaram tanto o coletor placa-plana quanto o coletor rotativo. O estudo demonstrou que as fibras produzidas pelo coletor rotativo eram alinhadas e com isso apresentaram uma maior cristalinidade. As variações tanto nas propriedades mecânicas foram explicadas com relação à dispersão dos nanotubos na fibra. Em concentrações elevadas de nanotubos de carbono (5% m/m), os autores observaram aglomerados de CNT e uma dispersão inadequada, o que resultou em concentração de tensão e pontos de fraqueza durante os testes mecânicos. Os estudos anteriormente citados sobre PET e nanotubos de carbono não apresentaram possíveis aplicações dos materiais produzidos.

Dentre as aplicações potenciais dos nanotubos de carbono estão: absorção de microondas, proteção contra corrosão, materiais reforçados em compósitos de fibras naturais, blindagem contra interferência eletromagnética, baterias, células solares, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores químico, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, peneiras moleculares, material para armazenamento de hidrogênio e aditivos para materiais poliméricos (HERBST; FERNANDES MACÊDO; ROCCO, 2004; NORIZAN *et al.*, 2020). Na área ambiental os CNTs são utilizados na purificação de água, desinfecção de água ou purificação no ar, usados na sorção de gases (JAIN; GUPTA; KANU, 2022).

Estudos demonstraram que os CNTs apresentam eficácia na adsorção de gases tóxicos, incluindo benzeno, tolueno, xileno, NO, SO₂ e CO₂ (JAHANGIRI *et al.*, 2011; YUNUS *et al.*, 2012). Esta propriedade oferece aplicação em diversas áreas, desde a purificação do ar até a proteção contra substâncias nocivas (GULATI *et al.*, 2022). A seletividade dos CNTs na adsorção de determinados gases pode ser explorada em sensores, oferecendo sensibilidade e seletividade aprimoradas para a identificação de gases tóxicos em baixas concentrações, como é observado para o NO₂ e NH₃ (CHIKKADI *et al.*, 2014; NORIZAN *et al.*, 2020). Além da aplicabilidade na adsorção, os nanotubos de carbono também têm sido investigados quanto à sua capacidade de armazenar gases, apresentando relevância para o armazenamento seguro e eficiente de

substâncias tóxicas (YUNUS *et al.*, 2012). Em condições de baixas pressões parciais, estudos apontam que os nanotubos de carbono possuem aplicabilidade na adsorção de NO_x (HERBST; FERNANDES MACÊDO; ROCCO, 2004) e também na adsorção de dióxido de carbono (CO_2) (GUI *et al.*, 2012).

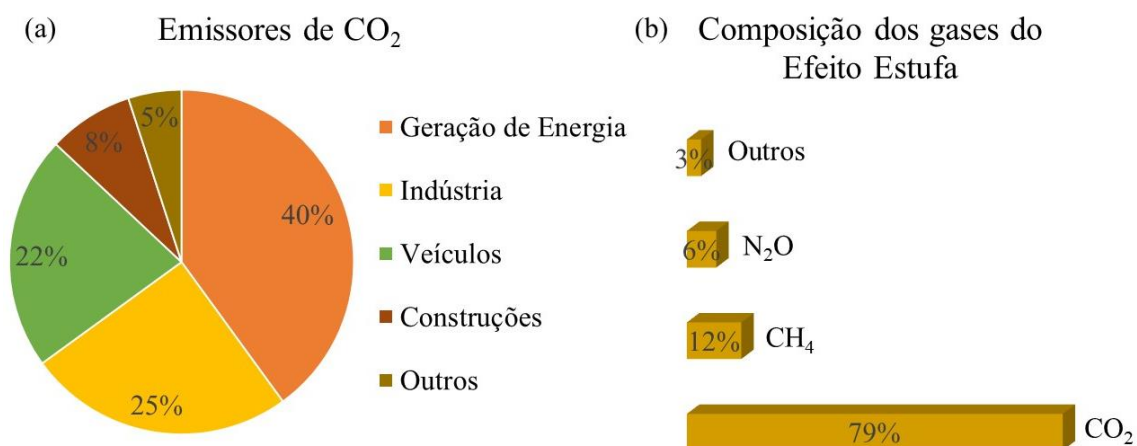
Devido às suas propriedades, como alta área superficial, estrutura oca e porosa, química de superfície modificável, tamanhos de poros controláveis, alta sensibilidade e ligações covalentes ($\pi\pi$ conjugadas), os nanotubos de carbono destacam-se como excelentes adsorventes de gases, materiais para separação por membranas, catalisadores em reações químicas, componentes na química biológica e têm aplicações na indústria farmacêutica (PENG; VICENT-LUNA; JIN, 2021; REN *et al.*, 2011; YANG; NAIR; SUN, 2020). Além disso, estudos indicam que em nanomateriais, as reações químicas e a difusão são muito mais eficientes nos poros nanométricos do que em condições normais (escalas maiores). Isso resulta em reações mais rápidas e maior mobilidade de substâncias, tornando esses materiais em escala nanométrica vantajosos para aplicações na adsorção (PENG; VICENT-LUNA; JIN, 2021). Embora os nanotubos de carbono apresentem tais características promissoras de adsorção, a aplicação dessas propriedades em escala industrial ainda está em fase de pesquisa e desenvolvimento.

3.6. Captura e Adsorção de CO_2

O CO_2 é um gás incolor, insípido, inodoro, não inflamável, mais denso que o ar e é um produto da respiração celular ou da queima de combustíveis fósseis. Em concentrações normais na atmosfera, aproximadamente 0,04% (400 ppm) e em ambientes internos, com níveis entre 0,035 e 0,25% (350 e 2500 ppm), o CO_2 não representa riscos à saúde humana (SHAO *et al.*, 2021). Dados mostram que nos últimos anos houve um aumento médio anual na concentração média global de CO_2 na atmosfera (AZUMA *et al.*, 2018). Em 2019, as concentrações atmosféricas de CO_2 atingiram 410 ppm, alcançando níveis superiores aos registrados em qualquer período nos últimos 2 milhões de anos (IPCC, 2023).

A emissão excessiva de CO₂, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis para geração de energia, emissões veiculares e processos industriais (Figura 8 (a) com base nos dados apresentados pela *International Energy Agency (IEA)*), eleva os níveis de concentração desse gás na atmosfera (OZKAN; CUSTELCEAN, 2022). Isso não apenas contribui para os riscos à saúde, mas também amplifica o efeito estufa, uma vez que o CO₂ é o principal gás associado a esse fenômeno, conforme dados apresentados pelo *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks* e apresentados na Figura 8 (b).

Figura 8 – Composição dos gases do efeito estufa e emissores de CO₂.



FONTE: IEA e *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks*.

A poluição do ar e as emissões de gases de efeito estufa desempenham papéis cruciais nas mudanças climáticas, com impactos alarmantes. Estima-se que entre 2030 e 2050, as mudanças climáticas possam resultar em cerca de 250.000 mortes adicionais anualmente, devido a desnutrição, malária, diarreia e estresse térmico. Uma abordagem eficaz para enfrentar esse desafio envolve a eliminação de sistemas de energia poluentes e a promoção de soluções sustentáveis. Essas medidas não apenas reduzem as emissões de carbono, mas também aliviam a carga da poluição do ar, que por si só é responsável por aproximadamente 7 milhões de mortes prematuras anualmente, tanto em ambientes internos quanto em escala ambiental (OMS, 2022).

Os impactos do aquecimento global foram evidenciados no ano de 2023, que marcou o ano mais quente desde 1850, segundo a Organização Meteorológica Mundial

(OMM). Comparado ao período de 1991 a 2020, 2023 foi 0,60°C mais quente, enquanto em relação ao período pré-industrial de 1850 a 1900, a diferença foi de 1,48°C. O Relatório do IPCC, Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (em inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) de 2023, informa que a temperatura média da superfície global registrou um aumento de 1,1°C no período de 2011 a 2020 em comparação com o intervalo de 1850 a 1900. Visando conter o aumento da temperatura a 1,5°C ou 2°C, segundo o relatório seria necessário limitar o aquecimento global causado pelo homem, alcançando emissões líquidas de CO₂ zero nessa década (IPCC, 2023).

Em ambientes internos, a fonte primária de CO₂ é o metabolismo humano. A estratégia de redução do consumo energético promove taxas de ventilação mais reduzidas, resultando em concentrações mais elevadas de CO₂ no ambiente interno. A concentração interna de CO₂ serve como indicador da aceitabilidade da qualidade do ar, adequação na troca de ar e presença de ventilação adequada nos espaços internos. A faixa média típica de concentração de CO₂ em ambientes internos pode variar de 800 a 1000 ppm. A ventilação com ar ambiente é comum para reduzir o CO₂ em ambientes internos. No entanto, se a exposição a níveis baixos afeta a saúde, é necessário aumentar a ventilação para manter concentrações aceitáveis, adaptando-se ao aumento externo de CO₂ (AZUMA *et al.*, 2018).

As principais tecnologias para controle de emissão de CO₂ envolvem processos de separação, adsorção e absorção, como por exemplo adsorção física e química, membranas seletivas de CO₂ e captura direta do ar (IQBAL *et al.*, 2016; MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023; NGOY *et al.*, 2014; SMITH *et al.*, 2022).

O processo de absorção, também conhecido como lavagem com solvente, separa o CO₂ de uma corrente gasosa utilizando solventes líquidos. Na absorção física, o CO₂ é solubilizado devido à afinidade do CO₂ com o solvente, que é capaz de absorver as moléculas de CO₂ devido a interações físicas, como forças de Van der Waals. Este processo é eficaz para a remoção de CO₂ de correntes gasosas, mas a seletividade pode ser limitada, já que outros componentes gasosos também podem ser solubilizados no solvente. Na absorção química, o solvente, principalmente aminas e solventes alcalinos, reage quimicamente com o CO₂ formando produtos químicos estáveis. Essa reação química é mais forte do que as interações físicas na absorção física, o que torna a

absorção química mais seletiva para o CO₂ (MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023; SMITH *et al.*, 2022). Nos processos envolvendo membranas seletivas, as moléculas de CO₂ permeiam através de uma membrana altamente porosa, separando-o da corrente gasosa e de outros gases (MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023).

Da mesma maneira que ocorre na absorção, a interação entre o CO₂ e o adsorvente pode ter natureza química (quimiosorção) ou física (fisiosorção), dependendo da natureza da ligação entre as moléculas do gás e a superfície sólida do adsorvente. Na quimiosorção, a interação entre o gás e a superfície sólida envolve uma reação química entre os grupos funcionais da superfície do adsorvente e as moléculas do gás, formando uma ligação química que é, geralmente, mais forte do que as interações físicas e resulta em uma adsorção mais específica e seletiva. Estudos relatam que a modificação química da superfície dos materiais porosos, incorporando grupos básicos que interagem efetivamente com as moléculas ácidas de CO₂, aumento a seletividade e adsorção dos materiais (GUNAWARDENE *et al.*, 2022).

Por outro lado, na fisiosorção, não há formação de ligações químicas entre o gás e o adsorvente. Em vez disso, as moléculas do gás são atraídas para a superfície do adsorvente por forças intermoleculares mais fracas, como forças de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo. Como resultado, as moléculas de gás podem ser adsorvidas reversivelmente na superfície do adsorvente, com menos especificidade e seletividade em comparação com a quimiosorção. Na prática, ambos os tipos de adsorção podem ocorrer em um sistema, dependendo das propriedades do adsorvente e das condições de operação. A quimiosorção é predominante em temperaturas elevadas (acima de 140°C), tanto a quimiosorção quanto a fisiosorção podem ocorrer na faixa de temperatura de 25–140°C. Em temperaturas ambientes, a adsorção de CO₂ é governada principalmente pela fisiosorção, com a capacidade de adsorção diretamente relacionada à textura porosa do adsorvente, especialmente aos microporos estreitos (GUNAWARDENE *et al.*, 2022).

Na adsorção, o CO₂ permanece na superfície do adsorvente. Existem diversas vantagens nos processos de adsorção utilizando agentes adsorventes sólidos em comparação aos processos de absorção utilizando solventes líquidos. Estas incluem amplas faixas de temperatura de operação, a inexistência de correntes residuais líquidas e a facilidade de descarte do resíduo sólido (GUNAWARDENE *et al.*, 2022; MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023).

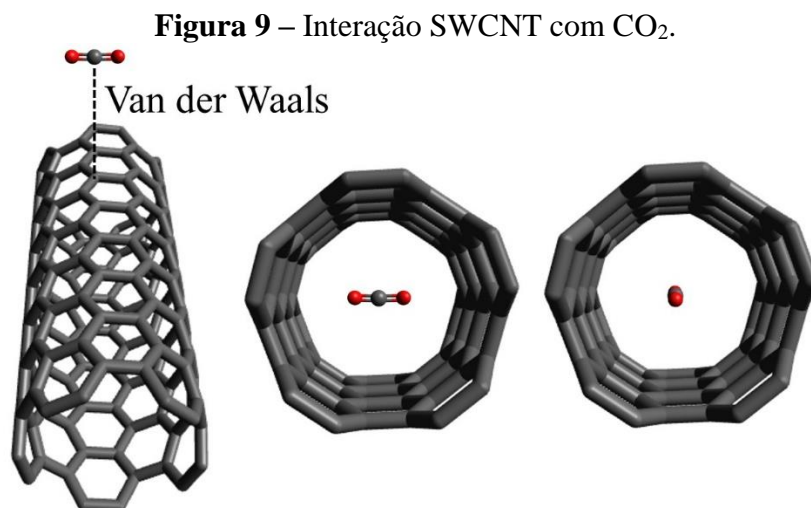
Diversos materiais adsorventes, tais como carbonos porosos, CNTs, ZIFs, estruturas metálicas orgânicas (MOFs), zeólitas e sílica mesoporosa, têm sido utilizados para a captura de CO₂ (MA *et al.*, 2020; OZKAN; CUSTELCEAN, 2022). Como mencionado anteriormente, os CNTs são nanoestruturas ocas que exibem ciclos de multiadsorção/dessorção e apresentam alta estabilidade, sendo um exemplo de material adsorvente (MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023).

Quinõnero, Frontera e Deyà (2012) conduziram um estudo computacional sobre a adsorção de CO₂ por SWCNTs com configurações *zigzag* e *armchair*, apresentando diâmetros variáveis de 4,70 a 10,85 Å. Os resultados indicaram que a energia de ligação do CO₂ com os SWCNTs aumentou com o tamanho do tubo até atingir 7,0 Å, sendo a adsorção de CO₂ no interior mais favorável em comparação com a adsorção intersticial. Além disso, o processo de difusão do exterior para o interior do nanotubo mostrou-se energeticamente favorável e sem barreiras. Quanto à natureza física das forças de ligação, os resultados destacaram a predominância de forças de dispersão em relação às forças eletrostáticas, de indução e de troca. Isso sugere que as interações entre o CO₂ e os nanotubos de carbono são principalmente de natureza não polar e estão associadas às forças de Van der Waals.

Resultados encontrados por Ye *et al.* (2012) mostraram a influência da temperatura na adsorção de CO₂ por MWCNTs, com uma adsorção máxima em 298K de 21,56 mg/g (21560 ppm). Os autores atribuíram a adsorção de CO₂ pelos MWCNTs como resultado do processo de fisiossorção, que envolvem as forças de Van der Waals.

O CO₂ pode se ligar no exterior ou no interior do SWCNT, conforme apresentado na Figura 9. Quando o CO₂ se liga no interior do SWCNT, duas maneiras são possíveis: de ponta (*end-on*) (Figura 9 (b)) ou de lado (*side-on*) (Figura 9 (c)). No caso da interação *side-on*, os átomos de oxigênio do CO₂ podem se aproximar mais dos átomos de carbono do nanotubo, o que resulta em um maior contato entre as duas moléculas. Isso acontece porque os átomos de oxigênio podem interagir com um maior número de átomos de carbono no nanotubo quando estão posicionados de lado. Por outro lado, no caso da ligação *end-on*, os átomos de oxigênio do CO₂ não podem se aproximar tanto dos átomos de carbono do nanotubo. Isso significa que há menos contatos entre as duas moléculas, o que torna a ligação menos favorável. Portanto, a ligação *side-on* é mais favorável, pois permite que o CO₂ estabeleça mais contatos com

o nanotubo de carbono, o que é mais estável do que a ligação *end-on*. Além disso, as energias de interação internas variam de acordo com o diâmetro do tubo (QUIÑONERO; FRONTERA; DEYÀ, 2012).



FONTE: Adaptado de QUIÑONERO; FRONTERA; DEYÀ, 2012.

As quantidades de CO₂ adsorvidas podem variar de acordo com as condições experimentais, incluindo fatores como temperatura, pressão, tipo de nanotubo de carbono, superfície específica do material e presença de impurezas. Além disso, defeitos e impurezas do processo de síntese podem influenciar na adsorção. Esses defeitos podem incluir interrupções na estrutura do nanotubo, ligações químicas residuais ou impurezas (carbono amorfo, partículas de catalisador residual, entre outros) adsorvidas na superfície (LITHOXOOS *et al.*, 2010). Portanto, escolher o material ideal para esses processos é desafiador devido a diversos aspectos, como a variação nos espaços vazios dentro do material, a área superficial disponível, possíveis defeitos e a capacidade do material de manter suas propriedades em diferentes ambientes químicos e térmicos (GREATHOUSE; TEICH-MCGOLDRICK; ALLENDORF, 2015).

Os defeitos presentes nos CNT podem gerar locais adicionais de adsorção e modificar a morfologia da superfície, afetando a acessibilidade dos sítios de adsorção para as moléculas de CO₂. Podem também introduzir grupos funcionais na superfície dos SWCNT, alterando suas propriedades químicas e influenciando a interação entre o CO₂ e a superfície do nanotubo, aumentando ou diminuindo a capacidade de adsorção.

Além disso, os defeitos e impurezas podem influenciar na difusão do CO₂ dentro dos CNT e sua capacidade de desprendimento, o que por sua vez afeta a eficiência da adsorção e a capacidade de regeneração dos nanotubos (WANG *et al.*, 2019). A seguir, são discutidos estudos que abordam a utilização de nanotubos de carbono na adsorção de CO₂, assim como o impacto da purificação e dos métodos de tratamento na eficácia desse processo.

Em uma pesquisa realizada por Bienfait *et al.* (2004), foi relatada uma capacidade de adsorção de 35,21 mg de CO₂/g para SWCNTs heterogêneo, com presença de carbono amorfo, grafite e partículas metálicas embutidas no carbono, a uma temperatura de 130K. Por outro lado, Kim *et al.* (2021) obtiveram um valor de 59 mg/g de CO₂ adsorvido para SWCNTs, não purificados, a 273K. Além disso, os autores produziram filmes de SWCNTs através de um tratamento ácido, aumentando a adsorção de CO₂ para 170 mg/g. Cinke *et al.* (2003) obtiveram, a uma temperatura de 308K, uma adsorção de CO₂ de 88 mg/g e 167 mg/g para SWCNTs não purificados e purificados, respectivamente. Os autores associaram a menor adsorção de CO₂ à presença de uma maior quantidade de ferro (Fe) nos nanotubos não purificados, sugerindo que as partículas de ferro podem interferir na capacidade de adsorção do CO₂.

Babaei, Anbia e Kazemipous (2019) obtiveram resultados utilizando nanotubos de carbono do tipo MWCNTs, encontrando uma capacidade de adsorção de CO₂ de 52,37 mg/g a 298K e 44,89 mg/g a 348K. Gui *et al.* (2012) alcançaram uma quantidade de 33 mg/g de CO₂ adsorvido a 333K em um sistema de adsorção em leito fixo com vazão do gás de 200 mL/min. Ngoy *et al.* (2014) encontraram uma capacidade máxima de adsorção de 12,13 mg/g a 298K, utilizando um sistema com vazão de gás de 60 mL/min e pressão constante de 1,1 bar. Ambos os estudos empregaram nanotubos de carbono do tipo MWCNTs. Osler *et al.* (2017) apresentaram um estudo com dados presentes na literatura sobre a quantidade de CO₂ adsorvida em diferentes pressões e temperaturas para MWCNTs. O maior valor relatado foi de 21,5 mg/g (0,54 mmol/g) de CO₂ adsorvido a 323K e 1,01 bar.

Su, Liu e Gao (2022) realizaram experimentos envolvendo o uso de diferentes CNTs com diâmetros variando entre 0,81 e 1,63 nm para a adsorção de misturas de gases (CO₂/N₂/SO₂ e CO₂/N₂/H₂O) a 300K. Ao analisar a isoterma de adsorção para o CO₂, foi observado que os CNTs com menores diâmetros (0,81 e 0,95 nm)

apresentaram maior adsorção em baixas pressões, aproximadamente 2,5 bar. Com o aumento da pressão além de 2,5 bar, os CNTs com diâmetros maiores começaram a mostrar um aumento na adsorção de CO₂, superando os valores dos CNTs com menores diâmetros a partir de 7 bar. Esse comportamento sugere que o aumento do diâmetro dos CNTs está associado a um aumento na adsorção de CO₂ em pressão mais elevadas.

Geralmente, a adsorção aumenta com a pressão e diminui com a temperatura. Isso ocorre porque, à medida que a pressão aumenta, mais moléculas do gás adsorvato estão disponíveis para serem adsorvidas na superfície do adsorvente. Por outro lado, o aumento da temperatura geralmente diminui a capacidade de adsorção, conforme relatado por Cinke *et al.* (2003).

Além da aplicação de CNTs na adsorção de gases, destaca-se a funcionalização dos CNTs com a incorporação de grupos funcionais em sua superfície (NGOY *et al.*, 2014). Essas modificações buscam aprimorar as propriedades dos CNTs, tornando-os mais eficientes e seletivos na captura de gases específicos em processos de adsorção. Isso ocorre devido a várias razões: o aumento da afinidade química cria sítios ativos com afinidades específicas para determinados gases, a maior capacidade de adsorção proporciona mais locais de ligação para os gases-alvo, a seletividade é aprimorada em processos de purificação de gases ou separação de misturas gasosas e a estabilidade e reatividade melhoradas conferem maior estabilidade térmica e química aos CNTs, prolongando sua vida útil e garantindo uma adsorção eficaz ao longo do tempo. Alguns exemplos de grupos funcionais incluem aminos (NH₂), hidroxila (OH), carboxila (COOH), silano (Si), éter (R-O-R), halogênios (Cl, Br, F) e nitro (NO₂) (LOURENÇO *et al.*, 2021; MANIARASU; RATHORE; MURUGAN, 2023).

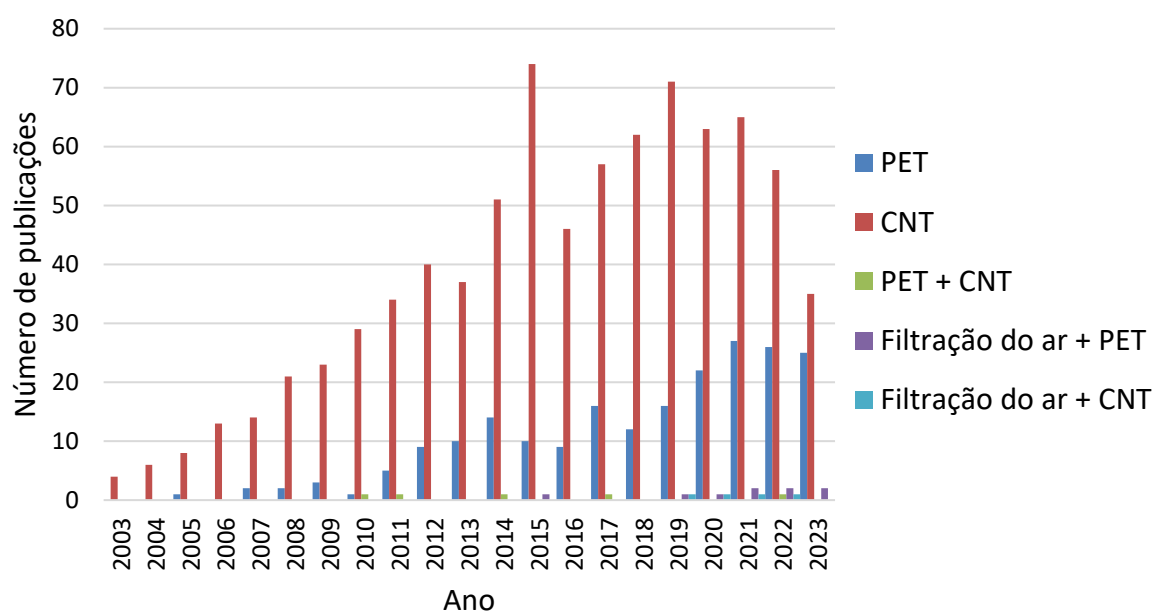
Dziejarski *et al.* (2023) realizaram uma revisão sobre os materiais adsorventes para a captura de CO₂, abrangendo uma variedade de tipos, como materiais à base de carbono, MOFs, polímeros, zeólitas, sílica, alumina, óxidos metálicos, adsorventes à base de aminas e outros materiais porosos compostos. Além disso, os autores mostraram como a modificação afeta as propriedades texturais e a capacidade de captura de CO₂ dos nanotubos de carbono. A funcionalização com aminas, que envolve a introdução de grupos funcionais de aminas nos nanotubos de carbono, destacou-se como um dos tratamentos mais eficazes para aprimorar a adsorção de CO₂. Esse tratamento resultou

em uma capacidade de adsorção significativa em alguns estudos relatados, atingindo um valor de 6,3 mmol/g (278 mg/g) (IQBAL *et al.*, 2017).

Assim, os estudos têm demonstrado que os nanotubos de carbono possuem uma alta capacidade de adsorção de CO₂. Além disso, os métodos de purificação e funcionalização desses nanotubos têm mostrado resultados positivos ao aumentar ainda mais essa capacidade de adsorção. Através da remoção de impurezas e defeitos superficiais, bem como da introdução de grupos funcionais específicos, esses métodos otimizam as propriedades dos nanotubos, tornando-os ainda mais eficazes como adsorventes de CO₂. No entanto, é importante considerar que certos tratamentos de purificação podem aumentar os custos de produção dos materiais, especialmente em grandes escalas.

A Figura 10 apresenta um gráfico com o número de publicações por ano para a palavra-chave eletrofiliação, especificando os termos PET, CNT e filtração do ar apresentados na literatura. Embora o número de publicações apresentados para cada palavra-chave ser significativo, a junção das nanofibras eletrofiadas de PET com os nanotubos de carbono aplicadas como filtros de ar e na adsorção de gases tóxicos ainda não foi investigada, evidenciando o *gap* que o presente trabalho busca suprir.

Figura 10 – Número de publicações por ano para a palavra-chave eletrofiliação, especificando os termos PET, CNT e filtração do ar.



FONTE: *Web Of Science*.

3.7. *Isotermas de Adsorção*

A avaliação quantitativa do processo de adsorção e compreensão das interações entre o adsorvente e a substância adsorvida (adsorvato) pode ser feita por meio de isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção é uma representação gráfica que descreve a relação entre a concentração do adsorvato e a quantidade acumulada dessa substância na superfície de um material adsorvente, em uma temperatura constante. Em outras palavras, ela ilustra como a quantidade de substância adsorvida na superfície varia em resposta a diferentes concentrações da substância, mantendo a temperatura constante (FOO; HAMEED, 2010; MUKHTAR *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020).

Ao longo do tempo, foram desenvolvidos diversos modelos para descrever como a quantidade de substância adsorvida varia com sua concentração na superfície de um material adsorvente. Para a adsorção de CO₂ em CNTs, dois modelos frequentemente utilizados são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (HU *et al.*, 2017; KHALILI *et al.*, 2012; MUKHTAR *et al.*, 2020). Esses modelos são comumente empregados para descrever a adsorção de gases em materiais porosos, incluindo nanotubos de carbono. Por meio dos parâmetros físico-químicos desses modelos e das suposições termodinâmicas subjacentes, pode-se avaliar o mecanismo de adsorção e como os adsorventes interagem com as moléculas adsorvidas. Além disso, os modelos de isotermas de adsorção podem fornecer informações sobre a capacidade máxima de adsorção (FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020).

O modelo linear, também conhecido como lei de Henry (Equação 3), descreve a adsorção física de substâncias em uma superfície sólida, onde a quantidade de substância adsorvida é diretamente proporcional à concentração da substância. Esse modelo é útil para descrever sistemas de baixa concentração em superfícies adsorventes homogêneas. As interações envolvidas incluem interações eletrostáticas, interações de Van der Waals e interações hidrofóbicas (WANG; GUO, 2020).

$$q_e = K_H C_e \quad (3)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g); C_e é a concentração da substância adsorvida (mg/L) e K_H é a constante equilíbrio (L/g).

Em baixas pressões na adsorção de gás em sólidos, o modelo de Langmuir se aproxima da lei de Henry (WANG; GUO, 2020).

O modelo de Langmuir, inicialmente desenvolvido para explicar a adsorção gás-sólido, parte do pressuposto de que a superfície do sólido adsorvente é homogênea, a adsorção ocorre em monocamadas (ou seja, a camada adsorvida tem uma espessura de uma molécula), cada sítio de adsorção é capaz de acomodar apenas uma única molécula de adsorvato, não deve haver interações entre os locais adjacentes para a adsorção ocorrer com as moléculas de adsorvato, e as taxas de adsorção e dessorção devem ser iguais. É importante ressaltar que esse modelo não é aplicável em situações de altas concentrações ou altas pressões (FOO; HAMEED, 2010; MUKHTAR *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020). As Equações 4 e 5 apresentam o modelo de isoterma de Langmuir não-linear e linear, respectivamente (FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} \quad (5)$$

em que K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg) e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de absorção máxima (mg/g) estimada pelo modelo de Langmuir. Fisicamente, o modelo de Langmuir sugere que, à medida que a concentração do adsorvato aumenta, a quantidade adsorvida na superfície sólida aumenta até atingir um valor máximo (capacidade máxima de adsorção). Ou seja, à medida que mais moléculas são forçadas a interagir com a superfície sólida, a probabilidade de encontrar sítios de adsorção vazios diminui, levando à diminuição da taxa de adsorção. Após isso, a quantidade adsorvida se estabiliza (FOO; HAMEED, 2010; MUKHTAR *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020).

O modelo de Freundlich descreve o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas e não assume a formação de uma única monocamada de adsorção, ou seja, pode ser aplicado à adsorção de múltiplas camadas. Isso implica que a superfície do adsorvente possui sítios de adsorção com diferentes afinidades. As Equações 6 e 7 apresentam o modelo de isoterma de Freundlich não-linear e linear, respectivamente (FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

em que K_F é a constante de adsorção de Freundlich ((L/mg)(mg/g)ⁿ) e o parâmetro n indica a heterogeneidade da superfície de adsorção ou a intensidade da adsorção (FOO; HAMEED, 2010). Geralmente, n varia com a temperatura e um valor de n acima de 1 indica uma adsorção favorável (KHALILI; GHOREYSHI; JAHANSHAH, 2013).

Além dos modelos anteriormente citados, o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) também tem sido utilizado para a adsorção de CO₂ em CNTs (KIM *et al.*, 2021; MUKHTAR *et al.*, 2020). O modelo de D-R é um modelo empírico desenvolvido com base na teoria do potencial de adsorção proposta por Polanyi e a suposição de que a distribuição de poros no adsorvente heterogêneo segue a distribuição de energia Gaussiana. Frequentemente usado para descrever a adsorção de vapores em materiais porosos, fornecendo informações sobre a capacidade máxima de adsorção e a energia de adsorção. Uma das características únicas do modelo de isoterma de D-R é o fato de ser dependente da temperatura (FOO; HAMEED, 2010; MUKHTAR *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020). O modelo D-R não-linear e linear são apresentados na Equações 8 e 9, respectivamente.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} e^{-K_{DR}\epsilon^2} \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln q_{m\acute{a}x} - K_{DR}\epsilon^2 \quad (9)$$

K_{DR} é a constante relacionada à energia de adsorção (mol²/kJ²), e ϵ é a energia de adsorção potencial (kJ/mol), calculada a partir da Equação 10 (FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020).

$$\epsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \quad (10)$$

em que C_s é a concentração de saturação de uma monocamada de adsorvente (mg/L), R é a constante universal dos gases (kJ/mol K) e T é a temperatura (K).

Sendo assim, o modelo linear, o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo de Dubinin-Radushkevich foram empregados para caracterizar a adsorção de CO₂ nos materiais produzidos no presente trabalho.

4. Metodologia

A seguir estão listados todos os materiais e equipamentos utilizados para a execução deste projeto de tese, bem como, a maneira com que foi realizado cada procedimento.

4.1. Materiais

O polímero utilizado foi o poli(etileno tereftalato) (PET) reciclado a partir de garrafas de 600 mL conhecidas como “tipo PET” transparentes. Os solventes utilizados para o preparo das soluções foram o ácido trifluoroacético (TFA) (Neon Comercial Ltda, Suzano/SP) e diclorometano (DCM) (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda, Diadema/SP). Para o processo de eletrofição foram usadas seringas plásticas de 5 e 10 mL, agulhas de diâmetros de 0,7 mm (BONFIM *et al.*, 2021a; BORTOLASSI *et al.*, 2019), folhas de papel alumínio e tela de Nylon para a coleta das fibras. Os nanotubos de carbono utilizados foram SWCNTs, produzidos e fornecidos pelo Laboratório de Nanotecnologia de Energia e Carbono do Centro de Nanotecnologia Aplicado a Indústria do Centro de Nanotecnologia Aplicado a Indústria (CNAI) da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP).

4.2. Métodos

A seguir estão listados todos os equipamentos e materiais utilizados para a execução deste projeto de tese, bem como, a maneira com que foi realizado cada procedimento.

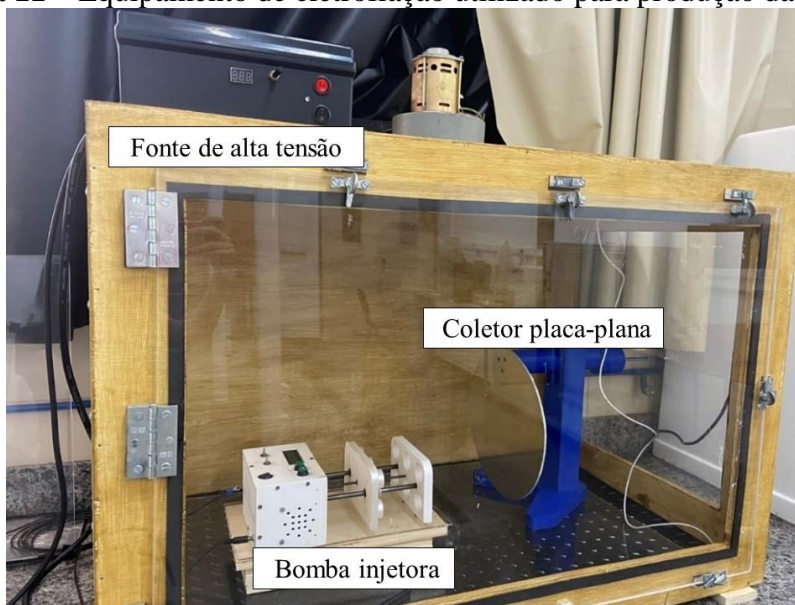
4.2.1. Preparação dos Meios Filtrantes

4.2.1.1. Preparo da Solução e Eletrofição

Preparou-se a solução polimérica solubilizando o PET, proveniente de garrafa PET picadas em pequenos retângulos, em uma mistura contendo os solventes ácido trifluoroacético (TFA) e diclorometano (DCM) em proporção de (70/30 v/v), baseado no trabalho de Veleirinho, Rei e Lopes-da-Silva (2008). A solução foi agitada em temperatura ambiente, em uma capela, até completa solubilização do polímero (~ 2h).

A solução polimérica foi eletrofiada em um módulo de eletrofição localizado no Laboratório de Controle Ambiental I do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar). O equipamento consiste basicamente em três componentes, como pode ser observado na Figura 11: uma fonte de alta tensão, um coletor metálico (placa-plana de alumínio) e um tubo capilar (uma agulha de pequeno diâmetro), além de uma bomba injetora (E-SpinTech, Maringá-PR) para controle do fluxo de solução polimérica. A solução foi adicionada em uma seringa e então acoplada ao sistema. Utilizou-se uma tela de Nylon diretamente sob o coletor com a finalidade de facilitar a remoção da membrana do coletor.

Figura 11 – Equipamento de eletrofição utilizado para produção das fibras.



FONTE: *Acervo pessoal.*

4.2.1.2. Planejamento Fatorial

Os parâmetros de processo e de solução foram determinados por testes preliminares de eletrofiação e com base em dados contidos na literatura (ŠIŠKOVÁ; FRAJOVÁ; NOSKO, 2020; STRAIN *et al.*, 2015). Realizou-se um planejamento fatorial, a fim de avaliar como os seguintes parâmetros influenciaram no diâmetro médio das fibras formadas: concentração da solução, tensão aplicada e vazão de injeção; analisou-se as melhores condições experimentais de eletrofiação e extraiu-se o máximo de informações oportunas para uma análise sistemática dos dados. Aferiu-se temperatura ambiente e umidade relativa do ar a cada experimento com o uso de Termo-higrômetro digital da marca Kasvi.

Como mencionado anteriormente, as variáveis avaliadas foram concentração da solução, tensão aplicada e vazão de injeção. Utilizou-se o planejamento fatorial fracionário 2^3 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010), no qual tem-se 3 variáveis com nível superior, inferior e ponto central, conforme apresentado na Tabela 5. O *software* Design-Expert® 7.0.0. foi utilizado.

Tabela 5 – Planejamento fatorial 2^3 para o estudo das variáveis de solução e de processo.

Variáveis	Níveis		
	Inferior	Ponto médio	Superior
Concentração PET (%) (m/v)	8	10	12
Tensão (kV)	16	19	22
Vazão de injeção (mL/h)	0,6	0,9	1,2

Os valores para cada uma das variáveis de estudo foram escolhidos baseados em ensaios preliminares e revisão bibliográfica (BONFIM *et al.*, 2021a; ŠIŠKOVÁ; FRAJOVÁ; NOSKO, 2020); quanto à distância de trabalho, esta foi fixada em 8 cm (DU *et al.*, 2020). O tempo de eletrofiação utilizado foi de 30 minutos, baseados em estudos preliminares realizados em 30 minutos e 1 hora.

Com base nos resultados obtidos no planejamento anterior, foram realizados testes variando a concentração de PET de 14% a 20% (m/v). O objetivo era alcançar a formação de fibras com uma quantidade reduzida de *beads* e mais uniformes em sua distribuição.

Com base nesses resultados testados, um novo planejamento fatorial fracionário 2^3 foi implementado, ajustando a variável de concentração de PET para 16% e 20%, conforme indicado na Tabela 6. Devido ao aumento da concentração de PET, a distância de trabalho foi aumentada e fixada em 12 cm, uma vez que testes demonstraram que em uma distância maior as fibras ficavam mais homogêneas e bem distribuídas sobre o coletor placa plana.

Tabela 6 – Planejamento fatorial 2^3 para o estudo das variáveis de solução e de processo.

Variáveis	Níveis		
	Inferior	Ponto médio	Superior
Concentração PET (%) (m/v)	16	18	20
Tensão (kV)	16	19	22
Vazão de injeção (mL/h)	0,6	0,9	1,2

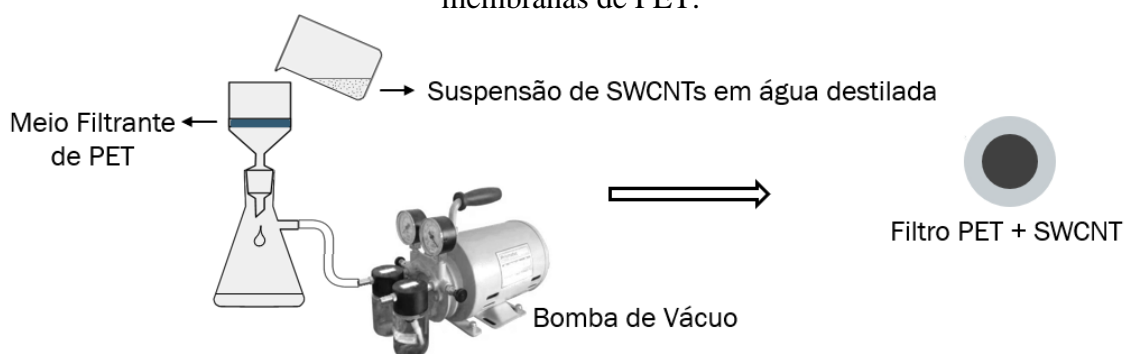
A variável resposta para os experimentos realizados nos dois planejamentos foi o diâmetro médio das fibras obtidas, parâmetro relacionado à eficiência de filtração e permeabilidade das nanofibras filtrantes (KIM *et al.*, 2020).

4.2.1.3. Adição de Nanotubos de Carbono

As nanofibras de PET foram impregnadas com SWCNTs utilizando duas metodologias. A primeira ocorreu a partir da filtração de uma suspensão de nanotubos de carbono sobre o filtro eletrofiado de PET (HWAN *et al.*, 2015). A determinação da concentração dos SWCNTs a serem impregnados foi realizada com base em dados

encontrados na literatura (AHN; CHI; KANG, 2008; CHEN; LIU; CEBE, 2009) e em testes preliminares realizados que avaliaram o desprendimento dos SWCNTs da superfície das membranas de PET quando submetidos à um fluxo de ar. Realizou-se a dispersão dos SWCNTs em concentrações de 1%, 3% e 5% (m/m), em relação ao peso das membranas de PET eletrofiadas, utilizando 100 mL de água destilada durante 3 horas por meio de banho ultrassônico. Em seguida, a dispersão foi filtrada através do filtro de PET eletrofiado conforme apresentado na Figura 12. A massa antes e após a adição dos SWCNTs foi aferida para quantificar a porcentagem de nanotubos adicionada nas membranas de PET.

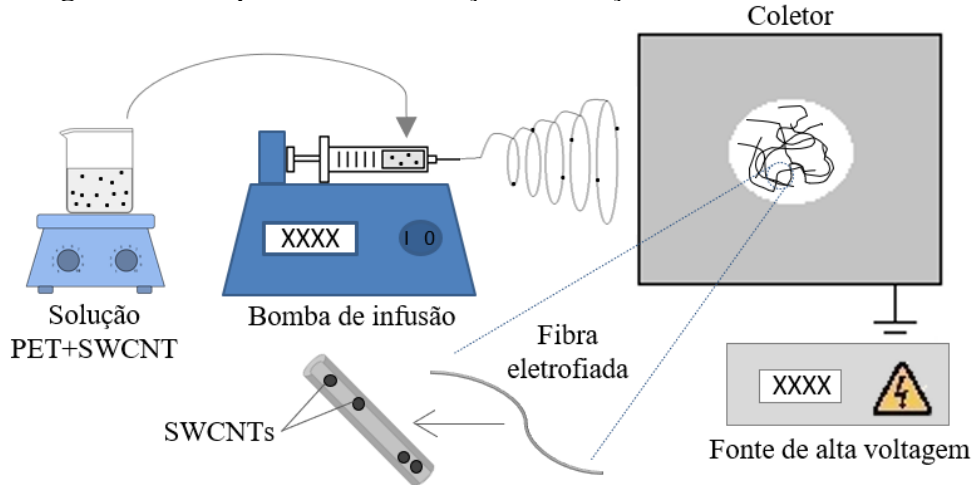
Figura 12 – Esquema de filtração a vácuo utilizado para impregnação de SMCNTs nas membranas de PET.



FONTE: *Acervo pessoal.*

A segunda metodologia realizada foi a adição de SWCNTs diretamente em solução polimérica, antes da eletrofição (AHN; CHI; KANG, 2008). No preparo da solução foi adicionado 1%, 3% e 5% (m/m) de SWCNTs com relação a quantidade de PET. Primeiramente, fez-se a dispersão dos SWCNTs em TFA por 1 hora, utilizando o banho ultrassônico. Em seguida, adicionou-se o PET a dispersão e manteve-se em banho ultrassônico por mais 3 horas. Por último, adicionou-se DCM e a solução foi agitada em temperatura ambiente, em uma capela (~1h). Os solventes TFA/DCM foram adicionados mantendo-se a proporção de (70/30 v/v) com a concentração de polímero em solução de 16% e 20% (m/v). A solução foi eletrofiada e obteve-se membranas com as nanofibras, conforme esquema apresentado na Figura 13. Assim, foi possível comparar os filtros produzidos com nanotubos em superfície e na matriz polimérica.

Figura 13 – Esquema de eletrofiação da solução de PET com SMCNTs.



FONTE: Adaptado de MEDEIROS et al., 2022.

4.2.2. Caracterização dos Meios Filtrantes

4.2.2.1. Análise Morfológica

A morfologia das membranas de nanofibras produzidas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de constatar a forma de entrelaçamento, diâmetro médio das fibras formadas e presença/ausência de *beads*. As fibras produzidas por eletrofiação foram previamente preparadas com metalização com ouro e as imagens de MEV para cada fibra foram obtidas no equipamento Modelo Philips XL-30 FEG localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foi realizado Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplada ao MEV para identificar os elementos químicos presentes nas amostras.

A partir das imagens de MEV foram feitas as medições de diâmetro das fibras, com auxílio do *software ImageJ*, e feitas seguindo a metodologia apresentada em Bortolassi, Guerra e Aguiar (2017). Foram realizadas 100 medidas por amostra, obtendo-se assim o diâmetro médio e desvio padrão para cada amostra. Tendo como

resposta o diâmetro médio das fibras na membrana, foi realizada a análise estatística utilizando o *software* Design-Expert® 7.0.0.

Além das análises de MEV, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as amostras com SWCNTs em solução e para os SWCNTs utilizando o equipamento FEI Tecnai G² F20. Para identificação química das amostras, foi utilizado EDS acoplado ao MET. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE, DEMA/UFSCar).

4.2.2.2. Viscosidade das Soluções Poliméricas

Análise da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PET foi feita em um viscosímetro de Brookfield (LV DV-II+) (Embrapa Instrumentação), em temperatura ambiente. Utilizou-se *spindle* SC4-18, para um volume de 1 mL de solução.

4.2.2.3. Análise Estrutural

A análise de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para analisar os grupos funcionais das fibras formadas, bem como a eficiência da adição dos nanotubos de carbono. Utilizou-se o equipamento espectrofotômetro Shimadzu IR Spirit (QATR-S), localizado nas dependências do Departamento da Química (DQ/UFSCar).

Além disso, foi realizado o Difractometria de raios-X (DRX) utilizando o equipamento Bruker modelo D8 Advance ECO (LCE, DEMA/UFSCar), com radiação K α Cu operando à 25 mA e 40 kV. A geometria empregada foi a Bragg-Brentano θ - θ , com diâmetro do goniômetro de 250 mm. A faixa utilizada foi de 2θ variando entre 0 e 90°.

O espectro Raman foi obtido para os SWCNTs em um Micro-Espectrômetro LabRam HR Evolution (Horiba), localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Foram utilizados dois lasers de 473,0 e 633 nm com filtros do tipo Edge e baixa potência (~5 mW na saída do feixe do laser) para evitar o aquecimento das amostras. A objetiva utilizada tinha uma ampliação de 50x em uma faixa de 50 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} .

4.2.2.4. Análises Térmicas

As características térmicas das fibras produzidas foram avaliadas através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) (Perkin Elmer, Modelo Jade DSC) para determinar as transições térmicas de cada amostra, como fusão, cristalização, transições vítreas, e por análise termogravimétrica (TGA) (Perkin Elmer, Modelo TGA 4000) para determinar a estabilidade e resistência térmica das fibras obtidas e dos nanotubos de carbono. Equipamentos localizados no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (FCFRP/USP).

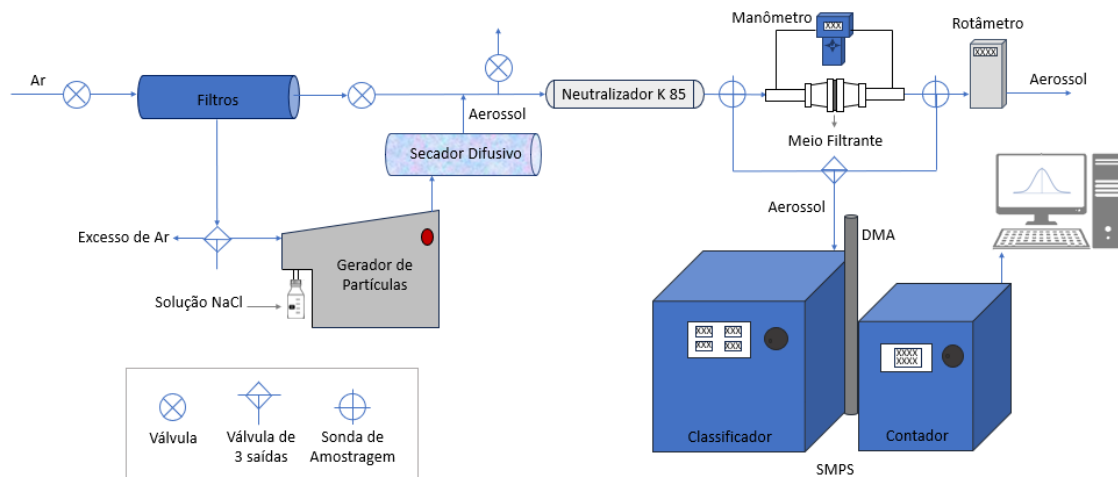
Para as análises por DSC, foram utilizadas 2 a 4 mg das amostras, as quais foram submetidas à análise em portas-amostras de alumínio. O procedimento envolveu um aquecimento de 25 °C até 300 °C , com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min , fornecendo o calor absorvido ou liberado pela amostra em função da temperatura. Os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte de nitrogênio com taxa de 30 mL/min . Para a análise em TGA, aproximadamente 10 mg da amostra foi aquecida desde a temperatura de 25 °C até 800 °C , com taxa de aquecimento de 20 °C/min . Essa análise proporcionou a variação da massa da amostra em função da temperatura. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de gás de 20 mL/min .

4.2.3. Performance dos Meios Filtrantes

Os experimentos de permeabilidade dos meios filtrantes e testes de eficiência de filtração do ar foram realizados nas membranas com nanofibras contendo o PET, assim como nas amostras após a adição dos nanotubos de carbono. Os ensaios foram realizados em um módulo disponível no Laboratório de Controle Ambiental I DEQ/UFSCar, conforme esquema mostrado na Figura 14.

Este módulo consiste em um compressor de ar (Shulz), filtros de purificação de ar (TSI, Modelo 3074B), gerador de partículas (TSI, Modelo 3079A), secador por difusão (TSI, Modelo 3062), fonte de neutralização de Kriptônio e Amerício (TSI, Modelo 3054), suporte para meio filtrante e um medidor de vazão (Aalborg, Modelo GFM17). Também foi usado um espectrômetro por mobilidade elétrica de partícula (SMPS) formado por classificador eletrostático (TSI, Modelo 3080) e analisador de mobilidade diferencial (DMA) e contador de partículas ultrafinas (TSI, Modelo 3776) (DE BARROS; CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014).

Figura 14 – Esquema do módulo utilizado para determinar a permeabilidade e a eficiência do meio filtrante.



FONTE: *Acervo pessoal.*

4.2.3.1. Permeabilidade

Os experimentos de permeabilidade dos meios filtrantes foram analisados com a passagem de ar limpo no mesmo módulo mostrado na Figura 14, usando o gerador de

partículas, o secador por difusão e o sistema SMPS. A velocidade superficial foi variada em valores predefinidos de 0,76 a 6,52 cm/s (BONFIM *et al.*, 2021a) (considerando uma área de filtração de 5,2 cm²) e a queda de pressão medida com o auxílio de um manômetro digital (TSI, modelo VelociCalc 9555-P) conectado à linha de filtração. Com isso, foi possível obter a reta e a constante de permeabilidade (k_1) a partir da Equação de Darcy (Equação 11), uma vez que L é constante (DE BARROS; CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} \times v_s \quad (11)$$

em que ΔP é a queda de pressão; L é espessura do meio filtrante; μ é viscosidade do ar ($1,74 \times 10^{-5}$ Pa.s); e v_s é velocidade superficial do gás. As espessuras das fibras produzidas foram aferidas através de um medidor de espessura digital de alta precisão (130.404 Digimess).

4.2.3.2. Porosidade

A determinação teórica da porosidade (φ_{teo}) foi realizada para avaliar a fração de espaços vazios entre as fibras, empregando a equação de Davies (1953) (Equação 12) que tem sido empregada para dados experimentais de nanofibras e microfibras (DE OLIVEIRA; AGUIAR; GUERRA, 2021).

$$\frac{\Delta P}{L} = v_s \times \frac{\mu}{r^2} \times 16 \times (1 - \varphi_{teo})^{1,5} \times (1 + 56 \times (1 - \varphi_{teo})^3) \quad (12)$$

Na Equação 12, r é o raio das fibras. O valor utilizado foi o raio médio, obtido pelas imagens de MEV. Como realizado para permeabilidade, foi possível obter a reta $\Delta P/L$ versus v_s e assim calcular φ para cada amostra.

Além da porosidade teórica, foram realizados ensaios para obtenção da porosidade experimental das amostras, descritas pela razão entre volume de vazios e o volume total. As amostras foram cortadas em quadrados 1x1 cm, pesadas e tiveram a espessura medida. Foram utilizadas duas metodologias para a obtenção da porosidade das amostras. A primeira metodologia foi baseada na Equação 13 (DOMASCHKE *et*

al., 2020), na qual m representa a massa da amostra, v é o volume (espessura x área) da amostra e ρ_{PET} é a densidade do PET (1,38 g/cm³).

$$\varphi_{exp} = 1 - \frac{m}{\rho_{PET} \times v} \quad (13)$$

O segundo método utilizado foi a absorção de álcool butílico nas amostras, no qual as amostras são imersas no álcool durante 1 hora e a porosidade experimental obtida a partir Equação 14 (BELLINCANTA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2007).

$$\varphi_{exp} = \frac{m_{BuOH}/\rho_{BuOH}}{(m_{BuOH}/\rho_{BuOH}) + (m_s/\rho_{PET})} \quad (14)$$

em que m_{BuOH} é a massa absorvida de álcool butílico, m_s é a massa da amostra seca, ρ_{BuOH} e ρ_{PET} são as densidades do álcool butílico (0,81 g/cm³) e do PET, respectivamente.

4.2.3.3. Eficiência de Filtração

A eficiência de coleta (η) de nanopartículas foi determinada pela técnica de mobilidade elétrica, que consiste na determinação da concentração de partículas na entrada e na saída do meio filtrante (Equação 15) (DE BARROS; CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014) com área de filtração de 5,2 cm² a uma velocidade superficial constante de 4,8 cm/s (BONFIM *et al.*, 2021b; BORTOLASSI *et al.*, 2019). Neste estudo foram utilizadas nanopartículas de NaCl, a partir de uma solução com concentração de 0,1 g.L⁻¹ (BONFIM *et al.*, 2021b), para simular a contaminação de nanopartículas na faixa de 6,4 a 232,9 nm (diâmetro médio de 63,5 nm).

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (15)$$

em que C_i é concentração de material particulado na entrada do meio filtrante; e C_f é concentração de partículas na saída do meio filtrante.

Como citado anteriormente, o grande desafio na produção de filtros para ar é a busca e desenvolvimento de meios filtrantes eficientes que minimizem a queda de pressão. Baseado nisso, foi calculado o fator de qualidade (Q_f) através da Equação 16,

que relaciona a queda de pressão (ΔP) com a eficiência de remoção das partículas (η) (HINDS, 1998).

$$Q_f = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (16)$$

4.2.3.4. Adesão dos Nanotubos de Carbono

Com o intuito de avaliar a adesão dos SWCNTs nas membranas de PET, realizou-se análises no módulo descrito na Figura 14. Os filtros impregnados com SWCNTs em superfície foram inseridos no porta amostras, de modo que a entrada de ar ocorresse pelo lado oposto ao que continha os SWCNTs. Dessa forma, à medida que o ar passava pelo meio filtrante, nas mesmas condições experimentais utilizadas para a obtenção da eficiência de filtração dos meios filtrantes (área de filtração de 5,2 cm² e velocidade superficial constante de 4,8 cm/s), as partículas (SWCNTs) que se desprendiam do filtro eram contabilizadas pelo contador de partículas.

4.2.3.5. Adsorção de CO₂

Os testes de adsorção de CO₂ foram conduzidos utilizando um analisador de fisissorção/quimissorção de alto vácuo, o Autosorb-iQ3 (Quantachrome, EUA). Foram obtidas isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K em baixas pressões (de 0,02 até 100 kPa) para as seguintes amostras: SWCNT; nanofibras de PET; nanofibras de PET impregnadas com SWCNT em solução; e nanofibras de PET impregnadas com SWCNT na superfície. Previamente às análises de adsorção, 100 mg de cada amostra foram submetidos ao processo de regeneração. No caso das amostras contendo nanofibras, a regeneração ocorreu a 383 K sob vácuo por 1 hora, devido as propriedades térmicas do PET (FOTOPOULOU; KARAPANAGIOTI, 2015). Para a amostra de SWCNT, foi realizada a 423 K sob vácuo por 3 horas (KIM *et al.*, 2021). Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ da Universidade Federal do Ceará (UFC).

5. Resultados

5.1. Planejamento fatorial preliminar

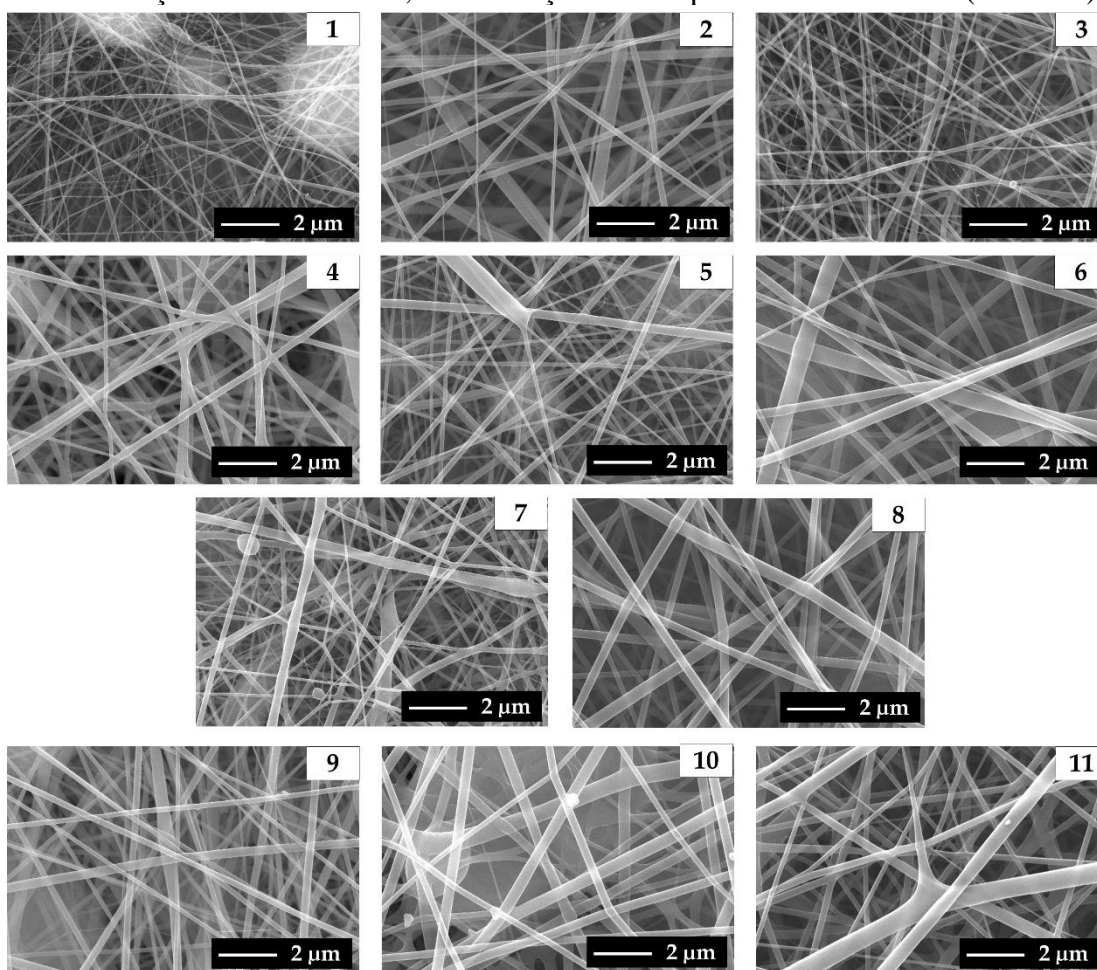
Com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros concentração do PET, tensão elétrica aplicada e vazão da solução sobre o diâmetro médio das fibras eletrofiadas, foi realizado o planejamento fatorial fracionário 2^3 , no qual se avaliou simultaneamente 3 variáveis (cada uma em dois níveis) resultando em 8 experimentos (1 a 8 na Tabela 7), acrescidos dos experimentos do ponto central em triplicata (9 a 11 na Tabela 7). Os valores experimentais de cada variável gerada pelo planejamento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros utilizados nos experimentos gerados pelo planejamento fracionário 2^3 .

Experimento	Concentração (%)	Vazão (mL/h)	Tensão (kV)
1	8	0,6	16
2	12	0,6	16
3	8	1,2	16
4	12	1,2	16
5	8	0,6	22
6	12	0,6	22
7	8	1,2	22
8	12	1,2	22
9	10	0,9	19
10	10	0,9	19
11	10	0,9	19

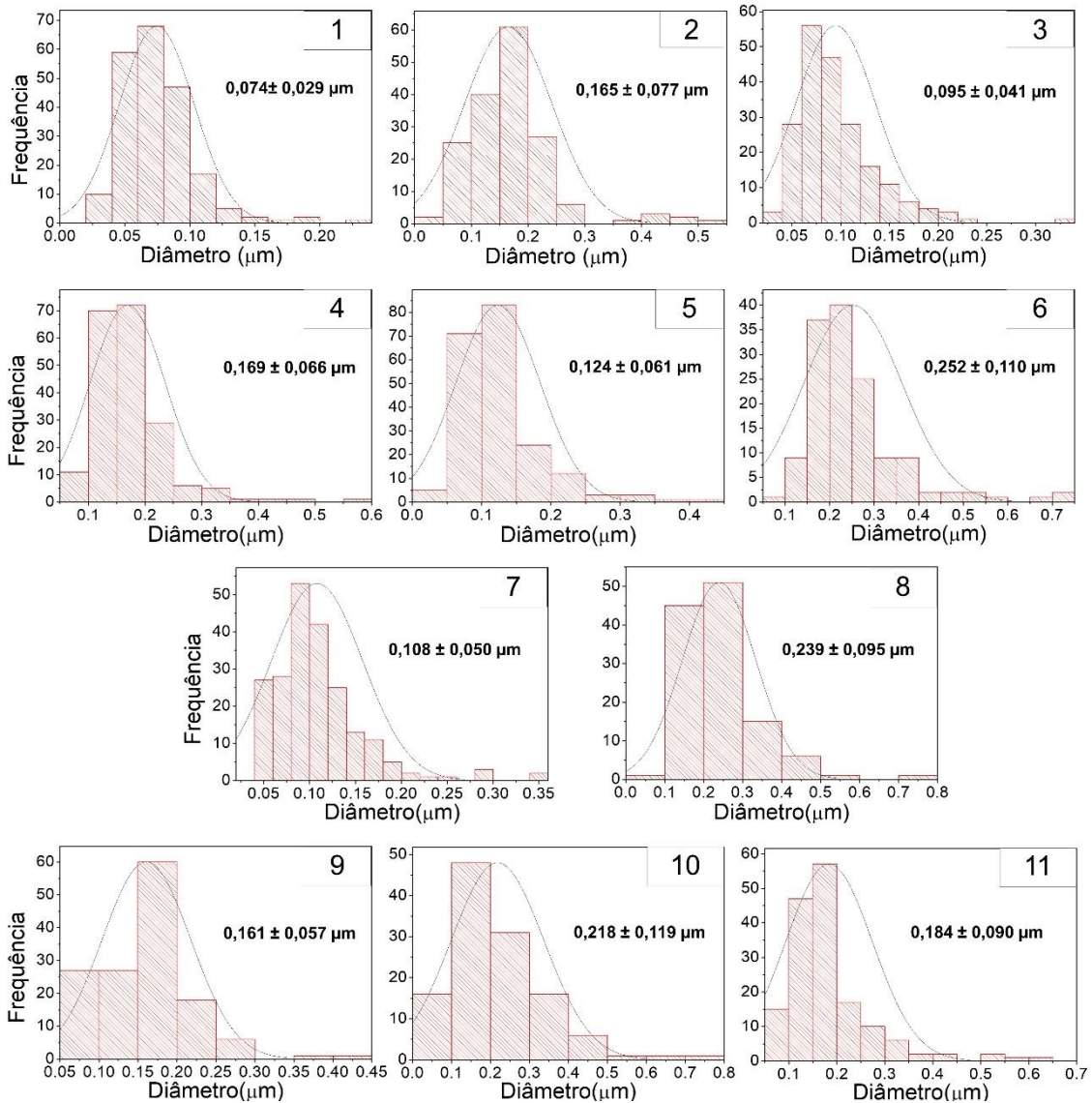
A Figura 15 apresenta as imagens de MEV das fibras obtidas nos experimentos realizados baseados nas condições da Tabela 7.

Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das fibras de PET produzidas por eletrofiiação na confecção das membranas, nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7).



A Figura 16 apresenta a distribuição de diâmetros das fibras, através de histogramas, para cada um dos experimentos realizados. Foram feitas 100 medidas de diâmetro em duas regiões diferentes de cada membrana, totalizando 200 medidas.

Figura 16 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras de PET produzidas na eletrofição nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7); a frente da curva sua média e desvio padrão.



Na Tabela 8 são apresentados os valores de diâmetro médio das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11.

Analisando as fibras produzidas, todas apresentam diâmetros médios menores que 0,3 μm (300 nm). A fibra com menor diâmetro médio foi obtida no experimento 1, e apresentou 74 nm nas condições de níveis inferiores (8% PET; 0,6 mL/h; e 16 kV). Já a fibra de maior valor de diâmetro médio foi obtida no experimento 6, com 252 nm, eletrofiada nas condições de concentração da solução de 12% de PET, voltagem de 22 kV e vazão de 0,6 mL/h. A umidade relativa do ar variou entre 36 e 45% e a temperatura entre 17,4 e 20,7 °C, e uma vez que os equipamentos não possuem controle

destes parâmetros, não foram consideradas como variáveis influentes no processo. Resultados semelhantes aos apresentados na literatura (BONFIM *et al.*, 2021b; ŠIŠKOVÁ; FRAJOVÁ; NOSKO, 2020; STRAIN *et al.*, 2015).

Tabela 8 – Diâmetro médio e desvio padrão das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11 (Tabela 7).

Experimento	Diâmetro médio (nm)
1	74 ± 29
2	165 ± 77
3	95 ± 41
4	169 ± 66
5	124 ± 61
6	252 ± 110
7	108 ± 50
8	239 ± 95
9	161 ± 57
10	218 ± 119
11	184 ± 90

Como previsto na literatura, o aumento da concentração da solução provocou o aumento do diâmetro médio da fibra formada (GREINER; WENDORFF, 2007). A fim de analisar de forma qualitativa os efeitos de cada parâmetro sobre o diâmetro das fibras, foram realizadas algumas análises estatísticas nos dados obtidos pelos experimentos. A contribuição de cada parâmetro e a interação entre eles sobre a resposta (diâmetro médio) foi estimada através do diagrama de Pareto e seu resultado está apresentado na Tabela 9. Essa contribuição é dada em porcentagem.

Tabela 9 – Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas.

Variável	Contribuição (%)
Concentração PET	65,52
Vazão de injeção	0,006
Tensão aplicada	17,64
Concentração PET/Vazão de injeção	0,071
Concentração PET/Tensão aplicada	3,22
Vazão de injeção/Tensão aplicada	1,06
Concentração PET/Vazão de injeção/Tensão aplicada	0,15

Nota-se que a variável de maior influência sobre o diâmetro médio foi a concentração do PET (65,52%), seguida da tensão aplicada (17,64%). Já a vazão de injeção não apresentou contribuição significativa sobre a resposta. Para melhor avaliar os dados foi feita a análise de variância (ANOVA), apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – ANOVA obtida para a resposta diâmetro médio.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p-valor
Modelo	0,030	3	$9,876 \times 10^{-3}$	28,41	0,0006
A – Concentração PET	0,022	1	0,022	64,65	0,0002
C - Tensão	$6,050 \times 10^{-3}$	1	$6,050 \times 10^{-3}$	17,40	0,0059
AC	$1,104 \times 10^{-4}$	1	$1,104 \times 10^{-3}$	3,18	0,1249
Curvatura	$2,584 \times 10^{-3}$	1	$2,534 \times 10^{-3}$	7,43	0,0343
Residual	$2,086 \times 10^{-3}$	6	$3,476 \times 10^{-4}$		
Falta de ajuste	$4,410 \times 10^{-4}$	4	$1,102 \times 10^{-4}$	0,13	0,9553
Erro Puro	$1,645 \times 10^{-3}$	2	$8,223 \times 10^{-4}$		
Total	0,034	10			

Analisando os resultados da Tabela 10 foi possível observar que o modelo proposto, apresentado na Equação 17, é significativo ($p\text{-valor} < 0,05$) e apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9342.

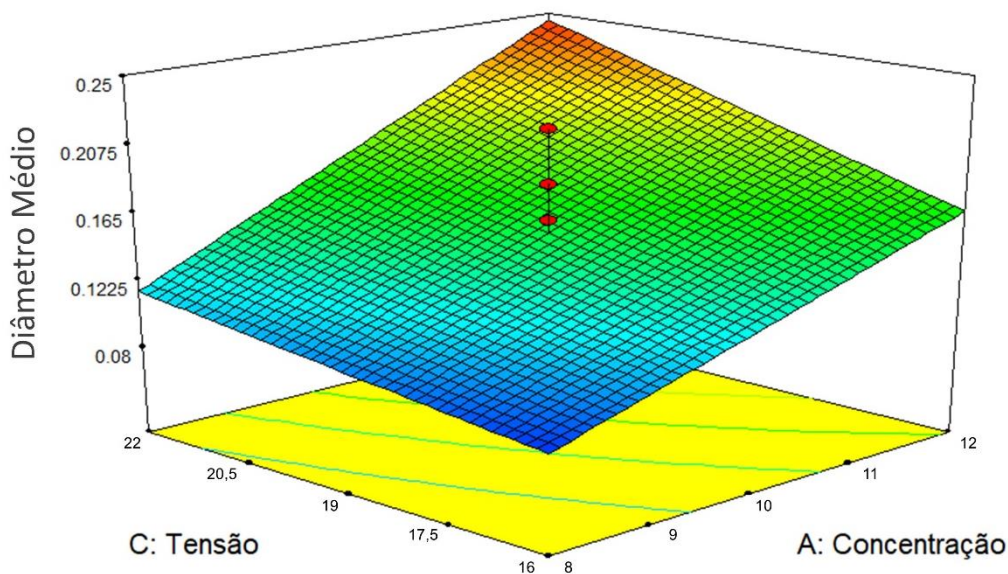
$$\text{Diâmetro médio } (\mu\text{m}) = 0,15 + 0,053 A + 0,028 C + 0,012 AC \quad (17)$$

onde A corresponde a concentração de PET; C a tensão aplicada; e AC a interação entre a concentração de PET e a tensão aplicada.

Segundo os resultados apresentados na ANOVA, os parâmetros significativos são concentração de PET e tensão aplicada, uma vez que os seus p-valor para estes fatores são menores que 0,05. A interação entre concentração de PET e tensão aplicada não é significativa, pois o p-valor é maior que 0,05. A falta de ajuste apresentou valores baixos do valor de F, mostrando que a falta de ajuste (relação funcional inadequada entre os valores experimentais e os valores dados pelo modelo) não é significativa e validando o modelo proposto pela Equação 17.

Os sinais positivos e negativos da Equação 17 estão relacionados com o tipo de efeito sobre o diâmetro médio, ou seja, como cada variável influencia no diâmetro médio. Portanto, tanto a concentração do PET quanto a tensão aplicada apresentaram efeitos positivos, o que significa que o aumento das variáveis provocou aumento no diâmetro médio. Essa conclusão também pode ser observada através da superfície de resposta, apresentada na Figura 17.

Figura 17 – Gráfico de superfície de resposta para o diâmetro médio em função da concentração de PET e tensão aplicada.



5.2. Análise morfológica dos meios filtrantes de PET

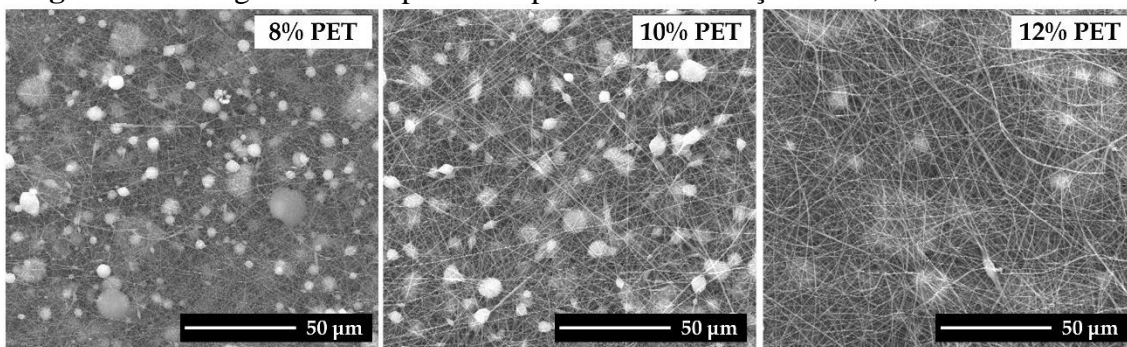
Como discutido anteriormente, durante o processo de eletrofiação, procura-se evitar a formação de *beads* nas nanofibras, uma vez que podem provocar inviabilidade nas aplicações das fibras. Um exemplo disso é a redução das resistências térmica e mecânica nas nanofibras devido à presença de *beads*, uma vez que a descontinuidade das fibras as enfraquece (KENDOULI *et al.*, 2014). A membrana de PET obtida pelo processo de eletrofiação é apresentada na Figura 18.

Figura 18 – Membrana de PET obtidas por eletrofiação.



A Figura 19 apresenta imagens de MEV das fibras produzidas na obtenção das membranas a partir das concentrações de 8, 10 e 12% de PET. Nota-se a formação de bolsas/contas esbranquiçadas, as quais são os chamados *beads*. Conforme aumenta-se a concentração da solução de 8% para 12% de PET, observa-se a diminuição das quantidades de *beads* nas fibras.

Figura 19 – Imagens obtidas por MEV para as concentrações de 8, 10 e 12% de PET.



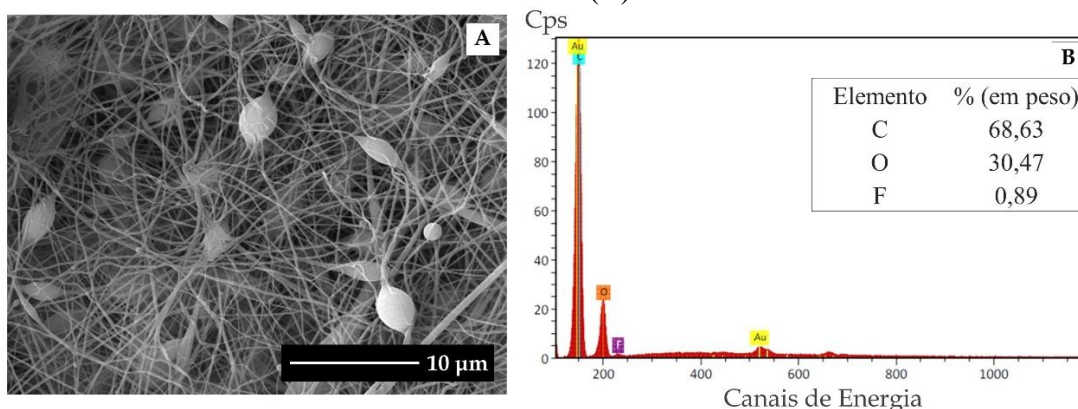
A comparação dos resultados obtidos com os dados relatados na literatura revela que o tipo de coletor utilizado nos experimentos desempenha um papel importante na formação de *beads* em baixas concentrações do polímero (8 a 12%). Estudos anteriores indicaram que, ao empregar um coletor rotativo com uma concentração de 10% de PET,

não foram observados *beads* (AYDEMIR; DEMIRYÜREK, 2022; BONFIM *et al.*, 2021b; STRAIN *et al.*, 2015). No entanto, ao utilizar um coletor do tipo placa-plana, a formação de *beads* foi evidenciada para essa mesma concentração, o que corrobora com os resultados encontrados no presente trabalho e nos trabalhos de Abbas *et al.* (2018) e Du *et al.* (2020). O movimento rotativo pode promover uma distribuição mais uniforme, proporcionando uma trajetória mais estável para as fibras em formação. Além disso, o efeito de estiramento proporcionado pelo coletor rotativo ajuda a alinhar as fibras de maneira mais regular, diminuindo as irregularidades que podem levar à formação de *beads*.

Com base nas análises das imagens de MEV apresentadas na Figura 19, realizou-se uma análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) na área que apresentava concentrações significativas de *beads*. A Figura 20 mostra a região analisada, incluindo o espectro de energia e a porcentagem em peso de cada elemento detectado.

A análise da amostra na Figura 20 revelou uma composição predominantemente de carbono e oxigênio, o que está em conformidade com a natureza das fibras de PET. A presença de flúor (0,89%) pode ser atribuída a resíduos do solvente utilizado, o ácido trifluoroacético. A presença de flúor nos *beads* sugere que resíduos do solvente, não evaporado durante o processo de eletrofiação, foram possivelmente capturados durante a formação dessas estruturas.

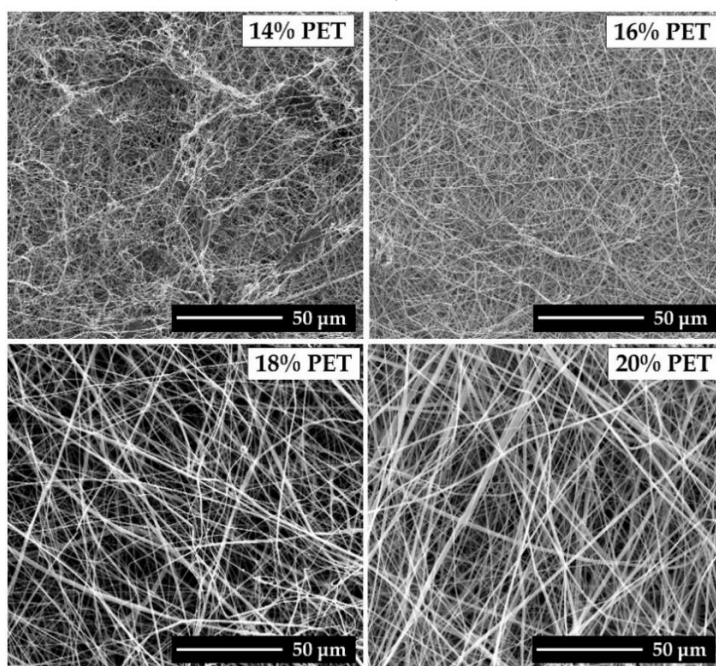
Figura 20 – Imagem obtida por MEV para a concentração de 12% de PET (A) e o espectro de energia realizado na região dos *beads* com a % em peso de cada elemento detectado (B).



A partir desse resultado, realizou-se novos experimentos aumentando a concentração de PET para 14%, 16%, 18% e 20%, uma vez que a variável mais influente na formação de *beads* foi a concentração da solução polimérica (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).

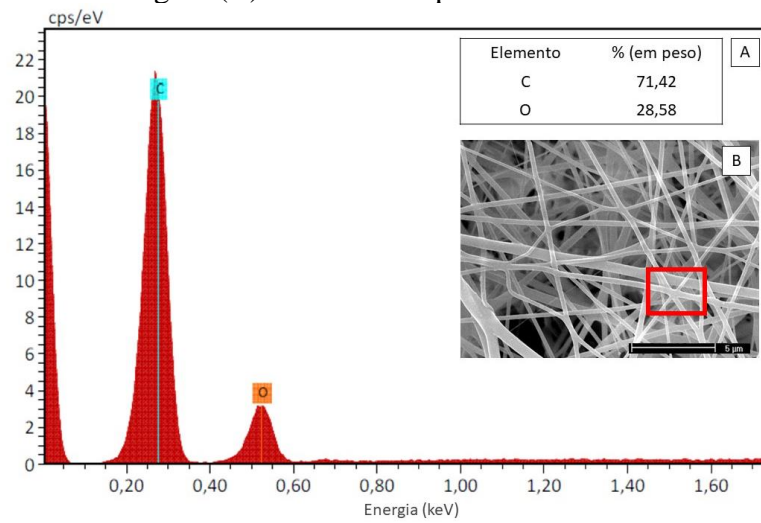
A Figura 21 apresenta a imagem obtida por MEV para as soluções de 14%, 16%, 18% e 20% de PET. Analisando as imagens de MEV, não se observa formação de *beads* como as observadas na Figura 19 para as demais soluções. Du *et al.* (2020) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar o mesmo tipo de coletor, placa-plana, onde relataram que o aumento na concentração do PET para 14% na solução de eletrofição resultou em um diâmetro de fibra mais uniforme e menor formação de *beads*.

Figura 21 – Imagem obtidas por MEV para a concentração de 14, 16, 18 e 20% de PET.



A Figura 22 apresenta o espectro de energia realizado para a amostra com 16% de PET, incluindo a região analisada e a porcentagem em peso de cada elemento detectado. A composição da amostra analisada foi de 71,42% de carbono e 28,58% de oxigênio, valores que apresentam conformidade com dados fornecidos na literatura para o PET (AGRAWAL *et al.*, 2018; BONFIM *et al.*, 2021b; VÁZQUEZ *et al.*, 2021). Esse resultado ressalta que não há presença de solvente e impurezas na amostra.

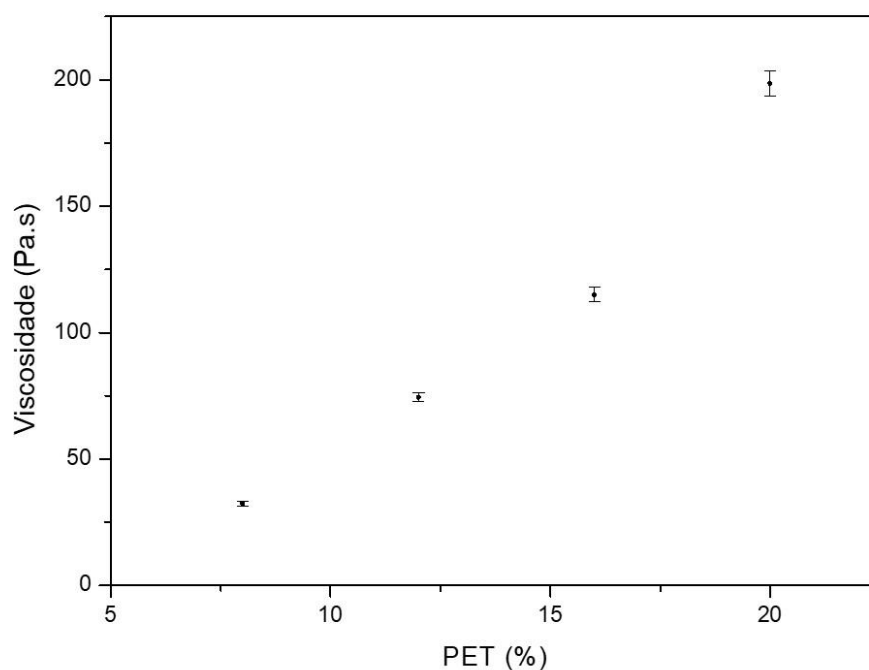
Figura 22 – Espectro de energia (A) para as membranas de PET realizado na região identificada na imagem (B) com a % em peso de cada elemento detectado.



5.3. Viscosidade das soluções poliméricas

A viscosidade da solução é uma propriedade influente no processo de eletrofiação e com isso no diâmetro das fibras produzidas. As viscosidades das soluções poliméricas para diferentes concentrações de PET em solução foram determinadas e estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Viscosidade em função da concentração de PET em solução.

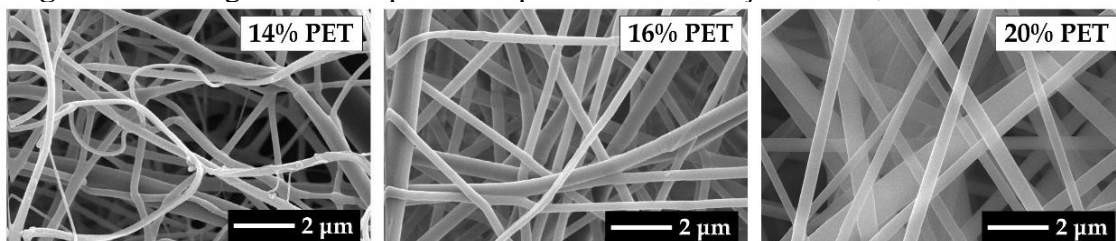


O aumento da concentração de PET em solução aumentou a viscosidade da solução, conforme esperado. A viscosidade das soluções analisadas variou entre 32,35 e 198,5 Pa.s, resultados semelhantes aos encontrados na literatura utilizando o mesmo solvente (MAHALINGAM *et al.*, 2015; SELATILE *et al.*, 2021). As fibras geradas a partir de soluções com viscosidades muito baixas tendem a não formação de fibras ou fibras com uma elevada quantidade de *beads*. Por outro lado, fibras geradas com soluções com viscosidade muito elevadas dificultam a eletrofição (ACEVEDO *et al.*, 2018). Assim, analisando a viscosidades das soluções, soluções com concentração de PET acima de 16% formam membranas com fibras mais homogêneas e com uma menor quantidade de *beads*, o que pode ser comprovado com as imagens de MEV anteriormente apresentadas nas Figuras 19 e 21. Fibras com concentração de 8 e 12% de PET apresentaram uma grande quantidade de *beads*, já as fibras com concentração de 16 e 20% de PET apresentaram fibras com uma mínima quantidade de *beads*.

5.4. Diâmetro médio e planejamento fatorial dos meios filtrantes de PET

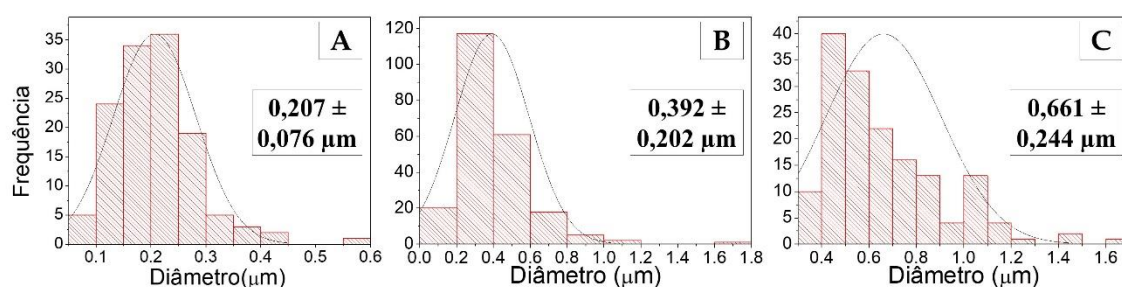
Com a finalidade de complementar os resultados do planejamento fatorial preliminar apresentado anteriormente e utilizando fibras com menor quantidade de *beads*, foram realizadas as medidas de diâmetro médio para as fibras contendo 14, 16 e 20% de PET, nas seguintes condições: 16 kV e 1,2 mL/h e 12 cm (condições estabelecidas a partir do planejamento preliminar e de testes preliminares, visando a análise da influência da concentração no diâmetro médio). A Figura 24 apresenta as imagens de MEV obtidas para as amostras, 14, 16 e 20% de PET. Não se nota formação de *beads* nas amostras analisadas e as fibras de 16 e 20% ficaram bem definidas.

Figura 24 – Imagem obtidas por MEV para as concentrações de 14, 16 e 20% de PET.



A partir das imagens de MEV da Figura 24, foram obtidas as distribuições de diâmetro médio das fibras de 14, 16 e 20%, apresentadas em forma de histograma (Figura 25).

Figura 25 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras para as concentrações de (A) 14%, (B) 16% e (C) 20% de PET.



Como discutido anteriormente, o aumento da concentração provoca o aumento do diâmetro médio das fibras. Portanto, como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 11, nas quais apenas variou-se o parâmetro concentração do polímero, o diâmetro médio aumenta com o acréscimo da concentração do PET. Apesar de apresentar maiores valores de diâmetro médio, as fibras com concentração de 16 e 20% contêm um menor número de *beads* e distribuição mais homogênea, o que pode influenciar outras características desejáveis para esta nanofibras filtrante (boa resistência térmica e mecânica).

Tabela 11 – Diâmetro médio das fibras para as concentrações de 8, 12, 14, 16 e 20%.

Concentração PET (%)	Diâmetro médio (nm)
8	95 ± 41
12	169 ± 66
14	207 ± 76
16	392 ± 202
20	661 ± 244

A partir desses resultados foi definido um novo planejamento fatorial fracionário 2^3 , avaliando a influência dos parâmetros concentração do PET, tensão elétrica aplicada

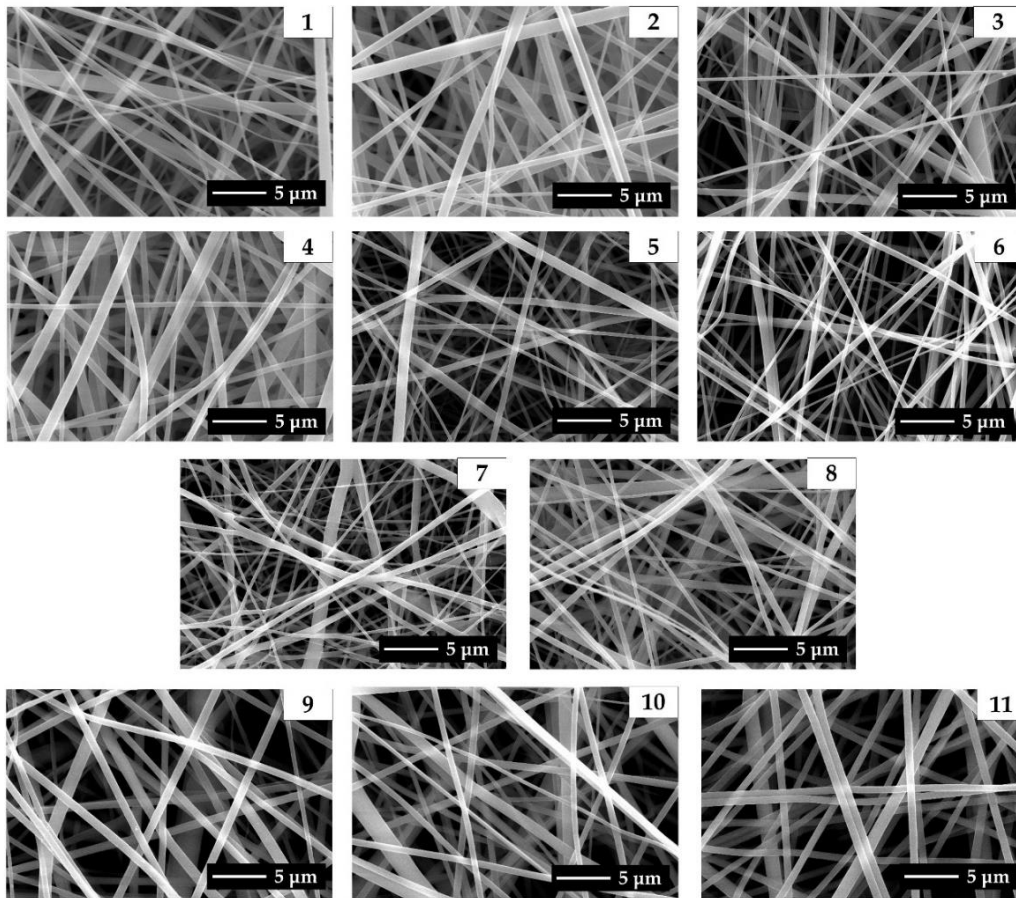
e vazão da solução sobre o diâmetro médio das fibras eletrofiadas. As soluções avaliadas foram as com concentrações de PET de 16 e 20%, uma vez que apresentaram fibras mais uniformes e bem definidas como pode ser observado na Figura 24. Os valores experimentais de cada variável gerada pelo planejamento estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores dos parâmetros utilizados nos experimentos gerados pelo planejamento fracionário 2^3 .

Experimento	Concentração (%)	Vazão (mL/h)	Tensão (kV)
1	16	0,6	16
2	20	0,6	16
3	16	1,2	16
4	20	1,2	16
5	16	0,6	22
6	20	0,6	22
7	16	1,2	22
8	20	1,2	22
9	18	0,9	19
10	18	0,9	19
11	18	0,9	19

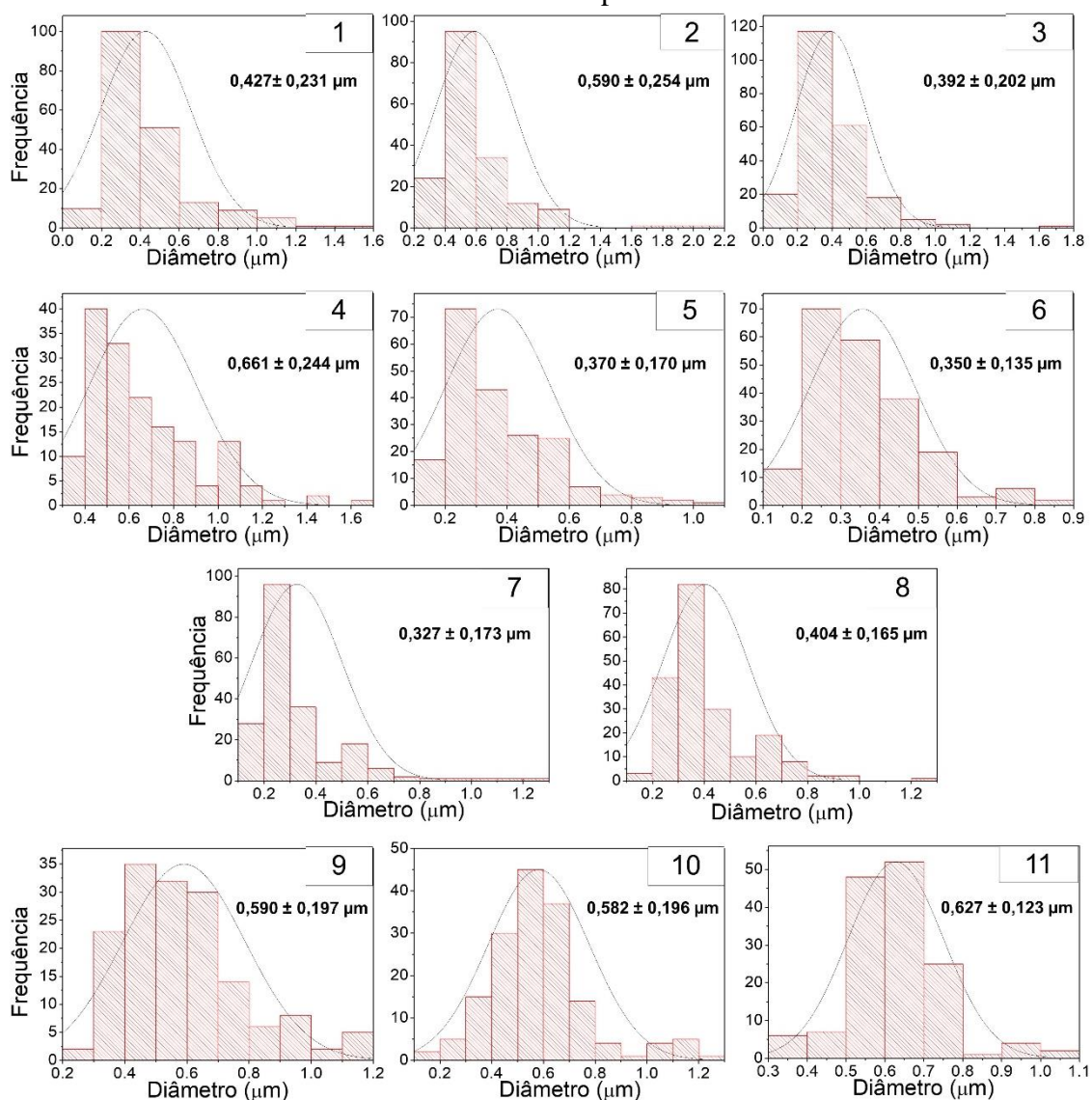
A Figura 26 apresenta as imagens de MEV das fibras obtidas nos experimentos realizados baseados nas condições da Tabela 12.

Figura 26 – Imagens obtidas por MEV das fibras de PET coletadas na eletrofiação nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12).



A Figura 27 apresenta a distribuição de diâmetros das fibras, através de histogramas, para cada um dos experimentos realizados com o mesmo procedimento do planejamento anteriormente apresentado.

Figura 27 – Histogramas de distribuição de diâmetro das fibras de PET coletadas na eletrofição nas condições dos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12); a frente da curva sua média e desvio padrão.



Na Tabela 13 são apresentados os valores de diâmetro médio das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11.

Nota-se que a fibra com menor diâmetro médio foi obtida no experimento 7 e apresentou 327 nm nas condições de 16% PET, 1,2 mL/h, e 22 kV. Já a fibra de maior valor de diâmetro médio foi obtida no experimento 4, com 661 nm, eletrofiada nas condições de concentração da solução de 20% de PET, voltagem de 16 kV e vazão de 1,2 mL/h. A umidade relativa do ar e a temperatura não foram consideradas como variáveis influentes no processo.

Tabela 13 – Diâmetro médio e desvio padrão das fibras obtidas nos experimentos de 1 a 11 (Tabela 12).

Experimento	Diâmetro médio (nm)
1	427 ± 231
2	590 ± 254
3	392 ± 202
4	662 ± 244
5	370 ± 170
6	350 ± 135
7	327 ± 173
8	404 ± 165
9	590 ± 197
10	582 ± 196
11	627 ± 123

A análise estatística foi realizada para verificar de forma qualitativa os efeitos de cada parâmetro sobre o diâmetro das fibras. A contribuição de cada parâmetro e a interação entre eles sobre a resposta (diâmetro médio) foi estimada através do diagrama de Pareto e seu resultado está apresentado na Tabela 14. Essa contribuição é dada em porcentagem.

Tabela 14 – Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas.

Variável	Contribuição (%)
Concentração PET	19,01
Vazão de injeção	0,17
Tensão aplicada	30,33
Concentração PET/Vazão de injeção	3,32
Concentração PET/Tensão aplicada	11,14
Vazão de injeção/Tensão aplicada	0,054
Concentração PET/Vazão de injeção/Tensão aplicada	0,006

A variável de maior influência sobre o diâmetro médio foi a tensão aplicada (30,33%). A segunda maior influência foi da concentração do PET (19,01%). A vazão de injeção não apresentou contribuição significativa sobre a resposta, assim como no planejamento anteriormente apresentado. Para melhor avaliar os dados foi realizada a análise de variância (ANOVA), apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – ANOVA obtida para a resposta diâmetro médio.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p-valor
Modelo	0,10	5	0,020	64,60	0,0006
A - Concentração PET	0,030	1	0,030	95,99	0,0006
B - Vazão	2,668x10 ⁻⁴	1	2,668x10 ⁻⁴	0,85	0,4075
C - Tensão	0,048	1	0,048	153,14	0,0002
AB	5,233x10 ⁻³	1	5,233x10 ⁻³	16,76	0,0149
AC	0,018	1	0,018	56,25	0,0017
Curvatura	0,056	1	0,056	177,97	0,0002
Residual	1,249x10 ⁻³	4	3,121x10 ⁻⁴		
Falta de ajuste	9,593x10 ⁻⁵	2	4,797x10 ⁻⁵	0,083	0,9232
Erro Puro	1,153x10 ⁻³	2	5,763x10 ⁻⁴		
Total	0,16	10			

Através da Tabela 15 foi possível observar que o modelo proposto, apresentado na Equação 18, é significativo ($p\text{-valor} < 0,05$) e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9878.

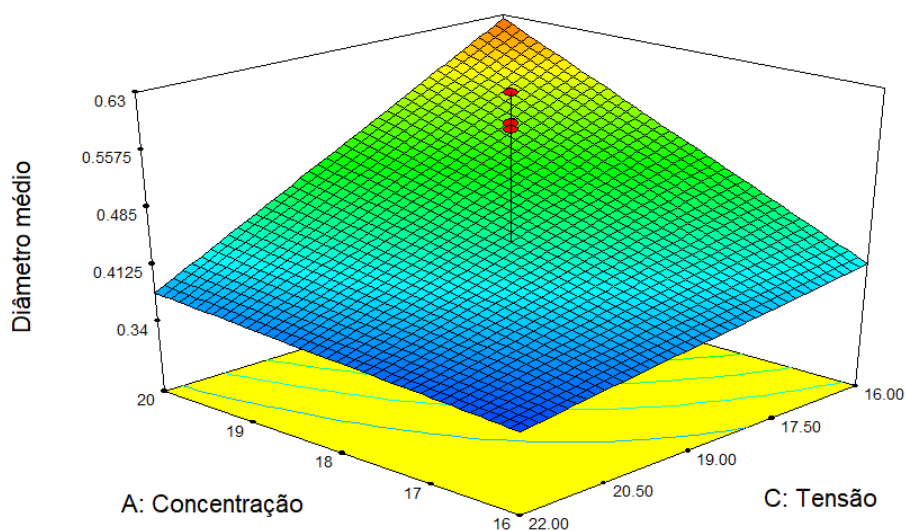
$$\text{Diâmetro médio } (\mu\text{m}) = 0,44 + 0,061 A + 0,0058 B - 0,077 C + 0,026 AB - 0,047 AC \quad (18)$$

em que A corresponde a concentração de PET; B a vazão de injeção; C a tensão aplicada; AB a interação entre a concentração de PET e a vazão de injeção; e AC a interação entre a concentração de PET e a tensão aplicada.

Assim como no planejamento anterior, os parâmetros significativos são concentração de PET e tensão aplicada, uma vez que os seus p-valores para estes fatores são menores que 0,05. A interação entre concentração de PET e tensão aplicada não é significativa, pois o p-valor é maior que 0,05. A vazão não se mostrou significativa, porém, a interação entre concentração de PET e vazão é significativa (p-valor é maior que 0,05). A falta de ajuste apresentou valores baixos do valor de F, mostrando que não foi significativo e validando o modelo proposto pela Equação 18.

A concentração do PET apresentou efeito positivo, o que significa que o aumento da variável provocou aumento no diâmetro médio. Já a tensão aplicada apresentou efeito negativo, ou seja, o aumento da variável provocou diminuição no diâmetro médio. O que também pode ser observado através da superfície de resposta, apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Gráfico de superfície de resposta para o diâmetro médio em função da concentração de PET e tensão aplicada.



Quando o planejamento fatorial foi realizado com concentrações de PET inferiores (8 e 12%), a variável concentração do PET foi a de maior contribuição na variação do diâmetro médio da fibra formada. Já em concentrações de 16 e 20% de PET, a variável tensão aplicada foi a de maior contribuição na variação do diâmetro médio da fibra. Portanto, concentrações mais elevadas de polímero em solução, evidenciam a influência da voltagem na formação das fibras utilizando este polímero.

Com o objetivo de otimizar o planejamento, foi calculada a desejabilidade de modo a minimizar o diâmetro médio utilizando o *software* Design-Expert® 7.0.0. A desejabilidade consiste em encontrar os valores dos fatores que otimizem a resposta, ou a mantenha em faixas desejáveis. A desejabilidade é geralmente representada como uma função que varia de 0 a 1, em que 0 indica uma condição indesejável, enquanto 1 sugere alta desejabilidade. O valor de menor diâmetro médio (0,3286 μm) foi encontrado nas

condições de concentração do PET de 16%, vazão de injeção de 1,2 mL/h e tensão aplicada de 22kV. Para essa condição experimental a desejabilidade foi de 0,996.

5.5. *Performance dos meios filtrantes de PET*

Avaliou-se a performance dos meios filtrantes considerando dois parâmetros: a permeabilidade ao ar do meio e a eficiência de filtração para partículas em escala nanométrica. Esses parâmetros são fundamentais para avaliar a eficácia dos filtros na purificação do ar, especialmente na retenção de partículas de tamanho reduzido. A Figura 29 apresenta o meio filtrante de PET obtido, com área de filtração de 5,2 cm².

Figura 29 – Meio filtrante de PET.



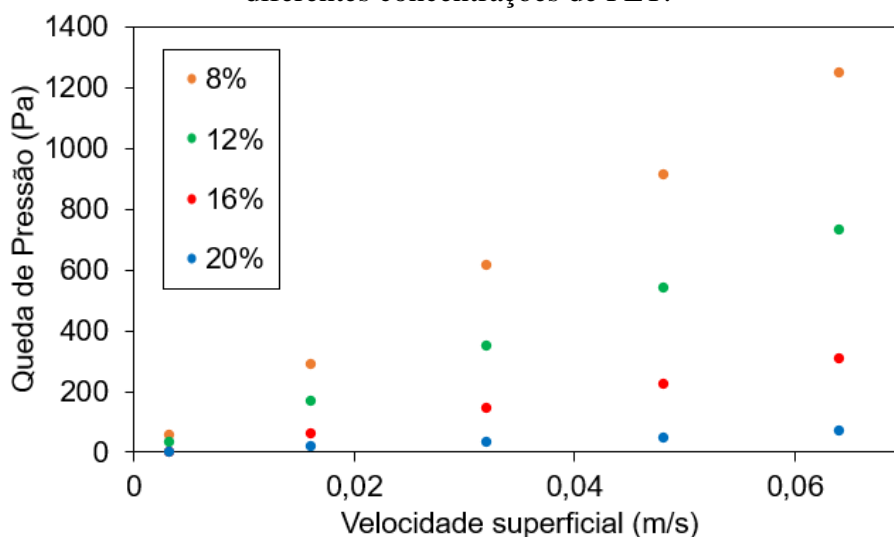
As membranas estudadas contendo 8 e 12% de PET foram produzidas nas condições de 0,6 mL/h; 16 kV; e 8 cm. Já as membranas com 16 e 20% de PET foram produzidas nas condições de 1,2 mL/h; 22 kV; e 12 cm. Essas condições foram estabelecidas considerando os resultados obtidos nos planejamentos fatoriais, utilizando as condições que apresentaram o menor diâmetro médio das fibras. Isso se deve ao entendimento, baseado na literatura (BONFIM *et al.*, 2021b), de que filtros mais eficientes são alcançados em meios filtrantes com diâmetro de fibra menor.

Estudos preliminares (Anexo A) indicaram que o aumento do tempo de eletrofiação aumentava a espessura do filtro, gerando maior volume de fibras e, conseqüentemente, uma queda de pressão maior e uma menor permeabilidade. Assim, fixou-se em 30 minutos o tempo de eletrofiação para reduzir a espessura do filtro.

5.5.1. Permeabilidade

Uma das caracterizações dos meios filtrantes produzidos foi obtida através do cálculo da constante de permeabilidade (k_1) pela equação de Darcy (Equação 11), uma vez que as velocidades de filtração utilizadas foram baixas. Variou-se a vazão do ar de 100 a 2000 cm^3/min (0,003 a 0,064 m/s) e mediu-se a queda de pressão (ΔP) para cada vazão, conforme apresentado na Figura 30 e na Tabela 16 para as concentrações de 8%, 12%, 16% e 20% de PET.

Figura 30 – Queda de pressão *versus* velocidade superficial para os meios filtrantes em diferentes concentrações de PET.



A partir das curvas de permeabilidade apresentadas na Figura 30 foi possível obter a constante de permeabilidade (k_1) para os meios filtrantes, apresentados na Tabela 16.

Na Tabela 16 nota-se que a queda de pressão para o filtro de 20% foi menor que o de 16% de PET, ou seja, uma maior concentração polimérica produz meios filtrantes com menor queda de pressão, resultado semelhante ao encontrado por Abuzade *et al.* (2012). Os estudos presentes na literatura, conforme relatados por Xia *et al.* (2018), indicam uma faixa de queda de pressão de 80,5 a 346,0 Pa para 20% de PET. Esses resultados foram obtidos considerando uma velocidade superficial na faixa de 5 a 20

cm/s. Levando como base esses resultados, o presente trabalho obteve filtros de 20% de PET com queda de pressão inferior aos relatados por Xia *et al.* (2018).

Tabela 16 – Queda de pressão (ΔP), constante de permeabilidade (k_1) e espessura dos meios filtrantes desenvolvidos em diferentes concentrações de PET.

Concentração PET	8%	12%	16%	20%
vazão (cm³/min)	ΔP (Pa)	ΔP (Pa)	ΔP (Pa)	ΔP (Pa)
100	51,7 ± 0,1	30,8 ± 0,2	4,0 ± 0,4	3,4 ± 0,1
500	291,5 ± 0,4	166,0 ± 0,6	60,9 ± 1,5	14,9 ± 1,6
1000	610,4 ± 1,3	349,6 ± 1,5	142,2 ± 1,4	32,5 ± 0,5
1500	912,4 ± 0,9	538,7 ± 1,9	223,4 ± 0,8	48,5 ± 0,4
2000	1244,7 ± 2,3	734,0 ± 0,9	304,7 ± 4,4	66,1 ± 1,2
k_1 (m²)	1,15x10 ⁻¹³	1,63x10 ⁻¹³	3,19x10 ⁻¹³	1,07x10 ⁻¹²
Espessura (µm)	130	110	93	65

Bonfim *et al.* (2021b) obtiveram valores de queda de pressão de 13,5, 212,5 e 76,1 Pa para meios filtrantes com 20%, 12% e 10% de PET reciclável, respectivamente, em uma vazão de ar de 1500 cm³/min (4,8 cm/s). Essas discrepâncias destacam a relevância dos parâmetros de processo na eletrofiliação para o desempenho de filtração das membranas. É importante notar que os parâmetros utilizados pelos autores diferiram dos apresentados neste trabalho, sendo eles: coletor rotativo, 0,8 mL/h, 10 cm e 20 kV. Ng *et al.* (2022) produziram meios filtrantes com 10% de PET reciclável que apresentaram queda de pressão de 39,2 Pa em uma velocidade de gás de 13 cm/s. Os parâmetros utilizados pelos autores foram: coletor rotativo, 0,6 mL/h, 19 cm e 20 kV.

Os meios filtrantes com concentração de 8 e 12% ficaram acima do valor de queda de pressão do filtro HEPA (que fica em torno de 269 a 418 Pa na vazão de 1500 cm³/min (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017)). Já os filtros com 16% apresentam queda de pressão na faixa apresentada pelo filtro HEPA e o filtro com 20% de PET tem queda de pressão inferior ao HEPA.

A constante de permeabilidade aumentou com o acréscimo da concentração de PET. A ordem de grandeza da constante de permeabilidade dos meios filtrantes está de acordo com trabalhos apresentados na literatura (BONFIM *et al.*, 2021a; BORTOLASSI *et al.*, 2019). Bortolassi *et al.* (2017) obteve valores de k_1 para filtros

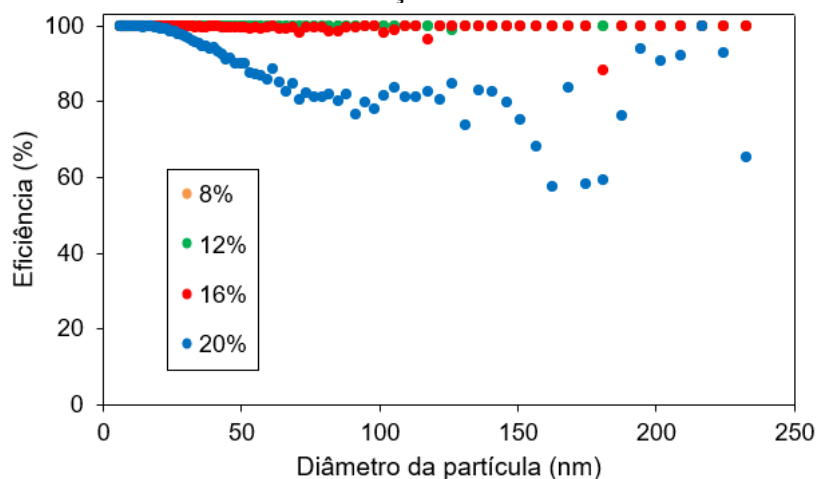
HEPA, na faixa de $7,28$ a $9,62 \times 10^{-13}$, o meio filtrante com 20% de PET apresenta uma permeabilidade superior aos filtros HEPA.

Por fim, comparando-se a queda de pressão dos filtros em relação as diferentes concentrações do polímero em solução, nota-se que o aumento da concentração provocou a diminuição da queda de pressão. Isso também pode ser explicado pelo alto números de *beads* presentes nas fibras de menor concentração, que provocam uma obstrução maior da fibra, aumentando a queda de pressão. Além disso, à medida que a concentração do polímero diminuiu, observou-se a formação de membranas com fibras mais finas, o que também exerce influência na queda de pressão do meio filtrante.

5.5.2. Eficiência de filtração

O cálculo da eficiência de coleta (η) foi feito utilizando dados da filtração de nanopartículas de NaCl com diâmetros variando entre 6,38 e 232,9 nm. A Figura 31 apresenta a eficiência fracionada de coleta em função do diâmetro das nanopartículas para os meios filtrantes produzidos com diferentes concentrações de PET.

Figura 31 – Eficiência de coleta dos meios filtrantes produzidos com diferentes concentrações de PET.



Como pode ser visto na Figura 31, a eficiência reduz à medida que o diâmetro das partículas coletadas aumenta para a membrana com 20% de PET. Isso ocorre devido

aos diferentes mecanismos de coleta presentes na filtração e suas contribuições. Partículas na faixa entre 100 e 300 nm são consideradas as menos efetivas para filtros fibrosos, como pode ser observado na Figura 31. Nessa faixa de diâmetro de partícula a difusão não é efetiva, uma vez que as partículas são grandes para serem capturadas por esse mecanismo, e são pequenas para serem capturadas pelo mecanismo de impactação inercial e interceptação. Assim, a eficiência do meio filtrante diminui dentro dessa faixa. O aumento da eficiência de coleta para partículas menores que 100 nm se deve a predominância do mecanismo de difusão (LIMA *et al.*, 2023; TSI INCORPORATED, 2012).

As curvas de 8, 12 e 16% de PET apresentaram comportamento praticamente constante em 100% de eficiência de filtração para todos os diâmetros da partícula analisados, incluindo as partículas mais difíceis de serem coleadas. A pior performance de filtração foi obtida para a amostra de 20% de PET que apresentou os menores valores de eficiência de coleta (~58%) para partículas com diâmetros entre 160 e 180 nm, considerada assim faixa de tamanho de partícula de maior penetração (do inglês, *Most Penetrating Particle Size – MMP*).

A Tabela 17 apresenta os valores de eficiência global e fator de qualidade calculados para os diferentes filtros estudados e para os filtros HEPA apresentados na literatura.

Tabela 17 – Eficiência global de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET eletrofiados e para o filtro HEPA.

Filtro	Eficiência global (%)	Fator de Qualidade (Pa⁻¹)
8% PET	99,99 ± 0,00	0,0043
12% PET	99,95 ± 0,01	0,0063
16% PET	99,77 ± 0,04	0,0272
20% PET	95,65 ± 0,03	0,0646
HEPA	99,95% ¹	0,010 a 0,011 ²

¹FONTE: (BORTOLASSI *et al.*, 2019)

²FONTE: (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2019)

Para o filtro com concentração de 8% de PET, o valor de η foi de 99,99% para coleta de nanopartículas na faixa descrita. Já para o filtro com concentração de 12% de

PET, o valor de η foi de 99,95%. Ambos os filtros, 8 e 12% de PET, apresentaram valores de eficiência de coleta acima dos obtidos para filtros HEPA, como pode ser observado na Tabela 17. Apesar de apresentarem uma eficiência de filtração muito elevada, próxima a 100%, os meios filtrantes apresentaram valores de queda de pressão acima dos valores fornecidos anteriormente para os filtros HEPA, como indicado pelo menor fator de qualidade observado em relação ao filtro HEPA, de 0,0043 Pa⁻¹ e 0,0063 Pa⁻¹ para os filtros com 8% e 12% de PET, respectivamente.

A eficiência global de filtração está próxima a 100% de coleta de nanopartículas na faixa descrita para o filtro com concentração de 16% de PET. Devido ao alto diâmetro da fibra obtido em 20% PET, o mecanismo de filtração por difusão característico desta faixa de tamanho de nanopartícula foi afetado negativamente reduzindo a eficiência global. Apesar disso, todos os filtros apresentaram uma alta eficiência de filtração, acima de 95%.

Šišková, Frajová e Nosko (2020) obtiveram meios filtrantes por eletrofição, utilizando coletor placa-plana, a partir de soluções contendo 10% de PET reciclável. Os filtros atingiram eficiência de filtração para partículas com 0,6 μm e 120 nm de 99,95% e 98,28%, respectivamente. Du *et al.* (2020) produziram meios filtrantes de nanofibras de PET (14%) eletrofiadas sobre uma tela de PET dispostas sobre um coletor do tipo placa-plana. Diferentes tempos de eletrofição foram estudados, e a maior eficiência de filtração (87%) para partículas finas (menores de 2,5 μm) foi obtida com um tempo de 20 minutos. Vale ressaltar que essa eficiência não se refere a nanopartículas.

Considerando os estudos previamente conduzidos na literatura que empregaram coletor rotativo, destaca-se o trabalho de Bonfim *et al.* (2021b), no qual foram produzidos filtros com eficiência de coleta de 99% para partículas na faixa de 7 a 300 nm, para concentrações de 12% e 10% de PET. Hossain, Shahid e Ali (2022) testaram membranas de PET reciclável (20%) para filtração de partículas de 0,3 μm , e obtiveram uma eficiência de 97,04%.

Comparando os filtros em termos de fator de qualidade (Q_f) em relação aos filtros HEPA (Tabela 17), nota-se que os filtros com 16% e 20% de PET apresentaram maior valor de fator de qualidade, 0,0272 Pa⁻¹ e 0,0646 Pa⁻¹, respectivamente. Sendo assim, o filtro de 20% de PET apresentou o maior fator de qualidade. Embora os demais

filtros apresentem melhor eficiência de filtração do que uma amostra com 20% de PET, seus fatores de qualidade foram menores. Este fato pode ser explicado pela maior queda de pressão apresentada nos testes de filtração dos filtros de 8, 12 e 16% PET, pois o fator de qualidade avalia a relação eficiência *versus* queda de pressão. Bonfim *et al.* (2021b) obtiveram o mesmo valor de fator de qualidade ($0,06 \text{ Pa}^{-1}$) para uma fibra com 10% de PET. Considerando a mesma concentração do polímero, 10% de PET, Ng *et al.* (2022) produziram meios filtrantes com fator de qualidade de $0,01968 \text{ Pa}^{-1}$. Bortolassi *et al.* (2019) também obtiveram meios filtrantes de fator de qualidade semelhantes ($0,04 \text{ Pa}^{-1}$ e $0,06 \text{ Pa}^{-1}$) para vazão de $1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ para nanofibras de PAN.

Xia *et al.* (2018) apresentaram um resumo dos estudos presentes na literatura em relação aos fatores de qualidades obtidos para diferentes nanofibras poliméricas. Os valores mais altos foram encontrados para membranas de polissulfona (PSU), com $0,26 \text{ Pa}^{-1}$, enquanto os valores mais baixos foram observados para poliimida (PI), com $0,0032 \text{ Pa}^{-1}$. Esses valores estão relacionados com a velocidade do ar e a eficiência de filtração, considerando uma faixa específica de diâmetros de partículas.

Fazendo uma comparação quanto a permeabilidade dos meios filtrantes de 8 a 16%, nota-se que o meio filtrante produzidos com maiores concentrações de PET apresentaram praticamente a mesma eficiência de coleta dos meios filtrantes com menores concentrações, porém a permeabilidade foi maior, assim como a queda de pressão menor. Desta forma, o meio filtrante com 16% de PET pode ser considerado o de menor consumo de energia em comparação aos demais.

Com base nos resultados de otimização do diâmetro médio obtidos por meio do planejamento fatorial, optou-se por selecionar as fibras produzidas sob as condições de 16% de concentração de PET, $1,2 \text{ mL/h}$ de vazão da solução e 22 kV de tensão elétrica para o processo de impregnação com SWCNTs. Essas condições foram escolhidas devido ao menor diâmetro médio apresentado pelas fibras, além de características morfológicas mais desejáveis (menor presença de *beads*). Strain *et al.* (2015) observaram que os filtros de PET com fibras mais finas absorveram uma quantidade de fumaça aproximadamente 2 vezes maior do que a observada para as fibras mais espessas.

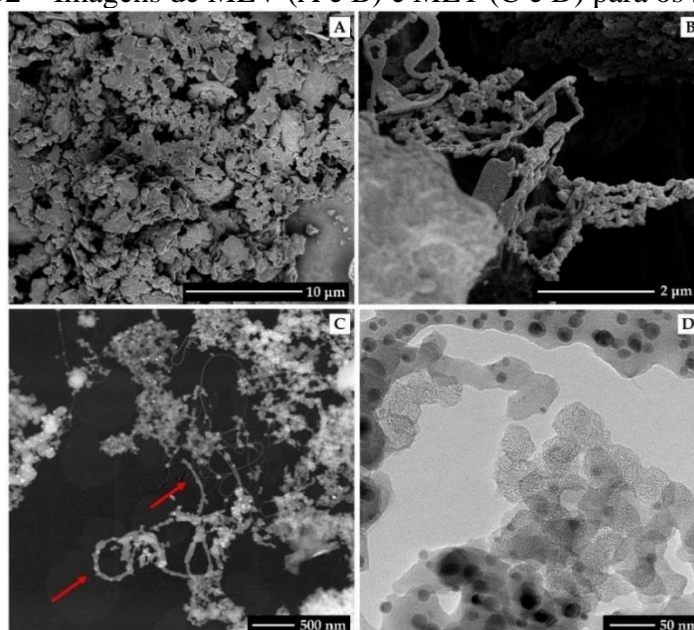
Paralelamente, com base nos resultados de permeabilidade e eficiência, as fibras produzidas sob as condições de 20% de concentração de PET, 1,2 mL/h de vazão da solução e 22 kV de tensão elétrica foram selecionadas para o processo de impregnação com SWCNTs. Essa escolha foi fundamentada no fator de qualidade superior desses filtros em comparação com os demais.

Dessa forma, a seleção das condições específicas para a impregnação com SWCNTs foi feita por considerações distintas relacionadas ao diâmetro médio, permeabilidade e eficiência dos meios filtrantes, visando alcançar um desempenho otimizado na aplicação das membranas como filtros de ar.

5.6. *Impregnação de nanotubos de carbono*

A caracterização morfológica dos SWCNTs foi realizada por meio de técnicas de MEV e MET, e as respectivas imagens foram apresentadas na Figura 32 em duas diferentes escalas. Nas imagens de MEV (A e B), foi possível observar de forma detalhada a superfície externa dos SWCNTs, enquanto nas imagens de MET (C e D), a estrutura interna dos SWCNTs foi observada, permitindo uma análise mais aprofundada da morfologia interna dos nanotubos.

Figura 32 – Imagens de MEV (A e B) e MET (C e D) para os SWCNTs.



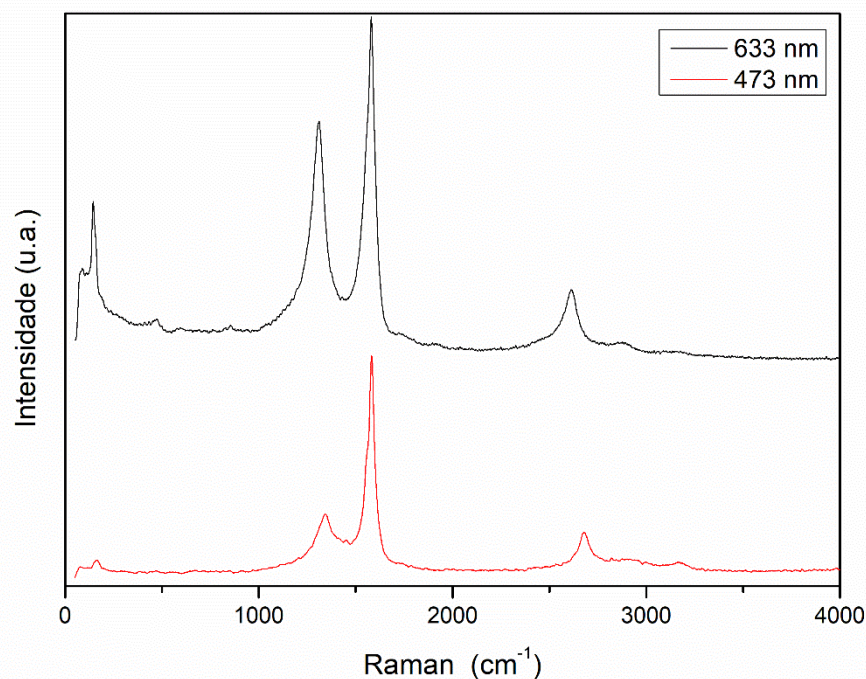
Analisando as imagens apresentadas na Figura 32, observam-se regiões aglomeradas e regiões com formato de tubos. Foi possível verificar a presença de tubos na Figura 32(C), conforme indicado pelas setas vermelhas. Além dos tubos, na Figura 32(D), foram observadas diferentes morfologias na amostra, que correspondem à presença de estruturas de carbono amorfo e partículas do catalisador (pontos escuros), características comuns em SWCNTs não purificados e produzidos pelo método de descarga de arco (MONTORO; MATSUBARA; ROSOLEN, 2014; MONTORO; ROSOLEN, 2006; MÜLLER *et al.*, 2019).

A difícil visualização das paredes dos tubos de SWCNTs nas imagens de MEV e MET se deve principalmente ao preparo das amostras para as análises. Montoro e Rosolen (2006) utilizaram os mesmos nanotubos de carbono do presente trabalho e apresentaram imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM, do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), nas quais foi observada uma concentração de aglomerados de SWCNTs junto com carbono amorfo e nanopartículas metálicas (com diâmetros variando de 5 a 100 nm), como evidenciado na Figura 32. Além disso, os autores observaram nanotubos ordenados com um diâmetro médio de 1,4 nm, o que não foi observado com clareza nas imagens do presente trabalho.

A análise de EDS dos SWCNTs foi realizada para identificar e quantificar as partículas de catalisador e seu suporte, utilizados na síntese dos nanotubos de carbono, presentes na amostra (MONTORO; MATSUBARA; ROSOLEN, 2014; MONTORO; ROSOLEN, 2006). A composição da amostra foi de $92,31 \pm 6,31\%$ de carbono; $5,07 \pm 3,51\%$ de oxigênio; $0,27 \pm 0,22\%$ de silício; $0,59 \pm 0,68\%$ de ferro; $0,90 \pm 1,20\%$ de níquel; e $0,76 \pm 1,01\%$ de cobalto. Conforme esperado, a maior parte da amostra é composta por carbono, que corresponde aos nanotubos de carbono, enquanto os demais elementos correspondem ao catalisador e seu suporte. Isso se deve ao fato de que a síntese dos nanotubos utilizou pós metálicos de Fe/Ni/Co como catalisador (DE FREITAS NETO *et al.*, 2021; MONTORO; MATSUBARA; ROSOLEN, 2014).

Com o objetivo de verificar a presença de impurezas e possíveis defeitos estruturais nos SWCNTs utilizados, foi realizada uma análise de espectroscopia Raman. Os espectros Raman gerados com dois diferentes lasers, de 473 e 633 nm de comprimento de onda, estão apresentados na Figura 33.

Figura 33 – Espectro de Raman para os SWCNTs.



O espectro Raman dos SWCNTs é predominantemente caracterizado por quatro modos de espalhamento. O primeiro é o modo de respiração radial (RBM), que ocorre na faixa de baixo número de onda (100-300 cm^{-1}). Ele é gerado pelas vibrações radiais de baixa energia dos átomos de carbono na estrutura do nanotubo e é característico somente dos SWCNTs, ou seja, ausente em outras estruturas de grafeno. Outro modo característico é fornecido pela Banda G, comumente observada em torno de 1600 cm^{-1} , que representa um modo vibracional tangencial encontrado em todos os materiais grafíticos. Nele, os átomos vizinhos se movem em direções opostas ao longo da superfície do tubo, similarmente ao grafite bidimensional. A Banda D é induzida pela desordem dispersiva e aparece em números de onda abaixo da Banda G (~1350 cm^{-1}), indicando a presença de defeitos na rede de SWCNTs, nos quais as ligações C-C estão hibridizadas sp^3 em vez da hibridização sp^2 regular. Quanto mais intenso e largo é esse pico, maior a presença de carbono amorfo. A Banda G', localizada em números de onda acima da Banda G (~2700 cm^{-1}), representa um harmônico relacionado de segunda ordem do modo D (IVANOVA *et al.*, 2012; JORIO; SAITO, 2021). A partir dos espectros de Raman gerados foi possível comprovar que o nanotubo de carbono utilizado era do tipo SWCNT.

A relação entre as Bandas D e G permite avaliar a qualidade da amostra, relacionada à pureza dos CNTs. Intensidades similares dessas bandas indicam uma alta quantidade de defeitos estruturais (COSTA *et al.*, 2008; IVANOVA *et al.*, 2012; JORIO; SAITO, 2021).

Na análise da amostra de SWCNT utilizada nesse trabalho, utilizando o espectro obtido com o laser de 633 nm, as Bandas D, G e G' foram localizadas em 1310 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ e 2612 cm⁻¹, respectivamente. O cálculo da relação entre as intensidades das Bandas D e G (I_D/I_G) resultou em 0,73. Ao considerar o espectro obtido com o laser de 473 nm, as Bandas D, G e G' foram localizadas em 1343 cm⁻¹, 1582 cm⁻¹ e 2678 cm⁻¹, respectivamente, resultando em uma relação I_D/I_G de 0,31. Um maior valor de I_D/I_G, indica uma maior quantidade de defeitos nos CNTs.

Portanto, ao considerar os dois lasers utilizados, foi observada uma baixa razão I_D/I_G, sugerindo um baixo grau de defeitos na amostra de SWCNTs. Este resultado corrobora com os estudos de Montoro, Matsubara e Rosolen (2014) e Ngoy *et al.* (2014). Além disso, foi observado um aumento na razão I_D/I_G à medida que o comprimento de onda do laser utilizado na análise aumentou, o que está em concordância com o estudo de Costa *et al.* (2008).

Relacionando este resultado com as imagens de microscopia (Figura 32), a maior razão I_D/I_G também está associada às impurezas observadas, como carbono amorfo e partículas de catalisador.

O diâmetro de um SWCNT (d_t) pode ser estimado pela proporcionalidade à frequência do RBM, de acordo com a expressão apresentada na Equação 19 (COSTA *et al.*, 2008).

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (19)$$

em que ω_{RBM} é a frequência de vibração, e A e B são constantes empíricas relacionadas a influências ambientais e interações entre tubos, respectivamente (COSTA *et al.*, 2008; MONTORO; MATSUBARA; ROSOLEN, 2014). De acordo com Montoro, Matsubara e Rosolen (2014) os valores das contante A e B são 224 cm⁻¹ nm e 14 cm⁻¹, respectivamente. Observa-se que a banda RBM ocorre em 162 cm⁻¹ quando

excitada pelo laser de 473 nm, sugerindo que os tubos possuem um diâmetro médio de 1,5 nm. Similarmente, a banda RBM em 144 cm^{-1} , quando excitada pelo laser de 633 nm, indica um diâmetro médio de 1,7 nm para os tubos.

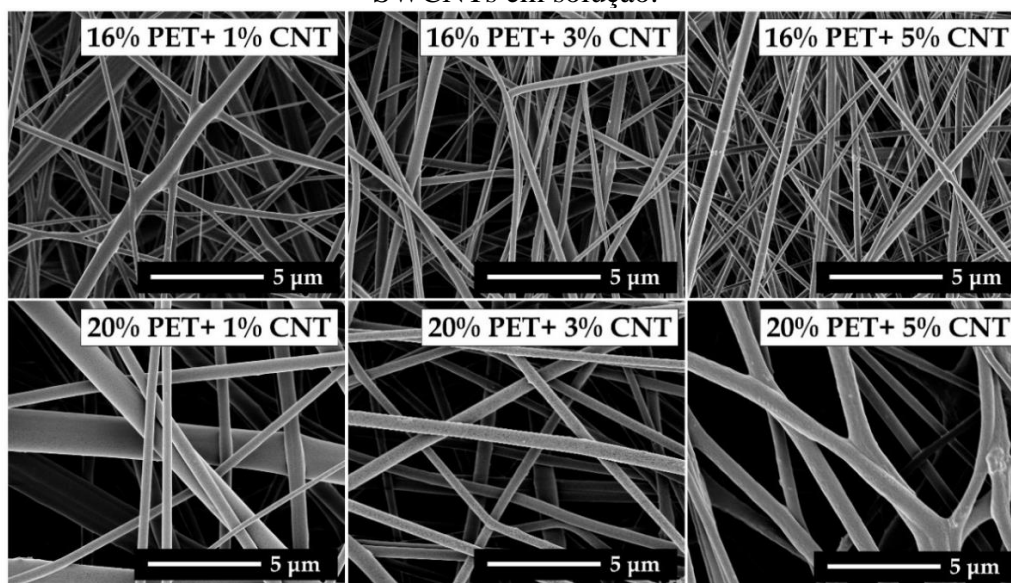
Posteriormente a caracterização dos nanotubos, realizou-se a impregnação SWCNTs diretamente em solução com o PET a ser eletrofiada. A Figura 34 mostra as membranas obtidas após o processo de eletrofição.

Figura 34 – Membrana PET com SWCNTs em solução.



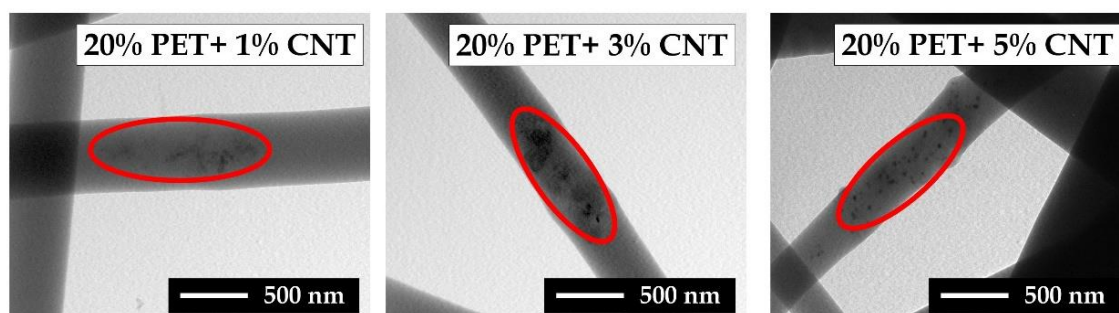
A Figura 35 apresenta as imagens de MEV da fibra de PET com SWCNTs eletrofiada nas seguintes condições: 16 e 20% PET (m/v); 1, 3 e 5% SWCNT (m/m) em relação ao PET; 1,2 mL/h; 22 kV; e 12 cm.

Figura 35 – Imagens de MEV das membranas de 16 e 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs em solução.



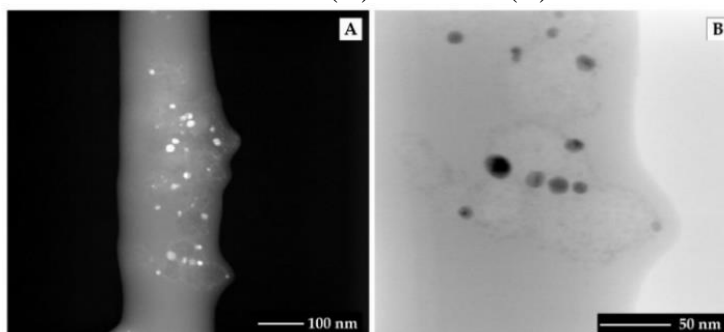
Nas imagens da Figura 35, não nota-se a presença do SWCNTs nas fibras de PET. Esse fato pode ser explicado devido à incorporação dos nanotubos pelo PET, ou seja, os SWCNTs ficaram recobertos pelas fibras de PET e não em superfície. Resultado semelhante foi obtido por Ahn, Chi e Kang (2008), onde os nanotubos de carbono ficam no interior da fibra. Sendo assim, foi realizado as imagens de MET para observar a presença e dispersão dos SWCNTs nas fibras de 20% de PET, conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Imagens de MET das membranas de 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs.



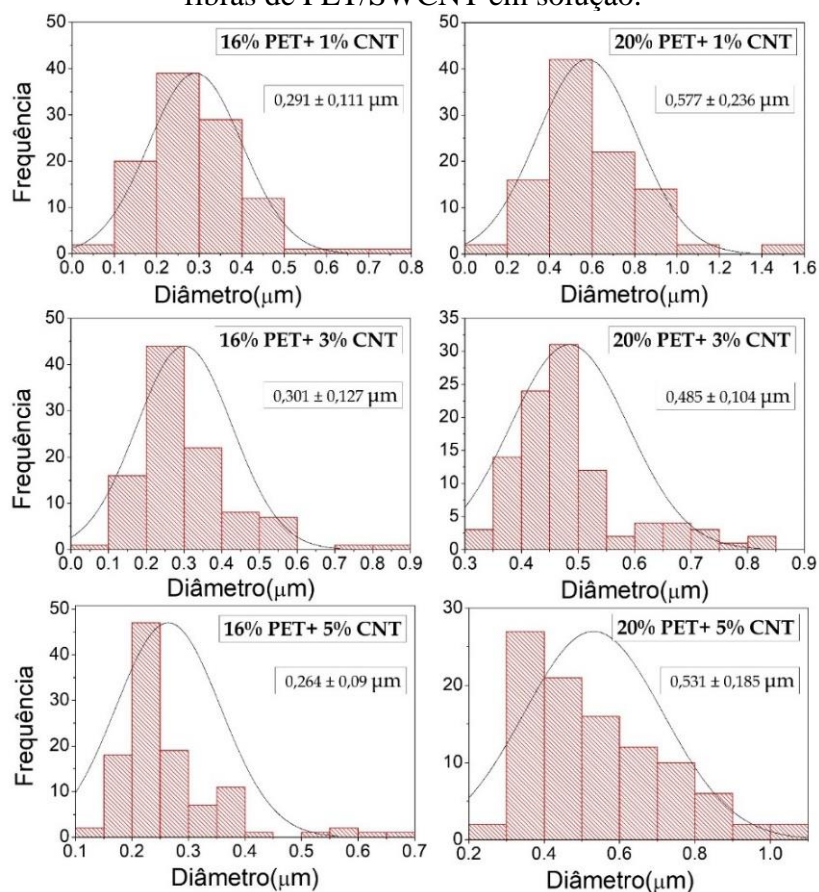
Com as imagens de MET foi possível observar a presença de SWCNTs no interior das fibras de PET, conforme mostrado na Figura 36. A análise revelou um aumento na concentração de SWCNTs nas fibras, evidenciando a incorporação dos nanotubos. Imagens mais detalhadas, obtidas em escalas mais próximas, foram realizadas para facilitar a visualização dos nanotubos de carbono presentes nas amostras (Figura 37). Na Figura 37, foram identificadas estruturas similares às apresentadas nas imagens de MET para SWCNTs (Figura 32 (C e D)).

Figura 37 – Imagens de MET das membranas de 16% de PET com 5% de SWCNTs em diferentes escalas (A) 100 nm e (B) 50 nm.



A Figura 38 apresenta os histogramas de distribuição de diâmetro das fibras produzidas de 16 e 20% PET impregnados com 1, 3 e 5% SWCNTs em solução eletrofiada nas seguintes condições: 1,2 mL/h; 22 kV; e 12 cm.

Figura 38 – Histogramas distribuição de diâmetro, diâmetro médio e desvio padrão das fibras de PET/SWCNT em solução.



Comparando-se o valor do diâmetro médio obtido para as fibras com SWCNT em relação as fibras de PET puro (para 16% de PET, tem-se diâmetro médio de $0,327 \pm 0,173 \mu\text{m}$), nas mesmas condições experimentais, foi possível observar uma diminuição no valor do diâmetro médio quando tem-se a adição de SWCNT as soluções de 16% de PET. Para as fibras com 20% de PET ocorreu o aumento do diâmetro médio com a adição de SWCNTs em relação as fibras de PET puro (para 20% de PET, tem-se diâmetro médio de $0,404 \pm 0,165 \mu\text{m}$). No entanto, considerando os desvios padrões de cada amostra, os valores de diâmetro para as fibras com adição de SWCNTs estão na faixa apresentadas pelas fibras de PET puro.

Como o objetivo do presente trabalho foi a aplicação das fibras com SWCNTs para produção de filtros capazes de adsorverem gases tóxicos, o fato de os nanotubos não estarem em superfície pode ser um problema, causando a ineficiência na adsorção. Assim, uma segunda metodologia de impregnação foi testada buscando tentar contornar esse problema e deixando os nanotubos dispersos em superfície.

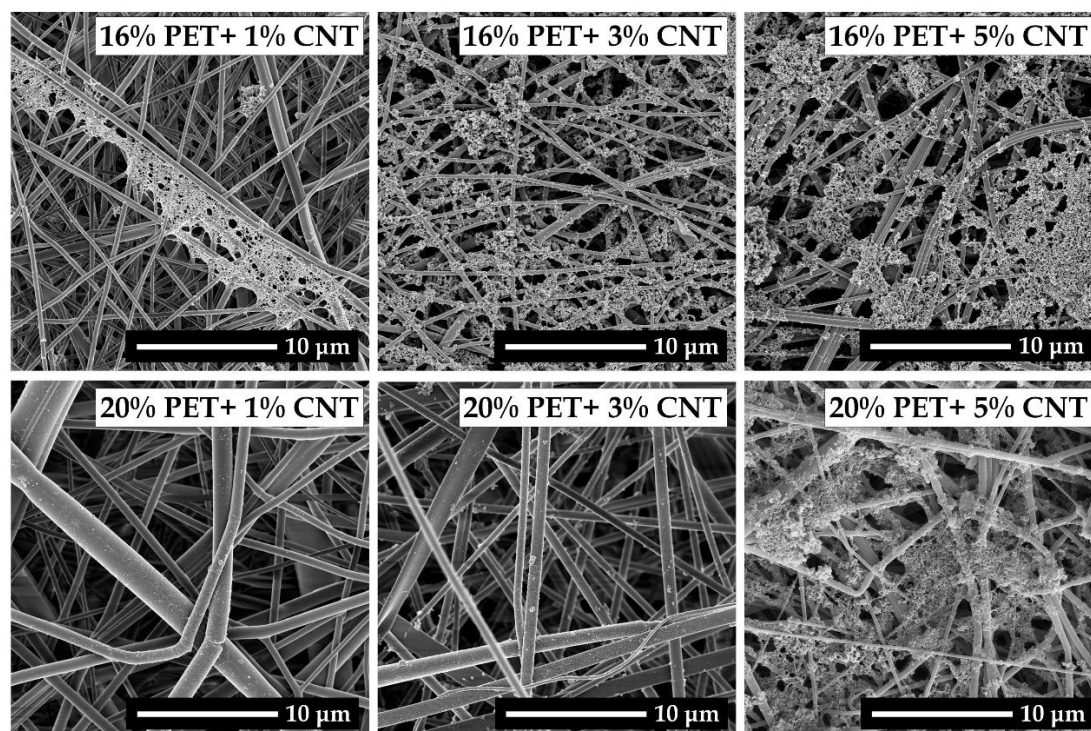
Foi realizado o processo de impregnação de SWCNTs na superfície dos filtros de PET, os quais foram produzidos por eletrofição através da filtração a vácuo de uma dispersão de água/SWCNT. A Figura 39 mostra a membrana obtida para uma concentração de 5% de SWCNT. As massas das fibras antes e após o processo de filtração a vácuo foram medidas para validar a porcentagem de SWCNTs impregnada.

Figura 39 – Membranas de PET com 5% de SWCNTs em superfície.



A Figura 40 apresenta as imagens obtidas por MEV das fibras de PET impregnadas com SWCNTs em superfície. Analisando a Figura 40, foi possível evidenciar os SWCNTs contidos na superfície das fibras de PET, principalmente para as membranas com 16% de PET. Em algumas regiões, foi possível observar a formação de membranas de SWCNTs entre as fibras de PET, como mostrado para a fibra com 16% de PET e 1% de SWCNT.

Figura 40 – Imagens de MEV das membranas de 16 e 20% de PET com 1, 3 e 5% de SWCNTs em superfície.



O aumento da concentração de SWCNTs resultou na formação de aglomerados na superfície da membrana. Uma possível solução para melhorar a dispersão dos nanotubos é o uso de surfactantes, conforme demonstrado em Santos *et al.* (2015). Além disso, nas imagens de MEV das fibras com 16% de PET, verificou-se uma maior quantidade de SWCNTs em relação às fibras com 20% de PET. As fibras com 20% de PET apresentaram uma eficiência de coleta de 95%, como relatado anteriormente. Levando este fato em consideração, possivelmente uma parte dos SWCNTs passou pelas membranas durante o processo de filtração a vácuo, o que corrobora com as imagens de MEV apresentadas na Figura 40, nas quais é possível observar uma menor quantidade de SWCNTs na superfície das fibras com 20% de PET.

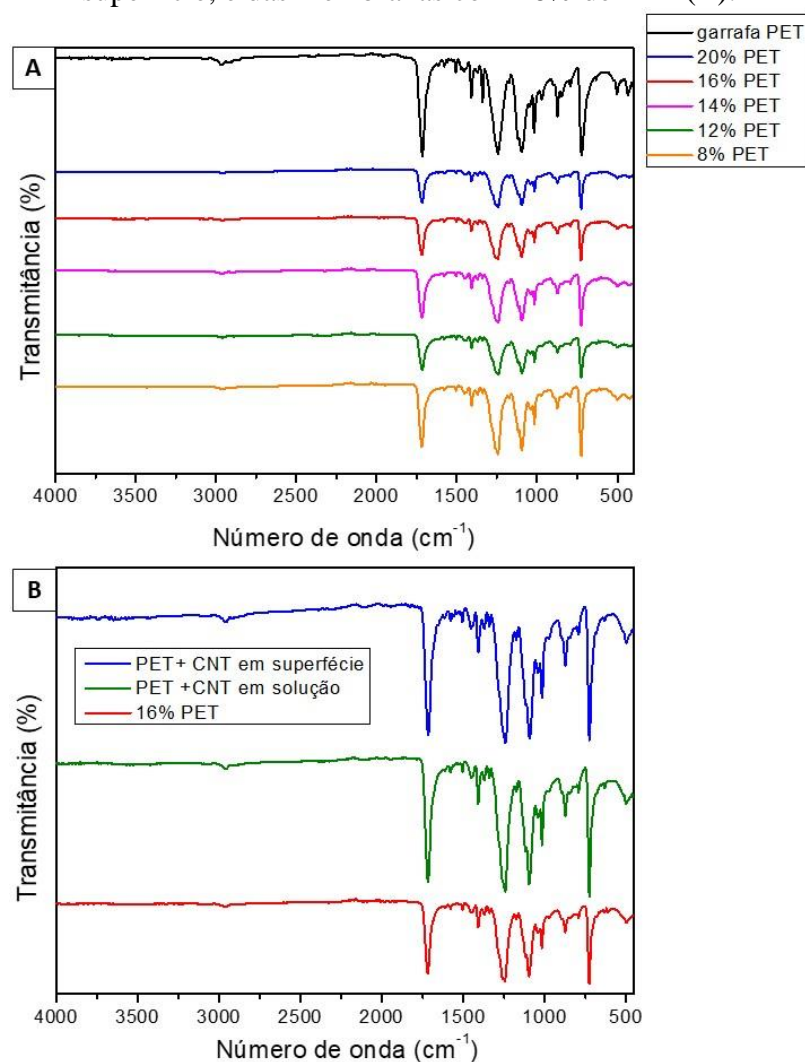
5.7. Caracterização dos meios filtrantes

Os meios filtrantes produzidos foram submetidos a análises estruturais, térmicas e morfológicas, com o objetivo de compreender as características dos filtros, fundamentais para a otimização de seu desempenho e aplicabilidade.

5.7.1. Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR)

A Figura 41(A) fornece os espectros de infravermelho (FTIR) das membranas obtidas de PET nas concentrações de 8, 12, 14, 16, 20% e da garrafa PET utilizada para produção das soluções poliméricas. A Figura 41(B) fornece os espectros de infravermelho das membranas de 16% de PET com adição de 5% de SWCNTs em solução e em superfície. Observou-se nos espectros a presença das principais bandas características do PET (2958 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} e 725 cm^{-1}), evidenciadas no espectro da garrafa PET.

Figura 41 – Espectros de FTIR das membranas obtidas na eletrofiliação a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% e da garrafa PET (A); e das membranas de 16% de PET com adição de 5% de SWCNTs em solução e em superfície, e das membranas com 16% de PET (B).



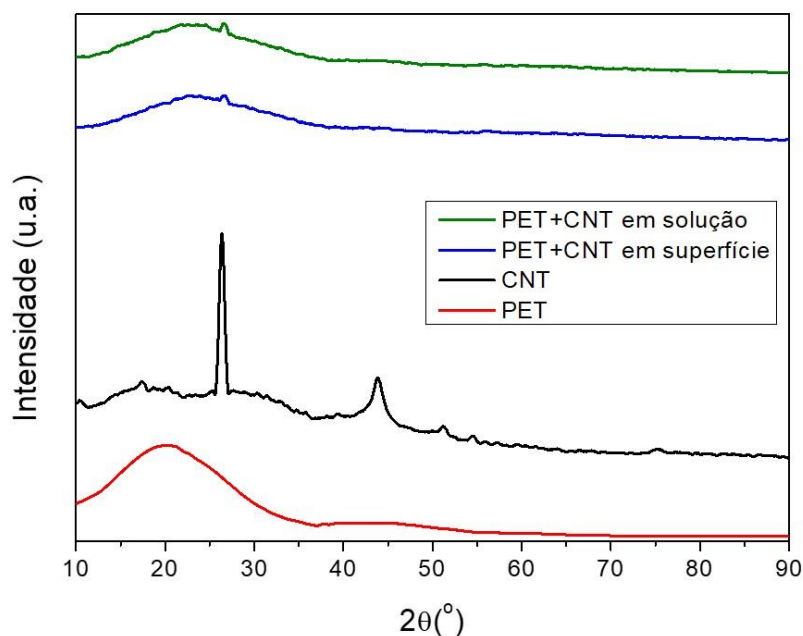
A banda em 2958 cm^{-1} corresponde ao C–H axial da estrutura aromática encontrada no polímero. As bandas 1716 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo carbonila C=O do éster do ácido tereftálico, ao estiramento do éster (C=O)–C e ao estiramento do éster C=O/O–CH₂, respectivamente. Em 725 cm^{-1} tem-se as vibrações oscilantes C–H das estruturas aromáticas. Nota-se em 1407 cm^{-1} uma banda referente a deformação no plano do anel C–H. As bandas em 1043 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} são referentes a deformação no plano do anel C–H, conformação gauche). Em 872 cm^{-1} tem-se a vibração plana da ligação C–H do anel aromático (CHINCHILLAS-CHINCHILLAS *et al.*, 2019; SELATILE *et al.*, 2021; STRAIN *et al.*, 2015).

As alterações nas intensidades das bandas se devem, principalmente, à variação de profundidade e região aos quais foram feitas as medidas de FTIR por ATR. Os testes de FTIR para a garrafa de PET evidenciam que não ocorreu mudanças estruturais nas fibras com relação a garrafa PET, nem houve degradação do polímero durante o processo de produção das fibras. Além disso, os resultados também comprovam que não há presença de solventes nas fibras produzidas. Segundo Strain *et al.* (2015) para o TFA, as bandas referente ao estiramento C-F localizam-se entre $1250\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, e o alongamento simétrico e assimétrico da ligação C-Cl do DCM localiza-se em 874 e 771 cm^{-1} . Não se observa mudanças estruturais com relação a adição de nanotubos de carbono tanto em solução quanto em superfície.

5.7.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

A Figura 42 exibe os difratogramas de raios-X para os SWCNTs, para as membranas obtidas de PET na concentração de 16% e para as membranas obtidas com 5% de SWCNTs em solução e em superfície. Observa-se a presença dos principais picos característicos dos SWCNTs.

Figura 42 – DRX dos SWCNTs e das membranas obtidas na eletrofiação a partir das soluções com concentração de 16% de PET, 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície.



Os resultados obtidos pelo difratograma revelaram um pico amplo para as nanofibras de PET, indicativo de uma estrutura amorfa, em torno de $20,5^\circ$. Esse resultado está em concordância com os resultados encontrados na literatura, conforme referência de Yasin *et al.* (2020) e Abdulrazzak, Alkiam e Hussien (2019) para nanotubos de carbono e Meng *et al.* (2012) para nanofibras de PET. Embora o PET seja, por natureza, um polímero semicristalino, o processo de eletrofiação promove a rápida solidificação do jato eletrofiado, resultando em fibras com baixa cristalinidade, como também observado em estudos anteriores (SELATILE *et al.*, 2021; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS; AL-MARZOUQI, 2020).

O difratograma do SWCNT revelou picos diferentes em $2\theta \approx 26^\circ$ e 44° , os quais estão associados à difração dos planos (002) e (100), respectivamente. Esses picos são indicativos da estrutura dos anéis hexagonais apresentados nas folhas de grafite que são específicas dos SWCNTs (MANNA; SRIVASTAVA, 2018; PARK; KIM; LEE, 2016).

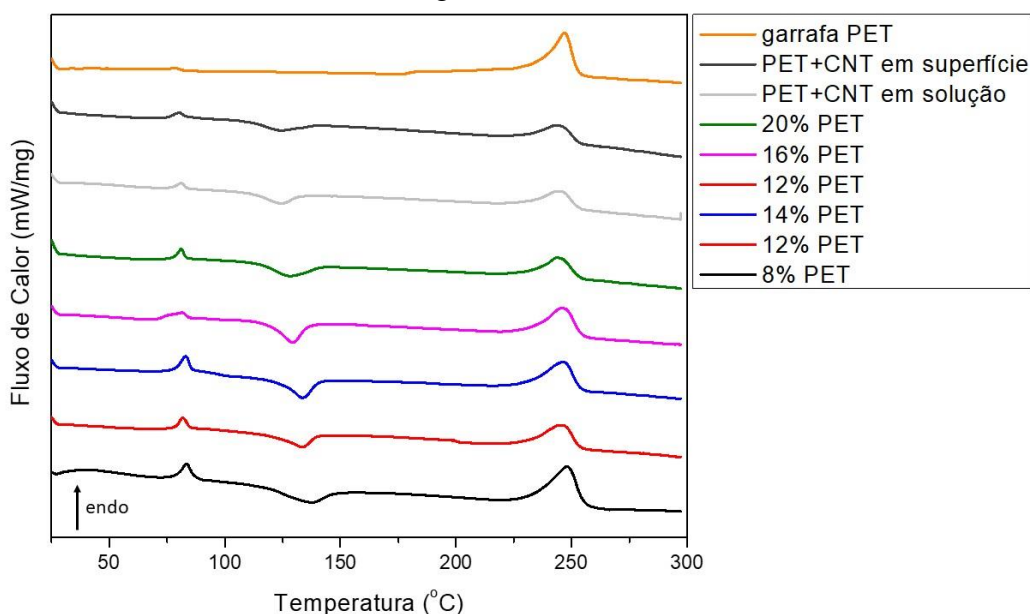
As amostras contendo nanofibras de PET impregnadas com SWCNTs, tanto em solução quanto em superfície, apresentaram difratogramas semelhantes. Nota-se a característica amorfa das nanofibras, assim como no difratograma das nanofibras de PET. O pico característico em $2\theta \approx 26^\circ$ foi associado à presença de SWCNTs. Devido à

adição de uma quantidade relativamente pequena de SWCNTs, os picos característicos dos SWCNTs não foram tão evidentes em comparação com os picos observados nos SWCNTs puros. Além disso, destaca que não há diferença aparente nas curvas em relação ao tipo de impregnação utilizado, seja em superfície ou em solução.

5.7.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 43 apresenta as curvas de DSC obtidas para as membranas com 8, 12, 14, 16 e 20% de PET e para as membranas de 16% de PET produzidas com 5% de SWCNTs em solução e em superfície. Além das fibras, foi realizada análise térmica da garrafa PET utilizada para produção das soluções.

Figura 43 – Curvas de DSC das membranas obtidas na eletrofição a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20%, das membranas de 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície; e da garrafa PET.



A partir das curvas de DSC apresentadas na Figura 43, é possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_f) e a temperatura de cristalização (T_c) para cada amostra analisada. A T_g para a garrafa PET foi de 78,5°C,

próxima a esperada (78°C) (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008). A T_g para as fibras eletrofiadas foi mascarada por um pico endotérmico, porém não ocorreu mudanças significativas no seu valor em relação ao valor da T_g da garrafa PET, apenas um pequeno aumento esperado devido a maior região amorfa das fibras, como pode ser observado na Tabela 18. O pico exotérmico fornece a T_c das amostras, juntamente com a variação de entalpia de cristalização. O pico endotérmico fornece a T_f das amostras, juntamente com a variação de entalpia de fusão. Os valores fornecidos pelas curvas de DSC para cada amostras estão apresentados na Tabela 18. O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi calculada por meio da Equação 20:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(1 - M_{CNT}) \cdot \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (20)$$

sendo ΔH_f a variação da entalpia de fusão da amostra; ΔH_c a variação da entalpia de cristalização da amostra, ΔH_f^0 a variação da entalpia de fusão para o PET 100% cristalino e M_{CNT} a concentração de SWCNT (AHN; CHI; KANG, 2008). Conforme Veleirinho, Rei e Lopes-da-Silva (2008) ΔH_f^0 para o PET é 135,8 J/g. Os valores de χ_c para as amostras analisadas estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados obtidos das curvas de DSC e o grau de cristalinidade para a garrafa PET, para as membranas de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% PET, 16% PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície.

Amostra	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)
8% PET	83,31	248,06	44,53	137,06	17,39	19,99
12% PET	81,84	246,02	37,59	133,23	15,80	16,05
14% PET	83,17	246,50	40,06	133,65	19,24	15,33
16% PET	81,30	245,82	38,35	129,29	19,47	13,90
20% PET	81,05	244,06	32,47	127,78	19,01	9,912
PET+CNT em solução	81,19	244,97	30,66	124,26	11,91	13,81
PET+CNT em superfície	80,00	244,10	35,59	123,67	14,20	15,75
garrafa PET	78,51	247,08	49,72	-	0	36,61

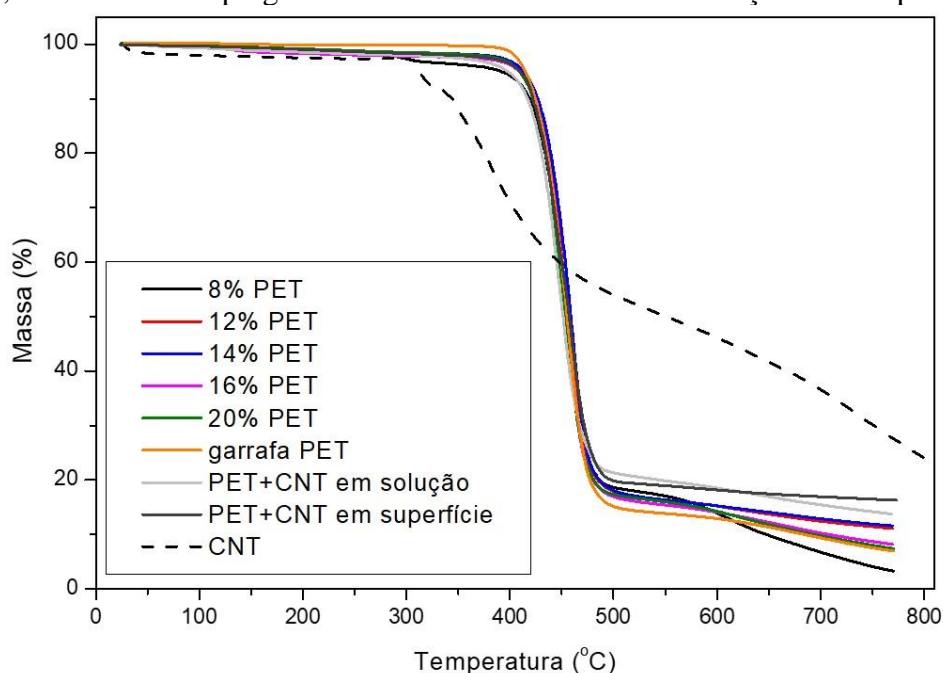
Os valores de T_f e T_c estão dentro da faixa apresentada na literatura (LITTLE *et al.*, 2020; SELATILE *et al.*, 2021). O aumento da concentração do PET nas fibras,

provocou uma diminuição na T_c , assim como uma diminuição no χ_c , ou seja, quanto maior a concentração de PET em solução as cadeias poliméricas se organizam e se orientam menos no trajeto agulha-coletor. A adição de SWCNT provocou um pequeno aumento no χ_c das membranas produzidas com SWCNTs em superfície, uma vez que a concentração de PET nessa fibra foi de 16%. Esse resultado por estar associado a cristalinidade dos SWCNTs impregnados. A T_f não alterou com a adição de SWCNT, resultado semelhante ao encontrado por Ahn, Chi e Kang (2008). O χ_c para a garrafa PET foi de 36,61% superior ao valor de 21,2% encontrado por Strain *et al.* (2015) e superior aos valores encontrados para as fibras.

5.7.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TG foram obtidas para as membranas com 8, 12, 14, 16 e 20% de PET e para as membranas obtidas com SWCNTs em solução e em superfície, conforme mostrado na Figura 44. Além das membranas de PET, foi realizado análise térmica da garrafa PET utilizada para produção das soluções e dos SWCNTs.

Figura 44 – Curvas TG da garrafa PET, dos SWCNTs e das membranas obtidas na eletrofição a partir das soluções com concentração de PET de 8%, 12%, 14%, 16%, 20%, 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície.



A temperatura de início da decomposição térmica (T_{onset} , temperatura de início extrapolado) das amostras e a porcentagem de perda de massa referente à degradação (entre T_{onset} até 770°C) são apresentadas na Tabela 19. Todas as amostras contendo PET mostraram apenas um estágio de perda de massa significativo na faixa entre $350\text{-}550^{\circ}\text{C}$, com T_{onset} em torno de 430°C , correspondente à decomposição e carbonização do PET.

Tabela 19 – Dados obtidos das curvas TG para as fibras de 8%, 12%, 14%, 16%, 20% PET, PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução e em superfície, garrafa PET e dos SWCNTs.

Amostra	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	Perda de massa (%)
8% PET	430,66	96,79
12% PET	431,70	88,79
14% PET	435,17	88,43
16% PET	431,83	91,69
20% PET	429,80	92,74
PET+CNT em solução	426,17	86,23
PET+CNT em superfície	424,78	83,68
garrafa PET	430,76	93,19
SWCNT	329,75	-

A estabilidade térmica não foi afetada pelo aumento da concentração do PET e nem pela adição de SWCNTs na fibra. No caso da não influência pela adição de SWCNTs na estabilidade térmica, se deve principalmente porque a quantidade adicionada foi pequena (5% (m/m)). Os SWCNTs exibiram T_{onset} em torno de 330°C , com uma perda de massa de 75% até atingir 800°C . É importante notar que a estabilidade térmica desses nanotubos pode variar de acordo com o método utilizado em sua produção (MANSFIELD *et al.*, 2013).

5.7.5. Porosidade

O cálculo da porosidade foi conduzido de maneira teórica por meio da Equação de Davies (Equação 12) e, experimentalmente, utilizando duas metodologias distintas, conforme descrito nas Equações 13 e 14. Visto que a fração em massa dos SWCNTs é pequena em comparação com a fração de PET e suas densidades são próximas (PET =

1,38 g/cm³ (ABBASI *et al.*, 2018; CHEN; LIU; CEBE, 2009); SWCNT ~ 1,33 a 1,4 g/cm³ (CHEN; LIU; CEBE, 2009; JING LI; LUMPP, 2006)), foi considerada somente a densidade do PET para calcular as porosidades experimentais. A Tabela 20 apresenta os dados obtidos pelas três equações (dados em %, ou seja, $\epsilon \times 100\%$) utilizadas para fibras com PET e PET/SWCNT em diferentes concentrações e metodologias de impregnação.

Tabela 20 – Porosidade dos filtros de PET, PET/SWCNT em solução e PET/SWCNT em superfície.

Concentração PET (%)	Concentração SWCNT (%)	Porosidade teórica (%) ¹	Porosidade Experimental ² (%)	Porosidade Experimental ³ (%)
8	0	98,73 ± 0,01	88,64 ± 0,01	75,98 ± 0,05
12	0	98,18 ± 0,01	86,12 ± 0,01	81,53 ± 0,01
16	0	95,96 ± 0,04	89,86 ± 0,01	91,52 ± 0,00
20	0	96,47 ± 0,02	90,35 ± 0,01	92,52 ± 0,01
Em solução				
16	1	97,64 ± 0,02	84,24 ± 0,01	89,40 ± 0,05
16	3	96,98 ± 0,02	83,60 ± 0,03	84,66 ± 0,03
16	5	97,51 ± 0,02	87,23 ± 0,03	88,09 ± 0,04
20	1	97,48 ± 0,02	89,53 ± 0,03	90,95 ± 0,01
20	3	97,87 ± 0,01	89,47 ± 0,00	91,27 ± 0,04
20	5	97,45 ± 0,02	86,63 ± 0,03	89,37 ± 0,01
Em superfície				
16	1	-	87,31 ± 0,00	79,24 ± 0,03
16	3	-	88,05 ± 0,02	82,02 ± 0,03
16	5	-	88,81 ± 0,02	81,96 ± 0,02
20	1	-	84,91 ± 0,02	82,20 ± 0,02
20	3	-	89,70 ± 0,01	84,80 ± 0,02
20	5	-	89,97 ± 0,02	82,77 ± 0,04

¹Obtida pela Equação 12 (Davies)

²Obtida pela Equação 13 (massa da amostra)

³Obtida pela Equação 14 (absorção de álcool butílico)

A porosidade teórica variou entre 98,73% e 96,47% para as fibras sem adição de SWCNTs, enquanto a porosidade experimental variou entre 75,98% e 92,52% considerando as duas metodologias adotadas. O desvio médio encontrado para a porosidade experimental obtida pela Equação 13 em relação a porosidade teórica foi de 5, 6, 3 e 3% para as membranas com 8, 12, 16 e 20%, respectivamente. Já o desvio médio encontrado para a porosidade experimental obtida pela Equação 14 em relação a

porosidade teórica foi de 11, 8, 2 e 2% para as membranas com 8, 12, 16 e 20%, respectivamente.

Considerando as membranas produzidas com PET puro, o meio filtrante com 20% PET apresentou a maior porosidade experimental em relação as demais concentrações, para ambas as metodologias adotadas. A faixa de porosidade calculada teoricamente está de acordo com trabalhos presentes na literatura para nanofibras produzidas por eletrofiação e que utilizam a mesma equação para seu cálculo (DE OLIVEIRA; AGUIAR; GUERRA, 2021).

Ao analisar os dados da Tabela 20 dos meios filtrantes que contém apenas PET, observa-se que o aumento da concentração de PET resultou em uma redução na porosidade teórica, conforme esperado teoricamente. Isso se alinha à ideia de que fibras com raios menores tendem a proporcionar mais espaços vazios, bem como a uma homogeneidade dos poros da amostra, resultando em uma maior porosidade. Entretanto, essa tendência teórica contradiz os resultados obtidos experimentalmente, nos quais a diminuição da concentração de PET está associada a uma redução na porosidade.

Como mencionado anteriormente, o aumento na concentração de PET foi correlacionado ao aumento da permeabilidade e à diminuição da queda de pressão no meio filtrante. Conseqüentemente, espera-se que a porosidade seja mais alta em filtros com maior permeabilidade, ou seja, com maior concentração de polímero. Essa constatação é corroborada pelos valores experimentais obtidos por meio das duas metodologias adotadas, indicando que a Equação de Davies não representou adequadamente os dados experimentais para as membranas com 8 e 12% de PET. Uma explicação para esse fato pode ser relacionada com o fato de que a equação empregada atribuir uma ponderação mais significativa ao raio, em detrimento da queda de pressão, o que pode resultar em uma interpretação inadequada dos dados, especialmente ao desconsiderar o diâmetro dos *beads* formados nas fibras com menor concentração polimérica.

Analisando os dados relacionados com a adição de SWCNTs em solução, ambas as fibras, de 16 e 20% de PET, apresentaram um aumento na porosidade teórica e diminuição na porosidade experimental, para as duas metodologias adotadas, em relação as fibras sem adição de SWCNT. Não se observou variações quanto a variação da concentração de SWCNTs impregnadas.

A incorporação de nanotubos de carbono na superfície da fibra resultou em uma redução mais significativa na porosidade dos meios filtrantes (~10%), principalmente utilizando a metodologia de absorção de álcool butílico, conforme evidenciado na Tabela 20. Essa diminuição global na porosidade pode ser atribuída a uma redução no número de vazios no meio filtrante, uma vez que os nanotubos ocuparam esses espaços, tornando assim o caminho nas camadas de fibras mais restritivo.

5.8. Performance dos meios filtrantes de PET com SWCNT

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade dos meios filtrantes produzidos como filtros de ar, analisou-se como a adição de SWCNTs influenciou na performance dos meios filtrantes de PET em termos permeabilidade ao ar, eficiência de filtração e adsorção de CO₂.

5.8.1. Permeabilidade

A Tabela 21 apresenta os dados obtidos para queda de pressão e constante de permeabilidade (k_1) para os meios filtrantes de PET puro (16 e 20%) e para os meios filtrantes com SWCNTs (1, 3 e 5%) impregnados em solução.

Tabela 21 – Queda de pressão (ΔP), constante de permeabilidade (k_1) e espessura dos filtros de PET e PET/SWCNT em solução.

Filtro	ΔP (Pa)	k_1 (m ²)	Espessura (μm)
16% PET	223,4	$3,19 \times 10^{-13}$	93
16% PET + 1% SWCNT	63,6	$3,81 \times 10^{-13}$	29
16% PET + 3% SWCNT	138,3	$2,85 \times 10^{-13}$	46
16% PET + 5% SWCNT	142,0	$2,88 \times 10^{-13}$	48
20% PET	48,5	$1,07 \times 10^{-12}$	65
20% PET + 1% SWCNT	63,9	$8,09 \times 10^{-13}$	67
20% PET + 3% SWCNT	43,8	$1,20 \times 10^{-12}$	62
20% PET + 5% SWCNT	42,4	$1,13 \times 10^{-12}$	56

A adição de SWCNTs não apresentou efeito significativo sobre a queda de pressão e sobre o coeficiente de permeabilidade. As diferenças observadas na Tabela 21 se devem principalmente pelo efeito da espessura na permeabilidade dos filtros. Esse resultado era esperado, uma vez que os SWCNTs impregnados não foram observados na superfície das fibras, como mostrado nas imagens de MEV (Figura 35).

No caso da adição dos SWCNTs sobre a superfície das fibras, foi possível observar variações entre os filtros com e sem SWCNTs, com relação a queda de pressão e coeficiente de permeabilidade (k_1). Essa variação foi quantificada em porcentagem e os valores obtidos são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Variação em porcentagem no valor da queda de pressão (ΔP) e da constante de permeabilidade (k_1) dos filtros de PET impregnados com SWCNT em superfície em relação aos filtros de PET puro na mesma concentração.

Filtro	Aumento na ΔP (%)	Diminuição no k_1 (%)
16% PET + 1% SWCNT	59,82 ± 3,10	37,92 ± 1,75
16% PET + 3% SWCNT	87,10 ± 6,40	47,22 ± 2,26
16% PET + 5% SWCNT	107,94 ± 4,43	52,22 ± 1,00
20% PET + 1% SWCNT	30,03 ± 1,02	20,79 ± 1,40
20% PET + 3% SWCNT	66,53 ± 13,01	40,72 ± 5,49
20% PET + 5% SWCNT	79,24 ± 19,74	43,35 ± 4,31

Observou-se que ocorreu uma diminuição na constante de permeabilidade dos filtros e um aumento na queda de pressão quando impregnados com SWCNTs em superfície em relação ao filtro de PET puro na mesma concentração. Além disso, o aumento da concentração SWCNTs foi acompanhado do aumento da queda de pressão e diminuição da permeabilidade. Esse resultado era esperado, uma vez que os nanotubos de carbono atuam como barreiras para a passagem de ar, reduzindo, conseqüentemente, a permeabilidade e aumentando a queda de pressão. Esse efeito também se alinha aos dados observados de porosidade, reforçando a relação entre a presença dos nanotubos e a redução significativa na porosidade do meio filtrante.

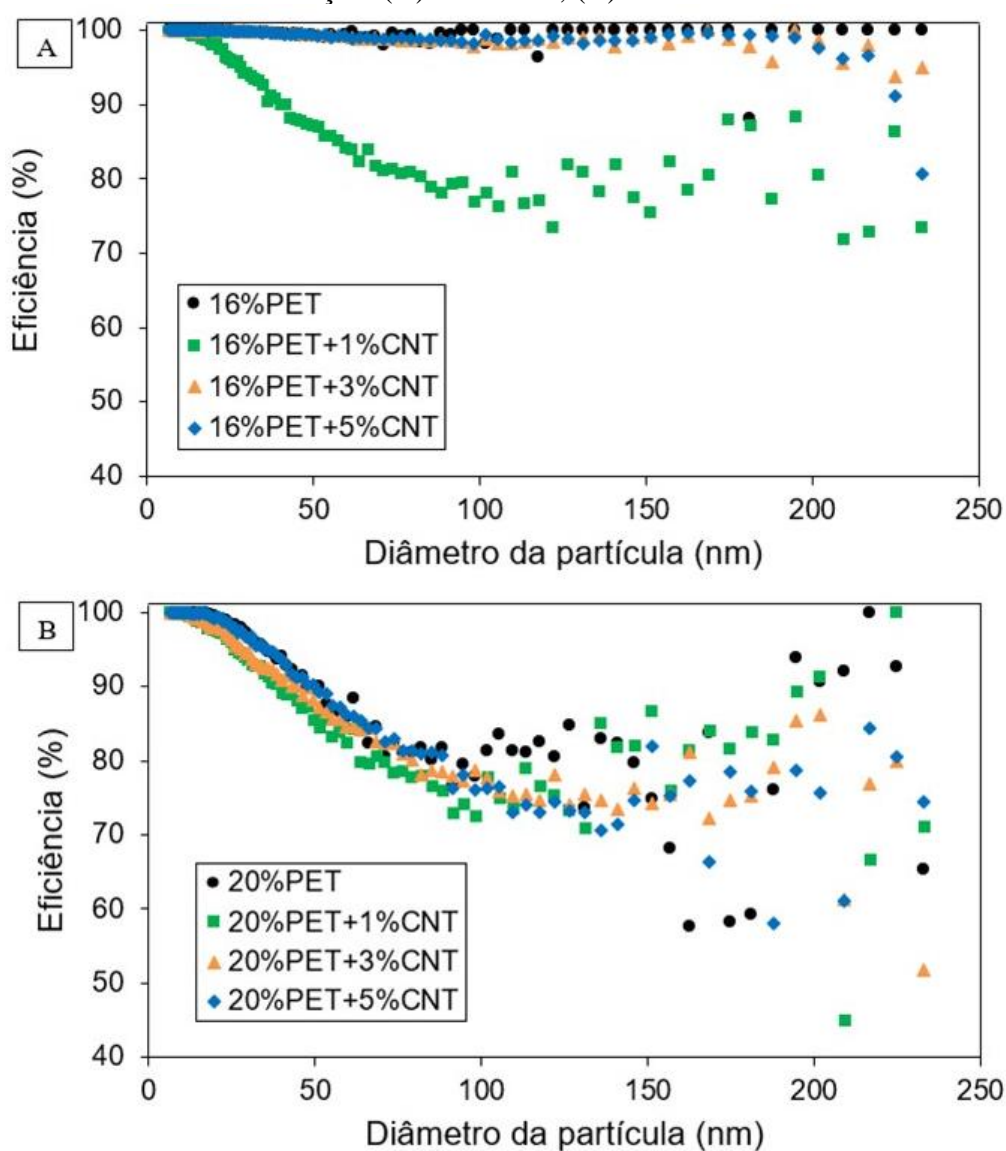
Comparando os meios filtrantes em diferentes concentrações de PET, nota-se que os filtros com 16% apresentaram porcentagens mais pronunciáveis que os filtros com 20%. Esse resultado corrobora com as imagens de MEV (Figura 40) apresentadas

para esses meios filtrantes, nas quais foi possível observar uma maior quantidade de SWCNTs nos meios filtrantes com 16% PET.

5.8.2. Eficiência de filtração

A Figura 45 apresenta a eficiência fracionada de filtração para diferentes tamanhos de partículas coletadas. Os meios filtrantes com adição de 1, 3 e 5% de SWCNTs em solução para os filtros com 16 e 20% de PET foram analisados e comparados com os filtros de polímero puro.

Figura 45 – Eficiência fracionada dos meios filtrantes com 1, 3 e 5% de SWCNTs em solução. (A) 16% PET; (B) 20%PET.



Com base nos dados fornecidos na Figura 45, obteve-se a eficiência global para cada meio filtrante, sendo os resultados apresentados na Tabela 23. Ao relacionar a eficiência de filtração com a queda de pressão associada a cada meio filtrante estudado (Tabela 21), calculou-se o fator de qualidade para cada amostra, também apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 – Eficiência global de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET e PET/SWCNT em solução.

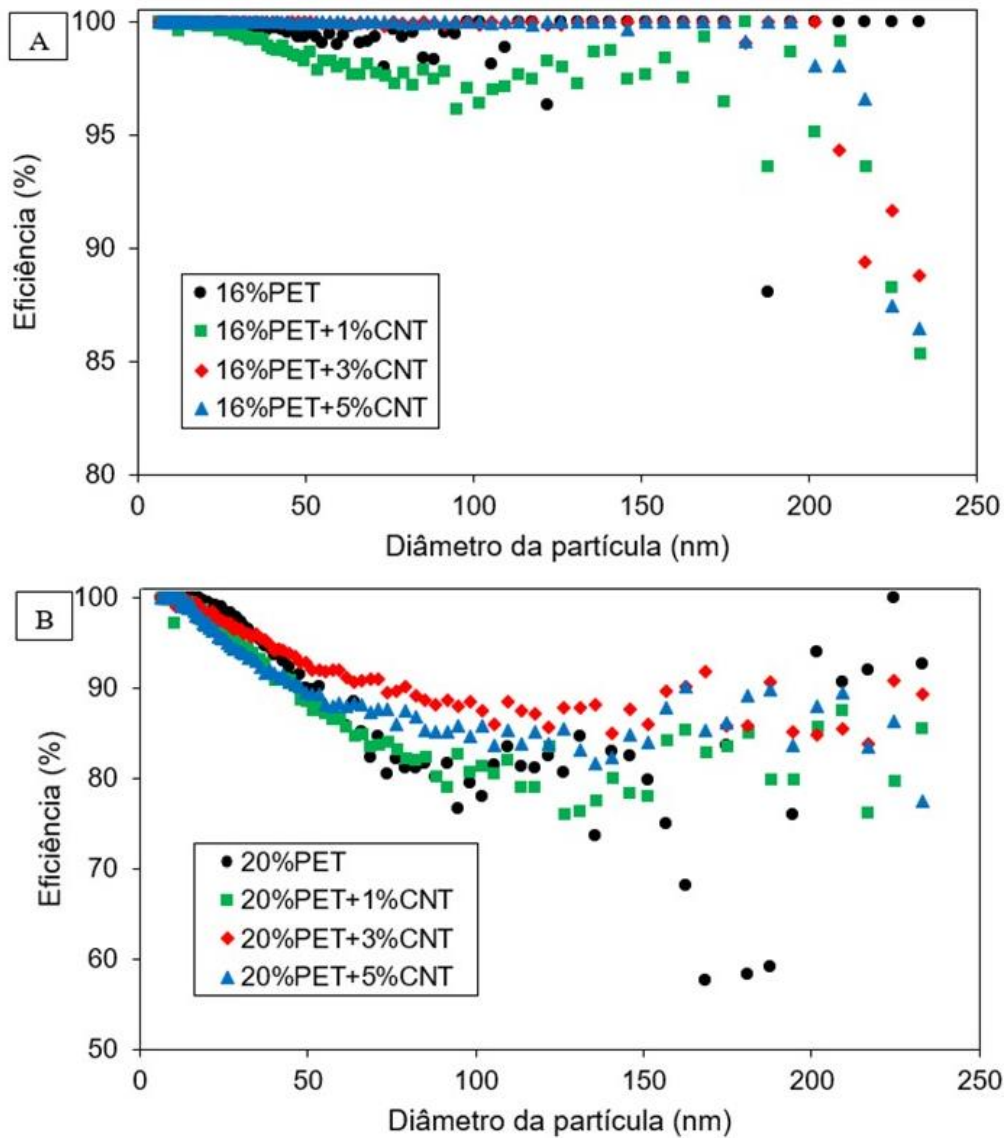
Filtro	Eficiência global (%)	Fator de Qualidade (Pa⁻¹)
16% PET	99,77 ± 0,04	0,0272
16% PET + 1% SWCNT	91,44 ± 0,69	0,0387
16% PET + 3% SWCNT	99,60 ± 0,07	0,0399
16% PET + 5% SWCNT	99,57 ± 0,05	0,0384
20% PET	95,65 ± 0,03	0,0646
20% PET + 1% SWCNT	92,29 ± 0,27	0,0401
20% PET + 3% SWCNT	91,25 ± 0,15	0,0556
20% PET + 5% SWCNT	93,18 ± 0,44	0,0633

Analisando os resultados apresentados, é possível observar que a adição de SWCNTs nas fibras com 16% de PET não causou uma variação significativa na eficiência, mantendo-se próximo a 99,7% para os filtros com 3% e 5% de SWCNT. Além disso, sugere que a diminuição na eficiência para o filtro com 1% de SWCNT pode ser atribuída à redução da espessura do filtro, a qual é aproximadamente três vezes menor. Já o aumento do fator de qualidade com a adição de SWCNTs se deve a diminuição da queda de pressão dos meios filtrantes, conforme apresentado na Tabela 23. Assim, os meios com 16%PET/3%SWCNT e 16%PET/5%SWCNT se mostraram mais favoráveis energeticamente em comparação com o filtro de 16%PET.

A adição de SWCNTs nos meios filtrantes com 20% de PET resultou em uma redução tanto na eficiência dos filtros quanto no fator de qualidade. Além disso, neste caso específico, a redução no fator de qualidade é principalmente atribuível à diminuição da eficiência, uma vez que a variação na queda de pressão não foi significativa, conforme indicado na Tabela 23.

A Figura 46 exibe a eficiência fracionada dos meios filtrantes com impregnação em superfície de 1, 3 e 5% de SWCNTs nos filtros de 16 e 20% de PET, assim como a eficiência para os filtros de polímero puro.

Figura 46 – Eficiência fracionada dos meios filtrantes com 1, 3 e 5% de SWCNTs em superfície. (A) 16% PET; (B) 20%PET.



A partir dos dados da Figura 46, obteve-se a eficiência global para cada meio filtrante, sendo os resultados apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Eficiência de filtração e fator de qualidade dos filtros de PET e PET/SWCNT em superfície.

Filtro	Eficiência global (%)
16% PET	99,77 ± 0,04
16% PET + 1% SWCNT	99,03 ± 0,23
16% PET + 3% SWCNT	99,97 ± 0,00
16% PET + 5% SWCNT	99,98 ± 0,00
20% PET	95,65 ± 0,03
20% PET + 1% SWCNT	92,26 ± 0,33
20% PET + 3% SWCNT	94,65 ± 0,61
20% PET + 5% SWCNT	92,47 ± 0,54

Analisando os dados apresentados na Tabela 24, observa-se que a eficiência de filtração não foi afetada significativamente com a adição de SWCNTs em superfície, principalmente para os filtros com 16%PET. Como no caso da adição de SWCNTs em solução, os filtros que continham 20% de PET apresentaram uma redução na eficiência de filtração. Os filtros de 16%PET/3%SWCNT e 16%PET/5%SWCNT se mostraram mais eficientes em comparação com o filtro de 16%PET, apesar do aumento da queda de pressão (223,4 Pa, 418,0 Pa e 464,45 Pa para 16%PET, 16%PET/3%SWCNT e 16%PET/5%SWCNT, respectivamente); eles apresentaram o fator de qualidade de 0,0272; 0,0194; e 0,0187 Pa⁻¹, respectivamente.

5.8.3. Adesão do SWCNT

Com o intuito de testar a aderência dos nanotubos de carbono na superfície dos filtros de PET, foi realizado ensaios no equipamento SMPS com o filtro colocado de forma invertida. Assim, ao posicionar os nanotubos de carbono na saída do fluxo de ar (velocidade superficial de 4,8 cm/s), a quantidade de partículas detectada pelo equipamento na corrente de saída refere-se aos SWCNTs que se desprenderam do filtro, uma vez que o ar estava limpo e livre de partículas. A Tabela 25 apresenta a concentração de SWCNTs detectadas pelo equipamento na faixa de diâmetro de 6,38 a 232,9 nm.

Tabela 25 – Quantidade de SWCNT carregadas pelo fluxo de ar.

Filtro	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Massa (μg)	Massa de SWCNT carregada (%)
16%PET+1%CNT	$0,1326 \pm 0,1260$	$0,0030 \pm 0,0028$	0,0039
16%PET+3%CNT	$0,0707 \pm 0,0443$	$0,0016 \pm 0,0006$	0,0006
16%PET+5%CNT	$0,1020 \pm 0,1300$	$0,0023 \pm 0,0005$	0,0005
20%PET+1%CNT	$0,3196 \pm 0,3427$	$0,0072 \pm 0,0062$	0,0062
20%PET+3%CNT	$0,1232 \pm 0,0257$	$0,0028 \pm 0,0012$	0,0012
20%PET+5%CNT	$0,1259 \pm 0,1246$	$0,0028 \pm 0,0008$	0,0008

Analisando os dados da Tabela 25, nota-se que a maior concentração de SWCNTs foi encontrada para o filtro com 20%PET/1%SWCNT ($0,3196 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e a menor concentração para o filtro com 16%PET/3%SWCNT ($0,0707 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Considerando a vazão utilizada nos experimentos ($0,0015 \text{ m}^3/\text{min}$) e o tempo de análise (15 minutos), foi possível calcular a massa de SWCNTs carregadas pelo ar (Tabela 25).

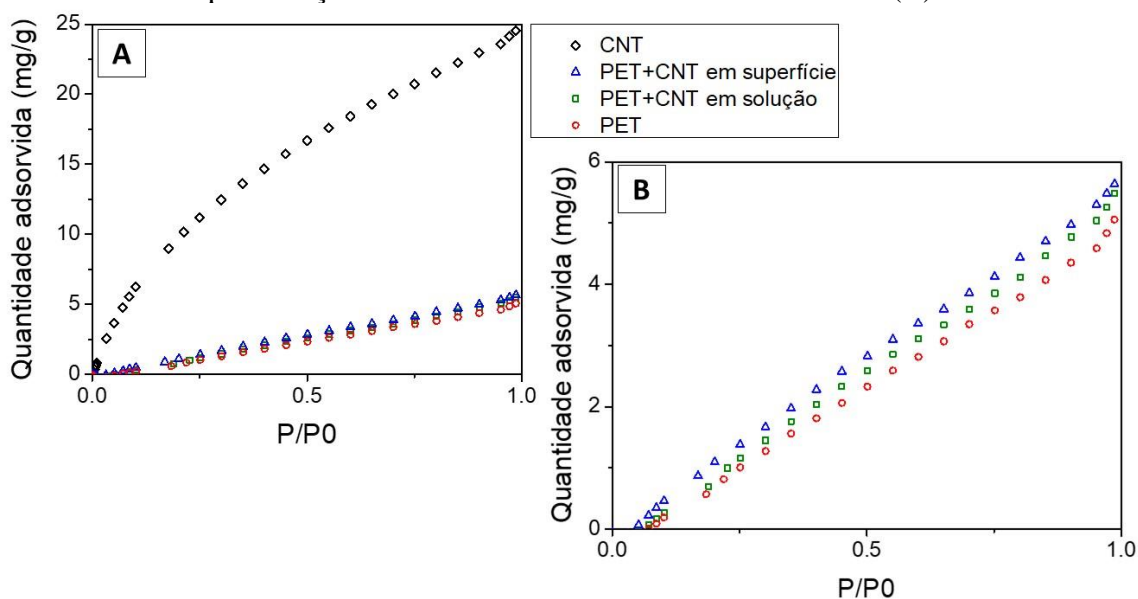
A massa desprendida de SWCNT durante o tempo de 15 minutos variou entre $0,0016$ e $0,0072 \mu\text{g}$. Correlacionando essa massa com a massa inicial de SWCNT impregnada nos filtros ($77,2 \mu\text{g}$; $270 \mu\text{g}$; $510 \mu\text{g}$; $115,5 \mu\text{g}$; $235 \mu\text{g}$; e $350 \mu\text{g}$ para os filtros 16%PET/1%SWCNT; 16%PET/3%SWCNT; 16%PET/5%SWCNT; 20%PET/1%SWCNT; 20%PET/3%SWCNT; e 20%PET/5%SWCNT, respectivamente), calculou-se a porcentagem da massa de nanotubos de carbono carregadas pelo ar (Tabela 25). Apesar dos valores encontrados serem baixos, é necessário realizar novos estudos com o objetivo de aumentar a aderência dos nanotubos de carbono nas fibras. Isso se deve ao fato de que, para viabilizar a aplicação dos meios filtrantes, como filtros de ar, é crucial evitar qualquer desprendimento de partículas.

5.8.4. Adsorção de CO_2

Com o objetivo de avaliar a eficácia dos filtros de PET impregnados com SWCNTs na adsorção de gases tóxicos, foram realizados testes para a adsorção de CO_2

para os filtros de 16%PET, 16%PET/5%SWCNT impregnados em solução e em superfície e para os SWCNT puros. Como resultado foi obtido as isotermas de adsorção de CO₂ a 298K para cada amostra, conforme apresentado na Figura 47.

Figura 47 – Isoterma de adsorção para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução (A); aproximação das isotermas dos filtros com nanofibras (B).



Os SWCNTs apresentaram uma adsorção máxima de 24,5 mg/g, ou seja, 24,5 mg de CO₂ foram adsorvidos por grama de SWCNT. Ao comparar esses resultados com dados da literatura, observa-se que Bienfait *et al.* (2004) relataram uma capacidade de adsorção de 35,2 mg/g para SWCNTs a uma temperatura de 130K, enquanto Kim *et al.* (2021) obtiveram um valor ainda mais elevado, com 59 mg/g de CO₂ adsorvido a 273K. A variação na capacidade de adsorção de CO₂ entre os estudos pode ser atribuída a diferenças nas condições experimentais, como temperatura e pressão, métodos de preparação dos SWCNTs, tamanho e estrutura, e pureza dos SWCNTs.

Os filtros formados por nanofibras de PET impregnados com 5%SWCNT tiveram adsorção de CO₂ máxima de 5,49 mg/g e 5,63 mg/g para as técnicas em solução e em superfície, respectivamente. Esses valores representam um pequeno aumento em comparação com os filtros formados exclusivamente por nanofibras de PET (5,05 mg/g), referentes possivelmente aos SWCNTs impregnados.

Como citado anteriormente, a técnica utilizando a produção de filtros por meio da adição dos SWCNTs em solução poderia inviabilizar a capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono, visto que eles estavam recobertos pelo PET, conforme observado nas imagens de MEV e MET (Figuras 35 a 37). No entanto, os filtros produzidos por essa técnica apresentaram um aumento de adsorção de CO₂ de aproximadamente 0,5 mg/g em comparação com os filtros compostos apenas por PET. Este resultado sugere que, mesmo com a presença do revestimento de PET, a capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono não foi substancialmente prejudicada, indicando uma eficiência na adsorção de CO₂.

Comparando-se as duas técnicas de impregnação de nanotubos, destaca-se uma maior adsorção de CO₂ para os SWCNTs impregnados em superfície. Esse resultado evidencia uma maior interação entre o CO₂ e os SWCNTs, indicando que a impregnação em superfície proporciona condições mais favoráveis para uma maior adsorção do gás. Esse comportamento sugere que a exposição direta dos nanotubos à superfície favorece as interações químicas ou físicas, resultando em um aumento na eficiência de adsorção de CO₂.

Além da interação CO₂ com SWCNT, observou-se a adsorção de CO₂ nos filtros que continham apenas PET. O PET possui grupos funcionais em sua estrutura molecular, como os grupos carbonila (C=O) e éster (C-O-C), que podem interagir com a molécula de CO₂ por meio de forças intermoleculares. Além disso, a estrutura porosa das nanofibras de PET pode fornecer uma área superficial significativa para a adsorção de CO₂.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das isotermas de adsorção de CO₂, os dados experimentais foram ajustados aos modelos Linear, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R), através das Equações 3, 4, 6 e 8, respectivamente, para cada uma das quatro amostras analisadas. Utilizou-se o *software OriginPro 8.5* para realização dos ajustes. Os parâmetros obtidos e os valores de R² para cada modelo estão apresentados na Tabela 26. A Figura 48 mostra as isotermas experimentais de adsorção de CO₂ e os ajustes aos modelos para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução.

O ajuste ao modelo de Langmuir para as amostras que continham nanofibras não convergiu. Desta forma, o modelo de Langmuir não foi apropriado para descrever o comportamento de adsorção dos dados experimentais das nanofibras com e sem SWCNTs. A heterogeneidade na superfície de adsorção ou as múltiplas camadas de adsorção presentes nas nanofibras, pode explicar essa não convergência dos dados, uma vez que essas características não se enquadram nas suposições do modelo de Langmuir, que assume uma superfície homogênea e monomolecular.

Tabela 26 –Parâmetros obtidos usando os modelos de isoterma Linear, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de CO₂ em para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução.

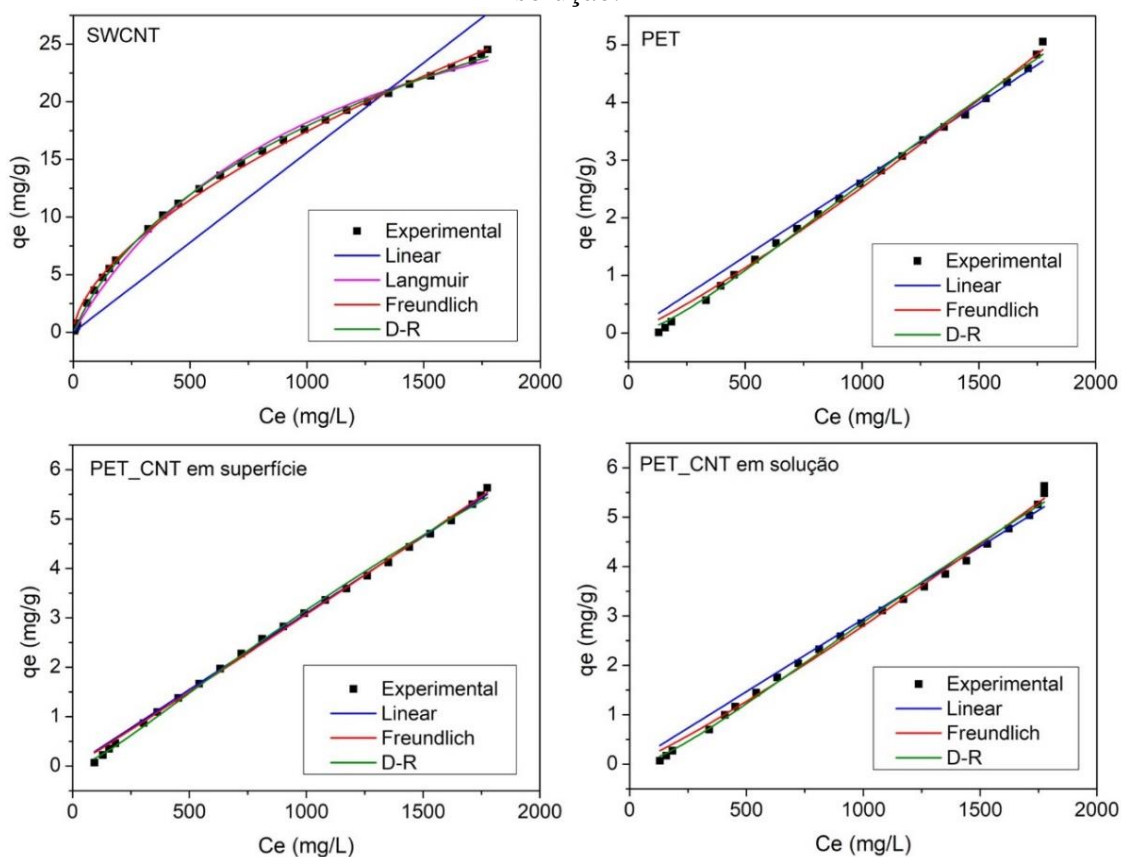
Amostra	Linear	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich
SWCNT	$K_H = 0,0155$ $R^2 = 0,9045$	$K_L = 9,07 \times 10^{-4}$ $q_{m\acute{a}x} = 38,25$ $R^2 = 0,9967$	$K_F = 0,2746$ $n = 1,6645$ $R^2 = 0,9974$	$K_{DR} = 176,16$ $q_{m\acute{a}x} = 59,54$ $R^2 = 0,9994$
PET+CNT em solução	$K_H = 0,0029$ $R^2 = 0,9891$	-	$K_F = 0,0011$ $n = 0,8783$ $R^2 = 0,9957$	$K_{DR} = 371,49$ $q_{m\acute{a}x} = 36,32$ $R^2 = 0,9956$
PET+CNT em superfície	$K_H = 0,0031$ $R^2 = 0,9978$	-	$K_F = 0,0025$ $n = 0,9727$ $R^2 = 0,9981$	$K_{DR} = 329,69$ $q_{m\acute{a}x} = 29,97$ $R^2 = 0,9980$
PET	$K_H = 0,0027$ $R^2 = 0,9868$	-	$K_F = 8,37 \times 10^{-4}$ $n = 0,8621$ $R^2 = 0,9957$	$K_{DR} = 377,39$ $q_{m\acute{a}x} = 34,11$ $R^2 = 0,9973$

K_H em L/g; K_L em L/mg; K_F em (L/mg)(mg/g)ⁿ; K_{DR} em mol²/kJ²; $q_{m\acute{a}x}$ em mg/g.

Comparando-se os modelos de Langmuir e de Freundlich, comumente empregados para adsorção de CO₂ em SWCNTs, ambos os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam valores elevados de R^2 ($\geq 0,995$). No entanto, o melhor ajuste aos dados experimentais foi obtido para o modelo de Freundlich. O valor de $n > 1$ fornecido pelo modelo de Freundlich indica que a adsorção dos SWCNTs segue um padrão favorável, em concordância com estudos anteriores na literatura (HU *et al.*, 2017; KHALILI *et al.*, 2012; KHALILI; GHOREYSHI; JAHANSHAHI, 2013). Esse comportamento é característico de materiais porosos ou com estrutura heterogênea, nos quais múltiplos sítios de adsorção estão disponíveis na superfície do adsorvente. A adsorção inicial de uma molécula facilita a adsorção subsequente de outras moléculas,

sugerindo uma interação positiva entre as moléculas de CO₂ e as superfícies dos nanotubos de carbono de parede única. Para as amostras que continham nanofibras, foram obtidos valores de $n < 1$.

Figura 48 – Ajuste dos dados experimentais de adsorção de CO₂ aos modelos Linear, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para SWCNTs, filtros de 16% de PET, e filtros de 16% de PET impregnados com 5% SWCNTs em superfície e em solução.



Valores elevados de K_F sugerem uma adsorção de CO₂ mais favorável no adsorvente. Assim, o maior valor foi obtido para os nanotubos de carbono. Ao comparar as amostras com nanofibras, a impregnação na superfície apresentou um K_F maior do que a impregnação na solução. O valor mais baixo foi observado para as nanofibras sem adição de SWCNTs.

Os ajustes por Dubinin-Radushkevich (D-R) apresentaram R^2 maior que 0,9950 para todas as amostras analisadas. A capacidade de absorção de CO₂ máxima ($q_{máx}$) para

os SWCNTs determinada por D-R foi de 59,54 mg/g. Para as amostras com nanofibras, houve uma redução nos valores de $q_{m\acute{a}x}$, sendo de 34,11 mg/g, 36,32 mg/g e 29,97 mg/g para os filtros de 16% de PET e os filtros de 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs na superfície e em solução, respectivamente.

A partir da constante de Dubinin-Radushkevich (K_{DR}) obteve-se a energia média livre (E , kJ/mol) para as quatro amostras, através da Equação 21 (FOO; HAMEED, 2010; WANG; GUO, 2020).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (21)$$

Os valores obtidos foram 0,0533 kJ/mol, 0,0367 kJ/mol, 0,0389 kJ/mol, 0,0364 kJ/mol para SWCNTs, filtros impregnados em solução, filtros impregnados em superfície e filtros de 16% de PET, respectivamente. Valores de E menores que 8 kJ/mol indicam uma adsorção é predominantemente caracterizada por um processo físico (MUKHTAR *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020). Ye *et al.* (2012) relataram que o processo que governava a adsorção de CO₂ em MWCNTs era a fisiosorção, envolvendo principalmente ligações de Van der Waals.

Os limites do gás CO₂ recomendados são de 1000 ppm em 24 horas para ambientes internos (DIMITROULOPOULOU *et al.*, 2023). Convertendo a massa de gás adsorvida em ppm, concluímos que a nanofibra de PET impregnada com SWCNTs poderia adsorver cerca de 5000 ppm em cerca de 8 horas de contato (tempo experimental para que a pressão relativa, P/P_0 , seja 1). Gebald *et al.* (2011) obtiveram uma adsorção de aproximadamente 6000 ppm de CO₂ para um adsorvente composto por nanofibras de celulose funcionalizadas com silanos, em um período de 12 horas. Wang *et al.* (2022) realizaram uma revisão abordando os materiais adsorventes utilizados na remoção de CO₂ pela tecnologia de Captura Direta de Ar, juntamente com as quantidades adsorvidas do gás em condições específicas. Como exemplos, destacam-se as zeólitas, com capacidade de adsorção variando entre 3500 e 60000 ppm, e as estruturas metal-orgânicas (do inglês, *Metal-Organic Framework* - MOF), que apresentam capacidade de adsorção na faixa de 3000 a 120000 ppm.

O ensaio de adsorção de CO₂ foi realizado em ambiente controlado (pressão, temperatura, sistema fechado etc.) e seria complexo afirmar categoricamente a eficiência de performance deste filtro em um ambiente real, como por exemplo, como o

filtro de um aparelho de ar-condicionado de uma sala. É importante ressaltar que para resultados mais robustos quanto a essa característica das nanofibras desenvolvidas, se fazem necessários mais estudos utilizando equipamentos e métodos específicos para o monitoramento e controle da qualidade do ar em ambientes internos.

Os filtros produzidos demonstraram capacidade de adsorção de CO₂. No entanto, a investigação da incorporação de outros materiais adsorventes, como zeólitas ou carvão ativado, óxidos metálicos em combinação com os SWCNTs para criar filtros híbridos, podem aprimorar significativamente o desempenho dos filtros na remoção de CO₂, tendo em vista sua aplicação industrial.

É importante ressaltar que os filtros confeccionados no presente estudo, eletrofiados a partir de material reciclável, se mostraram promissores na filtração de material particulado, em escala nanométrica, e na adsorção de CO₂. Até o momento atual, a literatura científica carece de uma abordagem detalhada e abrangente nesse âmbito. Nesse contexto, este trabalho não apenas preenche uma significativa lacuna, mas também estabelece uma base científica para investigações futuras no desenvolvimento de filtros de ar.

6. Conclusões

A partir dos resultados, conclui-se que é possível produzir meios filtrantes a partir da eletrofiação de uma solução de PET reciclável. Os resultados mostraram que a concentração do PET e a tensão aplicada foram as variáveis estudadas influentes significativamente no diâmetro médio das fibras produzidas. Foi possível encontrar nanofibras com baixa formação de *beads*, estas com concentrações mais elevadas de PET (16 e 20%). As condições que resultaram no menor diâmetro médio (0,3286 μm) foram observadas em uma concentração de 16% de PET, com uma vazão de injeção de 1,2 mL/h e uma tensão aplicada de 22kV.

O aumento da concentração da solução de PET, assim o aumento do diâmetro médio, foi relacionada com o aumento da permeabilidade e aumento da porosidade dos filtros, porém uma menor eficiência de coleta de nanopartículas foi obtida. Uma baixa queda de pressão foi encontrada para as nanofibras com 20% de PET (48,5 Pa) e 16% de PET (223 Pa), inferiores a valores encontrados na literatura para filtros HEPA nas mesmas condições estudadas.

Além disso, concluiu-se que os métodos utilizados para a incorporação de SWCNTs foram eficazes e a adição de SWCNTs nas fibras não alterou as características estruturais e térmicas dos meios filtrantes. A performance dos filtros impregnados com nanotubos de carbono em solução quanto a permeabilidade e eficiência de filtração de nanopartículas não foram afetadas significativamente, principalmente para os filtros com 16% de PET.

A metodologia de impregnação em superfície resultou em uma redução na permeabilidade dos filtros; no entanto, não foram observadas alterações significativas na eficiência de filtração. Destaca-se que os filtros contendo 16%PET/3%SWCNT e 16%PET/5%SWCNT demonstraram maior eficiência de filtração, de 99,97% e 99,98%, respectivamente, em comparação com o filtro composto apenas por 16%PET (99,77%).

Os SWCNTs mostraram adsorção de CO₂ favorável. A impregnação em superfície demonstrou um aumento de adsorção de CO₂ (5,63 mg/g) em comparação com a técnica de adição em solução (5,49 mg/g). O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi o que melhor representou os dados experimentais das amostras de SWCNTs,

filtros de 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em solução, filtros de 16% de PET impregnados com 5% de SWCNTs em superfície e filtros de 16% de PET. A adsorção de CO₂ nos filtros foi caracterizada pela fisiosorção, ou seja, por ligações do tipo Van der Waals.

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, é possível afirmar que as nanofibras de PET reciclado impregnadas com SWCNTs compõem um material capaz de filtrar com elevada eficiência material particulado atmosférico fino, bem como adsorver gás CO₂ presentes no ar em concentrações baixas. Outra vantagem do seu uso seria o reaproveitamento de um resíduo sólido como o PET oriundo de garrafas no desenvolvimento de um material com elevado valor agregado. Ainda, este estudo fornece subsídios para diversos outros estudos e projetos que estão por vir (algumas sugestões estão a seguir) buscando o desenvolvimento de novos meios filtrantes para controle da qualidade do ar, principalmente para ambientes internos, onde se justifica o uso de nanotecnologia uma vez que afeta significativamente na saúde da população.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- a) Avaliar as propriedades mecânicas dos meios filtrantes produzidos com SWCNT, uma vez que a adição de SWCNT também pode afetar as características mecânicas dos meios filtrantes. Avaliar as propriedades reológicas e a condutividade das soluções com diferentes concentrações de SWCNT, com o objetivo de estabelecer relações entre as diferenças morfológicas e essas variáveis.
- b) É provável que uma maior adição de SWCNTs nas nanofibras de PET possa atribuir uma maior adsorção do gás CO₂; para isso, se fazem necessários estudos buscando otimizar os parâmetros operacionais de produção, buscando obter além da elevada adsorção, características desejáveis para a filtração de ar, como boa permeabilidade e eficiência de coleta, além da boa adesão. Além disso, é fundamental aprimorar a metodologia de adição de SWCNT para reduzir a zero o desprendimento dos nanotubos de carbono das fibras.
- c) Com a finalidade de aprimorar a performance dos filtros produzidos, ainda sugere-se a realização de testes com outros gases relevantes, além do CO₂, para avaliar a capacidade de adsorção em diversas condições, como por exemplo o CO, NO_x e demais gases poluentes atmosféricos. Explorar a adição de outros componentes aos SWCNTs, como agentes catalisadores ou materiais funcionalizados, otimizando as propriedades de adsorção para diferentes poluentes gasosos. Além disso, considerar técnicas de modificação química da superfície dos SWCNTs, oferecendo uma abordagem adicional para melhorar a eficiência na adsorção de gases específicos.

Anexo A

Tabela A 1. - Constante de permeabilidade (k_1) e queda de pressão (ΔP) para os meios filtrantes com 8% de PET em 1 hora e 30 minutos de eletrofição.

8% (1 hora)		8% (30 minutos)	
Vazão (cm ³ /min)	ΔP (Pa)	Vazão (cm ³ /min)	ΔP (Pa)
140	170,6	100	51,7
537	766	500	291,5
1055	1593,5	1000	610,4
1534	2365	1500	912,4
2032	3188,4	2000	1244,7
k_1 (m ²)	$1,05 \times 10^{-13}$	k_1 (m ²)	$1,15 \times 10^{-13}$
Espessura (μm)	302	Espessura (μm)	130

Referências Bibliográficas

ABBAS, J. A.; SAID, I. A.; MOHAMED, M. A.; YASIN, S. A.; ALI, Z. A.; AHMED, I. H. Electrospinning of polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: optimization study using taguchi design of experiment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 454, n. 1, p. 012130, 2018.

ABBASI, M.; REZA, M.; MOJTAHEDI, M.; KOTEK, R. Effect of Melt Spinning Variables on the Structural Changes of Recycled and Bottle Grade Filament Yarn PET. **Journal of Textiles and Polymers**, v. 6, n. 2, p. 67–75, 2018.

ABBASZADEH, A.; RAVANDI, S. A. H.; VALIPOURI, A.; ALIREZAZADEH, A. Investigating the wicking behavior of micro/nanofibrous core-sheath PET–PAN yarn modified by dimethyl 5-sodium sulfoisophthalate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 45, p. 1–10, 2019.

ABDULRAZZAK, F. H.; ALKIAM, A. F.; HUSSEIN, F. H. Behavior of X-Ray Analysis of Carbon Nanotubes. *In: Perspective of Carbon Nanotubes*. IntechOpen, p. 1–16, 2019.

ABUZADE, R. A.; ZADHOUSH, A.; GHAREHAGHAJI, A. A. Air Permeability of Electrospun Polyacrylonitrile Nanoweb. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. 1, p. 232–243, 2012.

ACEVEDO, F.; HERMOSILLA, J.; SANHUEZA, C.; MORA-LAGOS, B.; FUENTES, I.; RUBILAR, M.; CONCHEIRO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C. Gallic acid loaded PEO-core/zein-shell nanofibers for chemopreventive action on gallbladder cancer cells. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 119, p. 49–61, 2018.

AGRAWAL, S.; INGLE, N.; MAITY, U.; JASRA, R. V.; MUNSHI, P. Effect of Aqueous HCl with Dissolved Chlorine on Certain Corrosion-Resistant Polymers. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p. 6692–6702, 2018.

AHN, B. W.; CHI, Y. S.; KANG, T. J. Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(ethylene terephthalate) Nanoweb. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 6, p. 4055–4063, 2008.

- AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787–1799, 1999.
- ALI, N. A.; KHOJA, A. Growing evidence for the impact of air pollution on depression. **Ochsner Journal**, v. 19, n. 1, p. 4, 2019.
- AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453–1477, 2005.
- AYDEMIR, H.; DEMIRYÜREK, O. The effect of electrospinning parameters on morphology and diameter of polyethylene terephthalate (PET) and recycled polyethylene terephthalate (r-PET) nanofibers. **Journal of the Textile Institute**, v. 114, n. 10, p. 1443-1454, 2022.
- AZUMA, K.; KAGI, N.; YANAGI, U.; OSAWA, H. Effects of low-level inhalation exposure to carbon dioxide in indoor environments: A short review on human health and psychomotor performance. **Environment International**, v. 121, p. 51–56, 2018.
- BABAEI, M.; ANBIA, M.; KAZEMIPOUR, M. Study of the effect of functionalization of carbon nanotubes on gas separation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1613–1620, 2019.
- BABY, T.; JOSE, T. E.; ARAVINDKUMAR, C. T.; THOMAS, J. R. A facile approach for the preparation of polycarbonate nanofiber mat with filtration capability. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 6, p. 3363–3381, 2020.
- BAI, H.; QIAN, X.; FAN, J.; SHI, Y.; DUO, Y.; GUO, C.; WANG, X. Theoretical Model of Single Fiber Efficiency and the Effect of Microstructure on Fibrous Filtration Performance: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 3–36, 2021.
- BELLINCANTA, T.; POLETTO, P.; THÜRMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 229–232, 2011.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.

BIENFAIT, M.; ZEPPENFELD, P.; DUPONT-PAVLOVSKY, N.; MURIS, M.; JOHNSON, M. R.; WILSON, T.; DEPIES, M.; VILCHES, O. E. Thermodynamics and structure of hydrogen, methane, argon, oxygen, and carbon dioxide adsorbed on single-wall carbon nanotube bundles. **Physical Review B**, v. 70, n. 3, p. 035410, 2004.

BONFIM, D. P. F.; CRUZ, F. G. S.; BRETAS, R. E. S.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. A sustainable recycling alternative: Electrospun pet-membranes for air nanofiltration. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1–14, 2021a.

BONFIM, D. P. F.; CRUZ, F. G. S.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Development of filter media by electrospinning for air filtration of nanoparticles from pet bottles. **Membranes**, v. 11, n. 4, 2021b.

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**, v. 175, p. 79–86, 2017.

BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Evaluation of different HEPA filter media for removing nickel oxide nanoparticles from air filtration. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. 3, p. 426–431, 2019.

BORTOLASSI, A. C. C.; NAGARAJAN, S.; DE ARAÚJO LIMA, B.; 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**, v. 102, p. 718–729, 2019.

BRUMMER, V.; JECHA, D.; LESTINSKY, P.; SKRYJA, P.; GREGOR, J.; STEHLIK, P. The treatment of waste gas from fertilizer production - An industrial case study of long term removing particulate matter with a pilot unit. **Powder Technology**, v. 297, p. 374–383, 2016.

CHEN, H.; LIU, Z.; CEBE, P. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET with carbon nanotubes. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 872–880, 2009.

CHIKKADI, K.; MUOTH, M.; ROMAN, C.; HALUSKA, M.; HIEROLD, C. Advances in NO₂ sensing with individual single-walled carbon nanotube transistors. **Beilstein**

Journal of Nanotechnology, v. 5, n. 1, p. 2179–2191, 2014.

CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M. J.; OROZCO-CARMONA, V. M.; ALVARADO-BELTRÁN, C. G.; ALMARAL-SÁNCHEZ, J. L.; SEPULVEDA-GUZMAN, S.; JASSO-RAMOS, L. E.; CASTRO-BELTRÁN, A. Synthesis of Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Polyacrylonitrile/Styrene Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Mechanical Properties Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 3, p. 659–669, 2019.

CHOUDHARY, A. K.; MUKHOPADHYAY, A. Media selection for pulse jet fabric filtration. **Filtration and Separation**, v. 49, n. 4, p. 34–35, 2012.

CINKE, M.; LI, J.; BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A.; MEYYAPPAN, M. CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 5–6, p. 761–766, 2003.

COLBECK, I. **Environmental Chemistry of Aerosols**. Blackwell Publishing Ltd, 2008.

COSTA, S.; BOROWIAK-PALEN, E.; KRUSZYŃSKA, M.; BACHMATIUK, A.; KALEŃCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Materials Science- Poland**, v. 26, n. 2, p. 433–441, 2008.

DA MATA, G. C.; DE ALMEIDA, D. S.; OLIVEIRA, W. P. de; AGUIAR, M. L. Nanofibers functionalized with surfactants to Eliminate SARS-CoV-2 and other airborne pathogens. **Conjecturas**, v. 22, n. 1, p. 1929–1961, 2022.

DA MATA, G. C.; MORAIS, M. S.; DE OLIVEIRA, W. P.; AGUIAR, M. L. Sustainable surgical masks: optimizing fine/ultrafine particle filtration using PVA/chitosan electrospun nanofibers. **Environmental Science: Nano**, v. 10, n. 8, p. 2185–2200, 2023.

DE ALMEIDA, D. S.; MARTINS, L. D.; AGUIAR, M. L. Air pollution control for indoor environments using nanofiber filters: A brief review and post-pandemic perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, p. 100330, 2022.

DE BARROS, P. M.; CIRQUEIRA, S. S. R.; AGUIAR, M. L. Evaluation of the

deposition of nanoparticles in fibrous filter. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 174–179, 2014.

DE FREITAS NETO, D. B.; MATSUBARA, E. Y.; DIRICAN, M.; SALUSSOLIA, G. F.; ZHANG, X.; ROSOLEN, J. M. Li intercalation in nonwoven carbon nanotube/carbon fiber felt electrode: Influence of carbon fiber type. **Diamond and Related Materials**, v. 115, p. 108353, 2021.

DE OLIVEIRA, A. E.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. Improved filter media with PVA/citric acid/Triton X-100 nanofibers for filtration of nanoparticles from air. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 11, p. 6387–6408, 2021.

DENG, L.; ZHANG, P.; ZHANG, W.; ZHU, R.; YAN, Y. High filtration efficiency fluffy material: nano-fiber constructing gradient structure on recycled curved PET micro-fibers web. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 2, p. 1–11, 2019.

DIMITROULOPOULOU, S.; DUDZIŃSKA, M. R.; GUNNARSEN, L.; HÄGERHED, L.; MAULA, H.; SINGH, R.; TOYINBO, O.; HAVERINEN-SHAUGHNESSY, U. Indoor air quality guidelines from across the world: An appraisal considering energy saving, health, productivity, and comfort. **Environment International**, v. 178, p. 108127, 2023.

DOAN, H. N.; PHONG VO, P.; HAYASHI, K.; KINASHI, K.; SAKAI, W.; TSUTSUMI, N. Recycled PET as a PDMS-Functionalized electrospun fibrous membrane for oil-water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103921, 2020.

DOMASCHKE, S.; MOREL, A.; KAUFMANN, R.; HOFMANN, J.; ROSSI, R. M.; MAZZA, E.; FORTUNATO, G.; EHRET, A. E. Predicting the macroscopic response of electrospun membranes based on microstructure and single fibre properties. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 104, p. 103634, 2020.

DU, L.; ZHANG, Y.; LI, X.; WANG, J.; CHEN, M.; ZUO, X.; YANG, W.; YOUSEFZADEH, M.; RAMAKRISHANA, S.; LI, H. High performance anti-smog window screens via electrospun nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 19, p. 48657, 2020.

DZIEJARSKI, B.; SERAFIN, J.; ANDERSSON, K.; KRZYŻYŃSKA, R. CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges. **Materials Today Sustainability**, v. 24, p. 100483, 2023.

ESCRIBÁ, A.; THOME DA SILVA, B. A. T.; LOURENÇO, S. A.; CAVA, C. E. Incorporation of nanomaterials on the electrospun membrane process with potential use in water treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 624, 2021.

FINDANIS, N.; SOUTHAM, M. Control and management of particulate emissions using improved reverse pulse-jet cleaning systems. **Procedia Engineering**, v. 49, p. 228–238, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOTOPOULOU, K. N.; KARAPANAGIOTI, H. K. Surface properties of beached plastics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 14, p. 11022–11032, 2015.

GADKARI, S. B. Scaling analysis for electrospinning. **SpringerPlus**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2014.

GEBALD, C.; WURZBACHER, J. A.; TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T.; STEINFELD, A. Amine-Based Nanofibrillated Cellulose As Adsorbent for CO₂ Capture from Air. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 20, p. 9101–9108, 2011.

GONZÁLEZ-MARTÍN, J.; KRAAKMAN, N. J. R.; PÉREZ, C.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R. A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. **Chemosphere**, v. 262, 2021.

GOPALAKRISHNA, K. G.; REDDY, N. **Regulations on Recycling PET Bottles**. Elsevier Inc., 2019.

GREATHOUSE, J. A.; TEICH-MCGOLDRICK, S. L.; ALLENDORF, M. D. Molecular simulation of size-selective gas adsorption in idealised carbon nanotubes.

Molecular Simulation, v. 41, n. 16–17, p. 1388–1395, 2015.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

GUI, M. M.; YAP, Y. X.; CHAI, S.; MOHAMED, A. R. Amine-functionalization of multi-walled carbon nanotubes for adsorption of carbon dioxide. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 262–270, 2012.

GULATI, S.; LINGAM B, H. N.; KUMAR, S.; GOYAL, K.; ARORA, A.; VARMA, R. S. Improving the air quality with Functionalized Carbon Nanotubes: Sensing and remediation applications in the real world. **Chemosphere**, v. 299, p. 134468, 2022.

GUNAWARDENE, O. H. P.; GUNATHILAKE, C. A.; VIKRANT, K.; AMARAWEEERA, S. M. Carbon Dioxide Capture through Physical and Chemical Adsorption Using Porous Carbon Materials: A Review. **Atmosphere**, v. 13, n. 3, p. 397, 2022.

GUO, Y.; WANG, X.; SHEN, Y.; DONG, K.; SHEN, L.; ALZALAB, A. A. A. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 1, p. 58–104, 2022.

HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties, and Applications**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009.

HERBST, M. H.; FERNANDES MACÊDO, M. I.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quimica Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.; AYRES, J. G. Health Effects of Gaseous Air Pollutants. *In: Air Pollution and Health*. The Royal Society of Chemistry, 1998.

HINDS, W. C. **Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles**. 2nd. ed. John Wiley & Sons, 1998.

HOMAEIGO HAR, S.; ELBAHRI, M. Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 1017–1045, 2014.

HOSSAIN, M. T.; SHAHID, M. A.; ALI, A. Development of nanofibrous membrane from recycled polyethylene terephthalate bottle by electrospinning. **OpenNano**, v. 8, p. 100089, 2022.

HU, H.; ZHANG, T.; YUAN, S.; TANG, S. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with phenylenediamine for enhanced CO₂ adsorption. **Adsorption**, v. 23, n. 1, p. 73–85, 2017.

HU, M.; YIN, L.; LOW, N.; JI, D.; LIU, Y.; YAO, J.; ZHONG, Z.; XING, W. Zeolitic-imidazolate-framework filled hierarchical porous nanofiber membrane for air cleaning. **Journal of Membrane Science**, v. 594, p. 117467, 2020.

HWAN, G. B.; SIM, K. M.; BAE, G. N.; JUNG, J. H. Synthesis of hybrid carbon nanotube structures coated with *Sophora flavescens* nanoparticles and their application to antimicrobial air filtration. **Journal of Aerosol Science**, v. 86, p. 44–54, 2015.

IPCC. MUDANÇA DO CLIMA 2023: Relatório Síntese.

IQBAL, N.; WANG, X.; YU, J.; DING, B. Robust and Flexible Carbon Nanofibers Doped with Amine Functionalized Carbon Nanotubes for Efficient CO₂ Capture. **Advanced Sustainable Systems**, v. 1, n. 3–4, p. 1–8, 2017.

IQBAL, N.; WANG, X.; YU, J.; JABEEN, N.; ULLAH, H.; DING, B. In situ synthesis of carbon nanotube doped metal–organic frameworks for CO₂ capture. **RSC Advances**, v. 6, n. 6, p. 4382–4386, 2016.

IRAZUSTA, S. P.; VIEIRA, C. C.; DEGASPERI, F. T.; PIACENTE, F. J. Determinação da capacidade adsortiva (Ca) de carvão ativado granulado (Cag) usado em filtros químicos para retenção de vapores orgânicos. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e1809119662, 2020.

IVANOVA, M. V.; LAMPRECHT, C.; LOUREIRO, M. J.; HUZIL, J. T.; FOLDVARI, M. Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 403–415, 2012.

JAHANGIRI, M.; SHAHTAHERI, S. J.; ADL, J.; RASHIDI, A.; KAKOOEI, H.; FORUSHANI, A. R.; GANJALI, M. R.; GHORBANALI, A. The adsorption of

Benzene , Toluene and Xylenes (BTX) on the Carbon Nanostructures. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 20, n. 4, p. 1036–1045, 2011.

JAIN, N.; GUPTA, E.; KANU, N. J. Plethora of Carbon Nanotubes Applications in Various Fields—A State-of-the-Art-Review. **Smart Science**, v. 10, n. 1, p. 1–24, 2022.

JING LI; LUMPP, J. K. Electrical and Mechanical Characterization of Carbon Nanotube Filled Conductive Adhesive. In: 2006 IEEE Aerospace Conference. IEEE, 2006.

JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 2, 2021.

KANAOKA, C. Fine particle filtration technology using fiber as dust collection medium. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 36, n. 36, p. 88–113, 2019.

KEIROUZ, A.; WANG, Z.; REDDY, V. S.; NAGY, Z. K.; VASS, P.; BUZGO, M.; RAMAKRISHNA, S.; RADACSI, N. The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. **Advanced Materials Technologies**, v. 8, n. 11, p. 1–34, 2023.

KENDOULI, S.; KHALFALLAH, O.; SOBTI, N.; BENSOUISSI, A.; AVCI, A.; ESKIZEYBEK, V.; ACHOUR, S. Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 28, p. 13–19, 2014.

KHALILI, S.; GHOREYSHI, A. A.; JAHANSHAHI, M.; DAVOODI, M. A comparative study of carbon dioxide adsorption on multi-walled carbon nanotubes versus activated charcoal. In: AIP Conference Proceedings, v. 1476, p. 95–99, 2012.

KHALILI, S.; GHOREYSHI, A.; JAHANSHAHI, M. Carbon dioxide captured by multi-walled carbon nanotube and activated charcoal: A comparative study. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 19, n. 1, p. 153–164, 2013.

KHAN, F. S. A.; MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; KHAN, M. M.; TAN, Y. H.; WALVEKAR, R.; ABDULLAH, E. C.; KARRI, R. R.; RAHMAN, M. E. Comprehensive review on carbon nanotubes embedded in different metal and polymer

matrix: fabrications and applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, p. 1–28, 2021.

KIM, H. Bin; LEE, W. J.; CHOI, S. C.; LEE, K. B.; LEE, M.-H. Filter quality factors of fibrous filters with different fiber diameter. **Aerosol Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 154–166, 2020.

KIM, D. Y.; KIM, K. S.; YANG, C.-M.; KIM, J. Water Adsorption Behavior on a Highly Dense Single-Walled Carbon Nanotube Film with an Enhanced Interstitial Space. **ACS Omega**, v. 6, n. 10, p. 7015–7022, 2021.

KOSCHEVIC, M. T.; RODRIGO, P.; BITTENCOURT, S. Meio ambiente e materiais poliméricos: breves considerações com ênfase ao politereftalato de etileno (PET) e processos de degradação. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, v. 7, n. 16, p. 60–80, 2016.

LEE, E. R.; CHO, J. W. Near infrared laser-heated electrospinning and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanofibers. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 78476–78482, 2015.

LEONÉS, A.; LIEBLICH, M.; BENAVENTE, R.; GONZALEZ, J. L.; PEONI, L. Potential applications of magnesium-based polymeric nanocomposites obtained by electrospinning technique. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1–33, 2020.

LI, X.; CHERUVALLY, G.; KIM, J.-K.; CHOI, J.-W.; AHN, J.-H.; KIM, K.-W.; AHN, H.-J. Polymer electrolytes based on an electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) membrane for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 2, p. 491–498, 2007.

LI, Y.; YIN, X.; YU, J.; DING, B. Electrospun nanofibers for high-performance air filtration. **Composites Communications**, v. 15, p. 6–19, 2019.

LIMA, F. D. A.; MEDEIROS, G. B.; CHAGAS, P. A. M.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. Aerosol Nanoparticle Control by Electrostatic Precipitation and Filtration Processes—A Review. **Powders**, v. 2, n. 2, p. 259–298, 2023.

LITHOXOOS, G. P.; LABROPOULOS, A.; PERISTERAS, L. D.;

KANELLOPOULOS, N.; SAMIOS, J.; ECONOMOU, I. G. Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 510–523, 2010.

LITTLE, H. A.; TANIKELLA, N. G.; REICH, M. J.; FIEDLER, M. J.; SNABES, S. L.; PEARCE, J. M. Towards distributed recycling with additive manufacturing of PET flake feedstocks. **Materials**, v. 13, n. 19, 2020.

LIU, X.; SHEN, H.; NIE, X. Study on the filtration performance of the baghouse filters for ultra-low emission as a function of filter pore size and fiber diameter. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 2, p. 1–20, 2019.

LONG, C.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, J.; QING, T.; ZHANG, P.; FENG, B. Applications of carbon dots in environmental pollution control: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126848, 2021.

LOURENÇO, M. A. O.; FONTANA, M.; JAGDALE, P.; PIRRI, C. F.; BOCCHINI, S. Improved CO₂ adsorption properties through amine functionalization of multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128763, 2021.

LU, P.; MURRAY, S.; ZHU, M. Electrospun nanofibers for catalysts. *In: Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. Elsevier Inc., 2018.

LU, T.; CUI, J.; QU, Q.; WANG, Y.; ZHANG, J.; XIONG, R.; MA, W.; HUANG, C. Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 20, p. 23293–23313, 2021.

LYU, C.; ZHAO, P.; XIE, J.; DONG, S.; LIU, J.; RAO, C.; FU, J. Electrospinning of nanofibrous membrane and its applications in air filtration: A review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, 2021.

MA, X.; YANG, Y.; WU, Q.; LIU, B.; LI, D.; CHEN, R.; WANG, C.; LI, H.; ZENG, Z.; LI, L. Underlying mechanism of CO₂ uptake onto biomass-based porous carbons: Do adsorbents capture CO₂ chiefly through narrow micropores? **Fuel**, v. 282, p. 118727, 2020.

MACHRY, K.; DE SOUZA, C. W. O.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A. Prevention of pathogen microorganisms at indoor air ventilation system using synthesized copper nanoparticles. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 100, n. 8, p. 1739–1746, 2022.

MAHALINGAM, S.; RAIMI-ABRAHAM, B. T.; CRAIG, D. Q. M.; EDIRISINGHE, M. Solubility-spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 344–353, 2015.

MANIARASU, R.; RATHORE, S. K.; MURUGAN, S. A review on materials and processes for carbon dioxide separation and capture. **Energy & Environment**, v. 34, n. 1, p. 3–57, 2023.

MANISALIDIS, I.; STAVROPOULOU, E.; STAVROPOULOS, A.; BEZIRTZOGLU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, n. 14, p. 1–13, 2020.

MANNA, K.; SRIVASTAVA, S. K. Contrasting Role of Defect-Induced Carbon Nanotubes in Electromagnetic Interference Shielding. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 34, p. 19913–19920, 2018.

MANSFIELD, E.; KAR, A.; WANG, C. M.; CHIARAMONTI, A. N. Statistical sampling of carbon nanotube populations by thermogravimetric analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 25, p. 8207–8213, 2013.

MAO, N. Nonwoven fabric filters. *In*: **Fibrous Filter Media**. Elsevier Ltd, 2017.

MAURYA, A.; BHATTACHARYA, A.; KHARE, S. K. Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)–Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1–13, 2020.

MAZINANI, S.; AJJI, A.; DUBOIS, C. Fundamental study of crystallization, orientation, and electrical conductivity of electrospun PET/carbon nanotube nanofibers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 19, p. 2052–2064, 2010.

- MEDEIROS, G. B.; LIMA, F. de A.; DE ALMEIDA, D. S.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Modification and Functionalization of Fibers Formed by Electrospinning: A Review. **Membranes**, v. 12, n. 9, p. 861, 2022.
- MENG, X.; FENG, X.; LI, Z.; ZHANG, Y. Fabrication of Novel Poly (Ethylene Terephthalate)/TiO₂ Nanofibers by Electrospinning and their Photocatalytic Activity. **Current Nanoscience**, v. 8, n. 1, p. 3–6, 2012.
- MONTORO, L. A.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M. Lithium intercalation into single-walled carbon nanotubes network electrode: Storage mechanisms and impurity effects. **Journal of Power Sources**, v. 257, p. 205–212, 2014.
- MONTORO, L. A.; ROSOLEN, J. M. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3293–3301, 2006.
- MUKHTAR, A.; MELLON, N.; SAQIB, S.; KHAWAR, A.; RAFIQ, S.; ULLAH, S.; AL-SEHEMI, A. G.; BABAR, M.; BUSTAM, M. A.; KHAN, W. A.; TAHIR, M. S. CO₂/CH₄ adsorption over functionalized multi-walled carbon nanotubes; an experimental study, isotherms analysis, mechanism, and thermodynamics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, p. 109883, 2020.
- MÜLLER, C.; AL-HAMRY, A.; KANOUN, O.; RAHAMAN, M.; ZAHN, D. R. T.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M. Humidity sensing behavior of endohedral Li-doped and undoped SWCNT/SDBS composite films. **Sensors**, v. 19, n. 1, p. 1–12, 2019.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- NG, W. L.; ZHOU, L.; SULONG, A. B.; NG, E.-P.; TAN, S. H. Modification of the commercial polyester filter media support with electrospun polyethylene terephthalate fibers and its application for air purification. **Science and Technology for the Built Environment**, v. 28, n. 7, p. 928–943, 2022.
- NGOY, J. M.; WAGNER, N.; RIBOLDI, L.; BOLLAND, O. A CO₂ Capture Technology Using Multi-walled Carbon Nanotubes with Polyaspartamide Surfactant.

Energy Procedia, v. 63, p. 2230–2248, 2014.

NORIZAN, M. N.; MOKLIS, M. H.; NGAH DEMON, S. Z.; HALIM, N. A.; SAMSURI, A.; MOHAMAD, I. S.; KNIGHT, V. F.; ABDULLAH, N. Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors. **RSC Advances**, v. 10, n. 71, p. 43704–43732, 2020.

OMS. **Air pollution**. Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1>.

OSLER, K.; TWALA, N.; OLUWASINA, O. O.; DARAMOLA, M. O. Synthesis and Performance Evaluation of Chitosan/Carbon Nanotube (Chitosan/MWCNT) Composite Adsorbent for Post-combustion Carbon Dioxide Capture. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2330–2335, 2017.

OZKAN, M.; CUSTELCEAN, R. The status and prospects of materials for carbon capture technologies. **MRS Bulletin**, v. 47, n. 4, p. 390–394, 2022.

PARK, M.-S.; KIM, K. H.; LEE, Y.-S. Fluorination of single-walled carbon nanotube: The effects of fluorine on structural and electrical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 22–26, 2016.

PARK, S. H.; KIM, S. H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. **Fashion and Textiles**, v. 1, n. 1, p. 1–17, 2014.

PENG, X.; VICENT-LUNA, J. M.; JIN, Q. Water-Gas Shift Reaction to Capture Carbon Dioxide and Separate Hydrogen on Single-Walled Carbon Nanotubes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 9, p. 11026–11038, 2021.

PETROWSKI, K.; BÜHRER, S.; STRAUSS, B.; DECKER, O.; BRÄHLER, E. Examining air pollution (PM10), mental health and well-being in a representative German sample. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. **Tissue Engineering**, v. 5, n. 12, p. 1197–1211, 2006.

QUIÑONERO, D.; FRONTERA, A.; DEYÀ, P. M. Feasibility of Single-Walled

Carbon Nanotubes as Materials for CO₂ Adsorption: A DFT Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 21083–21092, 2012.

REN, X.; CHEN, C.; NAGATSU, M.; WANG, X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 395–410, 2011.

ROBERT, B.; NALLATHAMBI, G. A concise review on electrospun nanofibres/nanonets for filtration of gaseous and solid constituents (PM_{2.5}) from polluted air. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 37, p. 100275, 2020.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poly(ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling. **Polimeros**, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.

RUSSO, F.; CASTRO-MUÑOZ, R.; SANTORO, S.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. A review on electrospun membranes for potential air filtration application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108452, 2022.

SAGITHA, P.; RESHMI, C. R.; SUNDARAN, S. P.; SUJITH, A. Recent advances in post-modification strategies of polymeric electrospun membranes. **European Polymer Journal**, v. 105, p. 227–249, 2018.

SALAVAGIONE, H. J.; GÓMEZ-FATOU, M. A.; SHUTTLEWORTH, P. S.; ELLIS, G. J. New perspectives on graphene/polymer fibers and fabrics for smart textiles: The relevance of the polymer/graphene interphase. **Frontiers in Materials**, v. 5, p. 1–6, 2018.

SANTOS, J. P. F.; ARJMAND, M.; MELO, G. H. F.; CHIZARI, K.; BRETAS, R. E. S.; SUNDARARAJ, U. Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes. **Materials & Design**, v. 141, p. 333–341, 2018.

SANTOS, J. P. F.; CARVALHO, B. de M.; BRETAS, R. E. S. Remarkable change in the broadband electrical behavior of poly(vinylidene fluoride)–multiwalled carbon nanotube nanocomposites with the use of different processing routes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 47409, 2018.

SANTOS, J. P. F.; DA SILVA, A. B.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Novel electrical conductive hybrid nanostructures based on PA 6/MWCNT COOH electrospun nanofibers and anchored MWCNT COOH. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1263–1272, 2015.

SCHNEIDER, R.; FACURE, M. H. M.; CHAGAS, P. A. M.; ANDRE, R. S.; DOS SANTOS, D. M.; CORREA, D. S. Tailoring the Surface Properties of Micro/Nanofibers Using 0D, 1D, 2D, and 3D Nanostructures: A Review on Post-Modification Methods. **Advanced Materials Interfaces**, p. 2100430, 2021.

SCHUBERT, D. W. Revealing Novel Power Laws and Quantization in Electrospinning Considering Jet Splitting—Toward Predicting Fiber Diameter and Its Distribution. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 28, n. 4, p. 1–9, 2019.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change**, 3rd ed., 2016.

SELATILE, K.; RAY, S. S.; OJIJO, V.; SADIKU, R. E. Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Electrospun Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Oxide Composite Nanofiber Membranes. **ACS Omega**, v. 6, n. 32, p. 21005–21015, 2021.

SHANG, Y.; LIU, M.; WANG, T.; WANG, L.; HE, H.; ZHONG, Y.; QIAN, G.; AN, J.; ZHU, T.; QIU, X.; SHANG, J.; CHEN, Y. Modifications of autophagy influenced the Alzheimer-like changes in SH-SY5Y cells promoted by ultrafine black carbon. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 763–771, 2019.

SHAO, Y.; LI, J.; ZHOU, Z.; HU, Z.; ZHANG, F.; CUI, Y.; CHEN, H. The effects of vertical farming on indoor carbon dioxide concentration and fresh air energy consumption in office buildings. **Building and Environment**, v. 195, p. 107766, maio 2021.

ŠIŠKOVÁ, A. O.; FRAJOVÁ, J.; NOSKO, M. Recycling of poly(ethylene terephthalate) by electrospinning to enhanced the filtration efficiency. **Materials Letters**, v. 278, p. 128426, 2020.

SMITH, K. H.; ASHKANANI, H. E.; MORSI, B. I.; SIEFERT, N. S. Physical solvents

and techno-economic analysis for pre-combustion CO₂ capture: A review.

International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 118, p. 103694, 2022.

SOUZA, M. A. De. PROTEÇÃO RESPIRATÓRIA DO COMBATENTE DE INCÊNDIO FLORESTAL. **Revista Científica do Corpo de Bombeiros Militar de Pernambuco**, v. 06, n. 17, p. 7–44, 2020.

SPARKS, T.; CHASE, G. Air and Gas Filtration. **Filters and Filtration Handbook**, p. 117–198, 2016.

STRAIN, I. N.; WU, Q.; POURRAHIMI, A. M.; HEDENQVIST, M. S.; OLSSON, R. T.; ANDERSSON, R. L. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 4, p. 1632–1640, 2015.

SU, Y.; LIU, S.; GAO, X. Impact of Impure Gas on CO₂ Capture from Flue Gas Using Carbon Nanotubes: A Molecular Simulation Study. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1627, 2022.

SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. Fabrication of functionalized nanofiber membranes containing nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 2, p. 1139–1147, 2010.

SVINTERIKOS, E.; ZUBURTIKUDIS, I.; AL-MARZOUQI, M. Fabricating carbon nanofibers from a lignin/r-PET blend: the synergy of mass ratio with the average fiber diameter. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 4, p. 1331–1343, 2020.

TAJER, M.; ANBIA, M.; SALEHI, S. Fabrication of polyacrylonitrile hybrid nanofiber scaffold containing activated carbon by electrospinning process as nanofilter media for SO₂, CO₂, and CH₄ adsorption. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, n. e13498, p. 1–14, 2020.

TANG, X.; WANG, X.; YANG, L.; ZHANG, Z. J.; LUO, J.; WANG, J. Multifunctional nickel nanofiber for effective air purification: PM removal and NO reduction from automobile exhaust. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 14, p. 6161–6171, 2020.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.

TSI INCORPORATED. Mechanisms of Filtration for High Efficiency Fibrous Filters. **APPLICATION NOTE ITI-041**, p. 1–4, 2012.

VÁZQUEZ, K.; VANEGAS, P.; CRUZAT, C.; NOVOA, N.; ARRÚÉ, R.; VANEGAS, E. Antibacterial and antifungal properties of electrospun recycled pet polymeric fibers functionalized with zinc oxide nanoparticles. **Polymers**, v. 13, n. 21, 2021.

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 3, p. 353–356, 2009.

VELEIRINHO, B.; REI, M. F.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats. **PROPERTIES OF ELECTROSPUN PET NANOFIBER MATS**, v. 46, p. 460–471, 2008.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**, 2006.

WANG, J.; FU, R.; WEN, S.; NING, P.; HELAL, M. H.; SALEM, M. A.; XU, B. Bin; EL-BAHY, Z. M.; HUANG, M.; GUO, Z.; HUANG, L.; WANG, Q. Progress and current challenges for CO₂ capture materials from ambient air. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 5, n. 4, p. 2721–2759, 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, X. X.; YU, G. F.; ZHANG, J.; YU, M.; RAMAKRISHNA, S.; LONG, Y. Z. Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. **Progress in Materials Science**, v. 115, n. 405, p. 100704, 2021.

WANG, Y.; PAN, C.; CHU, W.; VIPIN, A.; SUN, L. Environmental Remediation

Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 439, 2019.

WANG, Y.; ZHAN, S.; DI, S.; ZHAO, X. Novel Flexible Self-Standing Pt/Al₂O₃ Nanofibrous Membranes: Synthesis and Multifunctionality for Environmental Remediation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 31, p. 26396–26404, 2018.

XIA, T.; BIAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, C. Relationship between pressure drop and face velocity for electrospun nanofiber filters. **Energy and Buildings**, v. 158, p. 987–999, 2018.

YANG, Y.; NAIR, A. K. N.; SUN, S. Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixture in Carbon Nanotubes in the Presence of Water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 30, p. 16478–16487, 2020.

YASIN, S. A.; ABBAS, J. A.; ALI, M. M.; SAEED, I. A.; AHMED, I. H. Methylene blue photocatalytic degradation by TiO₂ nanoparticles supported on PET nanofibres. **Materials Today: Proceedings**, v. 20, p. 482–487, 2020.

YE, Q.; JIANG, J.; WANG, C.; LIU, Y.; PAN, H.; SHI, Y. Adsorption of Low-Concentration Carbon Dioxide on Amine-Modified Carbon Nanotubes at Ambient Temperature. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 4, p. 2497–2504, 2012.

YEO, S. Y.; LIM, D. Y.; BYUN, S. W.; KIM, J. H.; JEONG, S. H. Design of filter bag media with high collection efficiency. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 19, p. 8040–8046, 2007.

YUE, X.; MA, N. L.; SONNE, C.; GUAN, R.; LAM, S. S.; VAN LE, Q.; CHEN, X.; YANG, Y.; GU, H.; RINKLEBE, J.; PENG, W. Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, p. 124138, 2021.

YUNUS, I. S.; HARWIN; KURNIAWAN, A.; ADITYAWARMAN, D.; INDARTO, A. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 136–148, 2012.

ZHANG, Q.; LI, Q.; YOUNG, T. M.; HARPER, D. P.; WANG, S. A Novel Method for Fabricating an Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystals Composite Nanofibrous Filter with Low Air Resistance for High-Efficiency Filtration of Particulate Matter. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 9, p. 8706–8714, 2019a.

ZHANG, S.; RIND, N. A.; TANG, N.; LIU, H.; YIN, X.; YU, J.; DING, B. Electrospun nanofibers for air filtration. *In*: **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. Elsevier Inc., 2019b. p. 365–389.

ZHANG, Z.; JI, D.; HE, H.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun ultrafine fibers for advanced face masks. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 143, p. 100594, 2021.