

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

Karine Machry

**Filtração do Ar: Análise de Dados da Poluição  
Ambiental e Controle da Poluição do Ar por  
Membranas de r-PET com CuNP**

São Carlos - São Paulo

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 Karine Machry, realizada em 01/07/2024.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Andre Bernardo (UFSCar)

Profa. Dra. Simone Andréa Pozza (UNICAMP)

Prof. Dr. Bruno José Chiaramonte de Castro (ArcelorMittal)

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega (UFSCar)

Profa. Dra. Paula de Freitas Rosa Remiro (EMS)

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

*Dedico este trabalho aos meus familiares, amigos, professores e colegas.*

# Agradecimentos

Agradeço a minha família por todo apoio e incentivo, sem vocês não seria possível.

Um agradecimento carinhoso e ainda mais especial para minha mãe, meu pai e minha irmã, sem vocês nada disso estaria acontecendo. Gostaria de agradecer ao meu padrasto, Nercio, por sempre me incentivar nessa jornada e a minha sogra, Ana Maria, por acreditar, incentivar e confiar em mim.

Celso, meu amor, obrigada por toda parceria, amor, apoio, compreensão e ajuda durante essa jornada que não foi nada fácil. Você, mais do que ninguém, sabe dos altos e baixos durante todo esse período. Obrigada por ser além da pessoa que eu divido o teto e compartilho sonhos, mas também por ser meu grande amigo e por me fazer sorrir nos momentos mais difíceis.

Aos professores André e Mônica por todo ensinamento, por todos os conselhos e por toda ajuda. Vocês foram uma peça fundamental para o desenvolvimento desse trabalho. Foram inúmeras conversas para que isso se tornasse realidade.

Agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida e que, certamente, foram imprescindíveis durante minha trajetória e para a minha construção.

A todos meus amigos de São Carlos que me apoiaram durante esse período, vocês foram fundamentais no meu processo e sabem quão árduo foi chegar até aqui. Agradeço as minhas amigas de São José do Cedro, as minhas amigas de Porto Alegre e a todas que estão espalhadas por esse mundo. Torço muito por todas vocês!

Um agradecimento especial para as minhas amigas que sempre estiveram do meu lado nesses momentos, Karen e Kananda, quero levar a amizade de vocês para toda vida. Para as minhas outras amigas do coração, meus mais sinceros muito obrigada por toda a contribuição. Para minha memória não me sabotar e não esquecer alguém, não vou citar nomes aqui. Mas saibam, minhas amigas e amigos, que guardo vocês no meu coração.

Aos meus colegas e chefes de trabalho da Recovery por todo apoio para que o desenvolvimento da tese fosse factível.

Aos colegas do laboratório Controle Ambiental, ao Departamento de Morfologia e Patologia e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelo apoio, empatia e por toda ajuda. Às universidades e as estruturas dos laboratórios nos quais desenvolvi essa pesquisa pela infraestrutura oferecida.

Ao laboratório do prof. Luiz Tadeu Moraes Figueiredo do Centro de Pesquisa em Virologia da USP Ribeirão Preto, em especial à Soraya, Danilo e Victória por toda

receptividade, ensinamentos e auxílio nos experimentos. Vocês me acolheram desde o início em Ribeirão Preto e se tornaram pessoas que levo no meu coração por toda vida. Á todos os colegas do laboratório que me recepcionaram tão bem e me fizeram me sentir em casa, vocês foram incríveis!

Por fim, gostaria de agradecer aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro e a UFSCar pela infraestrutura.

Sem o apoio de todos vocês, nada disso seria possível. Meus mais sinceros muito obrigada.

CAPES O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (CAPES-EPIDEMIAS 88887.512003/2020-00)

*“Importante, em verdade, é o homem que está na arena, com a face coberta de poeira, suor e sangue; que luta com bravura, erra e, seguidamente, tenta atingir o alvo. É aquele que conhece os grandes entusiasmos, as grandes devoções e se consome numa causa justa.*

*É aquele que, no sucesso, melhor conhece o triunfo final dos grandes feitos e que, se fracassa, pelo menos falha ousadamente, de modo que o seu lugar jamais será entre as almas tímidas, que não conhecem nem a vitória, nem a derrota.”.*

*(Theodore Roosevelt)*

# Resumo

A preocupação crescente com os riscos na saúde humana devido ao aumento da poluição torna o uso de filtros eficientes em sistemas de ventilação imprescindíveis na manutenção da qualidade do ar interno. Com isso, o objetivo geral do presente trabalho foi propor soluções para o problema da poluição de aerossol e bioaerossol. Como objetivos específicos, desenvolver uma revisão da literatura no contexto da poluição por material particulado (MP) de diâmetro menor que  $10\ \mu\text{m}$ , desenvolver um modelo de previsão da concentração de MP e produzir um meio filtrante pela técnica de electrospinning com efeito bactericida e antiviral. No contexto da previsão da qualidade do ar, um modelo de previsão de  $\text{MP}_{10}$  foi desenvolvido para a região dos municípios de São Carlos e Araraquara utilizando-se dados entre 2014 e 2022. Um modelo *XGBoost* foi utilizado para gerar dados de previsão da qualidade do ar, onde foi possível estimar a concentração de  $\text{MP}_{10}$  dentro de 28 dias na região utilizando variáveis temporais. Durante os meses de julho a outubro a concentração de MP no ambiente pode chegar aos valores mais altos do ano, sendo imprescindível redobrar os cuidados neste período. No desenvolvimento do meio filtrante, foi utilizado Polietileno Tereftalato Reciclado (r-PET) como polímero precursor dissolvido em uma solução (30/70 m/m) de ácido trifluoracético (TFA) e diclorometano (DCM). Nanopartículas de Cobre (CuNP) foram adicionadas ao meio filtrante para conferir atividade antimicrobiana e antiviral, as quais foram obtidas por uma reação de oxirredução. As nanofibras de r-PET foram caracterizadas quanto a morfologia por MEV acopladas ao sistema EDS para o mapeamento químico. O meio filtrante de nanofibras obtido no presente trabalho foi caracterizado quanto à eficiência de filtração do ar e permeabilidade, apresentando alta eficiência (95%) para filtração de material particulado (NaCl) abaixo de 90 nm. As nanofibras impregnadas com CuNP foram capazes de reduzir em 99.99% o crescimento de bactérias gram-positivas e de bactérias gram-negativas quando em contato durante 3 h com as nanofibras. Para vírus, essa redução foi de 99.13%, indicando que as nanofibras recobertas com CuNP apresentam tanto efeito antiviral quanto efeito antibacteriano. Por fim, as membranas obtidas no presente trabalho podem ser utilizadas na filtração do ar, como em filtros de ar portáteis para purificação de ambientes, devido às suas características de permeabilidade, queda de pressão, eficiência, efeito bactericida e virucida. Filtros com elevada eficiência e com efeito biocida podem garantir a segurança dos usuários no combate a doenças e infecções por microrganismos patogênicos, bem como na prevenção de riscos relacionados a poluição ambiental.

**Palavras-chave:** Previsão, aprendizado de máquina, nanopartículas, cobre, CuNP, filtração de ar, bactéria, vírus

# Abstract

The growing concern about the risks to human health due to increasing pollution makes the use of efficient filters in ventilation systems essential for maintaining indoor air quality. Thus, the general objective of this work was to propose solutions to the problem of aerosol and bioaerosol pollution. Specific objectives included developing a literature review of particulate matter (PM) pollution with a diameter less than 10  $\mu\text{m}$ , developing a model to predict PM concentration, and producing a filtering medium using the electrospinning technique with bactericidal and antiviral effects. In the context of air quality forecasting, a  $MP_{10}$  prediction model was developed for the region of São Carlos and Araraquara municipalities using data from 2014 to 2022. An XGBoost model was used to generate air quality forecast data, enabling the estimation of  $MP_{10}$  concentration up to 28 days in advance in the region using temporal variables. During the months of July to October, PM concentration in the environment can reach the highest values of the year, making it crucial to increase precautions during this period. In the development of the filtering medium, Recycled Polyethylene Terephthalate (r-PET) was used as the precursor polymer dissolved in a solution (30/70 w/w) of trifluoroacetic acid (TFA) and dichloromethane (DCM). Copper Nanoparticles (CuNP) were added to the filtering medium to confer antimicrobial and antiviral activity, obtained through a redox reaction. The r-PET nanofibers were characterized for morphology by SEM coupled with an EDS system for chemical mapping. The air-filtering medium obtained in this work was characterized for air filtration efficiency and permeability, showing high efficiency (95%) for filtering particulate matter (NaCl) below 90 nm. CuNP-impregnated nanofibers were able to reduce gram-positive and gram-negative bacteria growth by 99.99% after 3 hours of contact with the nanofibers. For viruses, this reduction was 99.13%, indicating that CuNP-coated nanofibers have both antiviral and antibacterial effects. The membranes obtained in this work can be used in air filtration, such as in portable air filters for purifying environments, due to their permeability, pressure drop, efficiency, and bactericidal and virucidal effects. Filters with high efficiency and biocidal effects can ensure user safety in combating diseases and infections by pathogenic microorganisms, as well as in preventing risks related to environmental pollution.

**Keywords:** Forecasting, machine learning, nanoparticles, copper, CuNP, air filtration, bacteria, virus



# Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Produção científica anual de tópicos relacionados a previsão da qualidade do ar utilizando aprendizado de máquina entre 2002 e 2022. . . . .	25
Figura 2.2 – Representação gráfica da colaboração entre os países sobre trabalhos envolvendo o tópico da previsão da qualidade do ar com aprendizado de máquina. . . . .	26
Figura 2.3 – Frequência de trabalhos por variáveis de saída. . . . .	27
Figura 2.4 – Frequência de trabalhos em relação aos principais modelos de previsão. . . . .	27
Figura 2.5 – Produção científica acumulada por ano conforme os principais tópicos de pesquisa. . . . .	28
Figura 2.6 – Definição de Inteligência Artificial, <i>Machine Learning</i> e <i>Deep Learning</i> . . . . .	29
Figura 2.7 – Etapas para construção de um modelo de ML. . . . .	31
Figura 2.8 – Exemplo ilustrativo de dados utilizando SVR. . . . .	36
Figura 3.1 – Mapa da região de estudo no estado de São Paulo, compreendendo os municípios São Carlos e Araraquara. . . . .	55
Figura 3.2 – Média diária da concentração de material particulado (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). . . . .	57
Figura 3.3 – Média mensal normalizada da concentração de material particulado e de foco de queimadas na região sudeste. . . . .	58
Figura 3.4 – <i>Boxplot</i> da concentração de material particulado mensal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), o eixo y a concentração de material particulado, expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ao longo dos anos de 2014 a 2022. . . . .	59
Figura 3.5 – <i>Boxplot</i> do índice de queimadas mensal. O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), y ao número de focos de queimadas na região sudeste ao longo dos anos de 2014 a 2022. . . . .	59
Figura 3.6 – <i>Boxplot</i> da umidade relativa mensal. O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), y a umidade relativa, em %, ao longo dos anos de 2014 a 2022. . . . .	60
Figura 3.7 – <i>Boxplot</i> da concentração de material particulado $MP_{10}$ , em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com dados de hora em hora entre os anos de 2014 a 2022. . . . .	61
Figura 3.8 – <i>Boxplot</i> da concentração de material particulado $MP_{10}$ , expressa em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , durante a semana, onde 0 corresponde a segunda-feira e 6 ao domingo, com dados históricos de 2014 a 2022. . . . .	62
Figura 3.9 – Previsão mensal de material particulado $MP_{10}$ com dados de treino e teste. A linha preenchida corresponde a concentração média de material particulado mensal, enquanto a linha pontilhada corresponde a previsão do modelo $MP_{10}$ . . . . .	62

Figura 3.10–Previsão diária de material particulado MP <sub>10</sub> , em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com dados de treino e teste, onde a linha preenchida corresponde a concentração média de material particulado e a linha pontilhada a previsão do modelo para MP <sub>10</sub> . . . . .	63
Figura 3.11–Importância das variáveis, em ordem decrescente, do modelo de previsão de MP <sub>10</sub> diário. . . . .	64
Figura 3.12–Dados de treino e previsão do modelo, onde os pontos em laranja correspondem a predição do modelo treinado. . . . .	64
Figura 3.13–Dados de treino e previsão do modelo horário, onde os pontos em laranja correspondem a predição do modelo treinado. . . . .	66
Figura 3.14–Importância das variáveis, em ordem decrescente, do modelo de previsão de MP <sub>10</sub> horário. . . . .	66
Figura 3.15–Metodologia na construção de <i>Lag Features</i> , com intervalos de 1, 2 e 3 dias. . . . .	67
Figura 3.16–Modelo diário treinado com todo conjunto diário e contendo apenas variáveis temporais, onde a linha tracejada corresponde a previsão do modelo. . . . .	68
Figura 3.17–Previsões dos 28 primeiros dias do ano de 2023 de MP <sub>10</sub> , em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , utilizando um modelo de previsão diário <i>versus</i> dados reais. . . . .	69
Figura 4.1 – Incidência de palavras-chave dos artigos científicos relacionados com materiais filtrantes com efeito biocida. . . . .	74
Figura 4.2 – Mapa de colaboração entre os países sobre materiais filtrantes com efeito biocida. As linhas que conectam os países indicam a intensidade da colaboração e a tonalidade dos países reflete a produtividade científica. . . . .	75
Figura 4.3 – Dendrograma dos tópicos baseado nas palavras-chave dos autores, onde a estrutura hierárquica revela a relação de proximidade entre os tópicos de pesquisa de acordo com a correlação entre elas. . . . .	77
Figura 4.4 – Mapa de Relação entre Palavras, baseado nas palavras-chave dos autores. As conexões entre as palavras indicam associações temáticas, enquanto o tamanho dos nós reflete a importância relativa de cada palavra-chave. . . . .	78
Figura 4.5 – Most Global Cited Documents - Documentos mais citados do mundo. . . . .	79
Figura 4.6 – Comparação entre a performance dos filtros a base de estruturas orgânicas metálicas (MOFilter) em máscaras (MM) e máscaras comerciais (CM). a) corresponde ao aparato experimental utilizado para a geração de bioaerossóis, b e c) níveis de <i>E.coli</i> residual na camada externa (T), intermediária (I) e interna (B) das máscaras após 30 min de irradiação. . . . .	81
Figura 4.7 – Autores mais relevantes, por número de publicações, da área. . . . .	86
Figura 5.1 – Esquema do módulo experimental do eletrofiliação. . . . .	89

Figura 5.2 – Documentos por ano (1967-2021) por meio de uma busca com a palavra-chave "electrospinning". . . . .	90
Figura 5.3 – Mecanismos envolvidos na filtração de material particulado de uma corrente gasosa. . . . .	93
Figure 6.1 – Experimental electrospinning apparatus. . . . .	104
Figure 6.2 – Experimental apparatus for coating membranes with CuSO <sub>4</sub> and CuNP. . . . .	106
Figure 6.3 – Size distribution (replicate) of CuNP to 1:100 dilution by DLS of CuNP in ethylene glycol. . . . .	108
Figure 6.4 – Size distribution of CuNP. (A) SEM micrographs shown the visual aspect of CuNP and (B) size distribution of CuNP particles from SEM micrographs and (C) EDS spectra of chemical composition. . . . .	109
Figure 6.5 – SEM micrographs of the electrospun fibers (A) 30 min, 176 rpm; (B) 30 min, 355 rpm; (C) 60 min, 176 rpm; (D) 60 min, 355 rpm; (E) 90 min, 176 rpm; (F) 90 min, 355 rpm. . . . .	110
Figure 6.6 – Fiber size distribution histogram (n = 100) of electrospun fibers at (A) 30 min, 176 rpm; (B) 30 min, 355 rpm; (C) 60 min, 176 rpm; (D) 60 min, 355 rpm; (E) 90 min, 176 rpm; (F) 90 min, 355 rpm. . . . .	112
Figure 6.7 – Inlet particle distribution. . . . .	113
Figure 6.8 – Variation in particle collection efficiency across particle sizes (grade efficiency) for all membrane samples, with filtration velocity equal to 10 cm/s. . . . .	114
Figure 6.9 – Bacterial log population of <i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i> of CuNP coated membranes after 3 h contact, in which a) control corresponds to the bacterial suspension control, b) B1 the r-PET membrane control (without nanoparticles), c) M1 r-PET membrane coated with 0.01 mg/cm <sup>2</sup> , d) M2 r-PET membrane 0.018 mg/cm <sup>2</sup> and e) M3 r-PET membrane 0.03 mg/cm <sup>2</sup> . . . . .	116
Figure 6.10–Vaccine yellow fever virus log reduction for a) Negative control (NC), b) B1 r-PET membrane without nanoparticles, c) M1 r-PET CuNP (0.01 mg/cm <sup>2</sup> ) coated membrane, d) 0.01 mg/cm <sup>2</sup> CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O after 3h contact. . . . .	118

# Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Trabalhos que utilizam ML para prever a qualidade do ar. . . . .	41
Tabela 2.2 – Continuação Tabela 2.1: trabalhos que utilizam ML para prever a qualidade do ar. . . . .	42
Tabela 3.1 – Variáveis disponíveis obtidas no respectivo canal. . . . .	54
Tabela 3.2 – Quantis dos principais dados brutos extraídos dos portais de dados abertos com <i>outliers</i> . . . . .	56
Tabela 3.3 – Quantis dos principais dados brutos extraídos dos portais de dados abertos sem <i>outliers</i> . . . . .	56
Tabela 4.1 – Número de artigos em que a palavra-chave é citada pelos autores. . . .	74
Tabela 4.2 – Trabalhos mais citados por ano após triagem dos mais relevantes dentro do escopo deste trabalho. . . . .	79
Tabela 5.1 – 5 principais empresas que possuem produção em massa por electrospinning.	89
Table 6.1 – Inlet particle concentrations, mean, median, and geometric standard deviation ( $\sigma$ ) values. . . . .	112
Table 6.2 – Permeability ( $k_1$ ), thickness (substrate + r-PET fibers), pressure drop $\Delta P$ (Pa) ( $v = 4.8$ cm/s) and overall efficiency ( $\eta$ ) of membranes. . . . .	113
Table 6.3 – Bacterial reduction for <i>S. aureus</i> and <i>E. coli</i> , in which NC: negative control, membranes with CuNP M1: 0.01 mg/cm <sup>2</sup> , M2: 0.018 mg/cm <sup>2</sup> , M3: 0.03 mg/cm <sup>2</sup> . . . . .	116
Table 6.4 – Membrane viral reduction against SARS-CoV-2 after 20 min and 2 h of contact (following ISO 21702:2019 norm). . . . .	119

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Considerações Iniciais</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Contextualização</b>	<b>17</b>
<b>1.3</b>	<b>Motivação</b>	<b>19</b>
<b>1.4</b>	<b>Objetivos Gerais e Específicos</b>	<b>19</b>
1.4.1	Objetivos Gerais	19
1.4.2	Objetivos Específicos	20
<b>1.5</b>	<b>Estrutura do Presente Trabalho</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA SOBRE APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE PREVISÃO DA QUALIDADE DO AR</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>23</b>
2.2.1	Metodologia de Busca em Base de Dados	24
2.2.2	Dúvidas a Serem Respondidas	24
<b>2.3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>25</b>
2.3.1	Revisão bibliográfica - Background	28
2.3.1.1	O contexto do aprendizado de máquina e modelos de previsão	28
2.3.1.2	Séries Temporais	29
2.3.1.3	<i>Machine Learning</i>	30
2.3.1.4	Modelos de Ajustes Utilizados para Previsão da Qualidade do Ar	32
2.3.1.4.1	Regressão Linear	33
2.3.1.4.2	Florestas Aleatórias ( <i>Random Forest</i> )	34
2.3.1.4.3	Máquina de Vetores de Suporte ( <i>Support Vector Machine</i> ) (SVM)	34
2.3.1.4.4	Regressão de Vetores de Suporte ( <i>Support Vector Regression</i> ) - (SVR)	35
2.3.1.4.5	<i>Boosting</i>	37
2.3.1.5	Aprendizado Profundo <i>Deep Learning</i>	38
2.3.1.5.1	Redes Neurais Convolucionais (CNN)	38
2.3.1.5.2	Redes de Memória de Longo Prazo (LSTM)	38
2.3.2	Trabalhos da Literatura: Aprendizado de Máquina e Previsão da Qualidade do Ar	39
2.3.2.1	Barreiras na linha de pesquisa	48
<b>2.4</b>	<b>Visão Geral e Oportunidades</b>	<b>49</b>
2.4.1	Respostas das Perguntas a Serem Respondidas	49
<b>2.5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>50</b>

<b>3</b>	<b>O APRENDIZADO DE MÁQUINA NO CONTEXTO DA PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO . . . . .</b>	<b>52</b>
3.0.1	Introdução . . . . .	52
3.0.2	Metodologia . . . . .	53
3.0.2.1	Manipulação dos dados e remoção de <i>outliers</i> . . . . .	55
3.0.2.2	Modelo de Previsão . . . . .	57
3.0.3	Resultados e Discussão . . . . .	57
3.0.3.1	Análise Exploratória dos dados . . . . .	57
3.0.4	Conclusão . . . . .	70
<b>4</b>	<b>ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E CIENTOMÉTRICA: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA SOBRE MATERIAIS ALTAMENTE EFICIENTES COM EFEITO BIOCIDA . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia de pesquisa . . . . .</b>	<b>73</b>
4.2.1	Pesquisa preliminar, validação do conceito e critérios de exclusão . . . . .	73
<b>4.3</b>	<b>Resultados e discussão . . . . .</b>	<b>74</b>
4.3.1	Palavras-chave dos autores . . . . .	74
4.3.2	Produção mundial e colaboração . . . . .	75
4.3.3	Clusterização . . . . .	76
4.3.4	Citações . . . . .	78
4.3.5	Implicações da pesquisa . . . . .	79
4.3.6	Respostas das Perguntas . . . . .	84
<b>4.4</b>	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>5</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA SOBRE A FILTRAÇÃO DO AR . . . . .</b>	<b>88</b>
<b>5.1</b>	<b>Revisão da Literatura sobre a Filtração do Ar . . . . .</b>	<b>88</b>
5.1.1	Eletrofiliação . . . . .	88
5.1.2	Princípios básicos da Filtração . . . . .	92
5.1.2.1	Mecanismo inercial . . . . .	93
5.1.2.2	Mecanismo Gravitacional . . . . .	94
5.1.2.3	Mecanismo de interceptação direta . . . . .	94
5.1.2.4	Mecanismo difusional . . . . .	94
5.1.2.5	Deposição eletrostática . . . . .	94
5.1.3	Eficiência global de coleta . . . . .	94
5.1.4	Variáveis importantes na filtração do ar . . . . .	95
5.1.4.1	Queda de Pressão e velocidade de filtração . . . . .	95
5.1.4.2	Permeabilidade e porosidade . . . . .	95
5.1.5	Funcionalização de meios filtrantes para ação biocida . . . . .	97

<b>6</b>	<b>ANTIBACTERIAL AND ANTIVIRAL ACTIVITY OF A HIGH EFFICIENT ELECTROSPUN PET NANOFIBER</b>	<b>100</b>
<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>100</b>
<b>6.2</b>	<b>Materials e Methods</b>	<b>102</b>
6.2.1	Materials	102
6.2.2	Methods	102
6.2.2.1	Synthesis of Copper Nanoparticles (CuNP)	102
6.2.2.2	Characterization of CuNP	103
6.2.2.3	Fabrication of Electrospun r-PET Fibers	103
6.2.2.4	Characterization of Membranes	103
6.2.2.5	Particle Collection Efficiency	104
6.2.2.6	Coating with Biocidal Agents	105
6.2.2.7	Antibacterial and antiviral activity	105
<b>6.3</b>	<b>Result and Discussion</b>	<b>107</b>
6.3.1	Characterization of the CuNP	107
6.3.2	Characterization of the membranes	110
6.3.2.1	Morphology and diameter of the fibers	110
6.3.2.2	Thickness, permeability and efficiency	111
6.3.3	Biocidal effect of the CuNP	115
6.3.3.1	Bactericidal effect	115
6.3.3.2	Antiviral effect	117
<b>6.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>121</b>
<b>7.1</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>121</b>
<b>7.2</b>	<b>Sugestão de trabalhos futuros</b>	<b>121</b>
	<b>BIBLIOGRAPHY</b>	<b>123</b>
	<b>APPENDIX A – CÓDIGO EM R REFERENTE A ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E CIENTOMÉTRICA</b>	<b>135</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Considerações Iniciais

A pandemia da COVID-19 provocada pelo vírus SARS-CoV-2 teve início em dezembro de 2019 e provocou efeitos negativos tanto na economia quanto na saúde global. A pandemia foi decretada pela Organização Mundial da Saúde em março de 2020 e a falta de conhecimento sobre a forma de propagação da doença fizeram com que o distanciamento social e o uso de máscaras fossem fatores chaves no controle da doença (MEDICINE, 2020). Por volta de março de 2021, os estados brasileiros sofreram um segundo aumento expressivo de contágio e número de casos, que levou ao colapso dos sistemas públicos de saúde. Estudos sugerem que, dentre 12.343 análises de sequência genética do vírus do SARS-CoV-2, existem até 1.234 mutações, sendo que 131 variações ocorrem com uma frequência de mais de 10% (TOYOSHIMA et al., 2020). Nesse sentido, as mutações genéticas do vírus apresentam risco a população devido a transmissibilidade e a capacidade de causar doenças graves.

Com a alta infecciosidade do vírus, cresceram os esforços para suprir a necessidade de equipamentos individuais de segurança, tais como máscaras para a população em geral, até mesmo aventais, toucas e máscaras para profissionais da saúde, devido a alta demanda nesse período. Os cuidados em ambientes hospitalares como a limpeza periódica das salas e uso de equipamentos estéreis são imprescindíveis para diminuir o risco de doenças infecciosas provocadas por outros tipos de vírus, fungos ou bactérias (WEINSTEIN; HOTA, 2004).

Mais silenciosa que a pandemia da COVID-19, a poluição ambiental é uma crescente preocupação mundial devido aos seus impactos a curto e longo prazo (WHO, 2021). Nesse sentido, a emissão de material particulado proveniente de processos industriais, queima da biomassa e do transporte, são um fator de risco para a saúde humana (CETESB, 2023). Estima-se que em 2016 a poluição antecipou mais de 7 milhões de mortes ao redor do mundo (ORGANIZATION et al., 2021b), sendo 3.7 milhões devido a exposição ao ar externo e 3.3 milhões pela poluição de ambientes internos.

A antecipação da presença de partículas inaláveis pode ser uma das medidas preventivas para reduzir os impactos da poluição ambiental na saúde humana. Diversos trabalhos têm explorado a vertente de previsão da qualidade do ar utilizando métodos de aprendizado de máquina, como na previsão de material particulado menor que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $MP_{2,5}$ ) utilizando redes neurais (ZHANG et al., 2020), em modelos de previsão de  $MP_{2,5}$  e material particulado de diâmetro menor que  $10 \mu\text{m}$  ( $MP_{10}$ ) (DU et al., 2020)



utilizando otimização de *Harris hawks* de multi objetivo e também na previsão do índice da qualidade do ar (IQA) (HAQ et al., 2022). Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi realizar uma análise abrangente da literatura sobre o tema, identificar as principais oportunidades associadas a esse tópico e, adicionalmente, desenvolver um modelo de previsão da concentração de  $MP_{10}$  na a região de São Carlos e Araraquara, em São Paulo.

Medidas preventivas podem ser tomadas a partir da previsão da qualidade do ar objetivando mitigar impactos na saúde relacionados à poluição ambiental. Uma tecnologia que pode ser utilizada para aumentar a qualidade do ar é a utilização de filtros projetados para capturar partículas ultrafinas a fim de melhorar a qualidade do ar interno. Nesse contexto, nanofibras poliméricas estão cada vez mais difundidas devido às suas propriedades físicas, mecânicas, pela sua versatilidade e eficiência. A técnica de eletrofição vem sendo estudada ao longo dos anos e atrai principalmente a área da nanotecnologia pela possibilidade de produção de fibras de tamanho submicrométrica e/ou nanométricas (HUANG et al., 2003a). Os polímeros empregados na síntese dos materiais eletrofiados são responsáveis por dar propriedades únicas para o material, como resistência mecânica, hidrofobicidade, eficiência e permeabilidade. Nesse sentido, o Polietileno tereftalato (PET) é um termoplástico comumente utilizado e descartado no dia a dia. A utilização do PET reciclado, proveniente garrafas de água e refrigerante, pode ser uma alternativa sustentável para a redução de material plástico nos oceanos e pode ser utilizado como polímero precursor em materiais desenvolvidos por eletrofição (MA et al., 2005; JUNG et al., 2007; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016).

Reconhecido por suas propriedades mecânicas notáveis, este polímero, além de ser amplamente encontrado no meio ambiente, revela-se uma matéria-prima versátil. Devido a facilidade de consumo e descarte do PET na forma de garrafas, estima-se que o mundo produz 380 milhões de toneladas de plástico por ano, sendo um equivalente a 50 kg de plástico por pessoa no ano (RITCHIE; ROSER, 2018). Nesse ritmo de consumo e descarte, as consequências futuras para a fauna, para o meio ambiente e principalmente para vida marinha não são otimistas. Nesse sentido, a transformação do PET em materiais funcionais não apenas contribui para a sustentabilidade, mas também impulsiona o desenvolvimento econômico. Autores tem utilizado PET reciclado diversas aplicações como na filtração de água, no qual a membrana desenvolvida com fibras de r-PET foi capaz de filtrar micropartículas da água (ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016). Em outros trabalhos, membranas de r-PET foram capazes de adsorver metais pesados na (Pb(II)) em águas residuais (MARTÍN et al., 2017), demonstrando a versatilidade nas mais diversas aplicações do material. Fibras de r-PET também foram utilizadas por Song e colaboradores (2021) na remoção de  $MP_{2,5}$  do meio ambiente, apresentando eficiência ainda na remoção de vírus do ambiente (SONG et al., 2021). Com isso, acredita-se que a aplicação de membranas de r-PET como filtro de material particulado pode ser uma alternativa sustentável e eficiente para a mitigação de impactos ambientais provocados pelo aumento da poluição (ALMEIDA

et al., 2020; BONFIM et al., 2021a).

Membranas filtrantes desenvolvidas com r-PET são capazes de filtrar  $MP_{10}$  e se destacam devido a eficiência de filtração. No entanto, grande parte dos trabalhos da literatura não menciona o fato da membrana se tornar um ambiente propício para a proliferação de fungos e bactérias. Além disso, o r-PET é conhecido por suas propriedades físicas e mecânicas (BONFIM et al., 2021b; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016; JUNG et al., 2007; SONG et al., 2021). Nesse sentido, o uso combinado de nanopartículas nesses materiais filtrantes pode ser vantajoso ao buscar segurança nos meios filtrantes.

Nanopartículas são conhecidas por suas vantagens devido a sua escala e a elevada área superficial, permitindo o uso de pequenas quantidades de massa em comparação com material na forma *bulk*. A literatura demonstra que, quando em contato com microrganismos patogênicos, o material em escala nanométrica é capaz de apresentar efeito biocida. Destacam-se nanopartículas de prata (REN et al., 2017; GAO et al., 2021), de titânio (ROSA; AGUIAR; BERNARDO, 2017), de cobre (MACHRY, 2020; NGUYEN; TRINH, 2019) e de óxido de grafeno (YU et al., 2021). Trabalhos prévios sobre o assunto (MACHRY et al., 2021) demonstram que nanopartículas de cobre são capazes de mitigar a presença de bactérias gram-positivas e gram-negativas em filtros de ar condicionados convencionais. No entanto, ainda há horizontes a serem explorados nesse contexto, como o desenvolvimento de nanofibras de r-PET e a impregnação de nanopartículas de cobre na desinfecção de ambientes contaminados, além do estudo da redução de impactos ambientais no contexto da poluição por material particulado.

Com isso, este trabalho tem por objetivo contribuir com a pesquisa ao propor soluções visando a mitigação dos riscos ambientais relacionados a concentração de material particulado no meio ambiente. Foi realizada uma revisão da literatura abordando os principais problemas relacionados à problemática da poluição ambiental. Além disso, desenvolveu-se um modelo de previsão da qualidade do ar utilizando técnicas de aprendizado de máquina. O objetivo desta pesquisa também foi abordar uma oportunidade de inovação ambiental, explorando estratégias sustentáveis para a redução do plástico no meio ambiente. Para isto, propôs-se o desenvolvimento de uma membrana filtrante com propriedades bactericida e virucida a partir do r-PET, por meio da incorporação de nanopartículas de cobre. Dessa forma, essa pesquisa busca contribuir com a literatura em temas ambientais relacionados à emissão de material particulado no meio ambiente.

## 1.2 Contextualização

Com fundação em outubro de 1991, grupo de pesquisa de Controle Ambiental da Universidade Federal de São Carlos hoje é referência em estudos de processos de separação sólido-gás, com ênfase em filtração de gases, filtros de tecido, poluição atmosférica e no

controle de poluição do ar. O início de pesquisas envolvendo a síntese de materiais biocidas foi em 2014, onde a síntese de nanopartículas de prata foi o foco de uma dissertação de mestrado (ROSA, 2014). Dado a importância no desenvolvimento de meios filtrantes com características antimicrobianas, outros estudos foram desenvolvidos utilizando nanopartículas de prata, dióxido de titânio e óxido de zinco (ROSA; AGUIAR; BERNARDO, 2017; REMIRO, 2018; BORTOLASSI et al., 2019).

Em dezembro de 2019, na China, teve o início do foco de casos de infecção pelo novo coronavírus, o SARS-CoV-2, que em poucos meses se espalhou pelo mundo inteiro. Em março de 2020, a organização mundial da saúde caracterizou como pandemia e nomeou a doença COVID-19. *Lockdown*, uso de máscaras e filtração de material particulado da ordem de grandeza de vírus (o SARS-CoV-2 com cerca de 100 nm) motivaram diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo focar a atenção e os esforços no desenvolvimento de materiais eficientes com características antivirais e antimicrobianas. Com o início da pandemia, observou-se a necessidade de se retomar o tema iniciado em 2014 e obter nanopartículas de menor custo agregado quando comparado com nanopartículas de prata. Com isso, a autora da presente pesquisa elaborou a dissertação de mestrado, na qual produziu-se nanopartículas de cobre e aplicou-se em filtros comerciais de sistemas de ventilação de ar (MACHRY, 2020).

Ao longo do desenvolvimento do presente trabalho, o combate ao vírus da COVID-19 diminuiu sua relevância, uma vez que a tecnologia avançou em diversas camadas durante e após a pandemia, permitindo o avanço da vacinação na população. Avanços na Inteligência Artificial ganharam relevância, especialmente após o lançamento do Chat GPT para o público, no final do ano de 2022. Nesse contexto, a pandemia da COVID-19 mostrou a vulnerabilidade da saúde humana em relação a agentes patogênicos transmitidos pelo ar, ressaltando a necessidade de ambientes internos mais seguros. A capacidade de se desenvolver cenários onde a antecipação de crises de saúde relacionadas à poluição atmosférica pode ajudar a ajustar políticas públicas de forma a preservar a saúde e bem-estar da população. Um dos ajustes de políticas públicas que pode ser feito em um cenário de alta concentração de material particulado no ar é a utilização de máscaras ou filtros de alta performance, capazes de filtrar material particulado fino.

Com o impacto ambiental do descarte de garrafas PET no meio ambiente, este trabalho objetivou utilizar o PET como polímero precursor na técnica de eletrofição a fim de desenvolver um filtro de alta performance que pode ser utilizado na filtração do ar. A base desse enfoque foi construída a partir de conhecimentos prévios sobre o desenvolvimento de fibras com PET reciclado (BONFIM et al., 2021a) obtidos no laboratório de controle ambiental. No âmbito deste trabalho, uma abordagem inovadora foi adotada, variando os parâmetros da produção das fibras, sendo estes discutidos de forma mais abrangente no Capítulo 6 do presente trabalho. Destaca-se que este estudo busca oferecer contribuições

significativas para a compreensão e otimização da produção dessas fibras. Além disso, um dos grandes diferenciais dessa tese de doutorado reside na metodologia empregada na aplicação de nanopartículas de cobre nas fibras de r-PET. A descrição detalhada nesta metodologia será contemplada no [Capítulo 6](#).

## 1.3 Motivação

A qualidade do ar tem se tornado uma preocupação crescente nas últimas décadas devido ao impacto direto na saúde humana e no meio ambiente. A exposição contínua a poluentes e a material particulado tem sido associada a doenças respiratórias e cardiovasculares. Diante disso, a antecipação desses cenários por meio de modelos de previsão tornam-se essenciais para implementar medidas preventivas eficazes a fim de aumentar a qualidade de vida pública. Nesse contexto, o estudo da literatura existente até o momento se torna importante para a contribuição real neste meio. Portanto, a motivação do presente trabalho foi a necessidade de contribuir com a compreensão e a melhoria da qualidade do ar por meio de um estudo abrangente da literatura, a elaboração de um modelo preditivo para a qualidade do ar e a proposta de um filtro eficiente, que possa ser integrado a estratégias de saúde pública e proteção ambiental. Esse estudo visa contribuir com a comunidade científica no desenvolvimento de materiais filtrantes eficientes e com características bactericida e virucida.

## 1.4 Objetivos Gerais e Específicos

### 1.4.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo abordar as questões centrais relacionadas à problemática da poluição ambiental. Dessa forma, ele abrange duas temáticas importantes: a primeira concentra-se no aprendizado de máquina e como essa tecnologia pode auxiliar na mitigação de riscos causados pela poluição ambiental. A segunda temática concretiza soluções práticas, desenvolvendo um produto destinado a filtração do ar, dotado de propriedades bactericidas e virucidas, focada em resolver a primeira, tangibilizando um produto que pode ser utilizado na filtração do ar. Para isso, o foco deste trabalho foi desenvolver uma revisão abrangente sobre o papel do aprendizado de máquina e como modelos de previsão podem ser instrumentalizados em políticas públicas de forma a atenuar impactos na saúde resultantes da poluição.

Dentro desse contexto, buscou-se desenvolver um modelo de previsão da concentração de  $MP_{10}$  na região de São Carlos e Araraquara. Uma revisão sistemática da literatura sobre materiais biocida foi fundamental para orientar o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas ao enfrentamento de surtos, pandemias ou endemias provocados por

microrganismos patógenos. A meta foi criar fibras a partir de r-PET utilizando a técnica de eletrofiação para aplicação em meios filtrantes utilizados na filtração do ar. Por fim, o presente trabalho visou sintetizar e caracterizar nanopartículas de cobre, incorporando-as como agente biocida às membranas de r-PET. O propósito foi desenvolver materiais eficientes na filtração do ar e com efeito biocida para mitigar a infecção e transmissão de microrganismos patógenos.

Desta forma, o presente trabalho visou não apenas analisar teoricamente as possibilidades oferecidas pelo aprendizado de máquina, mas também aplicar esses conhecimentos na criação de um produto concreto capaz de enfrentar desafios ambientais. Esse produto, destinado à filtração do ar, destaca-se pela sua eficácia bactericida e virucida, alinhando-se a missão de oferecer soluções práticas e inovadoras para os problemas associados à poluição ambiental.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, o presente trabalho visa:

- Desenvolver um modelo de previsão da qualidade do ar para partículas  $MP_{10}$ ;
- Produzir e caracterizar membranas das fibras produzidas por eletrofiação de r-PET;
- Sintetizar por rota química e caracterizar CuNP;
- Impregnar as CuNP nas membranas de fibras produzidas;
- Avaliar o potencial biocida - bactericida e virucida - com as fibras modificadas.

### 1.5 Estrutura do Presente Trabalho

Referente a estrutura deste trabalho, o capítulo subsequente (Capítulo 2) contém uma revisão da literatura sobre modelos de aprendizado de máquina e sobre como esses modelos podem auxiliar na prevenção de impactos provocados pela qualidade do ar. O Capítulo 3 contém uma análise exploratória da problemática, onde utilizaram-se dados coletados na estação de Araraquara, São Paulo entre 2014 e 2022 para realizar uma análise exploratória sobre a concentração de  $MP_{10}$  na região. No mesmo capítulo foi desenvolvido um modelo de aprendizado de máquina capaz de realizar a previsão da concentração de  $MP_{10}$  em um intervalo de tempo de 28 dias.

Posteriormente, o Capítulo 4 contém uma análise cientométrica e bibliométrica com revisão da literatura sobre materiais com efeito biocida com a finalidade de demonstrar, no contexto atual, uma das possíveis soluções para a problemática da poluição ambiental e da transmissão de doenças infecciosas pelo ar. Para o desenvolvimento desse capítulo foi

utilizado o pacote Bibliometrix, disponível em código aberto em R para as análises e a fim de filtrar os principais trabalhos da área.

No [Capítulo 5](#) realizou-se uma revisão da literatura que sustentou o desenvolvimento do [Capítulo 6](#). Primeiro contendo o estado da arte sobre os princípios da filtração e, por fim, o trabalho experimental no qual produziu-se membranas de r-PET com efeito bactericida e virucida para a filtração do ar. Este último capítulo, redigido em língua inglesa, aborda a síntese de fibras a partir de PET reciclado por meio da técnica de eletrospinning para uso em sistemas de filtração de ar, no qual o filtro produzido foi caracterizado quanto a eficiência de coleta de partícula e queda de pressão. A fim de conferir efeito biocida ao filtro, foram sintetizadas nanopartículas de cobre por meio de uma reação de oxirredução, as quais foram impregnadas às fibras de r-PET. O efeito bactericida e virucida das membranas de r-PET desenvolvidas e impregnadas com CuNP foram testadas com bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*), além de terem sido testadas frente a vírus (vírus vacinal da febre amarela e Sars-CoV-2).

## 2 Revisão da Literatura Sobre Aplicação de Técnicas de Previsão da Qualidade do Ar

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre técnicas de previsão da qualidade do ar utilizando aprendizado de máquina. Uma revisão robusta da literatura foi desenvolvida a fim de se identificar os principais modelos e técnicas utilizados no contexto da poluição ambiental. Além disso, foram endereçadas perguntas gerais sobre o tema, as quais foram respondidas ao final do capítulo.

### 2.1 Introdução

Em 2016, poluição do ar foi responsável pela morte de cerca de 7 milhões de pessoas no mundo, 3.7 milhões relacionadas com a exposição ao ar externo e 3.3 milhões à poluição de ambientes internos (ORGANIZATION, 2022). A poluição é por muitos considerado uma epidemia, visto que por si só não é a causa dos óbitos, mas desencadeia outras doenças crônicas como pneumonia, AVC, doenças cardíacas, obstrução crônica do pulmão e câncer de pulmão (ORGANIZATION, 2022). Nesse contexto, ferramentas computacionais e de aprendizado de máquina tem atraído a atenção nas últimas décadas como aliadas na redução dos impactos provocados pela poluição (MYERS et al., 2000; ZHANG et al., 2020). Os modelos desenvolvidos por essas técnicas podem prever condições adversas e simular cenários para que medidas de políticas públicas sejam tomadas a fim de mitigar efeitos da má qualidade do ar na saúde humana e no meio ambiente (LI et al., 2023).

Novas soluções com o mínimo de impacto ambiental são essenciais para contribuir com o avanço da tecnologia. O surgimento de técnicas robustas de inteligência artificial tem corroborado com o avanço da tecnologia no que tange o monitoramento e a previsão da qualidade do ar, que vem ganhando cada vez mais espaço no mercado (TAO et al., 2019). A técnica de previsão baseada em modelos estatísticos e matemáticos tem por objetivo utilizar dados históricos para fazer previsões sobre o futuro e vem sido amplamente explorada e melhorada a fim de prever tendências de consumo, demanda por produtos ou serviços, na economia e no marketing (THAKKAR; CHAUDHARI, 2021). Modelos de previsão tem auxiliado pesquisadores a prever a incidência de COVID-19 (LI et al., 2023; ROOSA et al., 2020), a prever riscos de doenças (MYERS et al., 2000) e, ao que tange o objeto de estudo do presente trabalho em diversos estudos na previsão da qualidade do ar (HUANG; KUO, 2018; CHANG et al., 2020; TAO et al., 2019).

A previsão pode ser utilizada, por exemplo, para prever a disseminação de doenças infecciosas, prever a necessidade de recursos para enfrentar pandemias, endemias ou

pandemias (MYERS et al., 2000; ROOSA et al., 2020). Foi utilizada durante a pandemia da COVID-19 para prever demanda de leitos hospitalares, ventiladores, equipamentos individuais de segurança e recursos para o tratamento da doença em pacientes infectados (LI et al., 2023; ROOSA et al., 2020). Dessa forma, a previsão da qualidade do ar para material particulado  $MP_{2.5}$  (ZHANG et al., 2020),  $MP_{10}$  (DU et al., 2020) e de outros poluentes atmosféricos como  $CO_2$  (AĞBULUT, 2022) pode contribuir substancialmente para evitar perdas econômicas e, dessa forma, melhorar a qualidade de vida das pessoas.

Os modelos de previsão são baseados em séries temporais, em que métodos tradicionais, como o ARIMA (*Auto Regressive Moving Average*), permitem que as séries temporais sejam unidimensionais. Ou seja, a previsão da concentração de  $MP_{10}$  para esse método deve ser realizada apenas com dados passados de  $MP_{10}$ , sem poder considerar outras variações, como a influência de variáveis meteorológicas. Nesse contexto, a literatura tem trabalhado no desenvolvimento dessas variáveis como variáveis dependentes dos modelos de previsão (ZHANG et al., 2020). Dessa forma, modelos de aprendizado de máquina e de aprendizado profundo venham ganhando destaque pela possibilidade de processamento de grandes quantidades de dados multidimensionais. Nesse sentido, os modelos de aprendizado de máquina acabam sendo preferidos muitas vezes devido a baixa demanda computacional e alta performance (CAI et al., 2020; MICHAEL et al., 2021).

A utilização de modelos de previsão da qualidade do ar em determinadas regiões pode ajudar a prever os impactos na saúde pública e, quando combinada com políticas públicas de qualidade, pode ajudar a tomar medidas de prevenção e controle de doenças relacionadas à poluição do ar. Nesse sentido, o propósito desta revisão foi verificar a literatura referente às técnicas de previsão da qualidade do ar, identificando desafios e avanços predominantes na área. Essa revisão busca fornecer suporte ao grupo de pesquisa de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos e estabelecer uma base sólida para o desenvolvimento futuro de um modelo de previsão da qualidade do ar na região de São Carlos, São Paulo, onde está situada a Universidade Federal de São Carlos.

## 2.2 Metodologia

Nesta etapa, será apresentado um contexto da literatura nessa área de pesquisa, citando trabalhos de referência na área. A metodologia deste trabalho compreende as ferramentas de busca de artigos científicos na base de dados (*Web of Science* (WoS)) envolvendo tópicos relacionados com a técnica de previsão da qualidade do ar.



### 2.2.1 Metodologia de Busca em Base de Dados

Utilizando o Portal de Periódico da Capes de acervos científicos do país, buscou-se a base de artigos da base da WoS para o desenvolvimento da presente pesquisa. A pesquisa envolve a definição e busca de palavras-chaves que tenham relação com a pesquisa e, portanto, as palavras-chave utilizadas nesse contexto foram:

*'forecasting AND machine learning AND (air pollution OR air quality)'*

Definiu-se neste estudo que o intervalo de busca iniciaria nos anos 2000 e finalizaria cerca de dois meses antes do mês que foi desenvolvido o estudo. No total, 564 resultados foram encontrados definindo o período de busca entre 01/01/2000 e 01/01/2023. A análise do conjunto de dados foi realizada em linguagem R por meio do pacote *Bibliometrix* (ARIA; CUCCURULLO, 2017), obtendo-se o levantamento bibliográfico para por fim prosseguir com a leitura desses artigos. A biblioteca *Bibliometrix* possui uma interface web local que roda em R, fácil e intuitiva de manusear. A métrica de maior citação por ano, a qual considera o total de citações dos artigos dividido pelo total de anos que o artigo está disponível na literatura foi a métrica escolhida para prosseguir com a leitura dos principais artigos da área. Dessa forma, as principais informações dos estudos da literatura foram condensados nessa revisão. No próximo tópico, definiu-se perguntas a serem respondidas no presente trabalho a fim de guiar os propósitos da presente pesquisa.

### 2.2.2 Dúvidas a Serem Respondidas

Dado que o laboratório de Controle Ambiental da Universidade Federal de São Carlos é um grupo de referência em trabalhos relacionados com o estudo da qualidade do ar, no presente trabalho objetivou-se realizar um estudo da literatura com os principais trabalhos nessa área envolvendo modelos de previsão. Acredita-se que as pesquisas do nosso grupo de pesquisa podem ser complementadas com modelos matemáticos para corroborar a necessidade de utilização e desenvolvimento de materiais filtrantes na mitigação de riscos relacionados com a poluição ambiental. Seguem as principais questões que foram respondidas no final do capítulo do presente trabalho:

**P1** - Quais são as principais variáveis observadas para prever a qualidade do ar interno e externo nos trabalhos da literatura?

**P2** - Quais os principais modelos de aprendizado de máquina utilizados na literatura para predição da qualidade do ar?

**P3** - Quais são as perspectivas a longo prazo da área?

**P4** - No contexto do ar interno, como os bioaerossóis e a poluição atmosférica podem interferir na qualidade de vida?

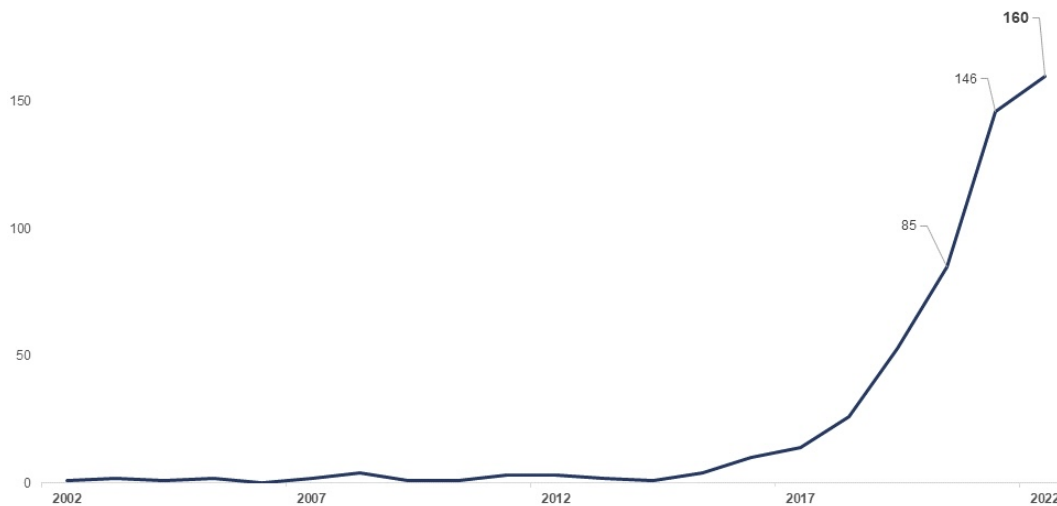
**P5** - Quais são as principais lacunas relacionadas à qualidade do ar interno e a

concentração de bioaerossóis?

## 2.3 Resultados e Discussão

Para esta avaliação, foram avaliados 564 documentos de 1827 autores, provenientes de 287 revistas. Na Figura 2.1 apresenta-se a linha histórica de volumes de trabalho da literatura. Observa-se que a partir de 2013 há um crescimento no número de publicações e, a partir de 2017, a tendência de publicações na área muda em relação a curva inicial, sendo que 30% do total de publicações está concentrada no último ano de 2022, com 160 artigos. Acredita-se que grande parte do avanço da produção científica anual se deve ao aumento do poder computacional, a disponibilidade de grandes quantidades de dados e do advento de avanços técnicos no aprendizado de máquina. Um crescimento da produção científica pode ser observado nos últimos 5 anos (2017 a 2022) acredita-se que irá continuar a aumentar em ritmo acelerado. Impulsionado pelo constante avanço na área, incluindo o desenvolvimento de novos algoritmos de aprendizado de máquina e da popularização e aprimoramento do aprendizado profundo de máquina (*deep learning*).

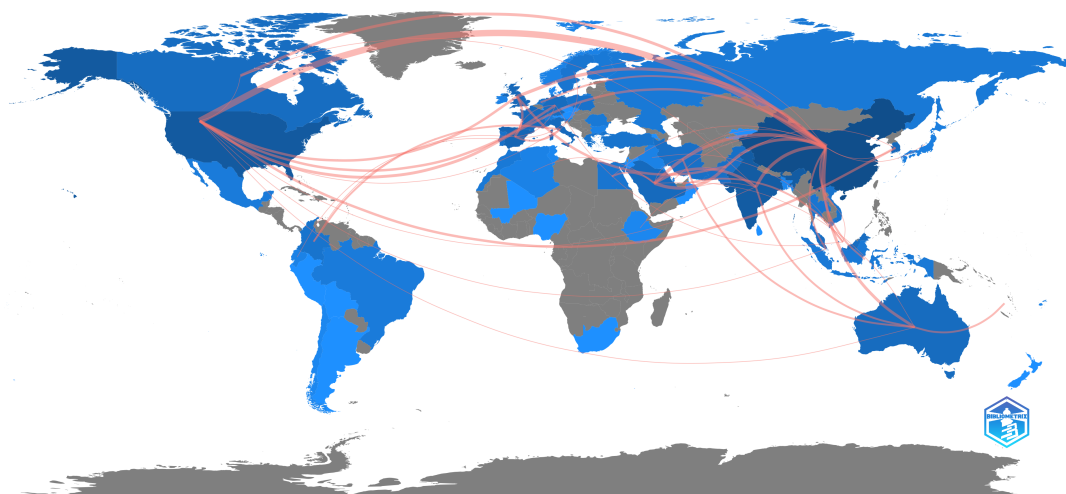
Figura 2.1 – Produção científica anual de tópicos relacionados a previsão da qualidade do ar utilizando aprendizado de máquina entre 2002 e 2022.



Fonte: Autora, 2023

A respeito da produção científica nesta área, na Figura 2.2 apresenta-se o gráfico de colaboração entre os países, evidenciando os países com maior frequência de trabalhos publicados. Quanto mais escura em azul a coloração do país, maior a frequência de trabalhos publicados. A espessura das linhas que conectam os países indica a intensidade da colaboração entre os países; quanto mais espessa a linha, maior o número de trabalhos com colaborativos. Destacam-se, nesse contexto, China e EUA, não apenas como líderes em publicações, mas também como os países que mais colaboram entre si. A Austrália também figura como uma referência na pesquisa, além de países da Europa e Rússia.

Figura 2.2 – Representação gráfica da colaboração entre os países sobre trabalhos envolvendo o tópico da previsão da qualidade do ar com aprendizado de máquina.



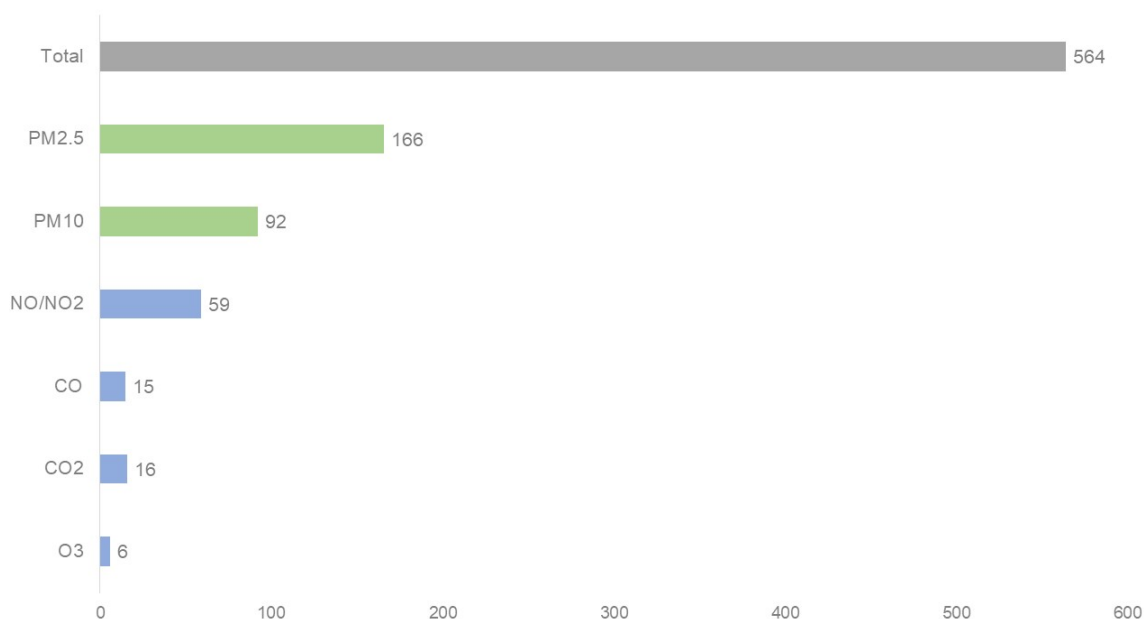
Fonte: Autora, 2023

Na América do Sul, Brasil, Colômbia, Chile e Argentina despontam como os principais participantes para essa área de pesquisa, embora não tenham sinergia em publicações entre si. Além disso, dos países da América do Sul, somente a Colômbia estabelece parcerias externas, como por exemplo, com a Itália, enquanto os demais países sul-americanos não mantêm colaborações internacionais na linha de pesquisa.

Do total de trabalhos, apresenta-se agora os principais temas de pesquisa dentre eles. Dos 564, a grande maioria faz menção sobre a concentração de material particulado, 166 buscam prever a concentração de material particulado  $MP_{2.5}$ , 92 a concentração de  $MP_{10}$ . O material particulado mais fino ( $MP_{2.5}$ ) possui mais trabalhos publicados na literatura pois esse diâmetro de partícula pode penetrar no trato respiratório e ser levado a corrente sanguínea, sendo esse mais prejudicial a saúde humana quando comparado com o  $MP_{10}$ . Embora o  $MP_{2.5}$  componha uma percentual do  $MP_{10}$ , o material particulado de maior diâmetro tem uma tolerância maior para a saúde do que quando comparado com o de menor diâmetro (ORGANIZATION et al., 2021a). Artigos que mencionam a concentração de outros aerossóis como óxidos de nitrogênio corresponde a 10% dos trabalhos, já de óxidos de carbono e ozônio a volumetria de trabalhos encontrados foi menor, conforme demonstrado na Figura 2.3.

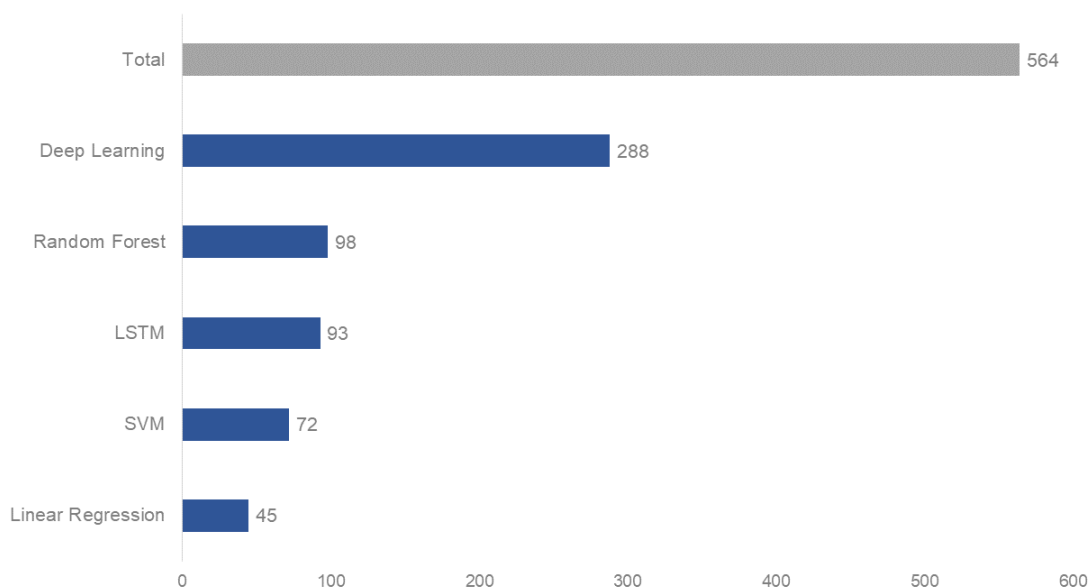
Na Figura 2.4 apresenta-se a relação da quantidade dos materiais estudados conforme os modelos utilizados nos trabalhos. Observa-se que mais da metade dos trabalhos (51%) utiliza técnicas de *deep learning* para o desenvolvimento de modelos de previsão para a qualidade do ar. Logo após, os modelos mais mencionados são o de Floresta Aleatória (*Random Forest*), LSTM (*Long Short Term Memory*), SVM (*Support Vector Machine*) e por último a Regressão linear.

Figura 2.3 – Frequência de trabalhos por variáveis de saída.



Fonte: Autora, 2023

Figura 2.4 – Frequência de trabalhos em relação aos principais modelos de previsão.

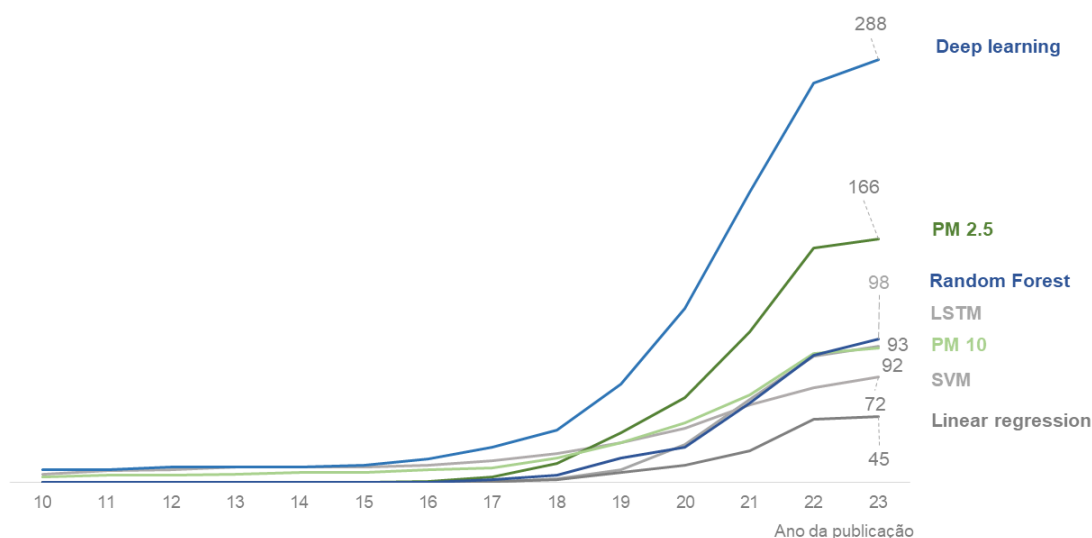


Fonte: Autora, 2023

Desse total, observa-se que os modelos de *deep learning* vem ganhando cada vez mais importância ao longo dos anos. Salienta-se nesse momento a arquitetura da rede neural recorrente LSTM, que começou a aparecer na literatura em 2018 e é citado em 93 trabalhos até o momento. O modelo de floresta aleatória vem ganhando destaque dado que desde 2017 até 2023 foi citado em 98 trabalhos. ARIMA também é um clássico modelo utilizado para previsão de séries temporais e que não foi incluso na figura subsequente

pois apenas 5% dos trabalhos apresentados o utilizam para previsão.

Figura 2.5 – Produção científica acumulada por ano conforme os principais tópicos de pesquisa.



Fonte: Autora, 2023

Com base nos dados apresentados, observa-se uma tendência de crescimento nos tópicos de pesquisa. Dos 564 trabalhos, os 25 mais citados por ano foram selecionados para leitura e revisão bibliográfica deste capítulo.

### 2.3.1 Revisão bibliográfica - Background

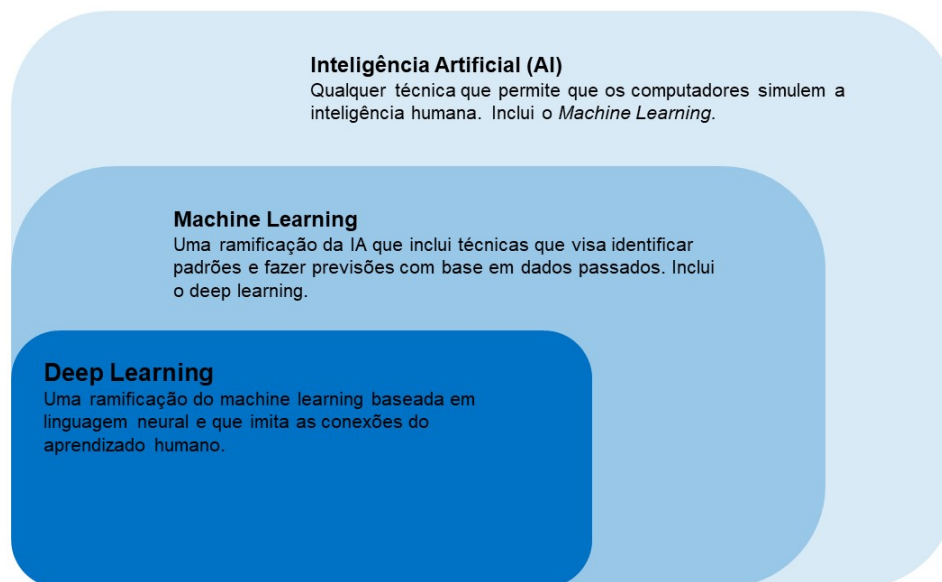
#### 2.3.1.1 O contexto do aprendizado de máquina e modelos de previsão

O Aprendizado de Máquina (ML - *Machine Learning*) é uma subárea da Inteligência Artificial (AI) que utiliza dados do passado para identificar padrões, para realizar previsões sobre o futuro e até mesmo compreender as interações entre variáveis. Por definição, o *Deep Learning* é uma categoria dentro do aprendizado de máquina que procura reproduzir as conexões entre os neurônios do cérebro humano. O *Machine Learning*, por sua vez, é uma área da IA que tem por objetivo capacitar as máquinas a aprenderem padrões com base em dados históricos (IBM, 2023). Já a IA é a grande área que engloba os avanços relacionados ao aprendizado de máquina, conforme ilustrado na Figura 2.6.

O *forecasting*, ou também chamado modelo de previsão é uma das áreas do ML que utiliza dados históricos para fazer previsões sobre o futuro. Pode ser utilizado para diversos propósitos, como a previsão da qualidade do ar (HAQ et al., 2022), poluição (TAO et al., 2019; CHANG et al., 2020), emissão de CO<sub>2</sub> (AĞBULUT, 2022) e até mesmo para predição da radiação solar (ZHOU et al., 2021). No contexto deste trabalho, objetivou-se realizar

uma revisão abrangente para abordar o estado atual da arte em relação aos modelos de Aprendizado de Máquina aplicados na previsão da qualidade do ar.

Figura 2.6 – Definição de Inteligência Artificial, *Machine Learning* e *Deep Learning*.



Fonte: Autora, 2023

Na prática, observa-se que poucos trabalhos exploraram alguns dos importantes tópicos relacionados ao processo de desenvolvimento dos modelos de ML, critério de escolha para o modelo e seleção de variáveis. Zhou e colaboradores (2021) realizaram um trabalho interessante e didático para a contextualização da predição da radiação solar utilizando modelos de ML e algumas contextualizações mais didáticas serão adaptadas para o contexto da poluição do ar para este trabalho (ZHOU et al., 2021).

### 2.3.1.2 Séries Temporais

Um conjunto de dados ao longo do tempo é considerado uma série temporal. Em outras palavras, uma série temporal consiste em eventos ordenados em intervalos regulares de tempo e a ordem na qual os dados estão alocados no tempo são importantes. As séries temporais podem ser encontradas em modelos de previsão do tempo, previsão de estoque, a estimar o número de casos da COVID-19, até mesmo para estimar a venda de produtos em empresas, dentre diversas outras aplicações (ZHOU et al., 2021; MICHAEL et al., 2021; CAI et al., 2020; ROOSA et al., 2020). Dados da qualidade do ar, temperatura do dia, concentração de material particulado são consideradas séries temporais, pois variam conforme o horário do dia, conforme a semana, mês ou estação do ano. Nesse sentido, é possível realizar previsões futuras sobre a qualidade do ar com base em dados históricos (HUANG; KUO, 2018; MYERS et al., 2000), podendo ou não incluir variáveis como dados meteorológicos no modelo (ZHANG et al., 2020).

Conjuntos de dados caracterizados por séries temporais podem ser unidimensionais ou multidimensionais. Unidimensionais envolvem uma série histórica contendo um único parâmetro de observação, enquanto multidimensionais envolvem duas ou mais variáveis ao longo do tempo. Para o desenvolvimento de um modelo de previsão de séries temporais, diversas arquiteturas e algoritmos podem ser usados, no entanto, observa-se na literatura que os melhores modelos de previsão de séries temporais são algoritmos de *deep learning* porque possuem a capacidade de armazenar as informações das variáveis da série temporal (HUANG; KUO, 2018; DU et al., 2020; ZHOU et al., 2021). A escolha do método e da arquitetura, sejam eles de *machine learning* ou *deep learning*, depende principalmente do problema que se deseja resolver e das características dos dados disponíveis.

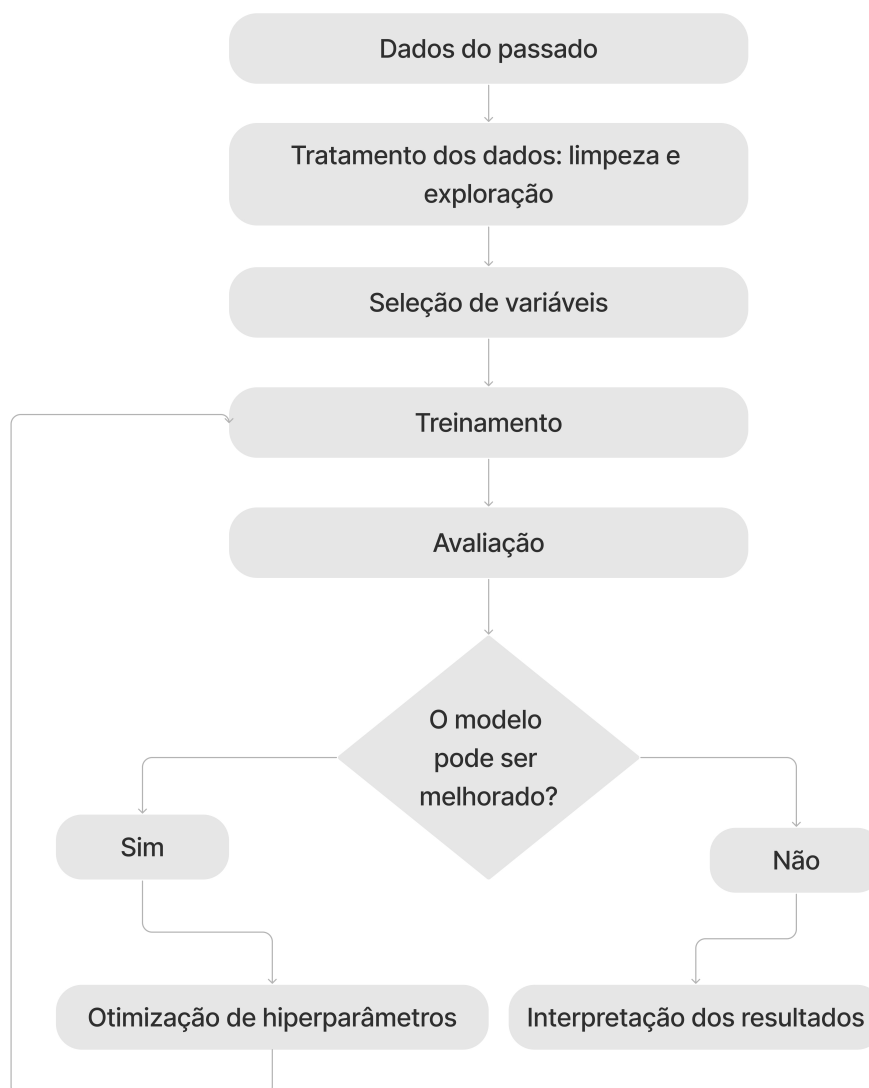
Após a escolha da arquitetura e treinamento dos dados, o modelo deve ser avaliado usando um conjunto de dados para validação. As métricas de desempenho, tais como erro de previsão e acurácia, são importantes para avaliar a qualidade do modelo desenvolvido. Essa avaliação é crucial durante a etapa de ajuste de hiperparâmetros, etapa importante para a arquitetura e otimização do modelo. Uma vez treinado e ajustado, o modelo pode ser usado para fazer previsões de dados futuros ou dados que nunca foram vistos e, dessa forma, avaliar o desempenho final do modelo, bem como verificar sua capacidade de generalização (GÉRON, 2019). Apresenta-se no tópico subsequente modelos de ML comumente usados na literatura para resolução de problemas de previsão.

### 2.3.1.3 *Machine Learning*

O Machine Learning (ML) pode ser utilizado na previsão de modelos de previsão da qualidade do ar, auxiliando na tomada de decisão de políticas públicas no controle da poluição do ar. O ML pode ser aplicado desde o monitoramento da qualidade do ar em tempo real, modelagem da dispersão de poluentes na atmosfera, até a identificação de padrões de comportamento humano que contribuem para a poluição do ar. Essas tecnologias têm grande potencial em ajudar a mitigar um dos maiores problemas de saúde devido a facilidade de implementação e qualidade dos resultados. Existe hoje uma grande variedade de algoritmos que são capazes de aprender com o passado e fazer predições sobre o futuro e, devido a extensa lista de possibilidades, nesse trabalho serão abordados nos próximos tópicos os principais algoritmos utilizados na literatura na predição da qualidade do ar. As etapas que normalmente costumam ser utilizadas para o desenvolvimento um modelo de ML estão demonstradas na Figura 2.7.

Conforme indicado na Figura 2.7, a etapa inicial de um modelo de ML é a utilização de dados históricos para prever o comportamento do futuro. A dificuldade na obtenção de dados abertos pode ser a primeira barreira que um cientista de dados esbarra ao iniciar um modelo de ML. Neste trabalho, alguns sites de monitoramento da qualidade do ar foram encontrados. No entanto, a limitação geográfica e a ausência de dados históricos foram

Figura 2.7 – Etapas para construção de um modelo de ML.



Fonte: Autora, 2023

observadas como possíveis impedimentos para o desenvolvimento de um modelo específico destinado à região de São Carlos, São Paulo, que é a cidade sede da Universidade Federal de São Carlos.

O tratamento de dados é uma importante etapa para a construção de um bom modelo. Isso porque os instrumentos de medição podem conter dados imprecisos ou até mesmo errados e, com isso, o modelo pode ser fortemente influenciado por esses valores (ZHOU et al., 2021). Outro evento comum no conjunto de dados é a ausência de dados (valores nulos), onde o tratamento deve ser uma decisão para o cientista e que normalmente pode ser desafiadora, já que envolve a manipulação, criação ou remoção de informações. Dos tratamentos mais comuns, os dados ausentes podem ser removidos, pode ser feita uma média com valores adjacentes, usado a mediana ou até mesmo uma interpolação entre os



valores para preencher a lacuna (ZHOU et al., 2021). Cada indivíduo deverá escolher uma estratégia para o tratamento dos dados de acordo com o *dataset* que está trabalhando. Após o tratamento dos dados começa a seleção de variáveis.

A etapa de seleção de variáveis é uma boa prática para redução de custo computacional do modelo e também para melhorar a performance, além de ser importante para simplificá-lo e torná-lo de fácil entendimento. Principalmente quando há variáveis fortemente correlacionadas no conjunto de dados, ao invés de colocar as duas no modelo, podemos selecionar uma delas de forma que o modelo não vai perder informações e terá menos variáveis para processar. Dessa forma, para a seleção de variáveis o cientista deve fazer uma análise exploratória do conjunto de dados para selecionar as variáveis que mais fazem sentido para o modelo. É importante enfatizar neste ponto que as estratégias que podem ser utilizadas são tão variadas quanto a criatividade de quem tiver projetando o modelo permitir. Há diferentes formas de resolver um mesmo problema e, a forma como esse problema é resolvido, varia de acordo com o cientista.

Concluída a etapa de seleção de variáveis, dá-se início a etapa de treinamento do modelo. Neste momento, é necessário que o cientista tenha conhecimento de quais algoritmos podem ser utilizados para resolver determinado problema. Existem hoje na literatura diversos algoritmos que podem ser utilizados para resolver problemas da poluição do ar, como a regressão linear (LEI et al., 2022), árvores aleatórias (RESQUIN et al., 2023) e vetores de suporte (CHANG et al., 2020), entre outros modelos de aprendizado profundo de máquina (HUANG; KUO, 2018; HAQ et al., 2022). Serão abordados nos próximos tópicos os conceitos dos principais modelos de ML utilizados para resolver problemas de previsão da qualidade do ar, de acordo com a literatura.

Por fim, após o treinamento do algoritmo vem a etapa de avaliação do resultado. Para isso, é necessário ter em mente qual o problema que será necessário resolver a partir da modelagem. Nessa etapa, são avaliadas medidas de erro (CHANG et al., 2020) como a Raiz Quadrática Média (*Root Mean Square Error* - RMSE), o Erro Absoluto Médio (*Mean Absolute error* - MAE), Erro Percentual Absoluto Médio (*Mean Absolute Percentage Error* - MAPE). Caso o modelo ainda possa ser melhorado, uma otimização dos hiperparâmetros do modelo pode ser realizada como estratégia para melhorar a performance do mesmo, caso contrário, cabe a interpretação dos resultados obtidos. Nos tópicos subsequentes serão avaliados os principais algoritmos utilizados na literatura para avaliação da qualidade do ar e uma breve explicação de cada modelo.

#### 2.3.1.4 Modelos de Ajustes Utilizados para Previsão da Qualidade do Ar

Dentro dos modelos disponíveis na literatura, podem-se optar por resolver dois tipos de problemas: de regressão e de classificação. Quando se menciona problemas de regressão, entende-se por tarefas cujo valor de saída é um valor numérico baseado em características

(variáveis explicativas) de um determinado conjunto de dados. Em contrapartida, uma tarefa de classificação tem por objetivo caracterizar uma característica pré definida que pode ser binária (duas classes) ou multinomiais (várias classes) (GÉRON, 2019; HARRISON, 2019). Trazendo um exemplo para esta pesquisa, se o objetivo aqui fosse determinar se uma pessoa terá doenças pulmonares no futuro devido à influência da poluição ambiental, esse seria uma tarefa de um modelo de classificação. Ou seja, a resposta do modelo seria classificada como "sim" ou "não". Um exemplo de classificação é prever a concentração de material particulado em uma determinada região com base em dados de chuva, vento, pressão atmosférica e umidade relativa do ar. Nesse último exemplo, a meta é prever um número (a concentração) de material particulado, portanto é um exemplo de uma tarefa de regressão. Nos tópicos subsequentes apresenta-se os modelos e dentro da explicação de cada modelo será mencionado se o mesmo é utilizado para problemas de classificação ou regressão (ou ambos).

#### 2.3.1.4.1 Regressão Linear

O modelo de regressão linear é um modelo que resolve problemas de regressão e que consiste em um algoritmo supervisionado que possibilita fazer previsões sobre o futuro com base em dados passados. A regressão linear pode ser utilizada em um conjunto de dados cujas variáveis possuem alta correlação (ou seja, quando uma variável explicativa é fortemente relacionada com o objetivo/target). O modelo representado pela equação de uma reta ( $y = ax + b$ ) e usa a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) para encontrar a melhor linha de ajuste dos dados, apresentada na Equação 2.1. Cada dado de entrada terá uma influência no modelo e, quanto maior o coeficiente linear, maior a influência do parâmetro no modelo (HARRISON, 2019).

$$Y = h_{\theta}(x) = \theta \cdot x = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \dots + \theta_n x_n \quad (2.1)$$

O Erro Quadrático Médio (RMSE) é a medida de desempenho mais usual para modelos de regressão linear, cuja equação está representada na Equação 2.2

$$RMSE(X, h) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{m=1}^m (h(x^{(i)}) - y^{(i)})^2} \quad (2.2)$$

O modelo de regressão linear normalmente é utilizado para problemas onde a saída é um número (problema de regressão). Ou seja, trazendo para o objeto de estudo, o modelo de regressão linear é uma boa escolha de forma a reduzir a complexidade de uma análise e realizar previsões sobre um determinado conjunto de dados. A Regressão Linear Múltipla foi um dos algoritmos utilizados no trabalho de Lei e colaboradores (2022) para prever a qualidade do ar de material particulado (MP<sub>10</sub>, MP<sub>2.5</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) (LEI

et al., 2022). O algoritmo de regressão linear foi capaz de prever a qualidade do ar com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0.81 e 0.61 para  $MP_{10}$  e  $MP_{2.5}$ , respectivamente, quando mensurados com dados de 2019. Quando testado com dados de 2020, o coeficiente de determinação foi de 0.9 e 0.88 para  $MP_{10}$  e  $MP_{2.5}$ , respectivamente, e para dados de 2021, 0.90 e 0.88. Os dados obtidos pelos autores indicam que a durante o ano de 2020 os impactos sobre a concentração de material particulado foi afetada durante o *lockdown* pela pandemia a COVID-19 em Macao, na China. Portanto, no trabalho mencionado, os autores usaram dados de treino entre 2013 e 2018 e de validação separados em 2019, 2020 e 2021, demonstrando que a regressão linear pode ser uma estratégia de modelo para determinar a qualidade do ar.

#### 2.3.1.4.2 Florestas Aleatórias (*Random Forest*)

As Florestas Aleatórias são métodos *ensemble*, ou seja, um método de agregação aleatória de Árvores de Decisão que reduz erros. As Árvores de Decisão podem executar tarefas de classificação e de regressão, sendo também consideradas de fácil de interpretação (GÉRON, 2019). Esse algoritmo divide o conjunto de dados por meio de decisões, onde cada decisão corresponde a um nó que pode ser verdadeiro ou falso. A decisão do nó separada em verdadeiro ou falso leva a outro nó, que contém outra decisão, até separar todo o conjunto de dados. Dado a característica das ramificações, o algoritmo assemelha-se a uma árvore. Contextualizada as Árvores de decisão, a Floresta Aleatória usa um conjunto de Árvores de Decisão individuais para determinar a classe que obtém mais votos e dessa forma, fazer predições mais assertivas sobre o conjunto de dados (GÉRON, 2019).

No trabalho de Resquin e colaboradores (2023), o modelo de *Random Forest* foi utilizado para estimar a mudança relativa na concentração de poluentes devido ao *lockdown*. Com isso, os autores estimaram por meio do algoritmo de RF que a o *lockdown* provocou mudanças na concentração de  $MP_{10}$  em -33%; CO em -45%;  $NO_2$  em -46%; NO em -75%;  $SO_2$  em -12% e  $O_3$  em +80%, em relação ao BAU (*business-as-usual*). Isso implica que o *lockdown*, de uma forma geral, reduziu a emissão de poluentes em até 75%, embora a concentração de  $O_3$  tenha aumentado durante o período da pandemia devido a diminuição da concentração de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) (RESQUIN et al., 2023). Com isso, foi observado no estudo que as condições atmosféricas e climáticas influenciam a concentração de poluentes atmosféricos e que, principalmente, os efeitos do *lockdown* em 2020 impactou na redução da emissão de poluentes atmosféricos, principalmente pela redução do tráfego nas cidades e rodovias.

#### 2.3.1.4.3 Máquina de Vetores de Suporte (*Support Vector Machine*) (SVM)

As máquinas de vetores de suporte são modelos versáteis e robustos no aprendizado de máquina que pode utilizados em problemas tanto de classificação quanto de regressão.

De uma forma geral, o algoritmo de SVM tem como ideia fundamental encontrar um hiperplano de separação que maximize a margem entre duas classes distintas de dados (GÉRON, 2019) de forma a maximizar a separação dos dados. Dependendo do conjunto de dados, podem existir inúmeros hiperplanos para separar as observações de forma eficaz. Dessa forma, o objetivo fundamental do algoritmo é encontrar o hiperplano que maximiza a distância entre os dados. Um benefício da utilização de SVMs é a possibilidade de utilização de kernels, que são funções (podem ser lineares, polinomiais, sigmoide ou RBF (*Radial Basis Function*)) as quais tentem a ampliar o espaço da dimensionalidade e, assim auxiliar na acurácia do algoritmo. Embora alguns autores na literatura buscam explorar a matemática por trás do algoritmo (SMOLA; SCHÖLKOPF, 2004), não faz parte do escopo do presente trabalho e, portanto, não será abordado nesta revisão.

Nesta revisão, o objetivo foi focar em problemas de regressão, para desenvolver um modelo com a capacidade de prever a qualidade do ar com base em dados históricos abertos. Portanto, o próximo tópico aborda algoritmos de SVM para tarefas de regressão.

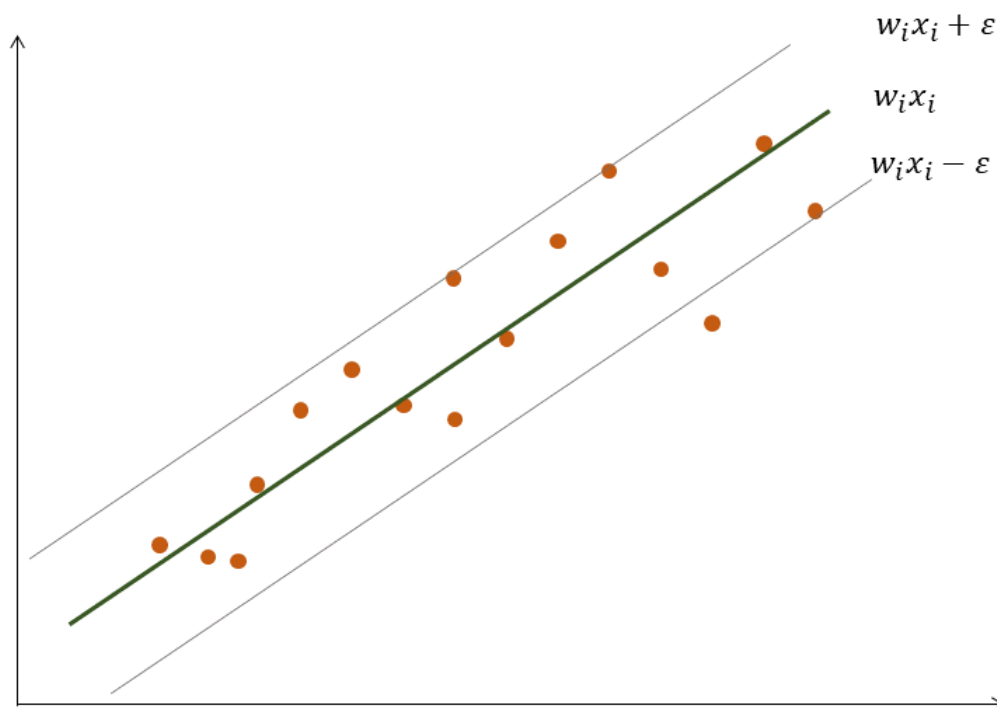
#### 2.3.1.4.4 Regressão de Vetores de Suporte (*Support Vector Regression*) - (SVR)

O SVR é um algoritmo de ML para resolver problemas de regressão. Sua principal finalidade é encontrar uma função que minimize o erro de predição entre as variáveis de entrada e a variável alvo. Em essência, o SVR busca modelar entre a relação entre os dados de entrada e a variável alvo, visando proporcionar previsões precisas e eficazes. Para isso, utiliza o mesmo princípio das máquinas de Vetores de Suporte (SVM), só que para problemas de regressão, enquanto o SVM é utilizado para abordar questões de classificação. Esse paradigma comum entre SRV e SVm destaca a aceitabilidade do conceito de vetores de suporte em diferentes contextos, permitindo sua aplicação tanto na predição de valores contínuos quanto na categorização de dados.

O principal propósito do SVR é maximizar o hiperplano que separa duas (ou mais) características do *dataset*. Na Figura 2.8 apresenta-se um exemplo ilustrativo do alvo do algoritmo SVR, no qual pode-se observar que o objetivo do algoritmo é identificar o hiperplano (representado pela reta  $w_i x_i$ ). As linhas de contorno (representadas na imagem por  $w_i x_i + \varepsilon$  e  $w_i x_i - \varepsilon$ ) buscam abranger a maior quantidade possível de dados da amostra, mantendo a menor distância do hiperplano (reta). Essa representação visual evidencia a busca pela otimização do ajuste do modelo, garantindo uma adequada adaptação aos dados de amostra. Enquanto na regressão linear a forma de mensurar o erro é observando distância entre a reta obtida e o ponto, nos algoritmos de SVR a forma de otimizar a previsão é maximizando a distância entre o hiperplano e as retas de contorno (GÉRON, 2019; HARRISON, 2019).

No trabalho de (LEI et al., 2022) os autores utilizaram o algoritmo de SVR, Floresta Aleatória (RF), *Gradient Boosting* (GB) e Regressão Linear Múltipla (MLR) para prever

Figura 2.8 – Exemplo ilustrativo de dados utilizando SVR.



Fonte: Autora, 2023

a concentração de  $MP_{2.5}$  e  $MP_{10}$  em Macao. Os autores treinaram os modelos com dados históricos entre 2013 a 2018 e testaram com dados de 2019 e observaram que não obtiveram diferença significativa entre os modelos de MLR, RF, GB e SVR. Os valores de  $R^2$  para  $MP_{10}$  foram de 0.9 no modelo de regressão (MLR) e 0.89 nos modelos de RF, GB e SVR, o erro quadrático médio (RMSE) variando entre 7.14 e 7.65, sendo o modelo de SVR o de maior erro (7.65), o erro absoluto médio (MAE) variando entre 4.60 e 4.73, sendo o SVR 4.7. Nesse sentido, o SVR é um modelo que pode ser utilizado para comparar o desempenho com outros modelos da literatura, ganhando destaque no trabalho de Thomas e colaboradores (2022) por apresentar o menor viés entre os algoritmos treinados (viés de 0.16, enquanto RF apresentou o maior valor de 1.01) (LEI et al., 2022). Foi utilizado como algoritmo de comparação no trabalho de Chang e colaboradores, no qual os autores compararam a predição do modelo de SRV com um o modelo de aprendizado profundo, o LSTM (apresentado na sequência), para previsão da concentração de  $MP_{2.5}$  em Taiwan (CHANG et al., 2020), embora tenha apresentado erros maiores do que o LSTM (RMSE de 11 no SVR comparado a 6 no LSTM na predição de  $MP_{2.5}$  nas próximas 2 h). Existem modelos na literatura que apresentam melhor desempenho e menor erro na predição de material particulado, embora o algoritmo de SVR seja um modelo robusto para *outliers* e de fácil aplicação.

#### 2.3.1.4.5 *Boosting*

O algoritmo de *Boosting* é um método *ensemble* considerado poderoso do ponto de vista preditivo, isso porque os métodos *ensemble* correspondem a um agrupamento de diferentes combinações de preditores a fim de se obter um resultado mais preciso do que uma única medida. Os métodos *ensemble* mais populares são o *bagging*, o *boosting* e o *stacking*. O *Boosting* é um método sequencial que utiliza os erros residuais do modelo anterior para prever o próximo e, dessa forma, calibrar os parâmetros de forma a ajustar melhor o modelo aos dados (JAMES et al., 2023). Dessa forma, os algoritmos de *boosting* aprendem de forma mais lenta do que as florestas aleatórias. A cada estimativa, o modelo utiliza a árvore anterior com os resíduos para prever a próxima e, dessa forma, reduzir ao máximo os resíduos (JAMES et al., 2023). Os métodos de *boosting* são bastante poderosos pois podem prever muito bem um determinado conjunto de dados. Vale ressaltar que o principal objetivo de um modelo é que ele consiga generalizar os dados, isso implica que, ao apresentar um amostras de dados o qual o modelo não tenha visto, que ele consiga generalizar e fazer previsões (GÉRON, 2019).

Os principais modelos de *boosting* utilizados para previsão de séries temporais são o *XGBoost* (*Extreme Gradient Boosting*) e o *LightGBM* (*Light Gradient-boosting Machine*). Os dois modelos podem ser utilizados tanto para tarefas de classificação quanto para tarefas de regressão e são amplamente utilizados em competições devido ao alto desempenho.

O *XGBoost* foi utilizado por autores para prever a velocidade do vento, apresentando erro quadrático médio (RMSE) de 1.84 m/s e MAE médio de 2.83 m/s (CAI et al., 2020). A previsão da velocidade do vento é um problema de séries temporais que se assemelha a previsão da concentração de material particulado. O *XGBoost* também pode ser utilizado para mapear a probabilidade de ocorrência de incêndio utilizando informações temporais e variáveis como topografia e densidade da vegetação (MICHAEL et al., 2021). No mesmo trabalho, os autores ainda compararam o *XGBoost* com outros modelos como regressão logística e floresta aleatória, onde o modelo de *boosting* apresentou AUC (*Area under the Curve*, métrica que varia de 0 a 1 e que é comumente utilizada em tarefas de classificação) de 0.804 quando comparado com 0.706 da regressão logística e 0.762 do modelo de floresta aleatória.

O modelo de *XGBoost* foi utilizado para prever a concentração de  $MP_{2.5}$  dentro de 24 h em Xangai, na China, e apresentou RMSE de 26.1, erro menor do que quando comparado a modelos como regressão Lasso e WRF-Chem (RMSE de 28.1 e 44.6, respectivamente) (MA et al., 2020b). O *XGBoost* também demonstrou superioridade na previsão horária de demanda de consumo de energia em prédios residenciais (YAN; LIU, 2020) frente a algoritmos como floresta aleatória, SVR e *AdaBoost*.

Czernecki e colaboradores utilizaram *XGBoost* e árvore aleatória para prever a

concentração de  $MP_{2.5}$  e  $MP_{10}$  em quatro grandes cidades da Polônia e obtiveram erros menores para o modelo *XGBoost*. O erro RMSE médio foi de 6.92 para o *XGBoost* nas quatro cidades, em comparação com 8.12 no modelo de floresta aleatória e, segundo melhor desempenho do trabalho dos autores, na previsão de material particulado  $MP_{10}$ .

### 2.3.1.5 Aprendizado Profundo *Deep Learning*

Para resolução de problemas de séries temporais, em que a solução envolve a previsão ou modelagem do comportamento futuro com base no histórico, os algoritmos de *deep learning* podem ser uma solução vantajosa para prever a qualidade do ar baseado em dados históricos. Na sequência, apresenta-se as arquiteturas de rede mais comumente utilizadas na literatura para problemas de séries temporais na previsão da qualidade do ar.

#### 2.3.1.5.1 Redes Neurais Convolucionais (CNN)

As Redes Neurais Convolucionais foram desenvolvidas para serem utilizadas no processamento de imagem, no entanto, vem sendo aplicadas com sucesso em problemas de séries temporais (HUANG; KUO, 2018; GÉRON, 2019). As CNNs também apresentam alto desempenho no reconhecimento de voz e processamento de linguagem natural, demonstrando a versatilidade e a potência desse algoritmo (GÉRON, 2019). As CNNs podem ser utilizadas para extração de variáveis importantes para modelos de previsão.

Na arquitetura proposta por Huang e colaboradores (2018), que utilizaram a concentração de  $MP_{2.5}$ , a velocidade do vento acumulada e horas de chuva das últimas 24 h para prever a concentração de material particulado na próxima hora. Os autores, utilizando a rede neural convolucional CNN, extraíram as variáveis, que foram então introduzidas no modelo de previsão na arquitetura LSTM para prever a concentração futura de material particulado  $MP_{2.5}$  (HUANG; KUO, 2018).

#### 2.3.1.5.2 Redes de Memória de Longo Prazo (LSTM)

As redes neurais de memória de longo prazo são modelos de *Deep Learning* extremamente poderosas para fazer previsões sobre dados complexos principalmente quando se envolve séries temporais. Nesse sentido, a previsão da qualidade do ar é classificada como uma série temporal bastante complexa por conta da correlação entre as variáveis. As redes neurais de longo prazo (LSTM) se destacam frente a outros algoritmos pois são melhores em resolver o problema de gradiente de fuga (do inglês, *vanishing gradient*) (ZHANG et al., 2020). Isso porque os gradientes são utilizados para atualizar os pesos das variáveis durante o treinamento e acabam diminuindo exponencialmente a medida que são propagados nas camadas. Isso implica em perda de informação de dados com intervalos

longos de tempo. O algoritmo das LSTM utilizam funções sigmoidais de ativação para decidir quais informações devem ser mantidas ou esquecidas durante o treinamento.

Chang e colaboradores (2020) utilizaram três modelos de LSTM agregados para prever a qualidade do ar em Taiwan, no qual 17 atributos foram utilizados como variáveis explicativas. Os autores constataram que é viável alcançar previsões da concentração de material particulado ( $MP_{2.5}$ ) com erro quadrático médio de aproximadamente  $11 \mu g/m^3$  para projeções nas próximas 8 h, considerando a influência da poluição de regiões mais distantes (CHANG et al., 2020). Em outro trabalho, os autores utilizaram uma rede neural baseado em *auto-encoder* e LSTM bidimensional (Bi-LSTM), no qual combinaram a variável de saída com condições climáticas como temperatura, incidência de chuva, incidência de neve e entre outras variáveis meteorológicas. *Auto-encoders* são redes neurais artificiais capazes de codificar dados e são comumente utilizados na literatura para reduzir a dimensionalidade dos dados de entrada (GÉRON, 2019). Os autores treinaram os modelos e avaliaram o erro quadrático médio (RMSE) de cada combinação de variáveis para 24, 48, 72 e 168 h de previsão. A combinação com menor RMSE foi utilizando a concentração de  $MP_{2.5}$  juntamente com a variável de chuva, a qual apresentou RMSE de 2.04, 2.15 e 2.22  $\mu g/m^3$  para 24, 48, 72 e 168 h, respectivamente. Em contrapartida, a combinação que apresentou maior erro foi utilizando a concentração de material particulado combinado com a temperatura de bulbo úmido, com RMSE de 4.37, 4.42, 4.63 e 12.13  $\mu g/m^3$  para 24, 48, 72 e 168 h, respectivamente (ZHANG et al., 2020).

Zhang e colaboradores (2020) ainda testaram diferentes combinações de variáveis e obtiveram que para o maior tempo de previsão (168 h), apenas a variável ( $MP_{2.5}$ ) apresentou melhores resultados para predição para longo prazo (com RMSE de 7.93  $\mu g/m^3$ ). Para previsão de 72 e 24 h, as variáveis ( $MP_{2.5}$ ), mais a incidência de chuva, mais a direção da chuva apresentaram a maior correlação positiva (0.817). Ao avaliar o RMSE dos dois trabalhos supracitados, observaram que ao utilizar um número maior de variáveis (CHANG et al., 2020), de uma forma geral, o erro foi maior (11.0  $\mu g/m^3$ ) para uma previsão das próximas 8 h, contrastando com 2.04  $\mu g/m^3$  para a previsão das próximas 24 h (ZHANG et al., 2020).

### 2.3.2 Trabalhos da Literatura: Aprendizado de Máquina e Previsão da Qualidade do Ar

Nesta seção, serão abordados os artigos que foram mencionados na metodologia deste trabalho. A ordem de leitura dos artigos foi feita de acordo com a maior citação por ano, ou seja, dividindo o total de citações pela quantidade de tempo, em anos, que o trabalho foi publicado. Na Tabela 2.1 apresenta-se os trabalhos de previsão que foram selecionados para a leitura deste estudo, contendo a variável objetivo (*Target*), a quantidade de variáveis explicativas utilizadas no modelo, as principais variáveis utilizadas,



a arquitetura/ algoritmo utilizada e o horizonte do tempo de previsão da concentração do poluente.

Tabela 2.1 – Trabalhos que utilizam ML para prever a qualidade do ar.

<i>Target</i>	Nº de variáveis	Variáveis	algoritmo	Tempo de Previsão	Referência
MP <sub>2.5</sub>	2	horas de chuva velocidade do ar MP <sub>2.5</sub>	CNN LSTM	Próxima 1 hora	(HUANG; KUO, 2018)
CO <sub>2</sub>	4	PDPCC <sup>1</sup> população <i>vehicle kilometer</i> ano	SVM Redes Neurais	Até 2050	(AĞBULUT, 2022)
MP <sub>2.5</sub>	17	incidência de chuva dia da semana temperatura umidade velocidade do vento direção do vento + outras	Agregação de 3 LSTM	Próximas 8 h	(CHANG et al., 2020)
MP <sub>2.5</sub>	8	MP <sub>2.5</sub> temperatura pressão do ar direção do vento velocidade do vento incidência de chuva	LSTM	-	(TAO et al., 2019)
AQI <sup>2</sup>	16	Concentração de gases Mês Ano	SMOTEDNN	2 semanas	(HAQ et al., 2022)

<sup>1</sup> PDPCC: Produto Doméstico Per Capita<sup>2</sup>AQI: do inglês, Air Quality Index é um índice de qualidade do ar utilizado pelas autoridades governamentais para categorizar a poluição do ar.

Tabela 2.2 – Continuação Tabela 2.1: trabalhos que utilizam ML para prever a qualidade do ar.

<i>Target</i>	Nº de variáveis	Variáveis	algoritmo	Tempo de Previsão	Referência
$MP_{2.5}$	6	$MP_{2.5}$ Temperatura do ar Velocidade do vento Ponto de orvalho Direção do vento Incidência de chuva e neve	Auto-encoder e Bi-LSTM	24 a 168 h	(ZHANG et al., 2020)
$MP_{2.5}$	4	Hora Semana Mês $MP_{2.5}$	Bi-LSTM	-	(MA et al., 2019)
$O_3$	25	Direção do vento Velocidade do vento Umidade Relativa $O_3$	RNN e LSTM	Até 72 h	(FREEMAN et al., 2018)
$MP_{2.5}$ $O_3$ $NO_2$	3	$MP_{2.5}$ $O_3$ $NO_2$	Bi-LSTM	1 h	(MA et al., 2020a)
$MP_{2.5}$ $MP_{10}$ $O_3$ $SO_2$	13	Temperatura UR Direção do vento Velocidade do vento	RF e RNN	24 h	(FENG et al., 2019)

A poluição ambiental das cidades está diretamente relacionada com a poluição provocada por partículas submicrométricas ( $MP_{2.5}$ ), cuja fonte de emissão se deve principalmente ao uso de veículos motores (HUANG; KUO, 2018; AĞBULUT, 2022). Devido ao grande volume de dados que o monitoramento da poluição atmosférica gera, com o advento do Big Data e da inteligência artificial, é possível gerar previsões sobre o futuro sobre a concentração desses poluentes utilizando algoritmos de *machine learning*.

Como já abordado na revisão bibliográfica deste capítulo, a arquitetura CNN (Redes Neurais Convolucionais) e LSTM (Redes de memória de longo prazo) foi utilizada no trabalho de Huang e colaboradores (2018) a partir de dados coletados entre 2010 e 2014 com medições a cada hora da concentração de  $MP_{2.5}$ , velocidade do vento e horas acumuladas de chuva. Os autores utilizaram CNN para a extração das variáveis e a arquitetura de LSTM para a previsão da concentração de  $MP_{2.5}$  nas próximas 1 h. O erro quadrático médio (RMSE) do modelo foi de  $24.22 \mu g/m^3$ , sendo que utilizando individualmente as arquiteturas de CNN e LSTM o RMSE aumenta para  $24.59 \mu g/m^3$  e  $24.29 \mu g/m^3$ , respectivamente (HUANG; KUO, 2018; AĞBULUT, 2022). Os modelos testados de maior RMSE foram SVM e o modelo de Árvore de Decisão (DT), com  $50.02 \mu g/m^3$  e  $39.45 \mu g/m^3$ , respectivamente. O modelo de Floresta Aleatória (RF), que é considerado um modelo *ensemble* de fácil implementação (GÉRON, 2019), apresentou RMSE de  $28.87 \mu g/m^3$ , sendo esse um modelo simples e menos complexo que as redes neurais e que consegue fazer previsão com erros tão baixos quanto modelos mais complexos.

Acredita-se que a principal limitação deste artigo reside no período de tempo de previsão ser de 1 h, ocorre porque a avaliação dos futuros impactos na saúde humana não podem ser adequadamente mensurados com uma previsão de apenas 1 h, tornando difícil a implementação de políticas públicas nesse curto intervalo de tempo. Em contrapartida, a previsão praticamente 'em tempo real' da emissão de  $MP_{2.5}$  permite que, no momento em que uma ação é tomada, é possível monitorar a previsão da qualidade do ar em um intervalo curto de tempo. Outro ponto bastante interessante abordado no trabalho é que os modelos foram desenvolvidos utilizando a velocidade do vento e horas de chuva acumuladas como variáveis de entrada. Isso implica que é possível prever a concentração de  $MP_{2.5}$  dentro de uma hora baseado em fatores ambientais que são facilmente obtidos em repositórios de dados de diversas regiões.

Em concordância com o trabalho de Huang e colaboradores (2018), no trabalho de Agbulut (2022) o autor observou, por meio de um modelo matemático, que o transporte é um dos maiores causadores da poluição urbana, embora neste último trabalho, foram avaliados a emissão de  $CO_2$ . O autor realizou previsões tanto para o consumo de energia quando para a emissão de  $CO_2$  na Turquia até o ano de 2050 (AĞBULUT, 2022), cobrindo esse GAP de tempo que o trabalho anterior não apresentou.

O autor treinou algoritmos de Redes Neurais Artificiais (ANN) e Máquina de

Vetores de Suporte (SVM) (AĞBULUT, 2022). Para treinamento das redes neurais, o autor utilizou como variáveis de entrada o ano e variáveis demográficas, como a população, o produto interno bruto per capita, entre outras. O autor apresentou resultados interessantes, exibindo um algoritmo de alta performance e com previsão de que a emissão de CO<sub>2</sub> devido ao transporte tende a aumentar ao longo do tempo. O autor ainda testou em seu artigo dois modelos, os quais possuem uma divergência grande nas previsões em até 2050. Constataram também que a divergência entre os modelos cresce ao longo do tempo, isso demonstra que, em prazos mais longos de tempo, as previsões são incertas, mesmo utilizando bons algoritmos.

Chang e colaboradores (2020) propuseram um modelo de LSTM, arquitetura de rede neural recorrente, no qual os autores consideraram 17 variáveis no modelo (entre 2013 e 2017). O grande diferencial do trabalho foi considerar no modelo variáveis de estações mais distantes de Taiwan, o que permitiu aos autores treinarem um modelo que considera a poluição adjacente (até 50 km), de locais mais distantes (CHANG et al., 2020). Além de variáveis como a concentração de material particulado (MP<sub>2.5</sub> e MP<sub>10</sub>), eles também utilizaram a concentração de gases poluentes, velocidade do ar, direção do vento, entre outras variáveis. Os resultados mostraram a possibilidade de prever a concentração de MP<sub>2.5</sub> no intervalo de até 8 h com erro (RMSE) de 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para a arquitetura de LSTM e RMSE de 13.90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para a arquitetura de SVM. O artigo relata a dificuldade na obtenção de dados e, principalmente em como lidar com dados vazios. A falta de dados em um *dataset* pode ocorrer por fatores como a falha ou manutenção do equipamento de medição, problemas de comunicação entre o equipamento e o receptor dos dados e etc. No entanto, o trabalho supracitado é um trabalho robusto que contextualiza desde o conceito do aprendizado de máquina, às métricas de qualidade do modelo até a predição.

Resquin e colaboradores (2023) utilizaram um conjunto de dados coletados em estações alocadas em Buenos Aires, na Argentina (RESQUIN et al., 2023). Como variáveis de saída (variáveis *target*) a concentração de CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>. Já como variáveis explicativas, utilizaram o dia da semana, as condições meteorológicas a velocidade e direção do vento, a temperatura, a umidade relativa do ar, a localização geográfica, entre outras variáveis. Os autores separaram o conjunto de dados antes e após a pandemia da COVID-19 pois observaram que os dados que o *lockdown* devido a COVID-19 impactariam em erros caso não fossem observados separadamente. Isso porque durante o *lockdown* a emissão de gases foi drasticamente reduzida por conta da redução no tráfego terrestre e marinho (RESQUIN et al., 2023), que resultou em variações em relação a anos anteriores e, portanto, deve ser olhado como um período atípico para o modelo conseguir prever bem a qualidade do ar.

Tao e colaboradores (2019), compararam métodos tradicionais de *machine learning* com modelos convencionais de *deep learning* na previsão do ar (TAO et al., 2019), utilizando

dados entre 2015 e 2017 proveniente de estações em diversas cidades na Índia. Esse é um artigo científico e bastante robusto sobre o método computacional, publicada em uma revista da área. Vale a leitura para aprender sobre o algoritmo, no entanto, não é um trabalho que se aprofunda tanto no tema da qualidade do ar em si quanto nos outros trabalhos supracitados (CHANG et al., 2020; AĞBULUT, 2022). A referência (HAQ et al., 2022) não aborda com profundidade a qualidade do ar em si, mas sim, o melhor método para previsão de dados da qualidade do ar.

Esse último corresponde a um trabalho desenvolvido na Índia com elevado rigor na seleção de variáveis, no pré-processamento dos dados e na otimização de hiperparâmetros (HAQ et al., 2022). Vale ressaltar que nesse mesmo trabalho, os autores obtiveram um modelo de previsão de qualidade do ar utilizando *deep learning* com elevada acurácia (99.90 %). O mesmo desenvolveu outros modelos com o mesmo *dataset* para fins de comparação, RF, *XGBoost*, *SVM* e KNN, e obteve acurácia de 99.1%, 99.20%, 99.01% e 95.20, respectivamente. Vale ressaltar que, de uma forma geral, modelos de *deep learning* se destacam quando se trata de previsão de séries temporais e que normalmente costumam prever melhor os dados no tempo. Padrões de poluição no tempo variam conforme o dia da semana, o período do dia, conforme o tráfego de carros, incidência de chuva, umidade relativa e entre outros parâmetros que, quando utiliza-se modelos convencionais normalmente não fazem a diferenciação dos dados no tempo, levando a uma acurácia menor (HAQ et al., 2022). Em contrapartida, modelos de *deep learning* são capazes de entender a dependência do tempo e, portanto, se destacam na previsão de séries temporais (TAO et al., 2019).

Um método multi-objetivo de *Harris hawks* para decompor a série temporal modos de alta e baixa frequência foi utilizado em outro trabalho (DU et al., 2020). Essa técnica é utilizada quando se quer extrair informações em diferentes níveis de detalhe a fim de identificar padrões sazonais, tendências de longo prazo e flutuações a curto prazo. Essa decomposição foi utilizada para ajustar os parâmetros do modelo de Aprendizado Extremo de Máquina (extraído do inglês, *Extreme Learning Machine*, ELM) com o objetivo de estabilizar a predição da qualidade do ar (DU et al., 2020).

Os autores utilizaram dados históricos diários entre 2017 e 2018 coletados em 3 cidades da China para fazer previsões. Nesse mesmo trabalho, foram testados diversos experimentos: 1) a previsão da concentração de  $MP_{2.5}$ ; 2) a previsão de  $MP_{10}$ ; 3) Previsão da concentração da Qualidade do Ar (AQI) e concentração de  $SO_2$ . Dada a característica do conjunto de dados utilizado, os autores identificaram que a previsão da qualidade do ar, seja quanto a concentração de  $MP_{2.5}$  no experimento 1,  $MP_{10}$  no experimento 2 ou a qualidade do ar do experimento 3, o modelo híbrido apresentou RMSE 71% melhor, em média, que o método ARIMA (método tradicional de previsão). Além disso, o modelo que de uma forma geral, apresentou menor erro quadrático médio foi o intitulado pelos

autores de "ICEEMDAN-MOHHO-ELM", o qual apresentou RMSE de 4.46% para  $MP_{2.5}$  e 6.71% para  $MP_{10}$  (DU et al., 2020). Vale ressaltar que nesse trabalho não foram utilizadas variáveis do ambiente, como direção do vento ou chuva local como em outros trabalhos da literatura e que o trabalho não mencionam o tempo de *forecasting*, embora tenham assumido que seja horário e diário devido ao conjunto de dados dos autores (HUANG; KUO, 2018; CHANG et al., 2020).

Autores utilizaram *deep learning* para reduzir a dimensionalidade das variáveis e prever a concentração de  $MP_{2.5}$ , considerando condições climáticas e os dados históricos como séries temporais (ZHANG et al., 2020). Os autores utilizaram *auto-encoder* para extrair as relações entre as variáveis e utilizaram essa saída para um algoritmo de LSTM bidirecional para fazer previsões sobre a concentração de material particulado. Nesse artigo foi explorado muito bem a teoria do algoritmo LSTM, além dos autores fazerem uma análise profunda do modelo de previsão, variando as combinações das variáveis climáticas e como esse efeito interfere no erro do modelo entre 24, 48, 72 e 168 h (ZHANG et al., 2020). Foi observado que a combinação de variáveis  $MP_{2.5}$ , incidência de chuva e direção do vento foi a combinação de variáveis que apresentou maior correlação e menor erro. Para se obter a melhor previsão dentro de 168 h (7 dias), os autores observaram que utilizando apenas a variável *target*  $MP_{2.5}$  o modelo consegue fazer previsões mais assertivas para o poluente, isso porque as variáveis meteorológicas podem ser inconsistentes no intervalo de 72 h e isso pode provocar previsões com baixa acurácia pelo modelo (ZHANG et al., 2020).

Em outro trabalho, os autores desenvolveram um modelo de *deep learning* utilizando a arquitetura do modelo bidirecional LSTM (BiLSTM) e outro de aprendizado de auto transferência com o bidirecional LSTM (traduzido do inglês *Self-transfer learning* (TL-BiLSTM) (MA et al., 2019). Grande parte dos trabalhos da literatura utiliza o LSTM pois séries temporais são desafiadoras do ponto de vista do aprendizado de máquina, uma vez que a informação do momento anterior é dependente e correlacionada com a informação do momento seguinte. A rede neural LSTM normalmente é utilizada por reduzir erros de gradientes e assim se destacar em problemas de séries temporais (MA et al., 2019).

O artigo citado foi desenvolvido com dados coletados em Guangdong, na China entre janeiro de 2015 e dezembro de 2017. Os autores ainda diferenciaram a série temporal em janelas de tempo: a cada hora, por semana e por mês e avaliaram os modelos utilizando as métricas RMSE, MAE, MAPE. O artigo traz a discussão sobre a dificuldade da previsão de séries temporais e como solução propõe o método de separação da série temporal por janelas de tempo. Os autores ainda demonstraram que 5 h de janela de tempo apresentou menor valor de erro, com RMSE de 8.04 para o algoritmo de LSTM, em contrapartida a janela mais alta de tempo com maior erro foi a de 7 h, apresentando RMSE de 10.66 (MA et al., 2019).

Isso implica que, quando o modelo faz previsões dentro de uma janela de tempo de 5

h ele performa melhor do que a cada hora (RMSE de 9.66) e até mesmo a cada 7 h (RMSE 10.66). A previsão a cada hora de diferentes modelos clássicos foram comparados neste trabalho e observaram que o RMSE do ARIMA foi 12.39, SVR 10.67, RNN 8.88, LSTM 8.20, CNN-LSTM de 8.13 e BLSTM de 8.04. No mesmo trabalho, os autores conseguiram desenvolver um modelo de transferência de conhecimento que foi melhor em 58.82% do que o melhor modelo previamente citado (BLSTM), o TL-BiLSTM apresentou RMSE de 2.98, sendo assim um excelente modelo na previsão da concentração de material particulado  $MP_{2.5}$  (MA et al., 2019). Dessa forma, o modelo apresentado neste último trabalho é capaz de prever com precisão a concentração de material particulado por hora e, para isso, foi utilizada a concentração de material particulado  $MP_{2.5}$  como variável *target* (série temporal de uma dimensão).

Freeman e colaboradores (2018), desenvolveram um modelo de previsão da qualidade do ar utilizando Redes Neurais Recorrentes (RNN) com LSTM. Os autores escolheram como poluente principal o ozônio para realizar as previsões (FREEMAN et al., 2018). O horizonte de tempo da previsão foi variado e para previsões de até 72 h o erro absoluto médio foi de até 2 ppb. Os autores também compararam o modelo desenvolvido com outros e os algoritmos como o clássico modelo de previsão ARIMA e, dentro de um período de 24 h de previsão, o modelo de RNN apresentou MAE de 0.23, enquanto o ARIMA de 23.57, demonstrando a superioridade de aprendizado dos modelos de *deep learning* para tarefas de previsão (FREEMAN et al., 2018).

O uso de conhecimento transferido utilizando informações de outras estações próximas e transformando-a em um problema de série temporal foi aplicada em um trabalho por pesquisadores da China (MA et al., 2020a). Os poluentes avaliados no trabalho foram  $MP_{2.5}$ ,  $NO_2$  e  $O_3$ . Os autores desenvolveram o modelo de previsão para prever a próxima 1 h, de forma a aumentar a acurácia da previsão do material particulado, os quais obtiveram RMSE de 11.56, 10.32 e 10.04 para  $MP_{2.5}$ ,  $NO_2$  e  $O_3$ , respectivamente, pelo modelo de LSTM com transferência de conhecimento (do inglês, *Transfer learning-based stacked bidirectional long short term memory* para se referir ao algoritmo (TLS-BLSTM)). O mesmo trabalho demonstrou que é possível diminuir em 35% o erro quadrático médio quando comparado com os outros modelos, como SVR, RNN e LSTM. Nesse contexto, o estudo foi relevante para ser aplicado em casos de dados ausentes de estações de coleta de informação, bem como pode ser utilizado para a remoção de *outliers* de conjunto de dados. Observa-se, por fim, que os autores forcaram na precisão do modelo e em quão bem ele consegue prever o futuro próximo. No entanto, o escopo do presente trabalho visa uma previsão global da qualidade do ar, para que se consiga contribuir com políticas públicas antes do aumento da concentração de material particulado no ar e mitigar riscos a saúde humana.

Por fim, por meio das Tabelas 2.1 e 2.2, observa-se que os principais trabalhos da



literatura, de uma forma geral, tendem a usar o algoritmo de LSTM para o desenvolvimento de modelos preditivos. No geral, o tempo de previsão são curtos, de horas, com exceção do trabalho de Agbulut e colaboradores (2022). No tópico subsequente apresentada-se as barreiras da linha de pesquisa do ponto de vista da autora do presente trabalho.

### 2.3.2.1 Barreiras na linha de pesquisa

Existe hoje, disponível na internet, dados abertos com informação sobre a qualidade do ar de diversas regiões do mundo, embora ainda não sejam informações fáceis de encontrar. A OpenAQ ([openaq.org](http://openaq.org)), que é uma organização sem fim lucrativos de dados abertos que objetiva a difusão de informações sobre a qualidade do ar em diversos lugares do mundo. A disponibilidade de dados varia de acordo com a região em que o sensor está alocado, mas no geral é possível encontrar informações sobre partículas de  $\mu\text{m}_{100}$  (particles/cm<sup>3</sup>),  $\text{MP}_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\mu\text{m}_{10}$  (particles/cm<sup>3</sup>),  $\text{MP}_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\mu\text{m}_{2.5}$  (particles/cm<sup>3</sup>),  $\text{MP}_{2.5}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A Spartan ([spartan-network.org](http://spartan-network.org)) é uma organização que disponibiliza análises da concentração de  $\text{MP}_{2.5}$  por meio de controle de satélite, embora os dados não estejam disponíveis para o público em geral.

Outra plataforma que fornece dados abertos é a *Air Pollution: Real-time Air Quality Index (AQI)* - ([aqicn.org](http://aqicn.org)), a qual inclusive fornece a previsão da concentração de material particulado  $\text{MP}_{2.5}$  em diversas cidades. A plataforma também oferece uma API para acesso a dados abertos disponíveis para modelos de previsão, embora a chave da API que é gerada para cada usuário depende de um pacote de número de consultas e quantidade de variáveis que pode ser comprada. Ou seja, não é uma fonte de dados abertos.

É possível ainda encontrar dados abertos da concentração de material particulado e de condições climáticas no endereço eletrônico da CETESB. O sistema da CETESB que possui os relatórios e dados chama QUALAR. No sistema da QUALAR existem dados abertos que podem ser baixados dentro de um intervalo de tempo de até 12 meses e é limitado a até 3 variáveis por download. Nesse contexto, o sistema é bastante limitado, pois se obtém as informações de forma segregada. Utilizando-se os dados da CETESB, o usuário necessariamente precisa baixar os arquivos de forma separada e depois utilizar uma ferramenta para unir esses arquivos.

Por fim, existem dados do governo de qualidade do ar e que pode ser obtida por meio da API do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). No entanto, no site é especificado que é necessário entrar em contato com o INMET e realizar um cadastro via e-mail para se conseguir acesso a API e aos dados.

De uma forma geral, observa-se que a linha de pesquisa ainda possui barreiras de dados, pois existem diversas fontes de dados sobre o assunto, no entanto, ainda são de difícil acesso. Nesse sentido, acredita-se que essa é a maior barreira da linha de pesquisa.

Dentro dos dados que já estão disponíveis, ainda existe uma importantíssima etapa de mineração e transformação dos dados, onde podem existir dados faltantes e *outliers*. Essa etapa é imprescindível para o bom desenvolvimento de um modelo de previsão.

## 2.4 Visão Geral e Oportunidades

Esse levantamento bibliográfico permitiu a autora ampliar os horizontes e os conhecimentos nesse tema de pesquisa. A inteligência artificial dá espaço para a elaboração de diversas possibilidades no contexto da qualidade do ar. Durante essa revisão, a leitura dos artigos científicos amplia o horizonte de conhecimento e mostra diversas possibilidades que podem ser exploradas dentro de uma única linha de pesquisa.

Após a revisão da literatura, observou-se algumas oportunidades e sugestões de trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos a partir do estudo:

- Previsão da qualidade do ar de ambientes internos
- Previsão da concentração de bioaerossóis em ambientes internos
- Previsão da incidência de doenças respiratórias relacionadas com a qualidade do ar
- Identificar como a concentração de materiais particulados que influenciam no índice de qualidade do ar variam conforme a incidência de incêndio local
- Previsão da qualidade do ar externo, levando em consideração condições climáticas e histórico de queimadas
- Utilização de imagens de satélite para previsão da qualidade do ar
- Previsão da qualidade do ar com base em fotos do céu local

### 2.4.1 Respostas das Perguntas a Serem Respondidas

- P1 - Quais são as principais variáveis observadas para prever a qualidade do ar interno e externo nos trabalhos da literatura?
- R1 - De acordo com os trabalhos estudados, as principais variáveis estudadas nos trabalhos da literatura são variáveis climáticas como temperatura, direção e velocidade do vento, incidência de chuva ou neve, pressão do ar, variáveis temporais (dia da semana, mês, ano), além das variáveis *target* que são usadas em modelos de previsão do futuro como a qualidade do ar (AQI), concentração de material particulado MP<sub>2.5</sub>, MP<sub>10</sub> e concentração de gases poluentes, como CO<sub>2</sub>.

- P2 - Quais os principais modelos de ML utilizados na literatura para predição da qualidade do ar?
- R2 - O modelo que mais apareceu nos artigos científicos sobre previsão da qualidade do ar foi o modelo de *deep learning* LSTM.
- P3 - Quais são as perspectivas a longo prazo da área?
- R3 - Acredita-se que a perspectiva a longo prazo da área é que o número de pesquisas envolvendo modelos de previsão da qualidade do ar aumentem. Com o advento do *deep learning* e modelos cada vez mais performáticos e precisos tendem a surgir para que políticas públicas surjam a fim de evitar cada vez mais óbitos devido a poluição ambiental.
- P4 - No contexto do ar interno, como os bioaerossóis e a poluição atmosférica podem interferir na qualidade de vida?
- R4 - Bioaerossóis correspondem a uma parte do MP<sub>2.5</sub> e do MP<sub>10</sub>. O percentual de bioaerossol varia de acordo com o ambiente. Nesse contexto, a poluição atmosférica e os bioaerossóis são responsáveis pela morte de milhares de pessoas diariamente. Segundo a OMS, a poluição atmosférica é um tópico de atenção mundial e políticas públicas devem ser tomada nos próximos anos para conter o avanço da poluição ao redor do mundo.
- P5 - Quais são as principais lacunas relacionadas à qualidade do ar interno e a concentração de bioaerossóis?
- R5 - Acredita-se que as principais lacunas estão mencionadas neste trabalho nos tópicos "Barreiras da Linha de Pesquisa", bem como no tópico de "Visão Geral e Oportunidades".

## 2.5 Conclusão

No presente trabalho foi realizada uma breve revisão da literatura sobre a previsão de séries temporais utilizando modelos de inteligência artificial. Observou-se que a arquitetura de LSTM é a mais utilizada em modelos de previsão pois é a arquitetura que melhor diferencia séries históricas temporais. Dessa forma, é possível realizar previsões sobre eventos climáticos com precisão utilizando aprendizado profundo de máquina. Nos trabalhos estudados nessa revisão, ainda existe um GAP em relação a quanto tempo os modelos conseguem prever com precisão a qualidade do ar. Além disso, em relação às barreiras da linha de pesquisa, acredita-se que a principal barreira é o acesso a dados abertos de qualidade. Como oportunidades nessa área de pesquisa, cita-se o monitoramento da qualidade do ar em ambientes internos para prever a concentração de bioaerossóis,

monitoramento da qualidade do ar utilizando modelos de aprendizado profundo de máquina por meio de imagens de satélites, análise da incidência de problemas cardiorrespiratórias relacionados com a qualidade do ar, previsão da qualidade do ar a partir de fotos feitas do céu local.

# 3 O Aprendizado de Máquina no Contexto da Previsão da Concentração de Material Particulado

## 3.0.1 Introdução

Nos últimos anos, o aprendizado de máquina vem ganhando cada vez mais espaço na previsão da poluição do ar, assim como são cada vez mais relevantes investigações sobre os impactos da concentração de poluentes na vida e na saúde humana (CHANG et al., 2020; BELLINGER et al., 2017). A exposição a longo prazo, mesmo em baixas concentrações, ao material particulado de diâmetro igual ou inferior a  $10 \mu\text{m}$  ( $MP_{10}$ ) e de diâmetro igual ou inferior a  $2.5 \mu\text{m}$  ( $MP_{2.5}$ ) estão associados principalmente a doenças cardiovasculares e pulmonares, sendo a poluição ambiental um tema emergente determinado pela Organização Mundial da Saúde (WHO) (ORGANIZATION et al., 2023).

Em 2016, a poluição ambiental foi responsável por aproximadamente 7 milhões de mortes em todo o mundo (ORGANIZATION, 2022). Reconhecendo a gravidade do problema, a WHO publicou diretrizes com o objetivo de reduzir a concentração de material particulado (MP) nos próximos anos. A meta é atingir uma concentração média anual de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , visando mitigar os impactos adversos provocados pela poluição ambiental (ORGANIZATION et al., 2023).

Nesse sentido, o aprendizado de máquina utilizando dados da poluição ambiental pode ser utilizada para aprender padrões do passado e replicar esses padrões a fim de prever comportamentos futuros. O aprendizado de máquina já foi aplicado em diversos contextos, como na previsão da poluição industrial (CHANG et al., 2020), na modelagem de concentração de poluentes químicos durante o *lockdown* da COVID-19 (GUEVARA et al., 2021), na previsão da demanda de energia (AĞBULUT, 2022), na previsão da radiação global (ZHOU et al., 2021), assim como na previsão da concentração de material particulado  $MP_{2.5}$  e  $MP_{10}$  (ZHANG et al., 2020; MA et al., 2019; DU et al., 2020).

Dentre as diferentes arquiteturas que podem ser utilizadas para a previsão da qualidade do ar, destaca-se as redes neurais (RNN's) como o *Long Short-Term Memory* (LSTM) como destaque em modelos de séries temporais (CHANG et al., 2020; HUANG; KUO, 2018; MA et al., 2019). No entanto, em termos de complexidade e custos computacionais, um algoritmo mais simples de aprendizado de máquina pode ser utilizado para resolução dos problemas de séries temporais. Destaca-se algoritmos de regressão de *XGBoost* e o *LightGBM*, que podem ser aplicados aos dados e resolver problemas de

séries temporais, como no trabalho de Deng e colaboradores (2022) em que os autores utilizaram o *XGBoost* para identificar picos de climas extremos, no qual foram utilizadas variáveis como a temperatura, pressão atmosférica, umidade relativa, velocidade do vento, entre outras informações (DENG et al., 2022).

Nesse contexto, o objetivo deste capítulo foi desenvolver um modelo de previsão da concentração de material particulado utilizando dados disponibilizados em portais de dados abertos. Embora os dados de  $MP_{2.5}$  sejam importantes para análise da qualidade do ar, não há dados em portais abertos para a região de estudo e, portanto, este trabalho se concentrou nos dados de  $MP_{10}$ . A pesquisa inclui a mineração e transformação desses dados, bem como o desenvolvimento de modelos utilizando informações horárias, diárias e mensais de  $MP_{10}$ . O modelo desenvolvido foi capaz de prever a concentração média diária de  $MP_{10}$  na região de Araraquara e São Carlos em um horizonte de tempo de 28 dias. Para tanto, utilizou-se apenas variáveis temporais como variáveis explicativas, incluindo o dia da semana, trimestre, mês, dia do ano, semana do ano e informações da concentração de  $MP_{10}$  nos últimos 28, 168 e 364 dias.

### 3.0.2 Metodologia

Para esta etapa do presente trabalho, dados meteorológicos foram extraídos do portal do Inmet (INMET, 2022) (portal do Inmet -> dados históricos) para a região de São Carlos. Nesta base de dados, foi possível encontrar dados históricos horários sobre incidência de chuva, direção e velocidade do vento, temperatura do ar, pressão, umidade relativa e outras condições climáticas. Os arquivos em extensão .zip foram baixados e os arquivos da região de interesse foram extraídos, dados não tabulares (cabeçalho com informações) dos dados em .csv foram removidos e adicionados ao diretório de interesse para a análise dos dados.

Os dados de concentração de material particulado na região  $MP_{10}$  foram obtidos no portal da CETESB, o qual disponibiliza medições dados horários e índice de qualidade do ar dos poluentes para cada estação da rede automática por meio do portal QUALAR (CETESB, 2022). Uma destas estações disponibilizadas no portal é a unidade coletora de Araraquara e, portanto, foram os dados utilizados neste trabalho. Por limitação sistêmica, os arquivos foram extraídos por etapas, selecionando as datas do primeiro dia ao último dia do ano correspondente, dados da concentração de material particulado  $MP_{10}$ . No total, 9 arquivos da CETESB foram baixados (correspondente a arquivos dos anos de 2014 a 2022) e salvos no diretório de trabalho.

Na Tabela 3.1 apresenta-se os dados e os respectivos portais nos quais podem ser encontrados, sendo esses dados de acesso aberto e os quais foram consumidos no presente estudo.

Tabela 3.1 – Variáveis disponíveis obtidas no respectivo canal.

Variável	Unidade	Portal
Data	(YYYY-MM-DD)	Inmet
Hora	(UTC)	Inmet
Precipitação total, horário	(mm)	Inmet
Pressao atmosferica ao nivel da estacao, horaria	(mB)	Inmet
Pressão atmosferica max.na hora ant.	(AUT) (mB)	Inmet
Pressão atmosferica min. na hora ant.	(AUT) (mB)	Inmet
Radiacao global	(KJ/m <sup>2</sup> )	Inmet
Temperatura do ar - bulbo seco, horaria	(°C)	Inmet
Temperatura do ponto de orvalho	(°C)	Inmet
Temperatura máxima na hora ant.	(AUT) (°C)	Inmet
Temperatura mínima na hora ant.	(AUT) (°C)	Inmet
Temperatura orvalho max. na hora ant.	(AUT) (°C)	Inmet
Temperatura orvalho min. na hora ant.	(AUT) (°C)	Inmet
Umidade rel. max. na hora ant.	(%)	Inmet
Umidade rel. min. na hora ant.	(%)	Inmet
Umidade relativa do ar, horaria	(%)	Inmet
Vento, direção horaria	(gr) (°(gr))	Inmet
Vento, rajada maxima	(m/s)	Inmet
Vento, velocidade horaria	(m/s)	Inmet
Data	(YYYY-MM-DD)	QUALAR
Hora	(UTC)	QUALAR
MP10 (Partículas Inaláveis)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	QUALAR

Historicamente, o estado de São Paulo sofre com períodos de queimadas entre os meses de julho e outubro, os quais tem grande impacto na concentração de partículas inaláveis. Portanto, foi de grande relevância para o presente estudo a análise em conjunto de dados de material particulado com a incidência de queimadas na região. As informações de queimadas na região sudeste foram extraídas por meio do sitio eletrônico do INPE (INPE, 2022), no qual são disponibilizados dados históricos desde 1998 da incidência de focos de queimadas. Esses dados podem ser exportados no formato .csv e correspondem a uma matriz cujas linhas representam o ano, as colunas os meses e o valores o total de focos de incêndio.

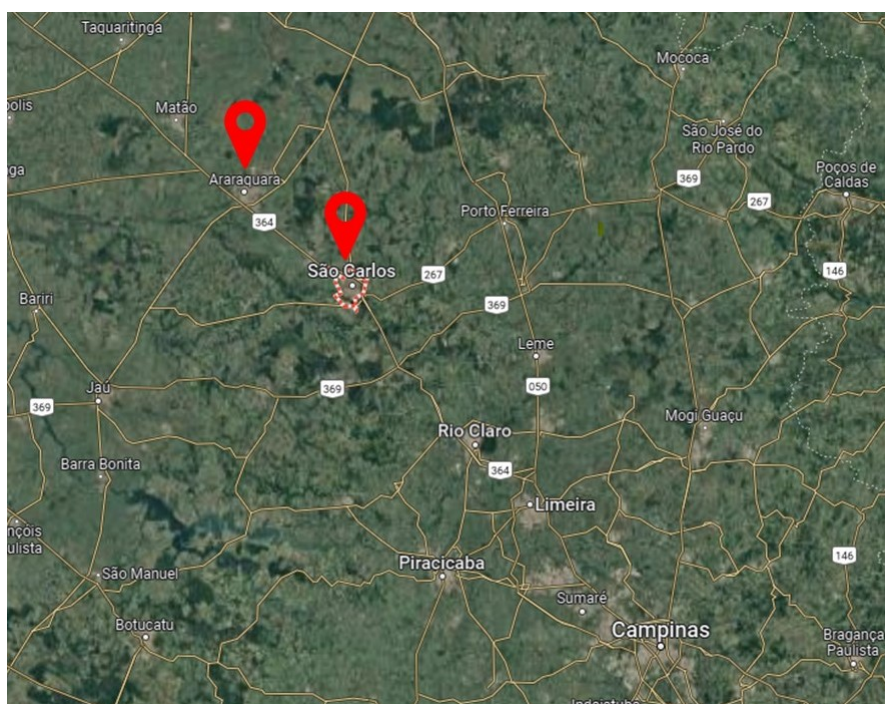
Todas as análises descritas neste trabalho foram realizadas em *Jupyter notebook*, um software de código aberto, utilizando a linguagem de programação *Python*. Para carregamento, análise e manipulação dos dados utilizou-se o pacote *Pandas*.

Até o momento, foram realizados processos de extração, manipulação e transformação dos conjuntos de dados provenientes de diferentes fontes. Após a carga inicial, foi necessário compilar esses dados em uma tabela unificada. Dado que os arquivos apresentavam diferentes níveis de detalhamento, foi preciso harmonizar as informações: enquanto os dados meteorológicos e de material particulado eram registrados em intervalos horários, os dados de queimadas estavam disponíveis apenas em registros mensais, com um único valor

de incidência por mês.

Na Figura 3.1 apresenta-se o mapa do estado de São Paulo com os municípios de interesse do presente estudo, São Carlos e Araraquara, cuja distância corresponde a 44 km. Isso pois os dados de material particulado da QUALAR mais próximo do município de São Carlos corresponde a estação de captação de material particulado de Araraquara. Já os dados de incidência de queimadas corresponde a toda região Sudeste.

Figura 3.1 – Mapa da região de estudo no estado de São Paulo, compreendendo os municípios São Carlos e Araraquara.



Fonte: Google Maps, 2023

### 3.0.2.1 Manipulação dos dados e remoção de outliers

Uma análise exploratória a partir dos dados exportados dos portais foi realizada para a identificação e tratamento de outliers. Os dados subsequentes demonstraram a presença de outliers, principalmente na concentração de material particulado  $MP_{10}$ , apresentados na Tabela 3.2. Observa-se que até 98% dos dados apresentam valores com concentração de material particulado até  $93 \mu g/m^3$  e na Tabela 3.2 observa-se que o valor máximo do conjunto de dados foi de  $679 \mu g/m^3$ .

Observou-se que os dados extraídos nos portais possuem dados máximos distantes dos principais quartis (25, 50 e 75%). Por exemplo, a média da precipitação total apresentada foi de -499 mm, e sabe-se que isso corresponde a um problema do conjunto de dados, seja por dados faltantes ou por preenchimento automático de valores ausentes por um número negativo. Na Tabela 3.2 observa-se que os valores mínimos para precipitação e pressão atmosférica foram valores de -9999 e, que quando isso ocorre em um conjunto de



Tabela 3.2 – Quantis dos principais dados brutos extraídos dos portais de dados abertos com *outliers*.

	$MP_{10}$ ( $\mu g/m^3$ )	<b>Precipitação Total</b> (mm)	$P_{atm}$ (mB)
count	150677	77751	77751
mean	29.748	-499.079	681.675
std	23.713	2177.807	1595.927
min	0.000	-9999.000	-9999.000
25%	14.000	0.000	917.700
50%	24.000	0.000	919.800
75%	39.000	0.000	922.300
95%	74.000	0.200	926.100
98%	93.000	1.800	927.600
máx	679.000	73.800	932.200

dados, se deve ao preenchimento de dados ausentes. Dentre as diversas estratégias para se trabalhar com dados ausentes ou *outliers*, neste trabalho os dados abaixo da média (como para precipitação total e  $P_{atm}$ ), utilizou-se o quantil de 2% para eliminá-los e os dados foram substituídos pelo quantil de 5%. Na concentração de material particulado também foi observado a presença de dados que provavelmente estão associados a um erro de leitura. Isso porque até 98% dos dados possuem valores até  $93 \mu g/m^3$  e existe uma leitura de  $679 \mu g/m^3$  (valor máximo da tabela). Esses dados foram substituídos pela mediana (quantil 50%). Com a correção de *outliers*, a média de material particulado antes, indicado na Tabela 3.3, era de  $29 \mu g/m^3$  e, após correção, a concentração de  $MP_{10}$  foi para  $27 \mu g/m^3$ ;

Tabela 3.3 – Quantis dos principais dados brutos extraídos dos portais de dados abertos sem *outliers*.

	$MP_{10}$ ( $\mu g/m^3$ )	<b>Precipitação Total</b> (mm)	$P_{atm}$ (mB)
count	150677	77751	77751
mean	27.810	0.156	920.025
std	18.855	1.294	3.426
min	0.000	0.000	912.600
25%	14.000	0.000	917.700
50%	24.000	0.000	919.800
75%	38.000	0.000	922.300
95%	67.000	0.200	926.100
98%	79.000	1.800	927.600
max	93.000	73.800	932.200

As bases de dados com a visão diária, bem como a mensal tiveram como ponto de partida a base horária. Portanto, prosseguiu-se com o agrupamento dos dados diários e mensais e, por fim, exportou-se os arquivos para o diretório de interesse. Dessa forma, um *notebook* dos modelos pode rodar de forma independente do notebook de extração e manipulação dos dados.

### 3.0.2.2 Modelo de Previsão

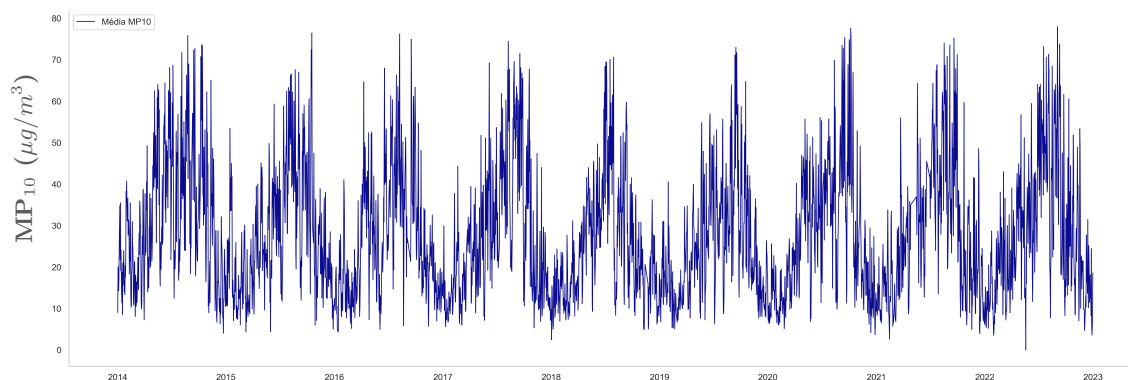
Inicialmente, realizou-se uma análise exploratória nos dados disponíveis para o modelo de previsão de material particulado na região de São Carlos - SP a fim de compreender suas características e identificar possíveis *outliers*. Procedeu-se com a preparação dos dados, realizando tarefas como a normalização de dados de queimada, bem como a codificação de variáveis categóricas para variáveis numéricas. O conjunto de dados foi dividido em conjunto de treinamento e teste para avaliar o desempenho do modelo e dados entre 2014 a 2019 foram separados para treino e dados entre 2020 a 2022 foram utilizados para teste. Um modelo que tem ganhado destaque é o *XGBoost Regressor (XGBRegressor)*, por ser uma ferramenta poderosa devido a sua capacidade de lidar com dados complexos e não-lineares, bem como o sobre-ajuste. Avaliou-se o desempenho do modelo por meio do Erro Médio Absoluto (MAE) e a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE). Os resultados obtidos demonstram a eficácia do XGBRegressor na previsão de valores em nosso problema de interesse, tornando-o uma ferramenta valiosa para aplicações práticas em previsão de regressão. Análises da concentração de material particulado diária e índice de queimadas foram analisadas no presente trabalho e estão apresentados nos tópicos subsequentes.

## 3.0.3 Resultados e Discussão

### 3.0.3.1 Análise Exploratória dos dados

Os resultados do desenvolvimento da análise exploratória está apresentado na Figura 3.2, com a concentração média diária de material particulado  $MP_{10}$  na região de estudo.

Figura 3.2 – Média diária da concentração de material particulado (em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

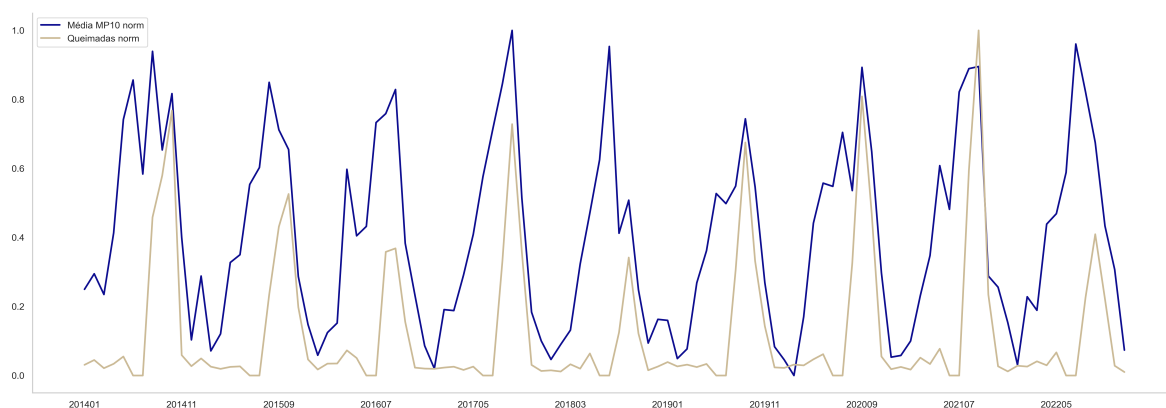


Fonte: Autora, 2023

Na Figura 3.2 observa-se a média diária entre 2014 até 2022 de material particulado, onde foi possível verificar que há períodos de aumento da concentração de material particulado, seguido de meses de baixa concentração. A comparação da concentração de material particulado com os dados de queimada, estão apresentados na Figura 3.3. Para isso,

os dados foram normalizados objetivando a comparação entre os dados de concentração de material particulado e focos de queimada. Dessa forma foi possível identificar que os principais picos de concentração de material particulado coincidem com os picos de queimadas, indicando que há uma relação entre as variáveis.

Figura 3.3 – Média mensal normalizada da concentração de material particulado e de foco de queimadas na região sudeste.

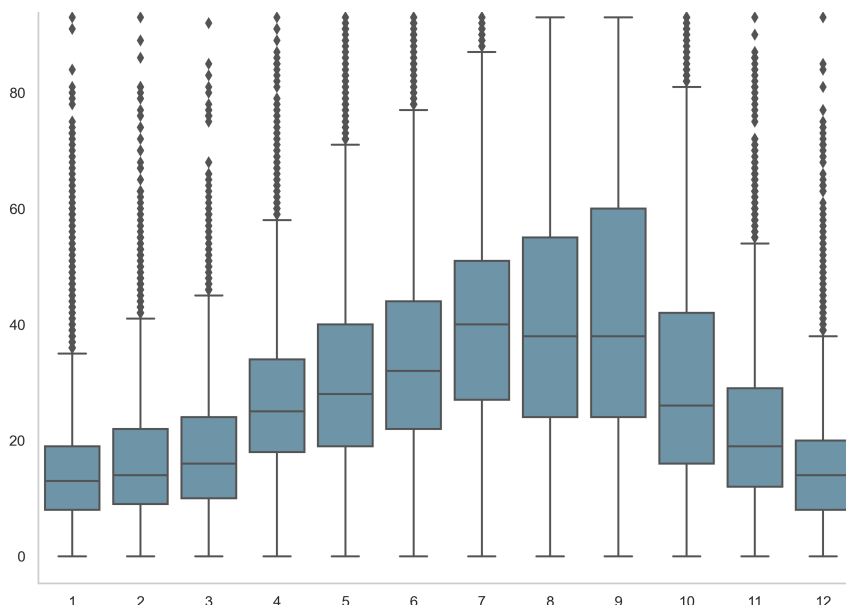


Fonte: Autora, 2023

Observa-se na Figura 3.3 que os picos das queimadas mensais coincidem com os picos de média mensal de material particulado, sendo os principais picos de queimadas e material particulado nos meses de agosto a outubro, com maior pico nos meses de setembro. Para analisar a sazonalidade da concentração de material particulado, plotou-se um *boxplot* dos dados por mês, o qual está apresentado na Figura 3.4. Observa-se que as médias de  $MP_{10}$  aumentam entre os meses de abril e outubro. Os meses de abril a setembro correspondem aos meses de colheita de cana de açúcar no estado de São Paulo, sendo a região Centro-sul responsável por 92% da produção nacional de cana, e São Paulo ao estado estado que mais produz (CONAB, 2020). O transporte da cana-de-açúcar da lavoura até a unidade de produção aumenta a circulação de caminhões e leva ao aumento da produção nas indústrias. Esses fatores, além da queima da palha da cana, podem influenciar diretamente no aumento da concentração de material particulado na região. Na Figura 3.5 apresenta-se o gráfico contendo o índice de queimadas ao longo dos meses com dados entre 2014 e 2022.

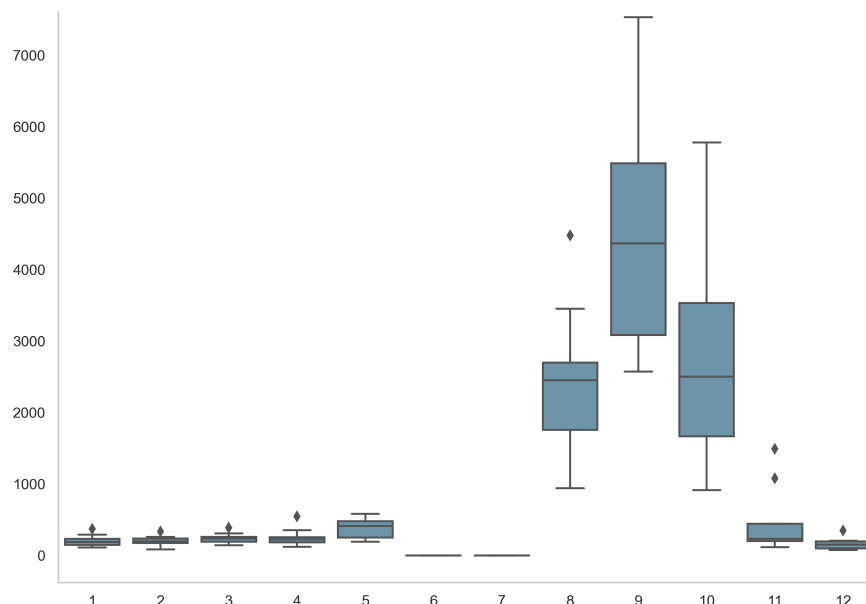
A Figura 3.4 demonstra que entre os meses de abril a agosto a concentração de  $MP_{10}$  atinge as mais altas concentrações dentro da janela de anos de 2014 a 2022 na região que compreende São Carlos e Araraquara. Neste período, que também compreende ao período de seca na região devido a baixa umidade relativa do ar, observa-se o aumento da concentração de material particulado. Este aumento da concentração de MP ocorre por conta da suspensão deste material particulado no ar, mas também sofre influência do período de colheita da cana de açúcar na região, aumentando o tráfego veicular (POZZA, 2005). No mês de setembro de 2017 a concentração de  $MP_{10}$  foi a maior média mensal entre

Figura 3.4 – *Boxplot* da concentração de material particulado mensal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), o eixo y a concentração de material particulado, expressa em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ao longo dos anos de 2014 a 2022.



Fonte: Autora, 2023

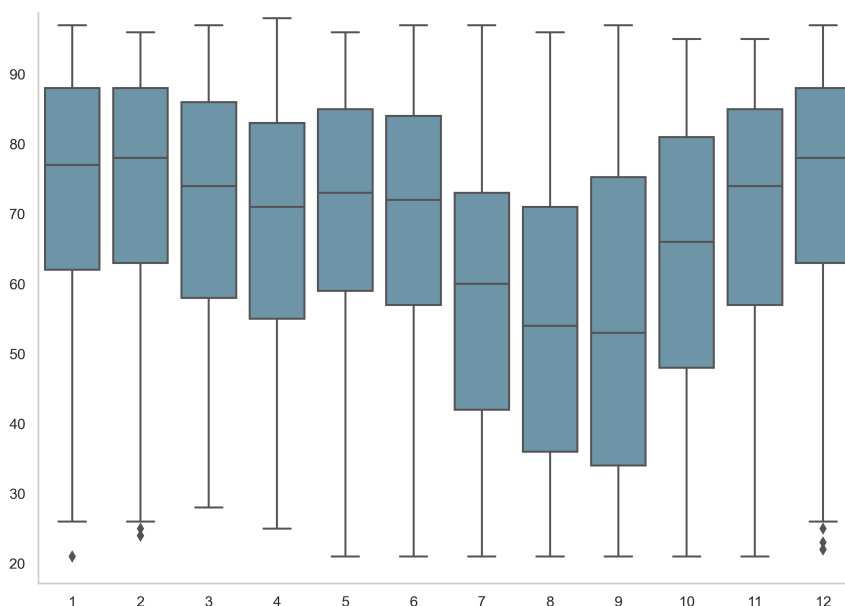
Figura 3.5 – *Boxplot* do índice de queimadas mensal. O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), y ao número de focos de queimadas na região sudeste ao longo dos anos de 2014 a 2022.



Fonte: Autora, 2023

os anos de 2014 a 2022, com concentração mediana de  $54.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O mês de setembro de 2021 também foi o recordista de maior índice de queimadas na região Sudeste do Brasil,

Figura 3.6 – *Boxplot* da umidade relativa mensal. O eixo x corresponde aos meses do ano (1 janeiro e 12 dezembro), y a umidade relativa, em %, ao longo dos anos de 2014 a 2022.



Fonte: Autora, 2023

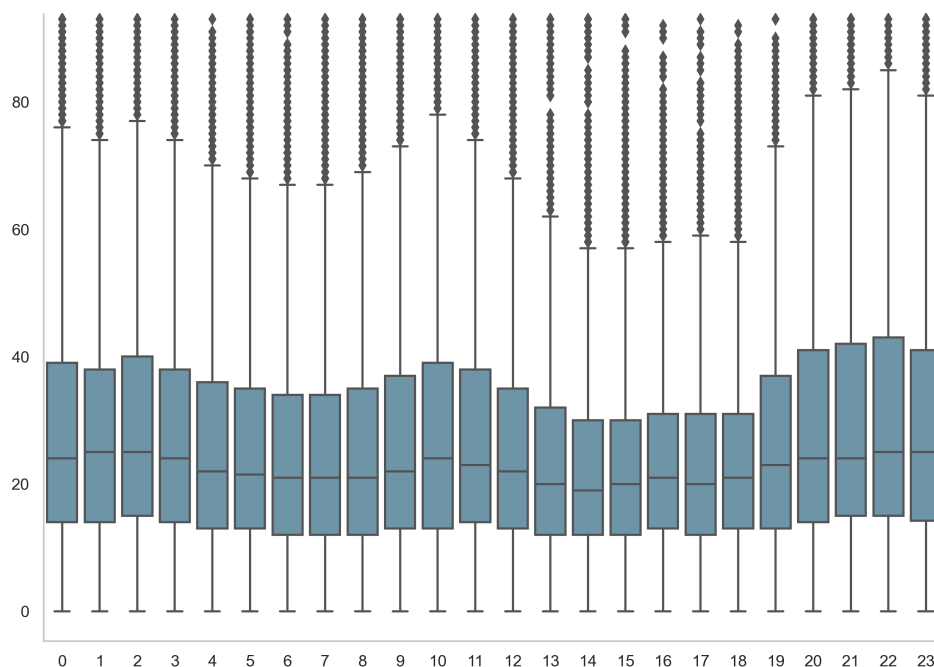
com 7529 focos de incêndio na região, e a concentração média mensal de  $MP_{10}$  foi de  $47.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Vale ressaltar que essas concentrações  $MP_{10}$  estiveram acima dos níveis recomendado pela Organização Mundial da Saúde, que recomendou exposição máxima diária de até  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , de acordo com as diretrizes de 2021 (ORGANIZATION et al., 2021a).

A concentração de  $MP_{10}$  e a maior incidência de queimadas entre os meses de agosto e outubro também coincidem com os meses de baixa umidade relativa na região (Figura 3.6). Por meio da Figura 3.5 observa-se que o mês de setembro corresponde ao mais crítico em relação ao índice de queimadas na região, seguido do mês de outubro e agosto, respectivamente, que são os meses de maior estiagem na região. As queimadas são, de fato, uma das fontes mais evidentes de material particulado no ambiente, no entanto, não se trata apenas desse fator. Indústrias e atividades humanas também são contribuintes significativos para o aumento da concentração de material particulado. Emissões industriais e queima de combustíveis fósseis nos veículos automotores são grandes contribuintes para o aumento na concentração de  $MP_{10}$  (CETESB, 2023). Outro fato que deve ser mencionado é que, por mais que haja grande incidência de queimada na região sudeste, grande parte desse material particulado é dispersado pelo vento e, dessa forma, se espalha por outras regiões, afetando a qualidade do ar em regiões adjacentes.

Neste estudo, avaliamos os dados de concentração de material particulado entre os anos de 2014 e 2022, a fim de identificar possíveis períodos e horários com maior

concentração de material particulado no ambiente. Para isso, um *boxplot* com dados horários de concentração de  $MP_{10}$  está apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – *Boxplot* da concentração de material particulado  $MP_{10}$ , em  $\mu g/m^3$ , com dados de hora em hora entre os anos de 2014 a 2022.



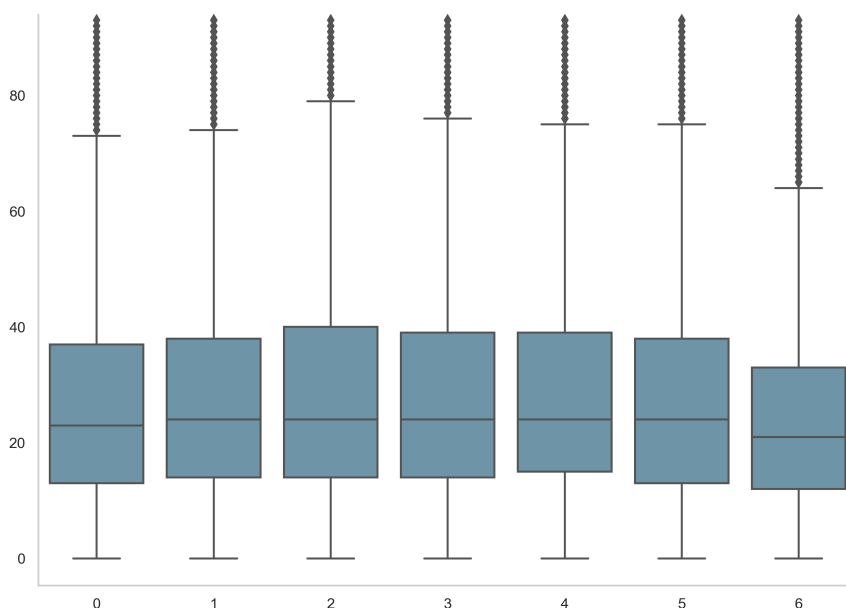
Fonte: Autora, 2023

Com base na Figura 3.7 observa-se que as maiores médias horárias estão concentradas durante o período da noite e da madrugada, com pico às 21 h de  $30.59 \mu g/m^3$  e mínimo de  $22.83 \mu g/m^3$  às 14 h. Observa-se também por meio da mesma figura que a concentração de material particulado aumenta durante a noite, a partir das 18 h e tem um segundo pico entre 9 e 12 h, coincidindo com as atividades de transporte e industriais. Ao longo da semana a concentração média de material particulado dos dados históricos foi praticamente constante, sendo que nos domingos observou-se uma diminuição da concentração de material particulado. A distribuição da concentração de  $MP_{10}$  está apresentada na Figura 3.8, onde 0 corresponde a segunda-feira e 6 ao domingo.

Após a análise exploratória, prosseguiu-se com o desenvolvimento do modelo de previsão de material particulado com o objetivo de identificar a relação entre as principais variáveis que influenciam na concentração de material particulado. No presente trabalho, há uma visão horária, uma diária e uma mensal, sendo que a diária corresponde aos dados de concentração de material particulado somado aos dados meteorológicos. O modelo mensal contém também o índice de queimadas na região sudeste.

Um modelo de regressão do *XGBoost* foi desenvolvido com os dados mensais, utilizando como variáveis o ano, o mês, a temperatura de orvalho média do mês, a umidade

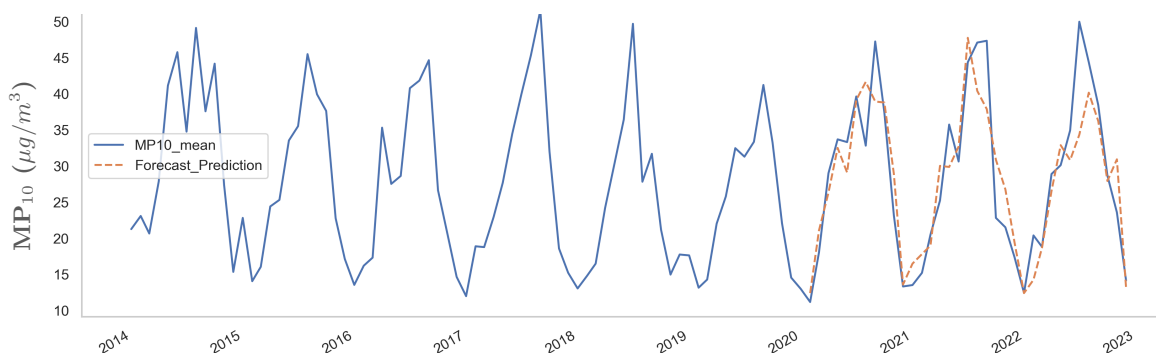
Figura 3.8 – *Boxplot* da concentração de material particulado  $MP_{10}$ , expressa em  $\mu g/m^3$ , durante a semana, onde 0 corresponde a segunda-feira e 6 ao domingo, com dados históricos de 2014 a 2022.



Fonte: Autora, 2023

relativa média mensal, velocidade média do vento, incidência de queimadas e direção do vento média. As principais variáveis que influenciam o modelo de previsão de material particulado da região que compreende São Carlos e Araraquara, da mais influente para a menos, foram a temperatura de orvalho média, a incidência de queimadas, a direção do vento e a umidade relativa. O gráfico de previsão apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Previsão mensal de material particulado  $MP_{10}$  com dados de treino e teste. A linha preenchida corresponde a concentração média de material particulado mensal, enquanto a linha pontilhada corresponde a previsão do modelo  $MP_{10}$ .



Fonte: Autora, 2023

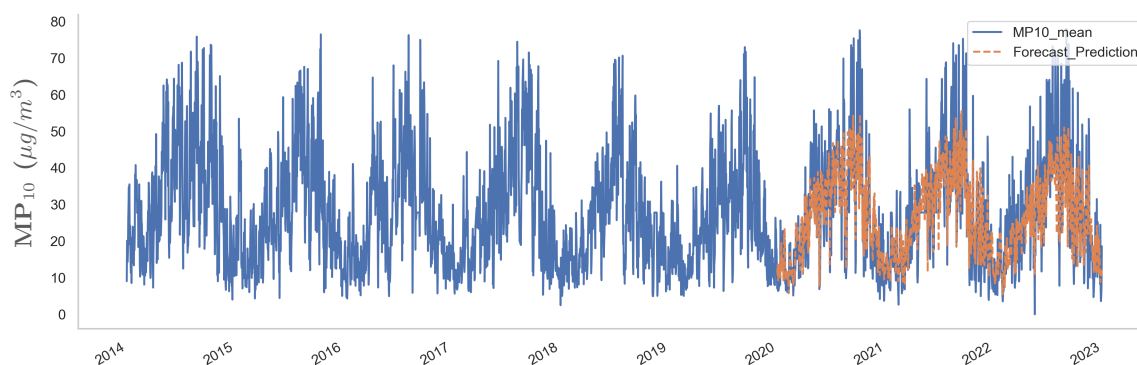
No entanto, dada a baixa volumetria de dados mensais (108 registros), o modelo pode sobre-ajustar aos dados e não ser capaz de generalizar. Isso quer dizer que, quando

submetido a dados diferente dos dados de treinamento, dificilmente fará boas previsões. Ademais, um modelo que sobre-ajuste aos dados não é capaz de generalizar, provocando erro nas previsões futuras. Apesar disso, um dos grandes objetivos do desenvolvimento deste modelo foi entender a relação entre a concentração mensal de material particulado e as principais variáveis. Nesse contexto, o erro quadrático médio (RMSE) do modelo foi de  $8.821 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o erro absoluto médio (MAE) de  $1.528 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

De uma forma geral, quanto menor o erro quadrático médio e o erro absoluto médio, melhor o modelo de previsão. Essas métricas variam conforme a região de estudo, a qualidade dos dados e das variáveis selecionadas para o modelo, mas no geral, alguns trabalhos da literatura realizaram modelos de previsão utilizando o *XGBoost* para  $MP_{10}$  e obtiveram erros variando de 4 a  $13.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (CZERNECKI et al., 2021) e de  $26.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na previsão de  $MP_{2.5}$  (MA et al., 2020b). Apesar do baixo erro apresentado pelos autores, o modelo não pode ser considerado versátil para realizar previsões, dado que a média mensal da concentração de  $MP_{10}$  não considera as diversas variações da concentração de material particulado em um único dia ou até mesmo ao longo de um mês completo.

Com isso, desenvolveu-se um modelo com a previsão diária de material particulado, onde utilizou-se como variáveis o dia da semana, o trimestre, o mês, o ano, o dia do ano, o dia, a semana do ano, o ponto de orvalho média diária, a umidade relativa média diária, a velocidade do vento média e a direção do vento média, sendo neste caso descartada a variável de queimadas. Com isso, um modelo de regressão *XGBoost* foi retreinado com o mesmo intervalo de tempo para treino e teste, apresentando desempenho de previsão na linha tracejada na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Previsão diária de material particulado  $MP_{10}$ , em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com dados de treino e teste, onde a linha preenchida corresponde a concentração média de material particulado e a linha pontilhada a previsão do modelo para  $MP_{10}$ .



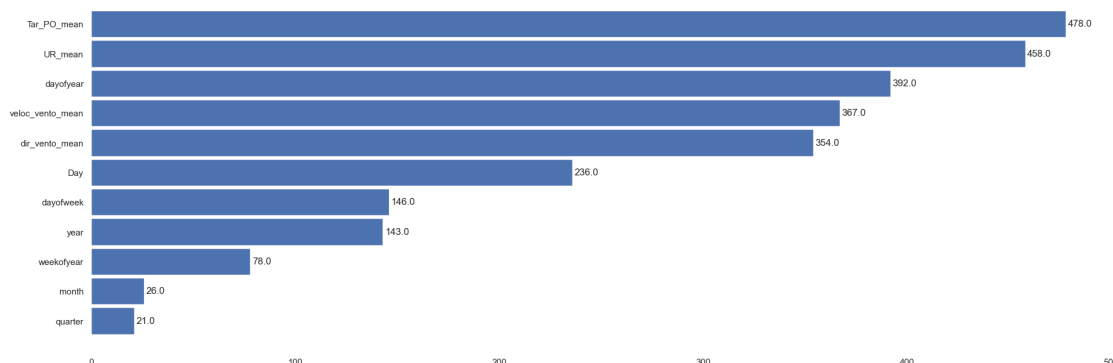
Fonte: Autora, 2023

Com 3287 registros, o modelo diário foi capaz de generalizar mais os dados, apresentando erro quadrático médio (RMSE) de  $63.318 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e MAE de  $5.771 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nesse



cenário, as principais variáveis que o modelo diário utilizou para a previsão estão apresentadas na Figura 3.11.

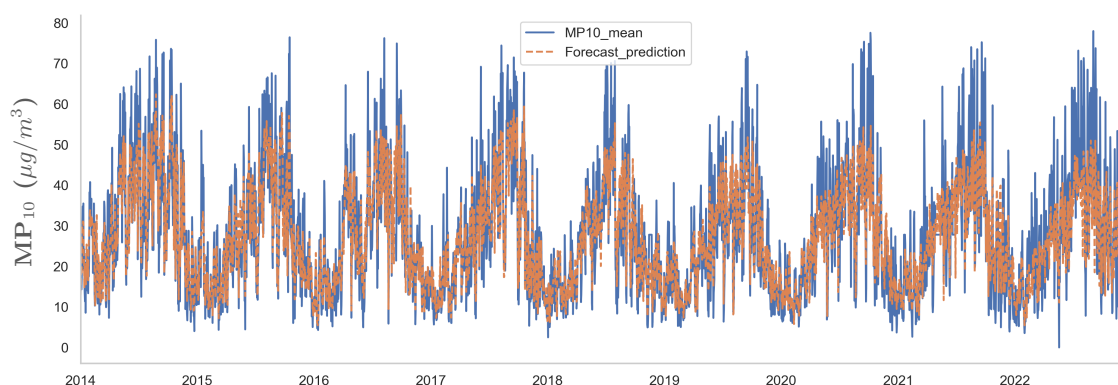
Figura 3.11 – Importância das variáveis, em ordem decrescente, do modelo de previsão de MP<sub>10</sub> diário.



Fonte: Autora, 2023

De acordo com a Figura 3.11, o modelo utiliza a temperatura de orvalho como a variável de maior peso para a previsão do material particulado. Seguido da umidade relativa, dia do ano, velocidade média do vento, direção média do vento, dia do mês, dia da semana, o ano, a semana do ano, o mês e o trimestre, respectivamente. A fim de analisar como o modelo usou os dados do passado para o treino, na Figura 3.12 apresenta-se o gráfico com a previsão do modelo em todo conjunto de dados diário, onde em azul corresponde ao conjunto de dados utilizado para treinar o modelo e a linha tracejada, a previsão dada pelo modelo.

Figura 3.12 – Dados de treino e previsão do modelo, onde os pontos em laranja correspondem a predição do modelo treinado.



Fonte: Autora, 2023

Por meio da Figura 3.12 observa-se que o modelo foi capaz de aprender os padrões do passado e realizar previsões precisas com os dados de treino. Quando o modelo se depara com dados desconhecidos (dados de validação), ainda sim consegue fazer boas previsões.

Exemplificando, a melhor previsão do modelo foi no dia 11/08/2016, apresentando um erro absoluto médio de  $0.0009 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , onde a média do dia foi de  $31.021 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e o modelo fez uma previsão de  $31.022 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A pior previsão feita nesse modelo foi no dia 07/09/2020, onde o erro médio foi de  $39.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com previsão de  $39.529 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto a média do dia foi de  $73.510 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Vale ressaltar que, por mais que no presente trabalho foi realizado o tratamento de *outliers*, esse caso parece ser um típico de pontos distantes da média, uma vez que todo conjunto de dados apresenta média de  $27.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de concentração de  $MP_{10}$  e que 75% do conjunto de dados apresenta valores menores que  $38.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Apesar disso, ainda sim o maior valor de concentração de material particulado do conjunto foi de  $93.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , em contraste com  $679.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , antes do tratamento dos *outliers*, e dessa forma não foi possível identificar se esses valores acima da média correspondem a registros que ocorreram no dia ou se referem a problemas com o equipamento de medição, sendo impossível, dessa forma, removê-los do conjunto de dados.

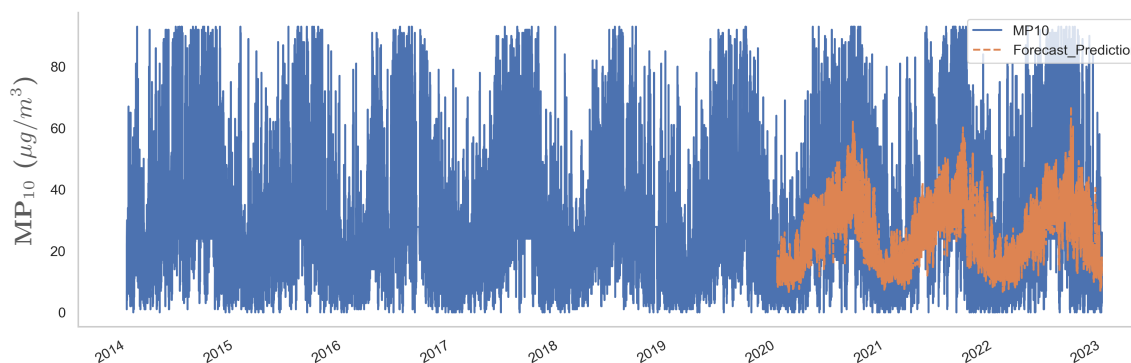
Por fim, um modelo também foi treinado para o conjunto de dados horários, para que dessa forma pudéssemos identificar as variáveis mais importantes para o modelo para prever a concentração horária de material particulado do local da extração dos dados. O conjunto de dados com 154489 registros corresponde a um conjunto de dados mais robusto e com menor tendência ao sobre-ajuste. Em contrapartida, conforme demonstrado no *boxplot* da Figura 3.7, o conjunto de dados pode apresentar variações ao longo das horas, e que a média horária é variável conforme o horário. Para esse modelo, as variáveis explicativas usadas foram: hora, dia da semana, dia trimestre, mês, ano, dia, temperatura de orvalho, precipitação total, direção e velocidade do vento.

Alguns hiperparâmetros foram otimizados, de forma a otimizar o aprendizado do modelo, dentre eles:  $n\_estimators = 120$ ,  $max\_depth = 5$ ,  $random\_state = 42$ ,  $learning\_rate = 0.08$ ,  $booster = 'dart'$ ,  $max\_leaves = 300$ ,  $reg\_alpha = 70$ . O primeiro parâmetro corresponde ao número de árvores melhoradas, o segundo parâmetro corresponde a máxima profundidade da árvore (HARRISON, 2019). *Random State* corresponde ao parâmetro da aleatoriedade, o qual mantemos fixo para tornar o modelo reproduzível entre as execuções. Seguindo os parâmetros, temos a taxa de aprendizado, o tipo de *boost* usado (nesse caso optou-se por *'dart'*, uma vez que esse descarta árvores aleatórias para evitar sobre-ajuste (HARRISON, 2019).

Esses parâmetros foram testados de diversas formas até se obter o modelo apresentado aqui. Dessa forma, obteve-se um modelo com RMSE de  $206.645 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e MAE de  $10.670 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , erros mais altos do que os modelos mensal e diário. Em modelos da literatura de previsão da concentração de  $MP_{10}$ , autores obtiveram RMSE variando entre 4.0 a  $25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  utilizando dados horários com 14 variáveis preditivas (CZERNECKI et al., 2021). Em outros trabalhos, os autores encontraram  $26.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de RMSE utilizando o *XGBoost* (MA et al., 2020b) na previsão de  $MP_{2.5}$ . Na Figura 3.13 apresenta-se os dados

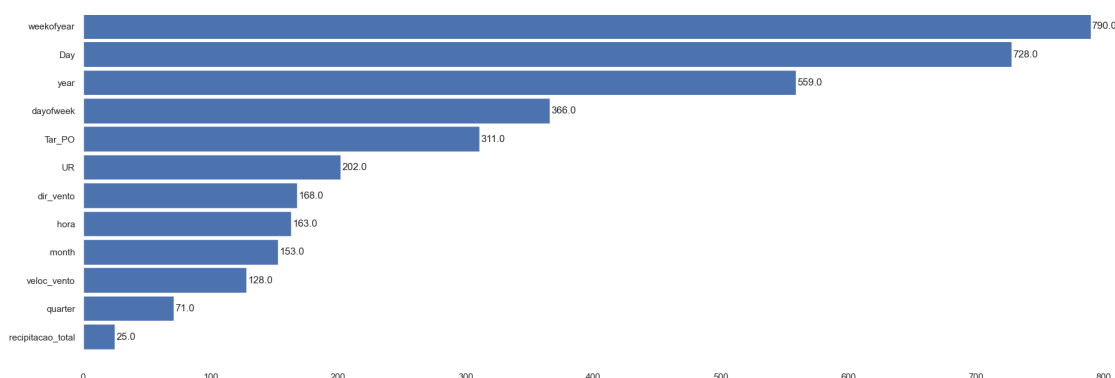
de previsão indicados pelas linhas em laranja pontilhadas, sendo os dados de validação selecionados a partir de 01/01/2020. As variáveis de maior para menor importância desse modelo estão apresentadas na Figura 3.14.

Figura 3.13 – Dados de treino e previsão do modelo horário, onde os pontos em laranja correspondem a predição do modelo treinado.



Fonte: Autora, 2023

Figura 3.14 – Importância das variáveis, em ordem decrescente, do modelo de previsão de MP<sub>10</sub> horário.



Fonte: Autora, 2023

Por meio da Figura 3.13, observou-se que o modelo não foi capaz de prever variações mais altas da concentração de material particulado e que os modelos mensais e diários performaram melhor na previsão da concentração média de material particulado. A Figura 3.14 demonstra que a semana do ano foi a variável mais importante para o modelo, seguido do dia do mês, do ano, do dia da semana, da temperatura de orvalho, umidade relativa, direção média do vento, hora, mês, velocidade média do vento, trimestre e precipitação, respectivamente. O fato de o modelo ter atribuído a semana do ano e o dia como variáveis mais importantes nos leva a acreditar que a concentração de material particulado foi maior em dias específicos do mês, enquanto essa variável não foi importante se tratando da hora do dia, sendo essa última a oitava variável mais importante do modelo.

Até o presente momento, apresentados os modelos de previsão da concentração de material particulado, observou-se que o modelo diário demonstrou-se o mais adequado para identificar os padrões por apresentar menor erro. Com isso em mente, a engenharia dos dados dos modelos desenvolvidos até o momento contemplam a possibilidade de realizar previsões do futuro, isso porque esses modelos são limitados pela qualidade e disponibilidade dos dados utilizados para o seu treinamento. Esses modelos de previsão dependem das variáveis com as quais foram desenvolvidos. Isso significa que, para fazer previsões precisas, é essencial que os mesmos tipos de dados usados durante o treinamento do modelo estejam disponíveis durante a previsão. Nesse contexto, só seríamos capazes de estimar a previsão ao conhecer as variáveis de entrada: a hora, dia da semana, dia trimestre, mês, ano, dia, temperatura de orvalho, precipitação total, direção e velocidade do vento. As primeiras variáveis são conhecidas, no entanto a temperatura de orvalho, a precipitação, direção e velocidade do vento só seriam possíveis de estimar utilizando uma previsão.

Portanto, podemos trabalhar melhor na engenharia dos dados e em como passamos os dados para o modelo consumir a fim de preservar padrões temporais das séries, uma vez que os dados possuem dependências temporais e que as variáveis não são independentes entre si. Dessa forma, as *Lag Features*, são adicionadas como variáveis de entrada no modelo de forma a capturar a autocorrelação dos dados, além de ajudar a tornar os dados mais adequados a modelos lineares. Na Figura 3.15 apresenta-se como são estruturadas as *Lag Features*.

Figura 3.15 – Metodologia na construção de *Lag Features*, com intervalos de 1, 2 e 3 dias.

Data	Yn-1	Yn-2	Yn-3	MP10
2018-05-21	NaN	NaN	NaN	17.54
2018-05-22	17.54	NaN	NaN	30.27
2018-05-23	30.27	17.54	NaN	46.25
2018-05-24	46.25	30.27	17.54	40.41
2018-05-25	40.41	46.25	30.27	36.70
2018-06-26	36.70	40.41	46.25	?

Fonte: Autora, 2023

A inclusão dessas variáveis pode ajudar a tornar os modelos de séries temporais mais estáveis e robustos. Isso ocorre porque essas características fornecem ao modelo um contexto histórico que pode ajudar a suavizar flutuações abruptas nos dados. As *lag features* também acabam limitando o tempo da previsão, uma vez que para realizar previsões sobre

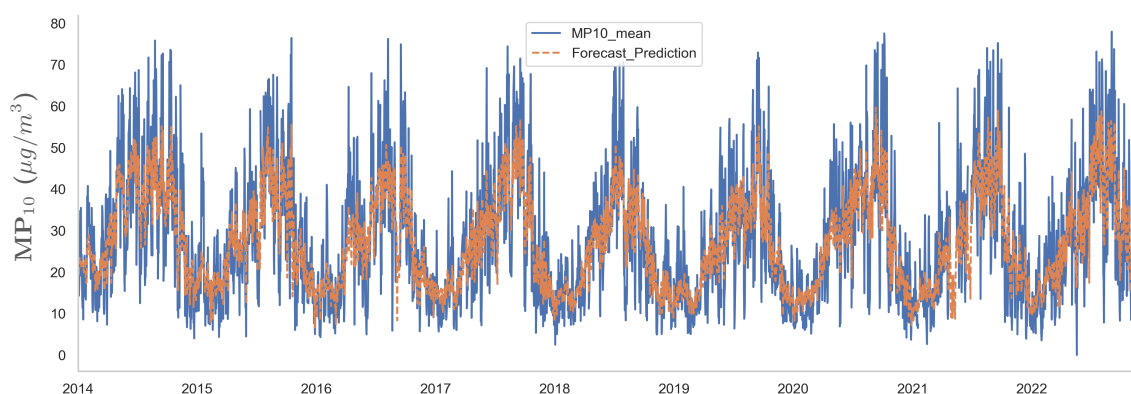
o futuro, é necessário que todas as variáveis de entradas estejam devidamente preenchidas. No exemplo demonstrado na Figura 3.15 o modelo só poderá prever intervalos de tempo de 1 dia.

No modelo desenvolvido no presente trabalho, foram construídas 3 *Lag Features*, uma de 28 dias, outra de 168 e a última de 364 dias. Essas variáveis carregam informações do último mês, do último semestre e do último ano, respectivamente, objetivando capturar a dependência temporal dos dados e melhorar a precisão das previsões. Conforme mencionado, na prática, não é possível obter dados meteorológicos antes do evento acontecer, com exceção ao uso de previsões.

Como o modelo de previsão diário foi o que melhor se adequou aos dados, o modelo desenvolvido com as *Lag Features* foram feitos utilizando os dados diários. Dados meteorológicos foram removidas na construção do modelo, as quais foram construídas apenas com variáveis temporais: dia da semana, semestre, mês, ano, dia do mês, dia do ano, semana do ano e *lag features* de 28, 168 e 364 dias.

Esse modelo foi construído e treinado com todos os dados para realizar previsões futuras. O RMSE dos dados de treino foi de  $72.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , superior ao modelo diário apresentado anteriormente e erro absoluto médio (MAE) de  $6.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O RMSE corresponde a uma métrica sensível a erros grandes e maiores valores de MAE indicam que há *outliers*. Nesse sentido, observa-se que o RMSE do modelo do presente trabalho foi mais alto quando comparado com outros trabalhos que usaram o *XGBoost* para previsão de  $MP_{10}$ , com RMSE de  $11.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e MAE de  $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente no mesmo trabalho (MA et al., 2020b). Na Figura 3.16 apresenta-se o conjunto de dados treinado com todo conjunto de dados diário contendo apenas variáveis temporais na previsão da concentração de  $MP_{10}$  na região de São Carlos e Araraquara, São Paulo.

Figura 3.16 – Modelo diário treinado com todo conjunto diário e contendo apenas variáveis temporais, onde a linha tracejada corresponde a previsão do modelo.



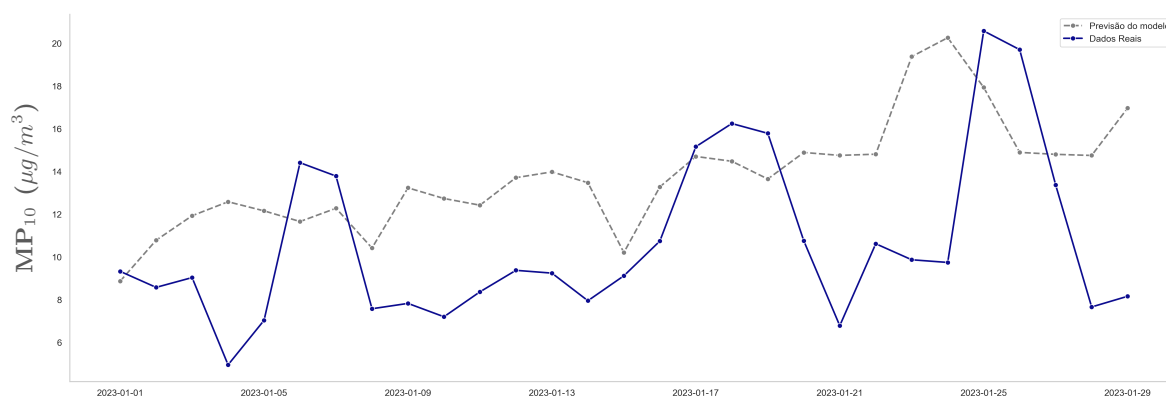
Fonte: Autora, 2023

Ao comparar as Figuras 3.16 e 3.12, observa-se que ao adicionar as informações

meteorológicas do INMET ao modelo, observou-se a diminuição das métricas de erro. Outra maneira de melhorar os dados de previsão consiste em diminuir o intervalo de tempo das *lag features*, trazendo informações mais recentes de dados para o modelo e, conseqüentemente, diminuindo o horizonte de tempo de previsão. Além disso, podem haver outras variáveis relevantes e que não foram exploradas no presente trabalho que explicam melhor a concentração de  $MP_{10}$  no ambiente, como a concentração de outros poluentes (por exemplo  $O_3$ ,  $SO_2$ , VOC's), da mesma forma que outros trabalhos da literatura propuseram (FENG et al., 2019). Nesse contexto, recomenda-se para trabalhos futuros se testar outros modelos de previsão, como o LSTM, que costuma se adequar bem aos dados de séries temporais, assim como observado na literatura (HUANG; KUO, 2018; MA et al., 2020a; FREEMAN et al., 2018).

Por fim, como os dados obtidos no presente trabalho foram extraídos do endereço eletrônico da QUALAR entre 01-01-2014 a 31-12-2022, utilizou-se este último modelo com os dados de séries temporais para prever a concentração de material particulado na região nos 28 primeiros dias do ano de 2023. Dado que o modelo não foi treinado com esses dados, na prática ele ainda sim pode fazer previsões próximas dos valores reais. Na Figura 3.17 apresenta-se as previsões do modelo em relação aos dados reais. Vale ressaltar que, de acordo com a Figura 3.4, o mês de janeiro corresponde ao mês com a média mais baixa de  $MP_{10}$  de São Carlos e Araraquara de acordo com os dados históricos, com concentrações médias abaixo de  $30 \mu\text{m}/\text{m}^3$ .

Figura 3.17 – Previsões dos 28 primeiros dias do ano de 2023 de  $MP_{10}$ , em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , utilizando um modelo de previsão diário *versus* dados reais.



Fonte: Autora, 2023

Conforme demonstrado na Figura 3.17, a previsão do modelo foi maior do que o real em sua grande maioria. Essa diferença entre os dados reais e os dados projetados podem ser justificados pelo fato do modelo ser mais generalista pois carrega variáveis de dia da semana, semestre, mês, ano, dia do mês, dia do ano, semana do ano e variáveis temporais de 28, 168 e 364 dias. Desta forma, diferentes condições meteorológicas podem

afetar a previsão.

Para aumentar a precisão do modelo de previsão, algumas estratégias podem ser adotadas, como utilizar as variáveis de previsão do tempo (de temperatura de orvalho, velocidade e direção do vento) e fim de se assemelhar com o modelo de previsão diário, conforme apresentado na Figura 3.12. Além disso, outro método de aumentar a precisão consiste diminuir o intervalo de tempo de previsão, que foi desenvolvido nesse trabalho para prever 28 dias. Nos trabalhos revisados, os modelos apresentam capacidade de prever, 3 dias (FREEMAN et al., 2018), 1 h (MA et al., 2020a), 24 h (FENG et al., 2019).

O modelo apresentado foi capaz de prever em até 28 dias a concentração de  $MP_{10}$  no ambiente, porém quando desenvolvido com variáveis de intervalos menores, o modelo consegue se aproximar dos dados reais, perdendo a capacidade de prever no longo prazo e ganhando precisão no curto prazo. Nesse contexto, o questionamento sobre quais perguntas o desenvolvimento do modelo quer responder é essencial para determinar o intervalo de tempo de previsibilidade. O objetivo deste capítulo foi desenvolver um modelo de previsão em um horizonte de tempo suficiente para que políticas públicas sejam tomadas de forma a minimizar os impactos provocados causados pela concentração de  $MP_{10}$ , cujos danos estão associados a doenças respiratórias e doenças cardíacas (ORGANIZATION et al., 2021a).

Com isso, concluímos que o modelo de previsão de material particulado consegue prever a média da concentração na região de estudo (São Carlos e Araraquara) em um horizonte de tempo de 28 dias, dependendo apenas de variáveis temporais. Com isso, o próximo capítulo deste trabalho apresenta-se o desenvolvimento de uma membrana desenvolvida a partir de PET reciclado e que tem capacidade de filtrar particulados dessa ordem de grandeza.

### 3.0.4 Conclusão

O estudo do presente trabalho objetivou analisar de forma exploratória, bem como modelar e prever a concentração média diária de  $MP_{10}$  na região dos municípios de São Carlos e Araraquara, localizados no estado de São Paulo. Dados extraídos entre 01-01-2014 a 31-12-2022 foram utilizados para treinar modelos de *Machine Learning*, no contexto do presente trabalho foi utilizado o modelo de regressão *XGBoost* por se desempenhar bem com modelos de séries temporais. Modelos mensais, diários e horários foram treinados com variáveis temporais e variáveis meteorológicas (temperatura de orvalho, temperatura do dia, umidade relativa, pressão atmosférica, entre outras) a fim de se obter as variáveis explicativas e encontrar a relação para o aumento ou diminuição da concentração de material particulado na região. O modelo diário foi o que teve melhor ajuste aos dados e os dados diários foram utilizados para montar um modelo temporal a fim de prever a concentração de material particulado  $MP_{10}$  no local de estudo dentro de 28 dias. *Lag features* foram

adicionadas a fim de capturar padrões do passado e calibrar os dados do futuro. Variáveis carregando informações passadas de 28, 168 e 364 dias foram adicionadas como variáveis de entrada para o modelo de previsão e dados meteorológicos foram removidos nesse último. O modelo apresentou resultados satisfatórios, com RMSE realizado por validação cruzada em 4 períodos de tempo e apresentando valor de  $13.211 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , demonstrando acompanhar padrões de diminuição e aumento da concentração de material particulado. Como sugestões de trabalhos futuros, sugere-se testar os modelos com outras faixas de tempo, bem como treinar os modelos utilizando algoritmos de aprendizado profundo de máquina, como o LSTM.



# 4 Análise bibliométrica e cientométrica: uma revisão sistemática da literatura sobre materiais altamente eficientes com efeito biocida

## 4.1 Introdução

Desde a pandemia da COVID-19, a crescente demanda por tecnologias inovadoras e eficazes no combate a patógenos, especialmente no contexto da qualidade do ar, tem impulsionado o desenvolvimento de materiais com propriedades biocidas. Entre essas tecnologias, os materiais eletrofiados se destacam como promissores, principalmente pela sua capacidade de atuar como filtros de ar com elevado efeito biocida.

Neste capítulo, apresentamos uma análise bibliométrica e cientométrica abrangente sobre a literatura existente a respeito de materiais eletrofiados com propriedades biocidas aplicados em filtros de ar. A bibliometria consiste em uma análise matemática e estatística de dados da comunicação escrita, enquanto a cientometria se refere a todos os aspectos da ciência da da pesquisa científica (BAAS et al., 2020). A revisão sistemática da literatura, aliada às ferramentas bibliométricas e cientométricas, proporciona uma visão crítica e estruturada sobre o estado atual da pesquisa nesse campo emergente, contribuindo para direcionar futuras investigações e inovações.

Com isso, objetivo do presente trabalho foi desenvolver um estudo de revisão sistemática da literatura sobre assuntos relacionados com nanopartículas, electrospinning, efeito antiviral e antibacteriano ao longo dos últimos 10 anos, iniciando em 2012 até 2022. Como parte deste, mapear e quantificar a produção científica nesse campo, identificando as tendências de pesquisa, os principais autores, instituições e países que contribuem para o avanço desse conhecimento nessa área. Esse estudo teve por objetivo contribuir com o grupo de pesquisa de Controle Ambiental da UFSCar a desenvolver trabalhos relevantes e importantes do ponto de vista mundial. Esse trabalho foi estruturado visando resolver as seguintes questões:

1. Na área de desenvolvimento de nanofibras com efeito biocida, qual é a tendência científica mundial?
2. Qual a direção que a área de pesquisa está tomando?
3. Como foi a evolução da tecnologia ao longo do tempo?
4. Quem são e foram os autores referências da área?
5. Quais países são referência na área? Como é a colaboração entre países?

Essas dúvidas foram respondidas por meio da análise bibliométrica de 2.706 artigos científicos utilizando o pacote Bibliometrix.

## 4.2 Metodologia de pesquisa

No presente estudo, foi utilizada a linguagem de programação R para a análise de tópicos relacionados com o presente trabalho. Para tanto, foi utilizado o pacote Bibliometrix para a análise bibliométrica dos tópicos relacionados com nanopartículas, nanofibras, filtração de ar e materiais antibacterianos e antivirais. A visualização dos dados foi desenvolvida utilizando a interface web "biblioshiny", que é uma aplicação web do pacote bibliometrix.

### 4.2.1 Pesquisa preliminar, validação do conceito e critérios de exclusão

As buscas realizadas neste trabalho utilizaram as bases de dados WoS e Scopus, reconhecidas como as maiores e mais importantes na área da engenharia. As palavras-chave primárias foram definidas a partir da análise de artigos científicos relacionados ao tema deste estudo, garantindo uma busca direcionada e relevante. Considerando que a poluição do ar externo não se limita ao ambiente externo, podendo facilmente invadir espaços internos através de portas, janelas e sistemas de ventilação, a importância dos filtros de ar torna-se evidente. Estes filtros desempenham um papel essencial na remoção de partículas poluentes do ar interno, contribuindo para um ambiente mais seguro. Assim, utilizando operadores booleanos, foi definida a estratégia de pesquisa nas bases de dados:

((nanoparticles OR nano\* OR electrospinning OR electrospun) AND (air filtration OR airborne OR air OR indoor) AND (antibacterial OR antimicrobial OR bacteria OR antiviral OR virus OR virucidal))

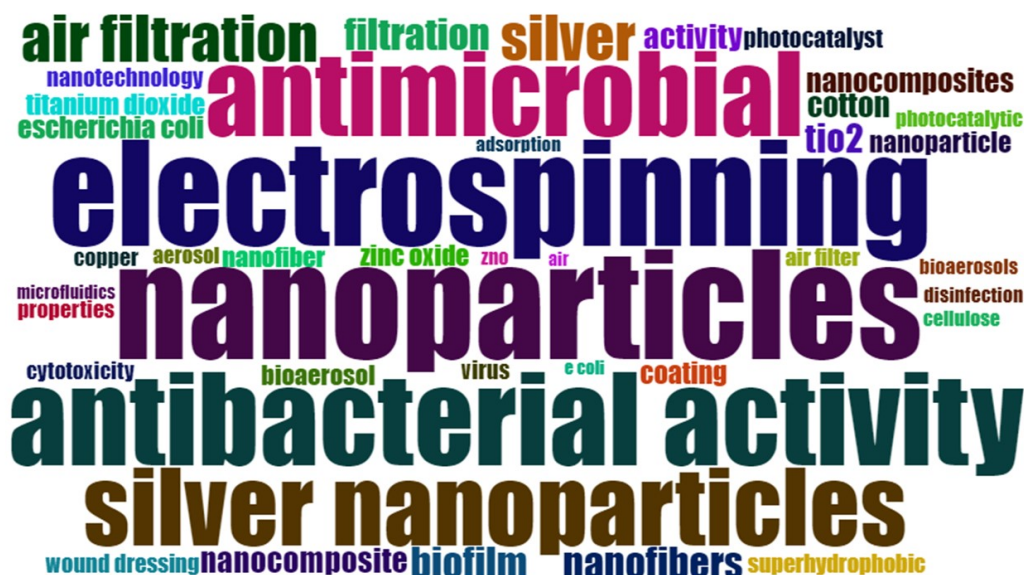
A busca na WoS retornou 3.268 artigos (no dia 26/08/2022) utilizando os termos de busca supracitados. Utilizou-se como critério de inclusão resultados de artigos científicos (excluídos trabalhos em congressos, revisões da literatura, etc), artigos redigidos na língua inglesa (excluídos artigos escritos em Chinês e outras línguas) e o ano da publicação, onde buscou-se nos últimos 10 anos (entre 2012 e 2022) os artigos da área. Utilizando os critérios de exclusão, 2.367 artigos científicos permaneceram. Na base Scopus a busca retornou 2.187 registros e, após a aplicação dos mesmos critérios de exclusão, a busca se reduziu a 1.334 documentos. O pacote bibliometrix permite que o usuário trabalhe com o registro completo dos metadados, portanto, tanto na WoS quanto na Scopus os dados foram exportados no formato BibTeX com o registro completo.

## 4.3 Resultados e discussão

### 4.3.1 Palavras-chave dos autores

Após unir os trabalhos das duas bases de dados (*Scopus* e *WoS*), a remoção de trabalhos duplicados (815 duplicados, no total), 2.706 documentos foram analisados utilizando o bibliometrix. Na Figura 4.1 apresenta-se as palavras-chave utilizadas pelos autores com maior incidência. Quanto mais destaque a palavra apresenta no WordCloud, significa que mais vezes a mesma foi utilizada dentro do conjunto de dados estudado. A Tabela 4.1 complementa a Figura 4.1 com a frequência da incidência das palavras.

Figura 4.1 – Incidência de palavras-chave dos artigos científicos relacionados com materiais filtrantes com efeito biocida.



Fonte: Autora, 2022

Tabela 4.1 – Número de artigos em que a palavra-chave é citada pelos autores.

Palavra-chave	Artigos
antibacterial	190
nanoparticles	125
electrospinning	120
antibacterial activity	106
antimicrobial	96
silver nanoparticles	89
covid-19	70
chitosan	67
bacteria	66
air filtration	54

Conforme apresentado na Figura 4.1 e da Tabela 4.1, observou-se que as palavras utilizadas na busca dos artigos científicos retornou trabalhos coerentes com o escopo do

presente trabalho, dando destaque as mais frequentes: "antibacterial", "nanoparticles", "electrospinning", "antibacterial activity" e "antimicrobial", que são os principais resultados abordados no Capítulo 6. Cobre, que foi a nanopartícula desenvolvida no capítulo na sequência, aparece em 20 artigos, indicando que é um tópico de pesquisa na área menos comum do que prata, que aparece 89 vezes.

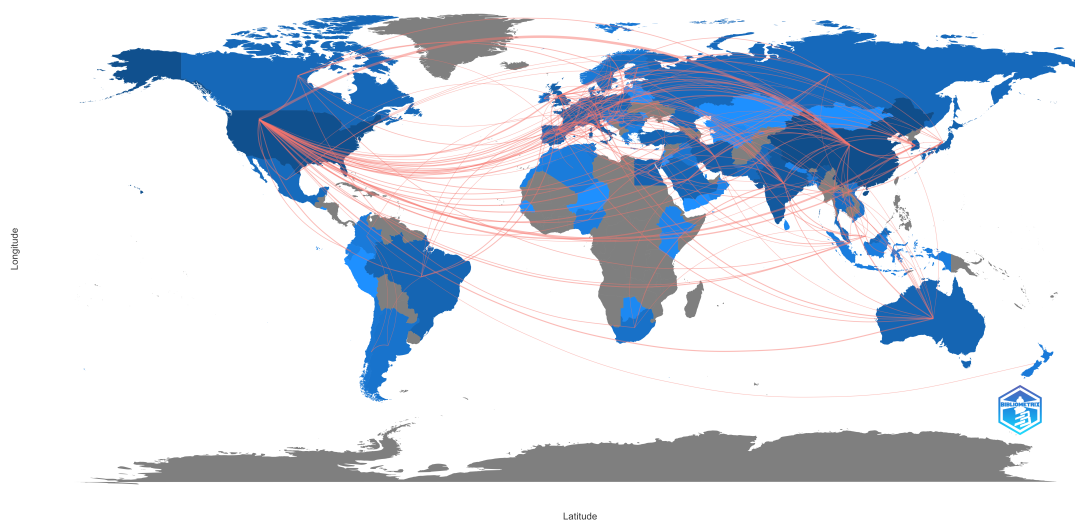
Para verificar como esses tópicos estão conectados mundialmente, o próximo tópico do este trabalho visa mostrar a produção mundial e colaboração entre países.

### 4.3.2 Produção mundial e colaboração

Na Figura 4.2 apresenta-se um mapa de calor dos países que mais publicam na área de pesquisa junto com linhas de colaboração entre os países. Na mesma imagem, países coloridos em tons mais fortes de azul indicam uma maior produção científica na área, enquanto tons mais claros, menor.

Figura 4.2 – Mapa de colaboração entre os países sobre materiais filtrantes com efeito biocida. As linhas que conectam os países indicam a intensidade da colaboração e a tonalidade dos países reflete a produtividade científica.

Country Collaboration Map



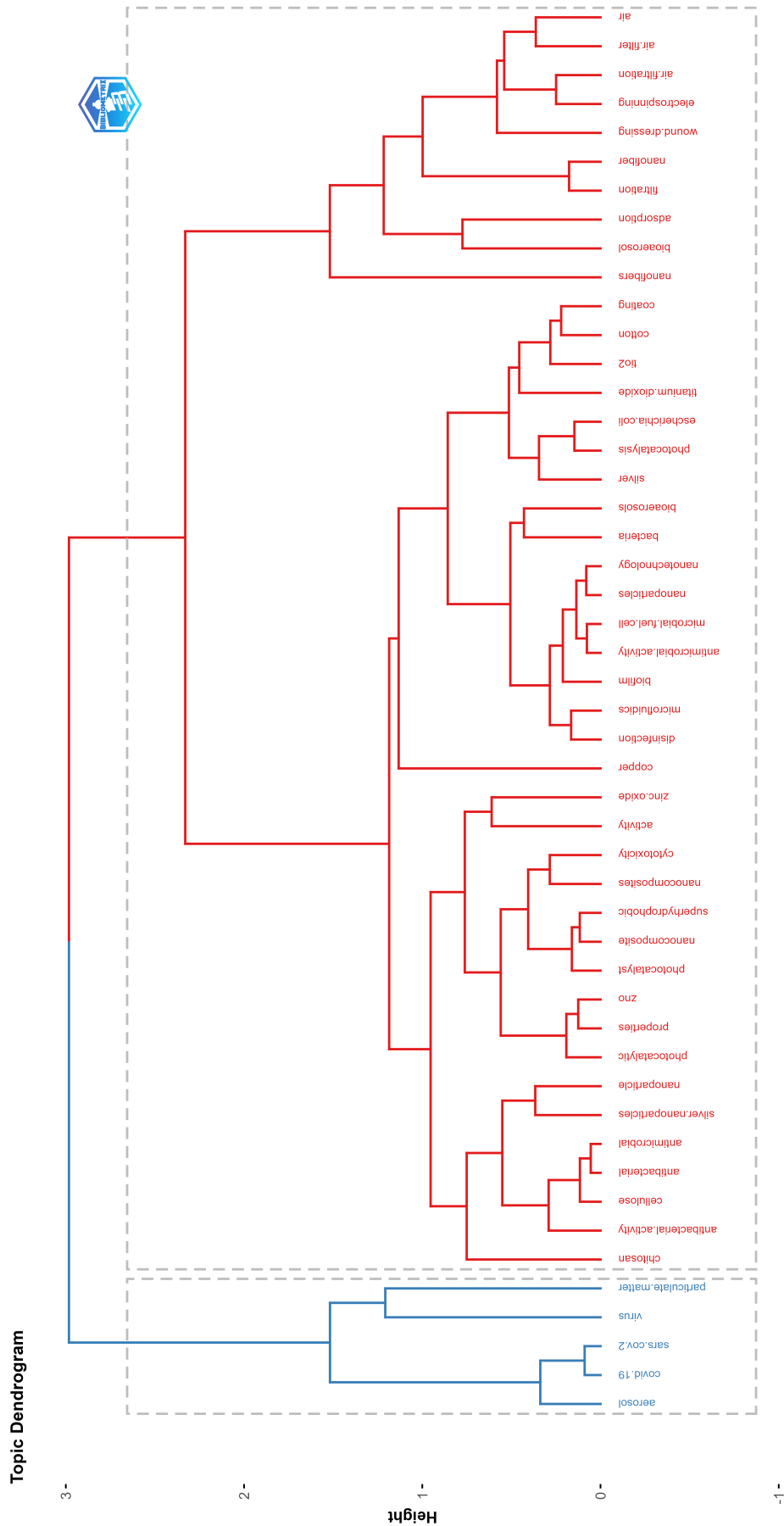
Fonte: Autora, 2022.

Dentre os países que mais publicam artigos científicos na área de pesquisa, destaca-se a China e os Estados Unidos, dos quais 2.451 e 1.996, respectivamente aparecem autorias desses países. Logo após, na área de pesquisa aparece a Coreia do Sul (845), Índia (578), Irã (429), Itália (405), França (298), Japão (296) e Alemanha (281). Brasil aparece em 12º lugar com frequência de aparecimento em artigos de 204 vezes. Na Figura 4.2 observa-se que o países que mais apresentam colaboração são entre China e Estados Unidos (frequência 78), Estados Unidos e Coreia do Sul (36), Egito e Arábia Saudita (18), seguido de Estados Unidos e Londres (16). No Brasil, as principais colaborações são entre Brasil e Espanha (6), Brasil e Estados Unidos (6), seguido de Portugal (5) e França (3).

### 4.3.3 Clusterização

No dendograma apresentado na Figura 4.3 demonstra-se como foi o processo de clusterização dos tópicos abordados nos trabalhos do banco de dados. Observou-se que a ferramenta separou os tópicos em dois grandes grupos. Um relacionado com temas que remetem à pandemia da COVID-19 e outro grande grupo que pode ser segregado em tópicos relacionados com o meio filtrante e outro com tópicos relacionados com o efeito biocida do material. Na Figura 4.4 apresenta-se a clusterização utilizando o método de Análise de Correspondência Múltipla (MCA).

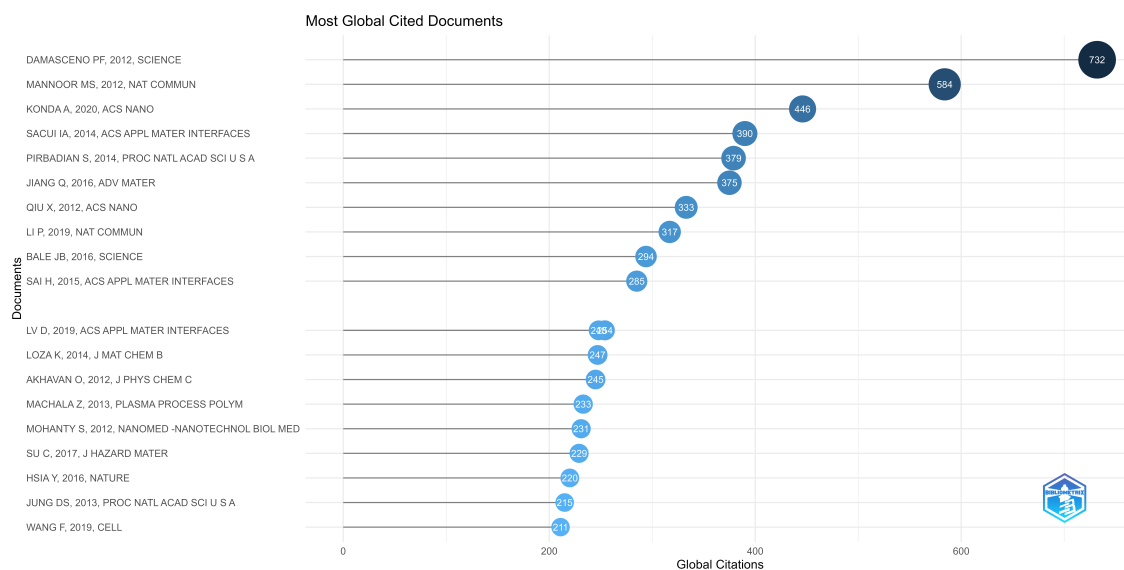
Figura 4.3 – Dendrograma dos tópicos baseado nas palavras-chave dos autores, onde a estrutura hierárquica revela a relação de proximidade entre os tópicos de pesquisa de acordo com a correlação entre elas.



Fonte: Autora, 2022



Figura 4.5 – Most Global Cited Documents - Documentos mais citados do mundo.



Fonte: Autora, 2022

artigos pré selecionados na ordem de maior citação por ano, os quais serão utilizados como material base para a segunda fase desse estudo.

Tabela 4.2 – Trabalhos mais citados por ano após triagem dos mais relevantes dentro do escopo deste trabalho.

Artigo	Citações por ano	Citações totais
(KONDA et al., 2020)	148	466
(LI et al., 2019)	79	317
(LIAO et al., 2020)	69	209
(JAHROMI et al., 2018)	63	254
(ZANGMEISTER et al., 2020)	44	132
(ZHAO et al., 2020)	40	122
(SPORTELLI et al., 2020)	37	112
(AHMED et al., 2018)	36	184
(CUI et al., 2021)	35	70
(BALAGNA et al., 2020)	33	99
(QIU et al., 2012)	30	333
(EL-ATAB et al., 2020)	27	83

### 4.3.5 Implicações da pesquisa

Com base nos dados apresentados, os artigos mais citados foram estudados para responder as perguntas iniciais propostas como objetivo do presente trabalho. Portanto, as análises a partir desta seção são fundamentadas nos artigos que foram encontrados neste estudo bibliométrico.



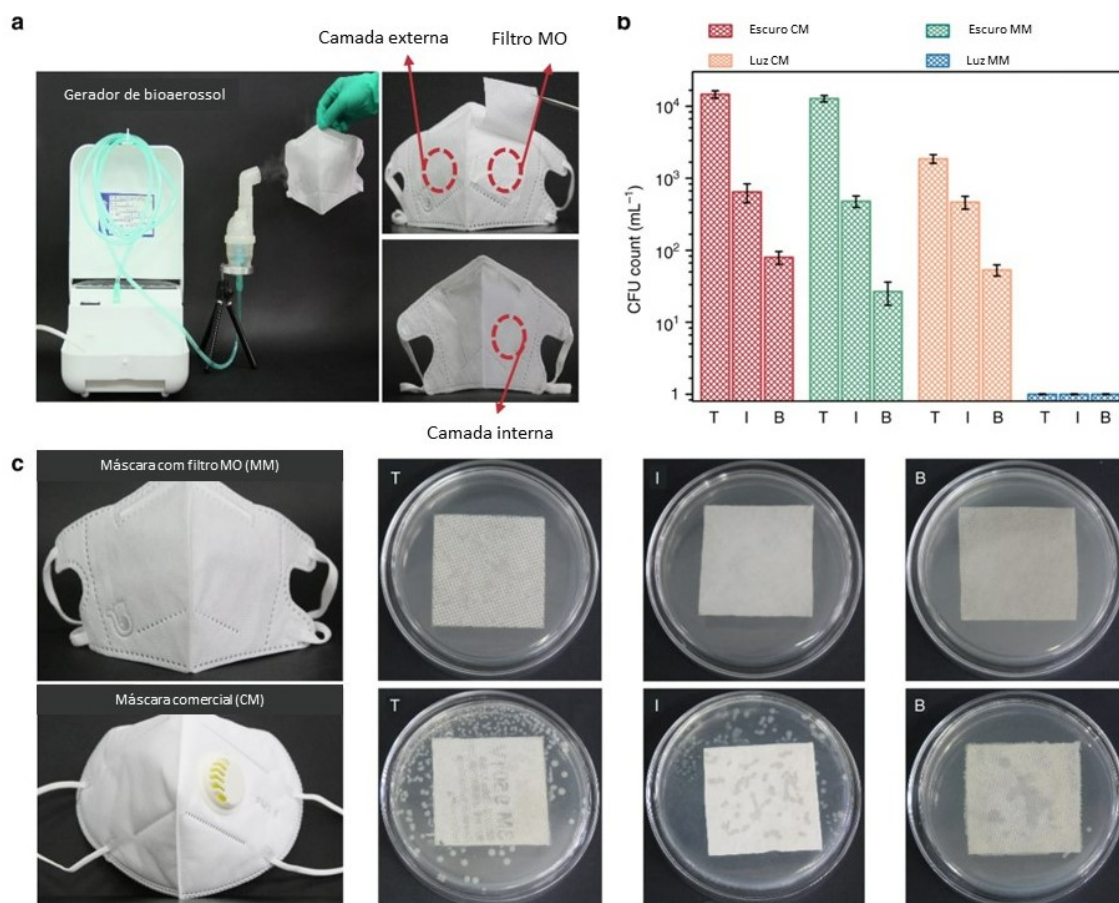
Konda e colaboradores (2020) demonstraram que a combinação de materiais como algodão e chiffon ou algodão e seda podem ser tão eficientes quanto uma máscara N95. No mesmo trabalho, os autores demonstraram que há uma queda na eficiência de filtração de máscaras quando há aberturas no tecido. A máscara híbrida de algodão/seda apresentou eficiência de filtração de 94% para partículas menores que 300 nm (KONDA et al., 2020). Ao apresentar uma abertura de aproximadamente 1%, os autores registraram uma queda na eficiência de filtração para 37%. Com isso, nesse estudo foi demonstrado a importância da máscara estar bem posicionada no rosto e não apresentar falhas para garantir adequada eficiência de filtração (KONDA et al., 2020). Esse estudo foi uma contribuição importante durante a pandemia da COVID-19, uma vez que as máscaras de alta eficiência, em diversos países, foi limitada à profissionais da área da saúde. A grande contribuição da pesquisa foi que a combinação de dois tecidos facilmente encontrados como o algodão e a seda, quando combinados, apresentam elevada capacidade de filtração de aerossóis. Os autores ainda sugerem que máscaras sejam desenvolvidas com 3 camadas, as mais externas de algodão e a intermediária de seda natural ou chiffon, sendo que a camada intermediária irá apresentar eficiência de filtração baseado no mecanismo de atração eletrostática (KONDA et al., 2020), capturando assim material particulado de menor diâmetro (OLIVEIRA et al., 2021).

Contrastando com o trabalho de Konda e colaboradores (2020), pesquisadores encontraram resultados conflitantes no mesmo ano (ZANGMEISTER et al., 2020) para os mesmos materiais testados. Zangmeister e colaboradores demonstraram que a carga da partícula filtrada não impacta na eficiência de filtração do material. Também foi demonstrado que o número de camadas apresenta uma relação linear com a eficiência de filtração e com a queda de pressão. Os autores também fizeram importantes contribuições com a pesquisa, mencionando que a falta de normas para a medição de eficiência de filtração de máscaras era um ponto de atenção nessa área (ZANGMEISTER et al., 2020).

O segundo trabalho com maior citação da lista apresentada anteriormente desenvolveu filtros de ar com atividade bacteriana fotocatalítica utilizando estruturas orgânicas metálicas (LI et al., 2019). Os autores desenvolveram filtros de alta performance (97.7% para PM<sub>10</sub> e 96.8% para PM<sub>10</sub>) e com ação biocida para *E.coli* de >99.9999% utilizando rede zeolítica de imidazolato, que foi capaz de reduzir a atividade bacteriana após 30 min (LI et al., 2019). A fim de mensurar a ação bacteriana, os autores utilizaram um nebulizador contendo a suspensão bacteriana a uma taxa de 0.3 mL/min durante 1 min, simulando um espirro ou tosse de uma pessoa infectada, cujo esquema poderá ser adaptado dentro do grupo de pesquisa de Controle Ambiental para trabalhos futuros. Na Figura 4.6 apresenta-se os resultados que os autores obtiveram para filtração de máscaras.

Na Figura 4.6 (a) é possível identificar o aparato experimental para filtração de bioaerossóis. Na Figura 4.6 (b) observa-se que a rede zeolítica de imidazolato utilizada

Figura 4.6 – Comparação entre a performance dos filtros a base de estruturas orgânicas metálicas (MOFilter) em máscaras (MM) e máscaras comerciais (CM). a) corresponde ao aparato experimental utilizado para a geração de bioaerossóis, b e c) níveis de *E. coli* residual na camada externa (T), intermediária (I) e interna (B) das máscaras após 30 min de irradiação.



Fonte: Adaptado de (LI et al., 2019), 2022

como agente biocida, apresentou atividade fotocatalítica com a redução bacteriana de *E. coli* tanto na camada mais externa quanto na intermediária e interna. Na 4.6 (c) os autores apresentam o crescimento bacteriano nas camadas da máscara modificada com o agente biocida (MM) e em uma máscara comercial (CM).

No trabalho de (ZHAO et al., 2020) os autores utilizaram a vazão de 32 L/min para os experimentos, no entanto, no artigo não deixa explícito a área superficial utilizada. Em termos de filtração, a descrição da vazão e da velocidade se tratam de medidas imprescindíveis para garantir a reprodutibilidade dos experimentos. Portanto, seria ideal que tanto as normativas quanto os artigos se referissem aos experimentos de eficiência de coleta utilizando velocidade ao invés de vazão. Essa também foi uma questão levantada no artigo de Zang e colaboradores, onde o artigo cita que a falta de uma normativa global, que possa ser utilizada por autores de diversos países, foi apontada como uma lacuna importante nessa área de pesquisa (ZANGMEISTER et al., 2020).

Os autores encontraram que o tecido de algodão foi o que apresentou maior fator de qualidade, métrica amplamente utilizada para avaliar a qualidade dos filtros, uma vez que esta combina a eficiência geral do filtro com a queda de pressão, dentre os testados (foram testados também polipropileno, nylon, seda, poliéster, papel toalha, lenço de papel e papel) (ZHAO et al., 2020). Embora o tecido de algodão apresente elevado fator de qualidade, há de se levar em consideração que a eficiência de filtração do mesmo pode ser comprometida em ambientes com alta umidade relativa. Além disso, a eficiência de filtração de máscaras de algodão reutilizáveis pode se comprometer após cada lavagem, uma vez que fricção, alongamento ou outros danos mecânicos impactam a eficiência de filtração (ZHAO et al., 2020). Dado o contexto do trabalho, os autores reiteram a necessidade de estudos que avaliem a auto contaminação durante o manuseio e o reuso de máscaras e também a avaliação de efeitos causados na eficiência após a limpeza e desinfecção das máscaras (ZHAO et al., 2020).

O trabalho de Sportelli e colaboradores, na verdade, se trata de uma comunicação enviada à revista *Nanomaterials* sobre como a nanotecnologia e a ciência dos materiais podem ajudar na luta contra o Sars-CoV-2, publicado em abril de 2020 (SPORTELLI et al., 2020). Na ocasião, a carta não deveria estar presente no banco de dados pesquisado. No entanto, o trabalho demonstrou-se interessante por apresentar a perspectiva de um grupo de pesquisa que trabalha com materiais antibacterianos desde 2004 (os quais são denominados "*nanoantimicrobials*" e que dado o contexto da COVID-19, ampliou-se o conceito também para "*nanoantivirals*", o equivalente a nanoantimicrobianos e nanoantivirais, respectivamente. Os autores fazem uma provocação, de que a comunidade científica utilize cobre, prata e zinco (e outras formas do zinco) para ajudar na corrida contra a COVID-19 (SPORTELLI et al., 2020).

A grande vantagem da utilização de nanoantimicrobianos e nanoantivirais no controle de doenças infecciosas transmitidas pelo ar é que esses materiais podem evitar tanto a contaminação quanto o contágio de microrganismos. No entanto, a aplicação de nanopartículas metálicas em equipamentos de proteção individual, em especial respiradores e máscaras, deve ser cautelosa. Deve-se levar em consideração a citotoxicologia de nanopartículas para evitar o risco de contaminação por inalação devido ao desprendimento das nanopartículas do meio filtrante (SPORTELLI et al., 2020). Dado que as partículas aderidas aos meios filtrantes podem se desprender e acessar as vias aéreas, o estudo das forças de adesão pode ser uma medida preventiva para minimizar os impactos na saúde. Com o estudo destas forças, é possível quantificar a força necessária para desprender uma partícula do meio filtrante. Um estudo neste contexto foi desenvolvido em um trabalho de conclusão de curso em 2022 no departamento de Engenharia Química da UFSCar (SILVA, 2022), sob orientação da pesquisadora do presente trabalho.

Ahmed e colaboradores (2018), desenvolveram um curativo com álcool polivinílico

(PVA), quitosana e óxido de zinco para pacientes com diabetes. O PVA é um biopolímero promissor por ser biocompatível e, quando combinado com quitosana, pode melhorar suas propriedades mecânicas (AHMED et al., 2018). Os autores desenvolveram um curativo a partir da combinação do biopolímero PVA, quitosana e óxido de zinco por meio de eletrofiação que pode ser utilizado para pacientes com diabetes do Tipo 2 para melhorar a cicatrização de ferimentos. O trabalho aparece no resultado da pesquisa pois de certa forma existe uma ligação direta entre curativos e filtros. O curativo é um filtro protetor da pele que precisa permear ar sem a presença de fungos e bactérias, da mesma forma que filtros de ar. Esse é um trabalho promissor e interessante, no entanto, seu propósito e desenvolvimento fogem do escopo do presente trabalho dado que engloba trabalhos sobre a filtração do ar em sistemas de filtração.

Assim como no trabalho de Ahmed e colaboradores (2018), Cui e colaboradores (2020) desenvolveram nanofibras com o biopolímero PVA. Os autores eletrofiaram um filtro transparente adicionando lignossulfonato de sódio (LS) à mistura de PVA (CUI et al., 2021). As fibras apresentaram diâmetro de 240 nm eletrofiadas somente com PVA, enquanto a mistura de PVA-LS apresentaram diâmetro médio de 439 nm (CUI et al., 2021). Ahmed e colaboradores (2018) eletrofiaram a mistura de quitosana e PVA e obtiveram diâmetro de fibra de 313 nm, enquanto a fibra de quitosana/PVA/ZnO apresentou diâmetro menor, de 279 nm (AHMED et al., 2018). Os autores testaram a eficiência de coleta para material particulado com diâmetro abaixo de  $2.5 \mu\text{m}$  para diferentes tempos de fiação. Por fim, os autores demonstraram que a membrana com tempo de fiação de 12.5 min apresentou eficiência de filtração acima de 99% para  $\text{PM}_{2.5}$ , queda de pressão de 24.5 Pa e fator de qualidade de  $0.212 \text{ Pa}^{-1}$  (CUI et al., 2021).

Balagana e colaboradores (2020) desenvolveram um curto trabalho sobre a impregnação de prata com *nanoclusters* de sílica em máscaras FFP3 com efeito antiviral. O destaque do trabalho foi mensurar o efeito antiviral, o qual foi testado utilizando cepas de vírus de indivíduos sintomáticos e contaminados pela COVID-19 (BALAGNA et al., 2020). Quando aplicada maior concentração de prata, os autores mitigaram a infectividade do vírus. Embora o trabalho tenha contribuído para o momento da pandemia, atualmente existem outros trabalhos mais completos demonstrando a atividade antimicrobiana e antiviral para nanopartículas de prata (JU et al., 2021). Acredita-se que o diferencial do trabalho foi testar a atividade antiviral em máscaras 3M utilizando a carga viral de pessoas infectadas pelo vírus da COVID-19, embora mesmo em concentrações baixas (infectividade do vírus de  $10^4$ ).

Qiu e colaboradores (2012) desenvolveram um estudo de compósitos de cobre com óxidos de titânio para filtração de ambientes indoor. Nesse trabalho, os autores focaram o estudo na completa caracterização dos nanocompósitos obtidos, bem como foram feitos testes de atividade antimicrobiana para *E.coli* e *S.aureus* (QIU et al., 2012). Devido a

presença do dióxido de titânio, o nanocompósito de cobre e dióxido de titânio apresenta atividade fotocatalítica, ou seja, na presença da luz a atividade antimicrobiana do material é intensificada. Portanto, os autores obtiveram resultados de atividade antimicrobiana intensificados quando submetido à irradiação. Embora os autores tenham aplicado os nanocompósitos em tecidos, o estudo desses materiais foi posteriormente enfatizado pela comunicação publicada no ano da pandemia (SPORTELLI et al., 2020), indicando que derivados de cobre e óxidos de titânio são excelentes materiais na corrida contra a resistência antimicrobiana, crise declarada pela Organização Mundial da Saúde 2015 (WHO, 2015).

No trabalho de (EL-ATAB et al., 2020) os autores desenvolveram uma membrana hidrofóbica a base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que foi desenvolvida para ser adicionada à superfície de máscaras com ultrafiltração, como é o caso da N95. Essa membrana adicional, além de aumentar a eficiência de filtração para partículas da ordem de grandeza dos vírus (entre 65-125 nm), permite que o usuário reutilize a N95 por mais vezes. O princípio de filtração proposto nesse trabalho é o peneiramento, onde o diâmetro do poro da membrana é menor do que o diâmetro do vírus (diâmetro de poros entre 60 e 120 nm). Portanto, conforme o material particulado é filtrado, os poros vão sendo preenchidos e a vazão do ar por meio da máscara diminui e a respirabilidade é comprometida. Por outro lado, a membrana com poros entre 60 e 120 nm garante uma eficiência de filtração para vírus, bactérias e outros microrganismos patogênicos que são transmitidos pelo ar. Acredita-se que, neste trabalho, poderia ser explorado melhor a maneira de fixar a membrana na máscara, bem como se a fixação não pode gerar *GAPs* e, conseqüentemente, caminhos preferenciais.

Os trabalhos com maiores citações por ano foram cuidadosamente selecionados e lidos. De uma forma geral, observou-se que grande parte dos artigos selecionados possui uma grande relação com a pandemia da COVID-19, visto que o foco de diversos grupos de pesquisa após 2020 passaram a ser o estudo do combate à doença. Acredita-se que a análise cientométrica e bibliométrica utilizando o pacote Bibliometrix é uma ferramenta importante para a descoberta de artigos que são importantes na área de pesquisa. A recomendação é a de que o cientista utilize o pacote Bibliometrix por ser uma ferramenta de código aberto (em R) e que não demanda conhecimentos avançados de linguagem de programação em R para a análise dos dados.

#### 4.3.6 Respostas das Perguntas

Por fim, dado a análise da pesquisa que foi realizada utilizando a ferramenta, as respostas das perguntas apresentadas no início deste capítulo e que fazem parte da conclusão do mesmo estão apresentadas nesta seção. São elas:

1. Na área de desenvolvimento de nanofibras com efeito biocida, qual é a tendência científica mundial?

R: A Organização Mundial da Saúde, em 2015, adotou uma resolução que consiste em aumentar a responsabilidade global sobre efeitos adversos relacionados a poluição do ar (WHO, 2021). Em 2022, esse é um dos maiores tópicos de atenção mundial, dado que a qualidade do ar está diminuindo ao longo dos anos e essa diminuição está associada à problemas cardiovasculares e a saúde respiratória das pessoas. Em 2016, outro plano de ação da Organização Mundial da Saúde foi publicado, no qual se trata da resistência antimicrobiana. Essa última aborda a otimização de remédios antimicrobianos para saúde humana, investimentos em ferramentas de diagnóstico e vacinas (WHO, 2015). Dado que bactérias e vírus tem se tornando cada vez mais resistentes, em um nível que a medicina não consegue acompanhar, é um pilar importante a prevenção de doenças com equipamentos de prevenção, como máscaras, filtros de ar condicionado e purificadores de ar com efeito antimicrobiano e antiviral. Com posse dessas informações, acredita-se que o desenvolvimento de materiais altamente eficientes como filtros de ar, purificadores de ambientes internos e máscaras são tópicos de constante interesse mundial. Além disso, recomenda-se que os cientistas sejam cautelosos quanto a escolha do material e que os mesmos sejam, preferencialmente, de materiais biodegradáveis ou recicláveis.

2. Qual a direção que a área de pesquisa está tomando?

R: Acredita-se que a pergunta dessa resposta está diretamente relacionada com a pergunta 1. A crescente poluição do ar é um tópico de extrema importância para os próximos anos dado que o aumento populacional, o desenvolvimento de novas indústrias e problemas ambientais tem afetado a qualidade do ar. Como consequência, doenças cardiovasculares e problemas respiratórios tem se tornado cada vez mais frequente. É uma responsabilidade da comunidade científica contribuir com o desenvolvimento de novas tecnologias que possam mitigar riscos à saúde humana nos próximos anos. Foi observado, ao longo dessa análise da literatura, que grande parte dos artigos que foram devolvidos na busca estavam relacionados com o tema da pandemia, afinal, os anos de 2020 e 2021 tiveram forte influência nessa linha de pesquisa. Acredita-se que o método de pesquisa por palavra chave não seja totalmente eficaz, isso porque foi observado, ao longo do estudo que alguns artigos que não continham todas as palavras chave exigidas na busca estavam contidas no trabalho. Ainda sim, foi observado que as palavras chaves estavam relacionadas com o tópico da pesquisa e que os artigos devolvidos estavam relacionados.

3. Como foi a evolução da tecnologia ao longo do tempo?

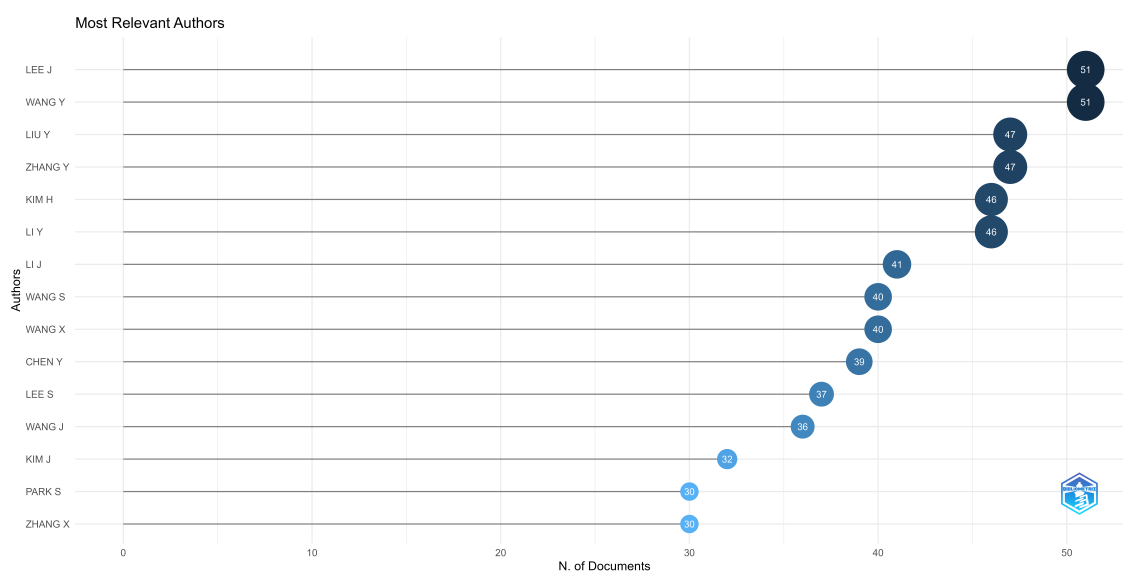
R: Observou-se que já haviam alguns trabalhos publicados em anos anteriores relacionados com o desenvolvimento de materiais antimicrobianos e antivirais por electrospinning. No entanto, observou-se que esse tópico ganhou ainda mais importância dado a pandemia da COVID-19. Felizmente, durante todo o período de incertezas no início da pandemia (declarada pela Organização Mundial da Saúde em março de 2020), a comunidade científica utilizou esse conhecimento acumulado que contribuiu fortemente

com medidas preventivas contra a doença. Acredita-se fortemente que essa evolução é constante e que futuramente nossos trabalhos poderão contribuir com problemas futuros.

4. Quem são e foram os autores referências da área?

R: Os principais autores da busca científica feita neste trabalho estão apresentados na Figura 4.7. Para caso os pesquisadores precisem uma referência na área de pesquisa, ou até mesmo uma parceria, é interessante que tenham no radar os autores mais relevantes da área.

Figura 4.7 – Autores mais relevantes, por número de publicações, da área.



Fonte: Autora, 2022

5. Quais países são referência na área? Como é a colaboração entre países?

R: Apresentado na Figura 4.2. Observou-se que os países que mais publicam na área são China e Estados Unidos. No entanto, esses países estão entre os mais populosos do mundo e, além disso, são grandes potências mundiais de publicação de vários tópicos de pesquisa. Especificamente o Brasil aparece em 12º lugar com maior frequência de publicação na área. Nessa área de pesquisa, o Brasil costuma ter parcerias com Espanha, Estados Unidos, Portugal e França.

## 4.4 Conclusão

Neste Capítulo, uma revisão da literatura foi desenvolvida utilizando o Bibliometrix, uma ferramenta computacional desenvolvida em linguagem R para a análise cientométrica e bibliométrica da literatura. Os tópicos que foram estudados neste trabalho compreendem o escopo do grupo de pesquisa de Controle Ambiental da Universidade Federal de São Carlos e também o tema da tese de doutorado da autora. Conclui-se que a análise cientométrica e bibliométrica foi efetiva e enriquecedora para o presente trabalho. Por meio da ferramenta,

foi possível encontrar trabalhos relevantes para o contexto da pesquisa, bem como encontrar outras tendências de pesquisa mundial. De forma estratégica, os artigos mais citados por ano foram estudados e, com isso, foi possível responder as perguntas elaboradas no início desse trabalho sobre as tendências de pesquisa mundial nessa área.



# 5 Revisão da Literatura sobre a Filtração do Ar

## 5.1 Revisão da Literatura sobre a Filtração do Ar

Nesta seção será apresentado o estado da arte de três tópicos que orientaram a realização deste trabalho: eletrofiação e a sua utilização para a produção de meios filtrantes; os mecanismos que descrevem a filtração de material particulado no ar; e a funcionalização de meios filtrantes para ação biocida.

### 5.1.1 Eletrofiação

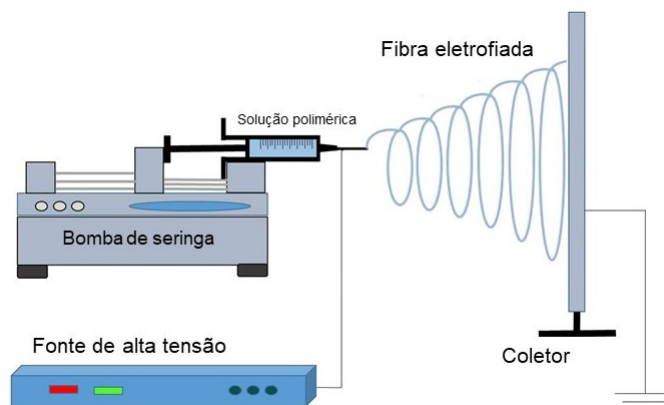
A técnica de eletrofiação (ou *electrospinning*) tem sido bastante explorada nos últimos anos devido às propriedades modificadas das nanofibras produzidas. Dentre as principais vantagens de se utilizar nanofibras à filtros convencionais, destaca-se o aumento da eficiência de coleta de nanopartículas (SUNDARRAJAN *et al.*, 2014). As membranas produzidas por eletrofiação são eficientes e versáteis. De uma forma geral, apresentam elevada eficiência de coleta de material particulado e podem ser produzidas com diversos polímeros, assim como materiais com efeito antimicrobiano podem ser incorporados nas mesmas (ZHU *et al.*, 2017). A elevada eficiência de coleta de nanofibras se deve principalmente às cargas eletrostáticas na superfície do material e devido à elevada área superficial de filtração. Isso porque quando se reduz o tamanho das fibras, aumenta-se a eficiência de coleta para partículas submicrométricas (BONFIM *et al.*, 2021a). Além disso, a morfologia e o diâmetro das nanofibras são fatores que afetam diretamente a eficiência de coleta (ZHU *et al.*, 2017), cujos mecanismos de coleta serão apresentadas no tópico subsequente.

A eletrofiação produz fibras, a partir de uma tensão elétrica aplicada entre dois polos: o coletor da fibra e a agulha com a solução polimérica. Isso acontece porque, quando uma solução polimérica é submetida a uma tensão elétrica, ela tende a se alongar e formar fibras. Os solventes da solução são evaporados antes de chegar no coletor, sobrando somente as nanofibras do polímero. Existem diversos estudos no literatura sobre o assunto, nos quais cita-se alguns polímeros que são amplamente encontrados, como o poliacrilonitrila (PAN) (TAN *et al.*, 2019), o Polivinil pirrolidona (PVP) (YANG *et al.*, 2004; SADEGHI *et al.*, 2018; SOO *et al.*, 2020), Politereftalato de Etileno (PET) (BONFIM *et al.*, 2021a; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016), entre outros.

Na Figura 5.1, apresenta-se o diagrama esquemático do módulo do eletrofiação, onde uma solução polimérica é preparada e acoplada a uma bomba de seringa. A fonte

de alta tensão é aplicada na ponta da agulha, fazendo com que o polímero sofra uma alongação até o coletor. A deposição das fibras no coletor é controlada pela vazão da bomba de seringa, pela tensão aplicada na fonte, pelo tempo de coleta do material e também pela distância entre o coletor e a ponta da agulha.

Figura 5.1 – Esquema do módulo experimental do eletrofição.



Fonte: SHANMUGAM, Vigneshwaran et al. Potential natural polymer-based nanofibres for the development of facemasks in countering viral outbreaks. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, n. 27, p. 50658, 2021 (adaptado).

A patente mais antiga disponível abordando a técnica de eletrofição é do ano de 1899 (COOLEY, 1902), mas com o avanço da tecnologia, especialmente da nanotecnologia, a técnica apresentou um salto nas pesquisas a partir dos anos 2000. Em 2017, foi desenvolvido pela NONWOVENS INDUSTRY um projeto em escala piloto para fabricação de nanofibras, com capacidade de produção de 84 g/min (Nonwovens Industry, 2022). Com isso, a produção de nanofibras por eletrofição vem ganhando espaço no mercado pela sua versatilidade e eficiência e tende a ser um mercado promissor ao longo dos próximos anos.

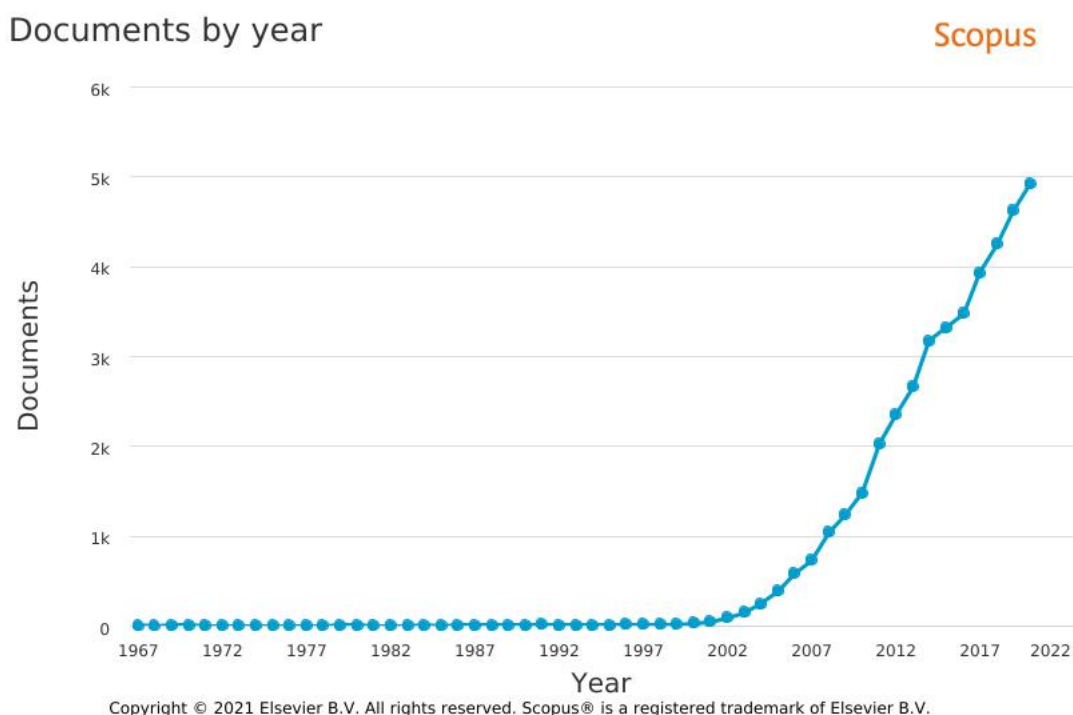
Atualmente existem empresas no mundo que já trabalham com escala industrial ou semi-industrial de electrospinning. As principais podem ser encontradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – 5 principais empresas que possuem produção em massa por electrospinning.

Empresa	Site oficial	País
Spur	spur.cz	República Tcheca
Elmarco	elmarco.com	República Tcheca
MECC Nanofiber	mecc-nano.com	Japão
Fanavaran Nano Meghyas Co	en.fnm.ir	Irã
Inovenso	inovenso.com	EUA
Yflow	yflow.com	Espanha

O PET (polietileno tereftalato) é um polímero amplamente utilizado na fabricação de garrafas que apresenta elevada resistência mecânica. O descarte de plástico na natureza pode provocar um grande risco a longo prazo para o meio ambiente devido a sua lenta

Figura 5.2 – Documentos por ano (1967-2021) por meio de uma busca com a palavra-chave "electrospinning".



Fonte: Scopus, 2021

decomposição no ambiente (cerca de 100 anos). O aumento populacional e o aumento no consumo de bebidas em garrafas de plástico são fatores de grande impacto na produção acelerada de tais resíduos. Atualmente, observa-se que não há grande incentivos para a reciclagem desse polímero, isso porque o valor do PET virgem é considerado baixo e não há variações no valores ao longo dos anos. Por isso, a reciclagem do PET (rPET) é pouco atrativa economicamente relação ao PET virgem.

É de se imaginar que, nos próximos anos, o incentivo a reciclagem do plástico seja cada vez maior. Isso porque o planeta não é capaz de gerir sozinho toda quantidade de plástico produzido, afetando diretamente o nosso ecossistema. Estudos demonstram que, em 2010, foi gerado um total de 275 milhões de toneladas métricas de lixo plástico em países costeiros, sendo que até 12.7 milhões entrando no oceano (JAMBECK et al., 2015). A estimativa é que em 2025 a produção de plástico aumente uma ordem de magnitude (JAMBECK et al., 2015). Outros estudos sugerem que, até 2040, se o consumo continuar da mesma maneira que atualmente, o resíduo plástico do planeta pode aumentar de 49 milhões de toneladas métricas em 2016 para 133 milhões de toneladas métricas em 2040 (PARKER, 2020). Cerca de 14 % do plástico consumido e encontrado nos oceanos são garrafas plásticas e é crítico que se encontre meios de reduzir essa carga de lixo nos mares e oceanos. Por fim, de acordo com a Associação Brasileira de Plástico, o índice de reciclagem de plástico em 2018 foi de 22.1 %, sendo um valor ainda muito abaixo do ideal para que

se possa mitigar os impactos ambientais.

Com o objetivo de mitigar impactos ambientais, estudos propuseram a remoção desse material plástico do meio ambiente objetivando sua aplicação em outros fins. No trabalho de Selatile e colaboradores (SELATILE et al., 2021), por exemplo, os autores utilizaram garrafas de PET recicladas para a obtenção de membranas pela técnica de eletrofiação. Foi utilizado a mesma proporção de solvente que no estudo de Bonfim e colaboradores (BONFIM et al., 2021a), uma proporção 7:3 de diclorometano e ácido trifluoroacético. No estudo de Selatile, os autores adicionaram óxido de grafeno (OG) para fins biomédicos e observaram um decréscimo no diâmetro da fibra com o aumento da concentração de até 1% de OG. No entanto, os autores objetivaram o desenvolvimento de fibras para aplicação em sensores de gás, dispositivos biomédicos e capacitores, diferentemente do trabalho de Bonfim e colaboradores, que objetivaram a aplicação das fibras de r-PET na filtração do ar.

Nesse contexto, a utilização de garrafas recicladas de PET como polímero precursor de nanofibras por eletrofiação pode ser uma alternativa bastante atrativa para a confecção de roupas, filtros de ar condicionado, equipamentos individuais de segurança, entre outras aplicações. Bonfim e colaboradores utilizaram garrafas PET recicladas para a elaboração de nanofibras visando a aplicação em filtração de ar e obtiveram elevada eficiência de filtração para nanopartículas na faixa de 7 a 300 nm (BONFIM et al., 2021a). Neste mesmo trabalho, foi estudado a influência da concentração (12 to 20%) e da vazão do polímero (0.8 to 1.0 mL/h) na eficiência, permeabilidade e queda de pressão da membrana. Foi observado que, quanto maior a concentração do polímero, maior o diâmetro final da fibra e, conseqüentemente menor a eficiência de coleta. O aumento no diâmetro da fibra também provoca um aumento na porosidade e, portanto, maior permeabilidade do ar pela membrana, justificando a menor eficiência de coleta (BONFIM et al., 2021a).

Em outros trabalhos da literatura, autores objetivaram a aplicação de nanopartículas com potencial bactericida e virucida, utilizando não somente PET na obtenção de meios filtrantes. Estes trabalhos contribuem para a literatura e para o desenvolvimento de novas tecnologias para contribuir com a qualidade de vida, reduzindo o impacto causado pela poluição do ar e por patógenos. No trabalho de Hashmi e colaboradores (2019), por exemplo, os autores aplicaram óxido de cobre (CuO) em membranas de PAN (poliacrilonitrila) para aplicação em máscaras. Os autores encontraram diâmetro médio de CuO de 37 nm e nas membranas de PAN, o diâmetro médio foi de 141 nm (HASHMI; ULLAH; KIM, 2019). Os autores reportaram também que aplicaram CuO na suspensão do PAN em diferentes concentrações (0.25%, 50%, 75% e 1.0% em peso) e, conforme aumentaram a concentração de óxido na solução, houve o aumento no diâmetro na fibra (para 161 nm, 169 nm, 184 nm e 197 nm para cada concentração, respectivamente) (HASHMI; ULLAH; KIM, 2019). Diante disso, no mesmo trabalho foi verificado que houve o aumento da respirabilidade

conforme o aumento da concentração de óxido de cobre. Não foram apresentadas análises de eficiência de coleta para material particulado e quanto maior a área superficial de contato para filtração, maior a eficiência de coleta (LI et al., 2014).

Portanto, nanopartículas podem ser incorporadas a membranas produzidas por eletrofiliação. A principal vantagem dessa técnica reside na capacidade de criar materiais altamente eficientes, caracterizados pela elevada área de filtração. A incorporação de nanopartículas aos meios filtrantes agrega funcionalidade, tornando-os especialmente adequados para ambientes onde a qualidade do ar é crítica, como hospitais e espaços internos com grande circulação de pessoas, onde é essencial manter o ar limpo e livre de patógenos. Nesse contexto, no tópico subsequente, são apresentados os princípios fundamentais que governam o processo de filtração.

### 5.1.2 Princípios básicos da Filtração

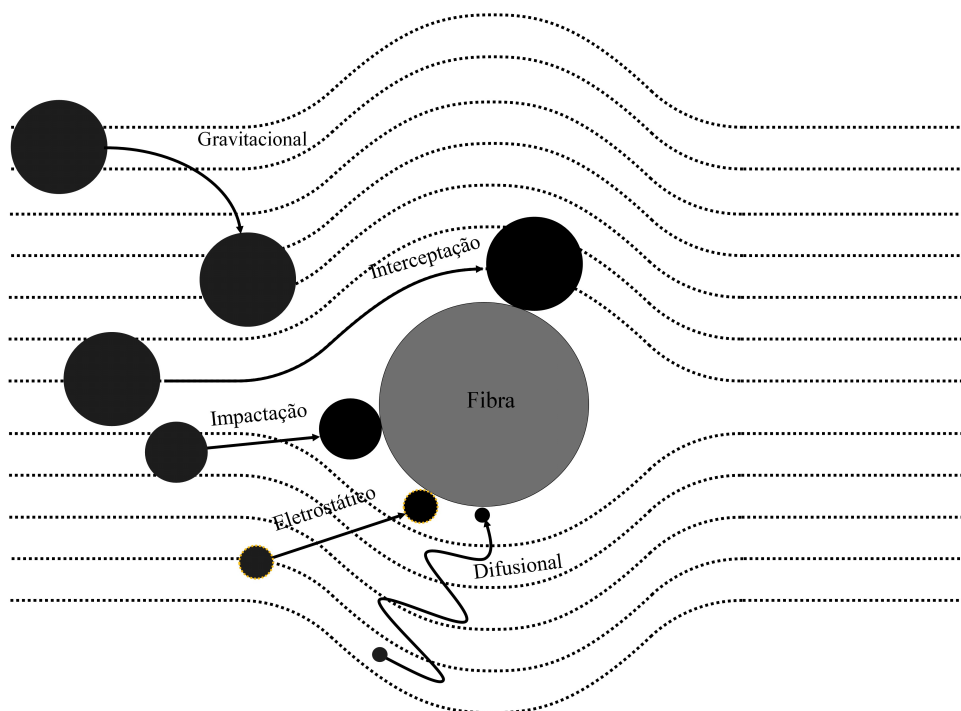
O crescimento industrial das últimas décadas acarretou em um aumento na concentração de material particulado no meio ambiente. Com isso, as técnicas de filtração expandiram na mesma proporção. Existem diversos equipamentos para captura de material particulado presente no ar, como precipitadores eletrostáticos, ciclones, filtros de manga e até mesmo filtros de carvão ativado. Em sistemas de filtração do ar, como em sistemas HVAC (*Heating, Ventilating and Air Conditioning*) e até mesmo máscaras, meios filtrantes fibrosos normalmente são mais utilizados pela versatilidade e facilidade quando comparado com outros meios filtrantes.

A pandemia provocada pelo SARS-CoV-2 no ano de 2019 reiterou a importância do uso de máscaras faciais na prevenção e na redução da propagação do vírus, uma vez que a contaminação ocorre pelo ar e pelo contato com pessoas infectadas. Nesse sentido, é importante entender os mecanismos de filtração, uma vez que a captura de vírus (20 a 400 nm), bactérias (0.2 a 2.0  $\mu\text{m}$ ) e esporos de fungos (2.0 a 8.0  $\mu\text{m}$ ) ocorre por meio de diferentes mecanismos de coleta (JOHNSON et al., 2009; SUNG et al., 2016; ZHOU et al., 2018).

Material particulado com tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>) podem penetrar nas vias aéreas podendo causar danos severos para a saúde humana. Quanto menor o material, maior a probabilidade de atingir os brônquios e alvéolos pulmonares. Material particulado com tamanho inferior a 2.5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) são considerados ainda mais perigosos, pois podem chegar nos alvéolos e, por conta do tamanho, podem chegar no sistema circulatório. O transporte destes materiais particulados por meio da circulação sanguínea está relacionado com doenças como câncer (BURNETT et al., 2014; MENG et al., 2016) e diminuição de funções cognitivas (AILSHIRE; KARRAKER; CLARKE, 2017; POWER et al., 2011). As consequências da exposição a longo prazo a PM<sub>10</sub> está associado com mortalidade, doenças respiratórias, doenças cardiovasculares e câncer de pulmão (WHO, 2021).

Os mecanismos de filtração de materiais fibrosos são importantes para o entendimento de como ocorre a filtração e como se pode otimizá-la. Nesse sentido, as barreiras físicas em sistemas HVAC, assim como em máscaras são de grande relevância para se garantir a qualidade do ar de ambientes internos e, para o caso das máscaras, evitar a contaminação por meio das vias aéreas. Os principais mecanismos de coleta de material particulado são: inercial, difusional, interceptação direta, gravitacional e eletrostático (HINDS, 1999; OLIVEIRA et al., 2021). Cada mecanismo vai depender do tamanho do material particulado coletado, assim como da área da seção transversal do material fibroso. Esses mecanismos estão demonstrados na Figura 5.3 e a descrição nos tópicos subsequentes.

Figura 5.3 – Mecanismos envolvidos na filtração de material particulado de uma corrente gasosa.



Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2015), 2023

#### 5.1.2.1 Mecanismo inercial

O mecanismo inercial ocorre quando a corrente de gás, que carrega o material particulado, encontra o material fibroso. Esse mecanismo ocorre predominantemente com material particulado de maior massa, quando a partícula não acompanha as correntes de gás por efeito inercial e acaba se depositando sobre a fibra.

### 5.1.2.2 Mecanismo Gravitacional

O mecanismo gravitacional, assim como no mecanismo inercial, ocorre com partículas de maior massa. Dependendo da velocidade terminal da partícula, o efeito da gravidade pode ser maior do que a velocidade do gás e deste modo ocorre a deposição do material particulado na fibra.

### 5.1.2.3 Mecanismo de interceptação direta

O mecanismo de interceptação direta ocorre quando as partículas que estão na corrente de ar acabam interceptando a fibra. Isso ocorre quando a partícula está suficientemente próxima da superfície do meio filtrante a ponto de ocorrer a interceptação, uma vez que esse mecanismo é importante somente para partículas muito grandes. Para uma partícula seguindo as linhas da corrente gás, o mecanismo de deposição irá ocorrer quando o centro de massa ( $d_p/2$ ) estiver a uma distância da fibra menor ou igual ao tamanho do raio.

### 5.1.2.4 Mecanismo difusional

Quando a partícula apresenta menor diâmetro (e menor massa), o efeito do movimento aleatório, ou movimento Browniano, é predominante. Partículas de tamanhos menores, segundo a teoria cinética dos gases, estão em constante movimento e acabam se chocando entre si diversas vezes. Quanto menor o tamanho da partícula, mais significativo é o efeito do movimento aleatório. Nas linhas de corrente do gás da filtração, devido a predominância do movimento browniano, as partículas se chocam aleatoriamente com as fibras e são retidas no meio filtrante (HINDS, 1999). Quanto menor a velocidade de filtração, maior o tempo de permanência e maior o efeito do mecanismo difusional na coleta de partículas.

### 5.1.2.5 Deposição eletrostática

A deposição eletrostática ocorre por conta da atração eletrostática (ou repulsão) entre a fibra e o material particulado. Esse mecanismo vai ocorrer dependendo da carga elétrica que o material possui ou até do campo elétrico induzido (OLIVEIRA et al., 2021). Portanto, a deposição eletrostática será significativa quando as partículas carregadas na corrente de ar são carregadas eletricamente a ponto de causar desvio na sua trajetória. A deposição eletrostática é um mecanismo especialmente importante para coleta partículas de baixo diâmetro, já que são partículas mais difíceis de se retirar da corrente de ar.

## 5.1.3 Eficiência global de coleta

A eficiência global de filtração corresponde ao efeito combinado das eficiências individuais de filtração, embora possa haver dominância de um mecanismo sobre outro.

Experimentalmente, a eficiência global de coleta é determinada por meio da contagem da concentração de partículas no fluxo de entrada e de saída do filtro. O aumento da velocidade de filtração pode comprometer a eficiência global de coleta, uma vez que reduz o tempo de contato entre as partículas transportadas pela corrente gasosa e o meio filtrante (XIA et al., 2018). Além disso, a redução do tempo de residência das partículas no meio filtrante, característica de altas velocidades, também contribui para essa diminuição na eficiência (LIMA; GUERRA, 2024). A eficiência de filtração global pode ser calculada por meio de um balanço de massa e ser reduzida a Equação 5.1.

$$E = \frac{N_{in} - N_{out}}{N_{in}} = 1 - \frac{N_{out}}{N_{in}} \quad (5.1)$$

## 5.1.4 Variáveis importantes na filtração do ar

### 5.1.4.1 Queda de Pressão e velocidade de filtração

A queda de pressão é uma variável importante para a produção de filtros pois está relacionada com a resistência do ar ao atravessar um meio filtrante. Desse modo, a medida de pressão total de um sistema pode ser determinada medindo-se a diferença de pressão entre a entrada e a saída. Em filtros de ar, mede-se a pressão do fluxo de ar antes e depois do filtro, obtendo-se a queda de pressão do sistema.

A relação entre a queda de pressão e a velocidade de filtração de um sistema obedece a uma equação linear para filtros de nanofibras (XIA et al., 2018). Portanto, o aumento da velocidade na filtração da corrente gasosa aumenta proporcionalmente a queda de pressão global do sistema, podendo impactar no consumo energético do equipamento operante (XIA et al., 2018).

A queda de pressão também é causada devido às características do filtro, como o diâmetro da fibra e a espessura do meio filtrante. O aumento da deposição de partículas na face filtrante do material também provoca aumento na queda de pressão. Após vários ciclos, há a necessidade de troca ou limpeza dos filtros, uma vez que o acúmulo de partículas filtradas aumenta a perda de carga, provocando aumento nos custos de operação da filtração.

A queda de pressão, ou perda de carga, é uma medida utilizada para calcular a permeabilidade do material. A permeabilidade é uma propriedade de transporte importante que está relacionada com a estrutura do filtro, sendo a permeabilidade uma variável de influência no transporte dos fluidos pela estrutura do material.

### 5.1.4.2 Permeabilidade e porosidade

Como mencionado acima, a permeabilidade é uma propriedade importante no transporte do gás através do meio fibroso e relaciona a interação dinâmica entre o fluido e o



meio poroso (XIAO et al., 2019). Em outras palavras, essa propriedade indica a facilidade ou dificuldade do gás em escoar pelos poros do meio filtrante. Dito isso, a equação utilizada para calcular a permeabilidade é dada pela Equação de Darcy 5.2 para a permeabilidade (INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (5.2)$$

onde  $k_1$  corresponde a permeabilidade Darciana ou viscosa,  $\Delta P$  a queda de pressão no filtro,  $\mu$  a viscosidade cinemática do fluido,  $L$  a espessura do filtro e  $v_s$  a velocidade superficial do fluido.

No entanto, com o aumento da velocidade no escoamento, a equação de Darcy não descreve bem a relação entre a queda de pressão e a velocidade. Portanto, a equação de segundo grau foi introduzida por Forchheimer, apresentada na 5.3

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (5.3)$$

onde  $k_2$  corresponde a uma constante, a permeabilidade não-Darciana ou inercial, que é dependente apenas do meio poroso. O termo quadrático da equação representa aos efeitos cinéticos que ocorrem na filtração, enquanto que o termo  $\frac{\mu}{k_1} v_s$  representa os efeitos viscosos.

Um critério que pode ser utilizado para verificar se a Equação 5.2 pode ser utilizada é calculando o número de Forchheimer (Fo). Esse adimensional relaciona as constantes  $k_1$  e  $k_2$ , ou seja, representa a razão entre forças inerciais e viscosas, conforme descrito na Equação 5.3.

$$Fo = \frac{\rho v_s}{\mu} \cdot \frac{K_1}{K_2} \quad (5.4)$$

Dessa forma, quando  $Fo \ll 1$ , a Equação 5.2 pode ser utilizada. Quanto maior o adimensional, maior o desvio entre as duas equações, podendo ocasionar em desvios de até 50% do valor real (INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999). A Equação 5.2 é tradicionalmente utilizada para avaliar escoamento de fluidos e será utilizada nesse trabalho para mensurar a resistência do gás em atravessar o meio filtrante poroso em baixas velocidades.

A porosidade do meio filtrante é um parâmetro importante na filtração pois determina a fração de vazios entre as fibras, a qual pode ser determinada pela Equação de Ergun (1952) (Equação 5.5), enquanto a resistência da filtração ( $\Delta P$ ) pode ser determinada por meio da Equação 5.6.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{(150(1 - \varepsilon)^2 \mu v_s)}{\varepsilon^2 d_f^2} + \frac{1.75(1 - \varepsilon) \rho_g v_s^2}{\varepsilon^2 d_f} \quad (5.5)$$

$$\Delta P = \frac{2C' v_s^2 L \rho_g}{\pi d_f^2} \quad (5.6)$$

onde  $\rho_g$  é a densidade do gás,  $\mu$  é a viscosidade do gás,  $\varepsilon$  a porosidade,  $v_s$  a velocidade superficial da filtração,  $d_f$  o diâmetro da fibra,  $L$  a espessura do filtro e  $C'$  o coeficiente de resistência determinado experimentalmente.

### 5.1.5 Funcionalização de meios filtrantes para ação biocida

Existem na literatura diversos estudos sobre a funcionalização de nanofibras para filtração de ar. Dentre esses estudos, destaca-se a aplicação de nanopartículas de prata, que é amplamente conhecida pelas suas propriedades biocidas (RUJITANAROJ; PIMPHA; SUPAPHOL, 2008; SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2010). No entanto, por ser um metal nobre, a prata possui um valor agregado mais alto quando comparado a outros metais, como o cobre.

O cobre é um metal que vem sendo amplamente explorado pelos seus efeitos biocidas. Tanto na forma de óxido (HASHMI; ULLAH; KIM, 2019; AZAM et al., 2012) quanto na forma metálica (MACHRY, 2020; MACHRY et al., 2021; JIA et al., 2012; TANG et al., 2018). Nesse sentido, Tang e colaboradores (2018) aplicaram nanopartículas de cobre com diâmetro médio de 55 nm em filmes antibacterianos e reportaram redução de 100% em bactérias viáveis para *E.coli* (TANG et al., 2018), indicando que nanopartículas de cobre e derivados de cobre apresentam propriedades bactericidas.

Filtros de sistemas de ventilação possuem a vantagem de ser eficientes na filtração de material particulado, embora sejam limitados quanto a capacidade de inibir a atividade de microrganismos patogênicos retidos na superfície. O acúmulo de poeira e materiais orgânicos servem como nutrientes para o crescimento e proliferação desses patógenos e, como consequência, a redução do tempo de vida útil do filtro. Bactérias tendem a formar biofilmes em superfícies, podendo comprometer ainda mais o desempenho dos filtros. Nesse contexto, a aplicação de nanopartículas metálicas em meios filtrantes pode ser vantajosa, já que nanopartículas metálicas inibem o crescimento de bactérias, fungos e vírus, proporcionando uma filtração efetiva e mais segura, uma vez que reduz a transmissão de microrganismos pelo ar (LI et al., 2019; ZANGMEISTER et al., 2020; LV et al., 2019; ERMINI; VOLIANI, 2021). Outra vantagem da aplicação de nanopartículas em meios filtrantes é o aumento da segurança em relação ao risco biológico quando há necessidade de troca, tornando o manuseio mais seguro para o operador. Em aplicações médicas, como jalecos, toucas ou em outros utensílios, a aplicação de nanopartículas metálicas também pode apresentar uma grande vantagem na redução dos riscos de contaminações cruzadas.

A utilização de tecidos funcionalizados pode diminuir riscos biológicos e prolongar a vida útil dos materiais, reduzindo o descarte de tecidos biologicamente contaminados no meio ambiente.

A aplicação de nanopartículas em meios filtrantes fabricados via eletrofiliação pode ser de duas maneiras: a primeira é aplicar uma quantidade de nanopartículas na superfície do material e, a outra, é aplicar o sal precursor junto com um agente redutor na solução polimérica precursora. A adição de sais na solução pode aumentar ou diminuir o diâmetro da fibra, de acordo com o sal utilizado, e influenciar na eficiência de filtração. Há evidências na literatura de aumento no diâmetro de fibras (RUJITANAROJ; PIMPHA; SUPAPHOL, 2008) e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência de filtração (SUNDARRAJAN et al., 2014). Em contrapartida, Montazer e colaboradores (2012) utilizaram a técnica de adição de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como sal precursor e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor na solução precursora de nylon (nylon 6) e observaram uma redução no tamanho das fibras com o aumento da concentração de  $\text{AgNO}_3$ . Isso aconteceu porque o  $\text{AgNO}_3$  aumentou a condutividade da solução precursora, levando a uma diminuição do diâmetro das fibras (MONTAZER; MALEKZADEH, 2012).

Ungur e colaboradores (2021) desenvolveram fibras de PU (poliuretano) aplicando diferentes concentrações de nano e micropartículas de óxido de cobre na suspensão antes da eletrofiliação. No mesmo trabalho, os autores desenvolveram membranas por eletrofiliação com coletor rotativo e coletor de placa plana. Os resultados demonstraram que o coletor rotativo produziu membranas com eficiência mais alta contra bactérias gram-positivas e gram-negativas melhores do que quando comparado com as fibras do coletor de placa plana e justificaram a razão pela formação de aglomerados de óxidos de cobre nas amostras produzidas com menor eficiência (UNGUR; HRŮZA, 2021). No mesmo trabalho ainda foi reportado que em 3 h de contato com *E. coli*, a eficiência na redução de *E. coli* foi de aproximadamente 97% para a maior concentração de  $\text{CuO}$  (12%), enquanto para a menor concentração (5%), o mesmo tempo de contato apresentou eficiência de aproximadamente 75% (UNGUR; HRŮZA, 2021).

Outros trabalhos da literatura também reportaram atividade bactericida do cobre e derivados do cobre. Autores observaram a ação bactericida do cobre sobre bactérias gram-positivas (*S. aureus*), em gram-negativas (*E. coli*), bem como propriedades fungicidas (fungos da família *Candida*) (KUDZIN et al., 2020). Os autores do trabalho realizaram testes antibacterianos por zona de inibição e reportaram 2 mm, 1 mm e 3 mm de zona de inibição para bactérias gram-positivas, gram-negativas e fungos, respectivamente (KUDZIN et al., 2020).

Um filme fino composto de 75% óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e 25% de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) de aproximadamente 20 nm foi depositado na superfície externa de máscaras KF94 e a eficiência dessas máscaras foram testadas frente a vírus SARS-CoV-2 (JUNG et al.,

2021). Os autores obtiveram uma redução de 75% de nucleocapsídios em relação a máscara sem a camada de óxidos de cobre após uma hora de contato (JUNG et al., 2021). A redução na concentração de SARS-CoV-2 também foi reportada por outros autores, onde a atividade contra o vírus foi maior do que quando adicionado íons de prata ou titânio (MANAKHOV et al., 2022). Com isso, conclui-se que os derivados de cobre apresentam atividade antimicrobiana, antifúngica e antiviral, demonstrando potencial aplicação em máscaras, filtros de ar utensílios médicos como toucas, jalecos, entre outros (ERMINI; VOLIANI, 2021).

Com isso, o próximo capítulo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de uma membrana de r-PET desenvolvida por eletrofição, onde CuNP foram depositadas na superfície por *spray*. A produção dessas membranas teve por objetivo a aplicação em filtros de ar com a finalidade de purificar ambientes e mitigar o riscos de doenças provocadas por microrganismos patogênicos presentes em ambientes internos. Este capítulo também objetivou contribuir com o desenvolvimento de novas tecnologias no controle da poluição ambiental, a fim de contribuir com o desenvolvimento de materiais eficientes na captura de  $MP_{10}$ , bem como na mitigação de riscos do agravamento de doenças provocados pela poluição do ar.

# 6 Antibacterial and Antiviral Activity of a High Efficient Electrospun PET nanofiber

## 6.1 Introduction

Ventilation systems play an important role in human health and well-being, serving both thermal regulation and particulate matter filtration functions. Hazardous airborne microorganisms can be captured in solid-gas filtration devices, and antibacterial and antiviral activity are desirable properties to confer security for users in tools such as air purification, masks, respirators, and healthcare personal protective equipment (HASHMI; ULLAH; KIM, 2019). The growing concern about the surviving microbes for long days on these surfaces also has attracted attention to improving technologies, especially during the COVID-19 pandemic, such as coating surfaces with antimicrobial materials (IMANI *et al.*, 2020). Nanoparticles have emerged as a versatile solution for imparting antibacterial and antiviral properties to various materials. Examples include titanium dioxide (SOO *et al.*, 2020), silver (CHOI; HU, 2008), copper (JIA *et al.*, 2012) and copper oxide (HASHMI; ULLAH; KIM, 2019).

The electrospinning technique is versatile and can be utilized to produce a wide range of materials, including wound dressings, air filtration filters, tissue engineering scaffolds, water purification membranes, and drug delivery systems. This method is particularly adept at producing nanofibers with enhanced filtration capacity for small particles (REN *et al.*, 2017). To guarantee low filtration costs and high efficiency for nanosized aerosols, electrospun fibers may have a low pressure drop and mechanical properties able to support the application (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017). To guarantee good performance for airborne filtration, the filter media depends on two factors essentially: the particle collection efficiency (PCE) and the pressure drop (PD). To optimize the performance in air filtration, the FE may be high and the PD may be low. Bonfim and co-workers 2021b developed highly efficient filters, with an overall efficiency of up to 99% for particles in the range of 7 to 300 nm, produced with recycled PET bottles at 10% of concentration. In the same work, the permeability was in the order of  $10^{-8}$  m<sup>2</sup> (BONFIM *et al.*, 2021b).

PET is a polymer that can be easily found in bottles. The rapid consumption and discard of these bottles can have several environmental consequences. Considering that those bottles may take long time to decompose, millions of tons of plastic are inadequately discarded, producing lots of waste and pollutants, compromising the marine wildlife (CHO, 2021). The world produces 380 million tonnes per year of plastic, an equivalent to

approximately 50 kg of plastic per person by year (RITCHIE; ROSER, 2018). According to the Brazilian Plastics Association (ABIPLAST), global plastic production reached 390.7 million tons in 2021, with Brazil contributing 2% to the overall production, while China led with 32%. In terms of plastic consumption within Brazil, 40% of the total consumption comprises plastics with a short life cycle (up to one year), raising concerns given that the recycling rate stands at 23%, as reported in the 2022 census (ABIPLAST, 2022). The current recycling rate remains below the ideal level to effectively mitigate long-term environmental impacts. Therefore, the most effective approach to reducing plastic waste is to minimize consumption, prioritize reuse, and maximize recycling whenever feasible.

Considering all the waste impact of PET plastic in the environment, recycled PET (r-PET) bottles can be a good alternative to produce electrospun nanofiber membranes and reduce the environmental impact of waste in nature. Electrospun fibers can be used for air filtration, such as in air conditioning systems, promoting high nanoparticle removal and even with antibacterial activity (BORTOLASSI et al., 2019) which can avoid the spread of airborne diseases in indoor environments. To improve the safety of filters, several materials can be incorporated into these fibers and confer antimicrobial activity, such as herbal extracts (CHOI et al., 2015) or metal nanoparticles (BALDWIN et al., 2021; ROSA; AGUIAR; BERNARDO, 2017; HASHMI; ULLAH; KIM, 2019). For indoor environments or masks, the application of natural extracts can not be the best option due to the smell, which may be odorless. The application of nanoparticles in fibers can be an excellent option to improve antibacterial and antiviral activity. Silver (Ag) and silver nanoparticles (AgNP) have been extensively studied for antimicrobial applications, however, copper (Cu) is a metal cheaper than Ag, is an essential element for living organisms, and is cost-effective when compared to Ag. Cu in nanoscale can be an excellent catalyst and can enhance the kinetic of the reactions (LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013).

The antibacterial and antiviral effect is still uncertain and is not completely understood. However, it is known that the antimicrobial mechanism of copper nanoparticles involves the release of copper ions, which can penetrate microbial cells, disrupt their membrane integrity, and interfere with vital cellular processes, ultimately leading to the inhibition of microbial growth. CuNPs interact with the membrane, as they are redox-active species, and they generate Reactive Oxygen Species (ROS) which can damage the bacteria structure (JUNG et al., 2021; CHOI; HU, 2008). Copper in the nanoscale has been widely applied on surfaces for wound dressing materials, such as in filters for air conditioning systems (MACHRY et al., 2021), in antibacterial films (TANG et al., 2018), or even in filters (NGUYEN; TRINH, 2019). A copper thin film (20 nm) was deposited in polypropylene filters and it was reported the copper film reduced the amount of SARS-CoV-2 virus by more than 75% (JUNG et al., 2021). Copper nanohybrid materials were also deposited in PLC nanofibers and copper materials were found to be more efficient at exhibiting antimicrobial properties compared to silver and titanium (MANAKHOV et

al., 2022).

In this context, we investigated the utilization of r-PET (recycled polyethylene terephthalate) as the precursor polymer in the development of air filtration membranes. To enhance their performance for indoor air filtration, we introduced antiviral and antibacterial properties by applying a surface coating of copper nanoparticles (CuNP). CuNP was synthesized by a mild and environmentally friendly synthesis, employing L-ascorbic acid as the reducing agent. These membranes were subjected to testing, varying the concentrations of CuNP, and evaluated against gram-positive, and gram-negative bacteria and viruses. The results highlighted the filtration parameters and demonstrated the efficacy of inactivating bacteria and viruses. Membranes demonstrated potential in applications such as in air conditioning filter media and for air purifiers with a high potential for future commercialization.

## 6.2 Materials e Methods

### 6.2.1 Materials

For the filter media manufacture with electrospun fibers with antibacterial effects, the following materials were used: Polyethylene terephthalate (r-PET) from recycled bottles, trifluoroacetic acid (TFA), dichloromethane (DCM), copper sulfate pentahydrate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ascorbic acid (AA), ethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone (PVP), ethanol and distilled water. Laboratory glassware was washed with concentrated nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) previous to synthesis.

### 6.2.2 Methods

#### 6.2.2.1 Synthesis of Copper Nanoparticles (CuNP)

The synthesis was performed by the Yu and co-workers (2009) methodology with modifications. Three separate solutions were prepared: 1 mmol/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 50 mL of ethylene glycol, 2.5 mmol/L PVP in 50 mL of ethylene glycol, and 8 mmol/L of AA in 100 mL of ethylene glycol. All solutions were heated up to 80 °C and mixed in a becker inside a glycerine bath under stirring (70 rpm). The suspension was maintained under agitation for 1 h and the color changed from transparent to a red-ocher color, indicating the reduction of  $\text{Cu}^{+2}$  ions in  $\text{Cu}^0$  and, consequently, the synthesis of copper nanoparticles. The solution was removed from the glycerine bath and cooled at room temperature overnight. For impregnation of those nanoparticles through the filter, the supernatant was carefully removed, and the colloidal suspension was centrifuged, washed three times with ethanol, resuspended in 10 mL of ethanol, and stored in a flask sheltered from the light.

### 6.2.2.2 Characterization of CuNP

The size of the copper nanoparticles (CuNP) was determined using the zeta sizer equipment from Malvern (Nano-ZS90). To measure the size, 50  $\mu\text{L}$  of the CuNP suspension in ethylene glycol was diluted in 5 mL of pure ethylene glycol, resulting in a final dilution of 1:100. Additionally, the size of the CuNP was estimated using SEM images. The diameter size of a hundred particles was measured using ImageJ 1.29X software. The diameter size was calculated by determining the average and standard deviation of all samples.

### 6.2.2.3 Fabrication of Electrospun r-PET Fibers

r-PET pellets from bottles of 600 mL were washed with running water and sanitized with ethanol in previous use. This solution concentration was previously studied and the concentration used was the most stable and mechanically stronger when compared with other concentrations of the polymer.

A 10% solution (w/w, r-PET/(TFA+DCM)) of r-PET polymer was prepared using 10 mL of TFA and 5 mL of DCM. The solution was vigorously stirred (750 rpm) for 3 h at room temperature to obtain a homogeneous precursor suspension (VO *et al.*, 2018).

The precursor suspension was loaded into a plastic syringe with an attached stainless-steel needle of 0.5 mm diameter. An electric syringe pump (Harvard Apparatus, USA) was used and the flow rate was fixed at 0.8 mL/h, the distance between the needle and the rotary collector was fixed at 10 cm and the voltage was fixed at 20 kV. Fixed parameters were based on previous studies (BONFIM *et al.*, 2021a, 2021a).

Aluminum foil was used on a flat collector due to the electrical conductivity and it was connected to the collector during sample collection. A non-woven fabric of polypropylene was used as substrate in the rotary collector and a thin layer of r-PET fibers was deposited above. The substrate was used to develop a membrane, which can be used as a cloth, coat, or mask for healthcare workers. For this purpose, the aim was to develop a material with a high caption capacity for small particles (such as viruses, in order of 100 nm) and optimize the loss pressure of the filter media. The rotation speed was in the range of 176 to 355 rpm and the collection time was 30, 60, and 90 min. The experimental apparatus is shown in Figure 6.1. Permeability and the particle collection efficiency were measured, as described subsequently.

### 6.2.2.4 Characterization of Membranes

The morphology of the membranes was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM, FEI Inspect S 50) coupled with the EDS detector. The size distribution of the fibers was determined by ImageJ 1.29X software as described by Bortolassi *et al.* (2019) using three SEM images of each membrane and, for each image, we did at least 100



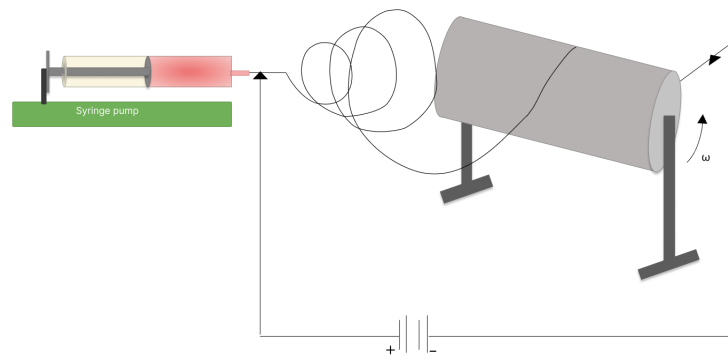


Figure 6.1 – Experimental electrospinning apparatus.

measurements of fiber diameter as described in previous works (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017; BORTOLASSI et al., 2019). The permeability was measured in the same modulus as the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). The membrane was placed in the filter support and the pressure drop was measured in a digital manometer (TSI 9555-P) for airflow in the range of 0 and 9 L/min. Breathability was measured by dividing the pressure drop by the cross-section area at 8 L/min, following previous work from our research group (BONFIM et al., 2021a; BONFIM et al., 2021b; BORTOLASSI et al., 2019; MACHRY et al., 2021) and EN 14683:2014, (RESPIRATORY . . . , 2011) standards. This measurement indicates the ability to breathe and normally is calculated to masks. Higher values indicate low breathability due to the increase in pressure drop between the inlet and outlet air stream. For comparison, the permeability, pressure loss, and overall efficiency of HEPA H13 (Model: JX185-B-PFTE) from JP Air Tech were measured under the same conditions.

The permeability of porous filter media relates the pressure drop with the superficial air velocity to measure the ability of the air to pass through the pores. A linear relationship between pressure drop by velocity fitting can give us the permeability of the porous filter and Darcy's Equation 6.1 may be used (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (6.1)$$

in which  $L$  represents the thickness of the filter media,  $\mu$  the air viscosity,  $k_1$  the permeability of the filter media and  $v_s$  the superficial velocity of the airflow.

#### 6.2.2.5 Particle Collection Efficiency

The Particle Collection Efficiency was measured in the Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer (SMPS) (model 3936, TSI), consisting of an electrostatic classifier (model 3080, TSI) with a differential mobility analyzer (model 3081 long DMA, TSI) and an ultrafine particle counter (model 3776 UCPC, TSI). The aerosol was generated using

a 1 g/L solution of NaCl in Milli-Q water. The sheath flow rate and sample flow rate were 1 and 10 L/min, respectively. This setup allowed for the evaluation of particles with diameters ranging from 7 to 290 nm. The aerosol was generated using a 1 g/L solution of NaCl in Milli-Q water with a flow rate of 3 L/min. An atomizer (3079 Portable Atomizer Aerosol Generator, TSI) was used to produce the aerosol. The parameters used were adapted from the standard (MEDICAL..., 2014) and (RESPIRATORY..., 2011). The Particle Collection Efficiency ( $\eta$ ) was measured by Equation 6.2.

$$\eta = \frac{N_{in} - N_{out}}{N_{in}} \quad (6.2)$$

where  $N_{in}$  and  $N_{out}$  is the number of entering particles and exiting particles, respectively.

Equation 6.2 calculates the particle collection efficiency. The efficiency for each particle diameter is referred to as the grade particle efficiency. When considering the efficiency across the entire range of particle diameters (from 7 to 290 nm), this is defined as the overall efficiency.

#### 6.2.2.6 Coating with Biocidal Agents

The r-PET membrane coating for surface functionalization was performed in the same experimental apparatus of electrospinning to ensure the biocidal agent was homogeneously distributed. The rotation speed with the membrane was set at 355 rpm. Compressed air at 60 L/min was used to spray in the apparatus shown in Figure 6.2. The experimental apparatus reminds a spray painting, in which CuNP and ( $\text{CuSO}_4$ ) were sprayed on the membrane surface as biocidal agents. The concentration of CuNP was measured by gravimetry and it obtained membranes with a final concentration of 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, 0.018 mg/cm<sup>2</sup>, and 0.03 mg/cm<sup>2</sup>. To coat by spraying the r-PET membrane,  $\text{CuSO}_4$  was diluted 1:1 (V/V) ethanol/water, and CuNPs were diluted in 10 mL of ethanol. After the coating, the membranes were maintained inside a convection oven at 30 °C for 24 hours to remove all moisture content. The scheme of the experimental apparatus is shown in Figure 6.2.

#### 6.2.2.7 Antibacterial and antiviral activity

The antibacterial performance of the modified membranes was performed using the spread plate method (BORTOLASSI et al., 2019; MACHRY et al., 2021; JIA et al., 2012). *E. coli* (ATCC 25922) and *S. aureus* (ATCC 25923) bacteria strains were used as gram-negative and gram-positive bacteria, respectively. Samples in triplicate having 1.5 x 1.5 cm were previously disinfected in UV light. The bacteria were seeded in Tryptone Soy Broth for 24 h, centrifuged at 5000 rpm for 5 min and the supernatant was discarded. The



Figure 6.2 – Experimental apparatus for coating membranes with  $\text{CuSO}_4$  and CuNP.

sediment was suspended in Phosphate-buffered saline (PBS). The suspension was adjusted to have a final density of  $10^6$  cells/mL.

An aliquot of 200  $\mu\text{L}$  bacterial suspension was dripped onto the surface of the membranes samples for 3 h, then sucked and serial diluted up to  $10^{-5}$  in PBS. 25  $\mu\text{L}$  diluent was spread onto solid growth agar plates and spread with Drigalski handles. The plates were incubated for 24 h at 37 °. The viable cells were counted and quantified by Equation 6.3 Colony-forming per mL (CFU/mL) units.

$$\frac{CFU}{mL} = n^{\circ} \text{ viable cells} \cdot \frac{1}{Dilution} \cdot \frac{1}{V_{inoculum}} \quad (6.3)$$

The antiviral effect of modified r-PET membranes was evaluated first against Yellow Fever Vaccine Virus (YFV) and then tested against SARS-CoV-2 viruses following the ISO21702:2019 norm. 200  $\mu\text{L}$  of the YFV stock were added to the surface of sterilized membrane samples (0.01  $\text{mg}/\text{cm}^2$  of CuNP) for 3 h contact. Plaque counts were employed as a means of quantifying the viral activity, a technique that had been adapted from a previous study (MERKL et al., 2021). The yellow fever vaccine virus was chosen as the virus strain due to its low virulence and pathogenicity. VERO cells (African Green Monkey kidney cells) were cultured in 48-well plates, utilizing DMEM culture medium supplemented with 10% of Fetal Bovine Serum (FBS) and incubated at 37°C. 500  $\mu\text{L}$  of a solution containing 0.4% agar, Dulbecco's Modified Eagle Medium concentrated twice, and supplemented with 2% of (FBS) was added to the wells. The plates were then incubated for a period of 5 days for plaque formation. Untreated noninfected cells were used as a negative control of infection. The viability of the cells was visually assessed using the violet crystal for plaque counting, and the quantification process followed Equation 6.4. Mean

values and their corresponding standard deviations were calculated for statistical analysis.

$$\frac{PFU}{mL} = n^{\circ} \text{ plaques} \cdot \frac{1}{\text{Dilution}} \cdot \frac{1}{V_{\text{inoculum}}} \quad (6.4)$$

where "n° plaques" represents the count of plaques formed in the specific dilution, "dilution" the dilution (ranging from 10<sup>0</sup> to 10<sup>-6</sup>) applied to the plaques counted, and "V<sub>inoculum</sub>" corresponds to the volume of the inoculum employed, which was 50 μL.

SARS-CoV-2 analyses were performed at the Molecular Biology Laboratory – UNESP. The protocol followed the ISO21702:2019 standard (([MEASUREMENT... , 2019](#))), utilizing the tissue culture infectious dose<sub>50</sub> (TCID<sub>50</sub>) method. Vero cells (ATCC CCL-81) were initially seeded into a 96-well culture plate and incubated in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) supplemented with 2% fetal bovine serum at a temperature of 4°C. As benchmarks, untreated noninfected cells and untreated virus-infected cells served as the negative and positive controls for infection, respectively. The SARS-CoV-2 variant pool consisted of P1, Delta, and Omicron after being in contact with the membranes for 20 minutes and 2 hours.

## 6.3 Result and Discussion

### 6.3.1 Characterization of the CuNP

The size, concentration, and stability of nanoparticles are critical parameters, as they influence their antimicrobial activity. Smaller diameters, in particular, are more effective against bacteria ([AZAM et al., 2012](#)). In the current study, a mild synthesis of CuNP was employed using CuSO<sub>4</sub>, PVP, and AA in ethylene glycol. Before applying CuNPs to the membrane, their size was determined by analyzing SEM micrographs. The stability of CuNPs in the solution was determined through Dynamic Light Scattering (DLS). The size distribution was measured in a zeta sizer, in triplicate (each represented by a curve) (Figure 6.3).

Figure 6.3 illustrates the results from three consecutive replicates of Particle Size Distribution (PSD) measured using Dynamic Light Scattering (DLS). These replicates exhibit considerable variation, especially in the context of larger diameters. The initial replicate displays two distinct peaks, approximately at 300 nm and 3000 nm, while the subsequent replicates feature a less pronounced first peak around 300 nm and a more prominent second peak at approximately 1200 nm. These observations indicate a tendency for particles originally sized around 300 nm to aggregate and settle over time. In summary, the mean particle size, as determined by DLS, was 417.70 nm, accompanied by a Polydispersity Index (PdI) value of 0.478. This PdI value suggests a heterogeneous size distribution among the particles ([MUDALIGE et al., 2019](#)). PdI is a measure of the

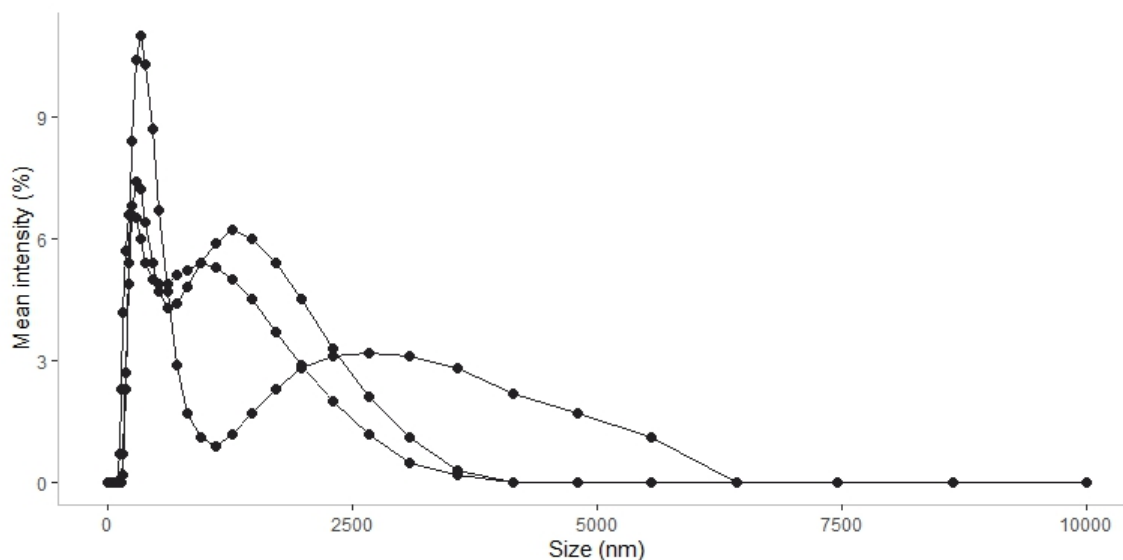


Figure 6.3 – Size distribution (replicate) of CuNP to 1:100 dilution by DLS of CuNP in ethylene glycol.

distribution of sizes and provides information about how uniform or varied the sizes or molecular weights are within a given sample. PDI values  $< 0.05$  are common to monodisperse samples,  $0.08-0.7$  for midrange polydisperse, while values  $> 0.7$  are common to polydisperse distribution (MUDALIGE et al., 2019).

The Zeta potential of the CuNP after the chemical reaction showed a zeta potential of  $-19.9 \pm 3.4$  mV. The precipitate was washed and resuspended in ethanol, and the zeta potential was measured again with value of  $-31.2 \pm 0.8$  mV. Results indicates that the suspension is more stable in ethanol than in ethylene glycol. The concentration can interfere with the zeta potential, as reported in literature (WANG et al., 2013), in which the zeta potential varies when the concentration changes. In our work, the concentration has changed from 7 to 0.35 mg/L and the zeta potential from  $-31.2$  to  $-19.9$  mV, respectively.

Values of zeta potential ( $\zeta$ ) above  $-30$  mV or less than  $+30$  mV ( $-30 > \zeta < +30$  mV) indicate an unstable suspension and the suspension can easily agglomerate and precipitate (MIKOLAJCZYK et al., 2015). The contrary (values less than  $-30$  mV and higher than  $+30$  mV) indicates that the suspension becomes stable (MIKOLAJCZYK et al., 2015). The zeta potential depends on the temperature, the pH, the ionic concentration, the size, and the concentration of the particles in the sample (WANG et al., 2013). The suspension of CuNP has acid pH (between 3 and 4) in ethylene glycol, which provides the negative modulus of the  $\zeta$ .

The micrographs in Figure 6.4 (A), obtained through Scanning Electron Microscopy (SEM), depict the CuNP and provide insights into their size and shape. Correspondingly, the size distribution shown in Figure 6.4 (B) allows for a detailed analysis. The chemical composition, as revealed by EDS spectra in Figure 6.4 (C), confirms the synthesis of

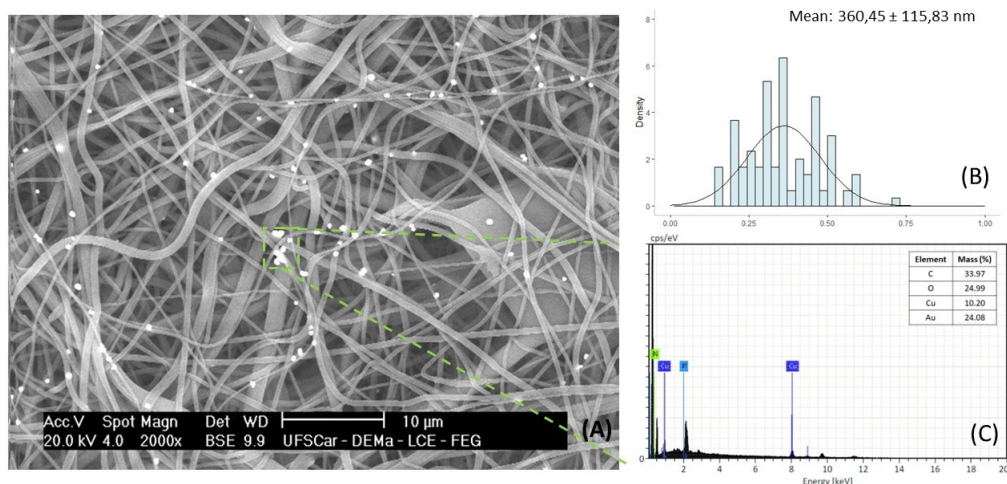


Figure 6.4 – Size distribution of CuNP. (A) SEM micrographs shown the visual aspect of CuNP and (B) size distribution of CuNP particles from SEM micrographs and (C) EDS spectra of chemical composition.

copper nanoparticles. The presence of oxygen in the same figure suggests the existence of copper sulfate species in suspension, which have been reduced to copper oxide. Thus, these images help identify the composition of the suspension, revealing the presence of both copper (Cu) particles and copper oxides (CuO).

The average size of CuNP in the SEM images was determined using software ImageJ software, following previously established procedures, resulting in an average size of  $360.45 \pm 115.83$  nm. These results are in agreement with the size measurement obtained using the zeta sizer, which yielded a value of 417.70 nm. These consistent results emphasize that suspended particles tend to aggregate, while the method used for impregnation of CuNPs ensured the dispersion and impregnation of individual particles (monomers) in the filter. SEM micrographs showed a size of 360 nm. The observed variation in size can be attributed to the different measurement methods employed. DLS measures the dynamic size through light scattering, while SEM micrographs provide a direct visual assessment of sample size. In comparison to prior research, the authors whose methodology we followed utilized a concentration of 0.2 mmol/L of  $\text{CuSO}_4$  and reported a particle diameter of 3 nm (YU et al., 2009). In our study, we employed a higher concentration (1 mmol/L) of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , resulting in an average size approximately one hundred times larger than the previously reported value (YU et al., 2009). However, it is noteworthy that we also attempted to replicate the conditions used by Yu and colleagues, maintaining the 0.2 mmol/L  $\text{CuSO}_4$  concentration, but no observable color change occurred. To adapt the methodology for our present work, we modified the  $\text{CuSO}_4$  concentration from 0.2 mmol/L to 1 mmol/L of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solution, ultimately achieving an average CuNP diameter of 360 nm. This adjustment allowed us to obtain the desired particle size while maintaining experimental consistency with the previous literature.

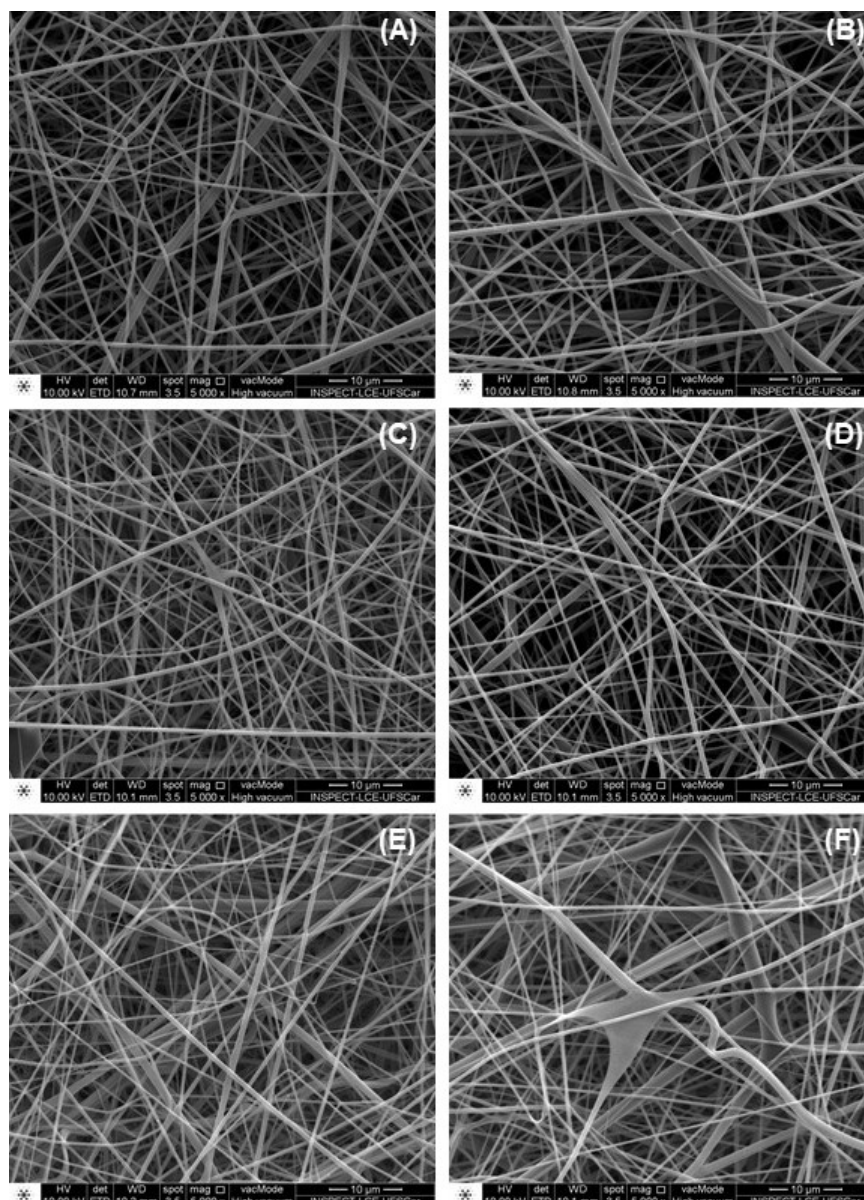


Figure 6.5 – SEM micrographs of the electrospun fibers (A) 30 min, 176 rpm; (B) 30 min, 355 rpm; (C) 60 min, 176 rpm; (D) 60 min, 355 rpm; (E) 90 min, 176 rpm; (F) 90 min, 355 rpm.

### 6.3.2 Characterization of the membranes

#### 6.3.2.1 Morphology and diameter of the fibers

To investigate the effects of time and rotation speed on the morphology of r-PET nanofibers, SEM images were used to evaluate the diameter of the fibers. Figure 6.5 shows the visual aspect of the fibers varying collection time (30 to 90 min) and rotation speed (176 and 355 rpm).

Beads formation in fibers is an undesirable characteristic in filters for air-gas filtration because they can reduce the filtration capacity of the membranes, influence the morphology and homogeneity of the fibers (BASELGA-LAHOZ et al., 2022). Beads are

related to the instability of the jet polymer due to the surface tension, and viscoelastic properties of the polymeric solution which can affect mechanical properties undesirable in air filtration (FONG; CHUN; RENEKER, 1999; ALMEIDA et al., 2020). It can be seen in Figure 6.5 that the membranes are bead-free, which means that the viscoelastic properties of 10% r-PET polymer are adequate to produce fibers by electrospinning. The viscosity was previously measured for 10% r-PET and presented values of 172.3 cP (BONFIM et al., 2021b). Results evidence that polymer flow at 1 mL/h, concentration of 10%, the distance between the needle and collector of 10 cm, and 20 kV voltage in the present work were good parameters to produce bead-free fibers. Lahotz and co-workers (2022) obtained nanofibers with beads at 10% PET concentration and 5 mL/h, indicating that higher values of polymer flow rate can enhance the probability of beads. Enhancing the flow rate, the solvent needs more time to evaporate between the tip and the collector, it can increase the probability of having imperfections as beads (BASELGA-LAHOZ et al., 2022). Figure 6.6 shows the size distribution of the fibers and the mean size with the standard deviation.

A histogram of fiber distribution from Figure 6.5 was observed in Figure 6.6. It was found an average diameter around 0.4  $\mu\text{m}$  for all filters, lower than 0.6  $\mu\text{m}$  found for Bonfim and co-workers (2021a) for 10% r-PET. Average diameter was also lower than 1.27  $\mu\text{m}$  found in the literature for 12% r-PET fibers (1 mL/h flow) (BONFIM et al., 2021a), which are in agreement with the literature, once the most important parameter in enhancing fiber diameter is the concentration and viscosity of the solution (ZHU et al., 2017).

### 6.3.2.2 Thickness, permeability and efficiency

Figure 6.7 illustrates the particle size distribution in the inlet filter airflow when the aerosol solution was 1g/L at 3 L/min. The fixed flow rate was used to avoid fluctuations in concentration, as previous studies have indicated that increasing air velocity results in a decrease in aerosol concentration for a fixed particle feeding rate (LIMA; GUERRA, 2024). The low value of the standard deviation demonstrated in Figure 6.7 indicates that it was possible to avoid the influence of concentration when carrying out the tests.

Evaluating Figure 6.7, variations in the distribution are most noticeable around the median (Table 6.1) of the lognormal distribution. Furthermore, the distributions remained consistent across all tests due to the low variation in the geometric standard deviation. The concentrations in the order of  $10^5$  particles/cm<sup>3</sup> are consistent with the average emissions reported in literature (HEITBRINK et al., 2007). Within this particle size range, the prevailing mechanism are diffusion, driven by Brownian motion, and electrostatic forces (ABDOLGHADER et al., 2018).

The permeability, defined in Equation 6.1, quantifies the air's flow capacity through the fiber filter, with air resistance increasing as fiber deposition rises. The thickness of fiber



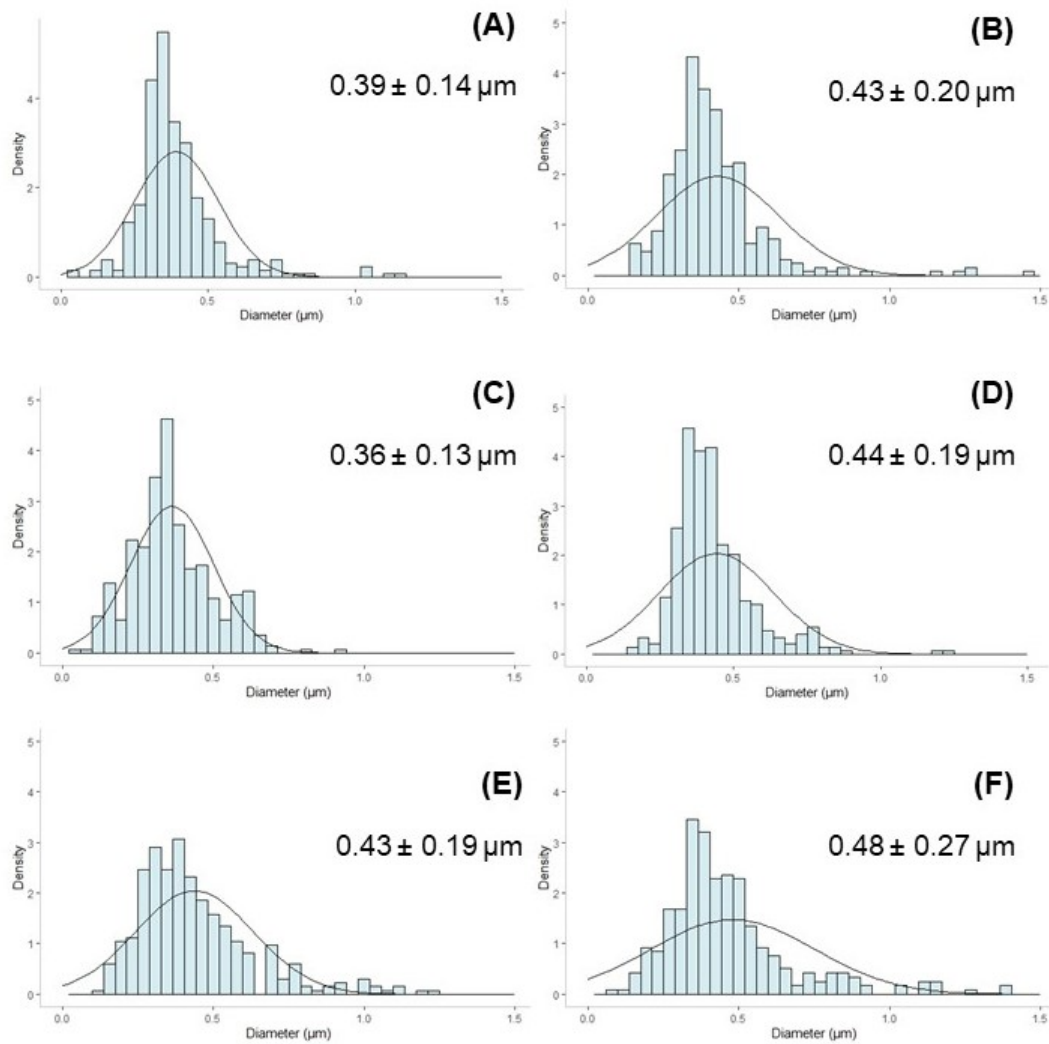


Figure 6.6 – Fiber size distribution histogram ( $n = 100$ ) of electrospun fibers at (A) 30 min, 176 rpm; (B) 30 min, 355 rpm; (C) 60 min, 176 rpm; (D) 60 min, 355 rpm; (E) 90 min, 176 rpm; (F) 90 min, 355 rpm.

Table 6.1 – Inlet particle concentrations, mean, median, and geometric standard deviation ( $\sigma$ ) values.

Parameter	Number
Number concentration (particles/cm <sup>3</sup> )	736,975 ± 75,061
Mean(nm)	54.13 ± 3.01
Median (nm)	44.58 ± 2.04
$\sigma$	1.80 ± 0.03

filters was measured using SEM micrographs in ImageJ software, considering the total thickness as the sum of non-woven textile and r-PET fibers to calculate the permeability. Table 6.2 shows the main operational parameters and the characteristics of performance filtration. It includes permeability, pressure drop, thickness with standard deviation from 100 measurements, and overall collection efficiency ( $\eta$ ). The efficiency measured for each particle diameter is illustrated in Figure 6.8.

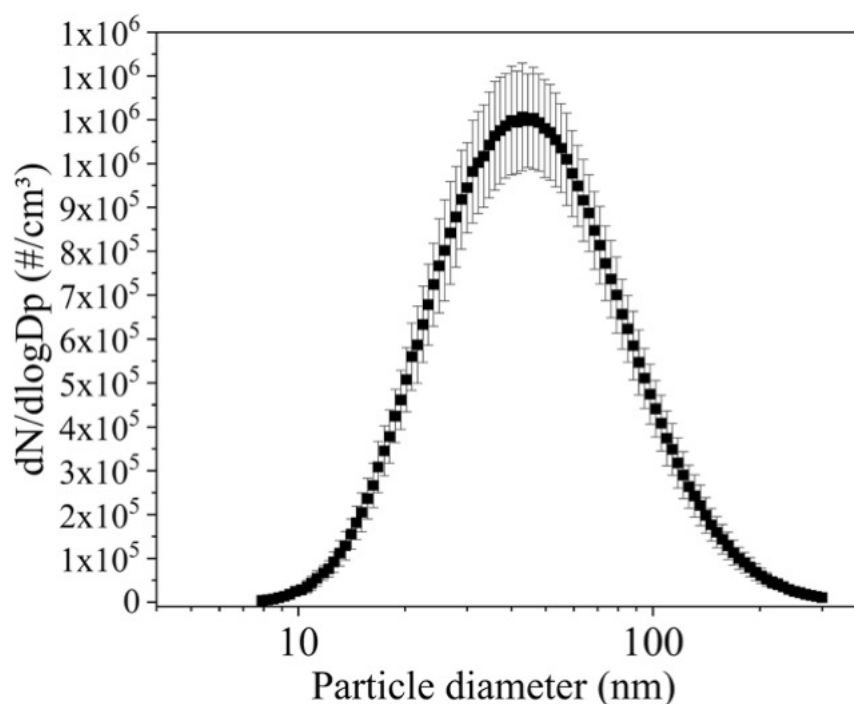


Figure 6.7 – Inlet particle distribution.

Table 6.2 – Permeability ( $k_1$ ), thickness (substrate + r-PET fibers), pressure drop  $\Delta P$  (Pa) ( $v = 4.8$  cm/s) and overall efficiency ( $\eta$ ) of membranes.

Speed rotation (rpm)	Time (min)	$k_1 \cdot 10^{12}$ (m <sup>2</sup> )	$\Delta P$ (Pa) ( $v = 4.8$ cm/s)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\eta^1$ (%)
non woven		131	1.46	231.33 $\pm$ 70.70	82.22 $\pm$ 0.10
176	30	2.67	77.64	250.10 $\pm$ 27.16	93.34 $\pm$ 0.60
176	60	1.63	132.81	258.78 $\pm$ 42.97	97.51 $\pm$ 0.43
176	90	1.46	170.60	301.58 $\pm$ 71.76	99.81 $\pm$ 0.05
355	30	2.68	70.46	229.41 $\pm$ 80.47	96.72 $\pm$ 0.27
355	60	1.76	157.90	338.08 $\pm$ 47.09	99.58 $\pm$ 0.09
355	90	1.83	169.22	375.86 $\pm$ 61.15	99.93 $\pm$ 0.02

<sup>1</sup> Global collection efficiency (particle diameter 7 to 290 nm).

The increase of the electrospun time produces more fibers and consequently enhances the pressure drop, as shown in Table 6.2. This occurs as a result of the packing density, which increases the pressure drop but can also improve the filter performance (ABDOLGHADER et al., 2018). As described in Table 6.2, the permeability was in the order of  $10^{-12}$ , and the lowest pressure drop was 70.46 Pa (at 4.8 cm/s) for 30 min and 355 rpm. For comparison, the pressure loss of the HEPA filter was higher than that of all samples, measuring 424.6 Pa at 4.8 cm/s. The overall efficiency for nanoparticles with the HEPA filter was  $97.87 \pm 0.15\%$ , superior to our samples collected over a 30-minute period. The permeability of the HEPA filter was on the order of  $1.30 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>, indicating lower values compared

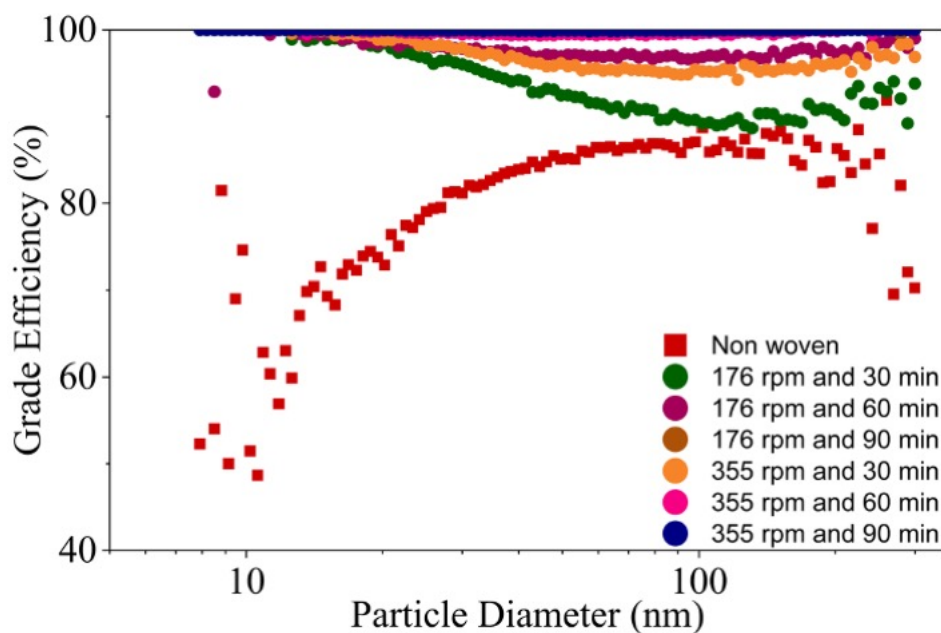


Figure 6.8 – Variation in particle collection efficiency across particle sizes (grade efficiency) for all membrane samples, with filtration velocity equal to 10 cm/s.

to all our samples. This demonstrates the superiority of a membrane with fibers, as it can produce a product with higher efficiency for nanoparticles, allowing air to percolate through the fibers and saving up to 70% of pressure loss (for a 60-minute collection period).

The results for permeability found in the present work were superior to those found by Bortolassi and co-workers (2019). They produced efficient PAN nanofibers (>99%) with 200  $\mu\text{m}$  of thickness using a PET substrate and found values of permeability  $0.611 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  (BORTOLASSI et al., 2019). Almeida and co-workers (2020) produced nanofibers of cellulose acetate for 3 h and observed a permeability of  $34.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ , thickness of 700  $\mu\text{m}$  with good collection efficiency (99.99%) (ALMEIDA et al., 2020), however, the pressure drop in the same study was higher than found in present work. A membrane with high permeability ( $2.68 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ) and high efficiency (96.72 %) can be achieved within just 30 minutes of work. Both rotational speeds proved effective in producing membranes with overall particle efficiency. ANOVA test shows that there is no statistical difference between the samples ( $p > 0.05$ ) for rotation speed at 176 and 355 rpm.

The pressure drop observed in this study exceeded the recommended values for N95 masks. Konda and co-workers (2020) reported a pressure drop of 2.2 Pa at 10 cm/s. In our current work, we found a pressure drop of 145 Pa at 155 rpm and 155 Pa at 176 rpm, both measured after 30 minutes of nanofiber collection (KONDA et al., 2020). Fibers produced in the present work are not adequate for face masks, however, when compared with the pressure drop of HEPA filters, electrospun r-PET showed a pressure drop lower.

Bortolassi and Aguiar (2017) found 269 Pa, 397 Pa, and 418 Pa for glass fibers HEPA, glass borosilicate without agglutinates HEPA, and micro quartz HEPA, respectively, at 5 cm/s (BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017).

Figure 6.8 illustrates that membranes exhibit excellent filtration performance for particles ranging from 10 and 100 nm. Fibers are capable of capturing particles between 10 nm and 100 nm, with diffusion emerging as the predominant capture mechanism (LIMA et al., 2023; ABDOLGHADER et al., 2018). The particle size distribution at the inlet airflow (Figure 6.7) demonstrates the highest particle concentration at 50 nm, where a combination of particle collection mechanisms influences fiber grade efficiency, such as diffusion and interception (LIMA et al., 2023). The structure of r-PET fibers with small diameters highlights the superiority of a filter medium composed of non-woven material combined with fibers over non-woven material alone, particularly in terms of efficiency. It was observed that the non-woven fiber exhibited the effect of thermal rebound, as indicated by the loss of grade efficiency (WANG; KASPER, 1991). However, when fibers were incorporated, the thermal rebound did not occur, demonstrating the superiority of fibers in filtering nanoparticles (WANG; KASPER, 1991; KONDA et al., 2020; ABDOLGHADER et al., 2018). Our results are in agreement with literature (LI et al., 2014; MIRJALILI; ZOHOORI, 2016), once there is a predominance of diffusion, interception and electrostatic deposition mechanisms for particles between 10 and 100 nm, highly influenced by the effect of fiber diameter, shape and morphology of the fibers mat (ABDOLGHADER et al., 2018).

Collection efficiency depends on the fiber diameter. Figure 6.8 shows that fibers produced in electrospinning have higher collection efficiency for small particles (below 100 nm). The same figure also show that, in general, collection efficiency is higher for 355 rpm than for 176 rpm. In general, the increase of rotation speed causes an alignment of the fibers (RAMAKRISHNA, 2005). The efficiency of a membrane decreases with the fiber alignment and also decreases with the increase of fiber diameter (HUANG et al., 2003b). However, in the present work higher rotation speed enhanced the filtration capacity of the membrane. Experimentally, it was observed that the decrease in rotation speed produced larger membranes than in high rotation speed. Consequently, the fibers were more concentrated in the middle membrane, enhancing the filtration performance.

### 6.3.3 Biocidal effect of the CuNP

#### 6.3.3.1 Bactericidal effect

Figure 6.9 shows the colony reduction after 3 h contact between the bacterial suspension and the CuNP-modified membranes. Table 6.3 shows the percentage bacterial population. The negative control represents the membrane without any CuNP and M1, M2, and M3 membranes with 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, 0.018 mg/cm<sup>2</sup> and 0.03 mg/cm<sup>2</sup>, respectively.

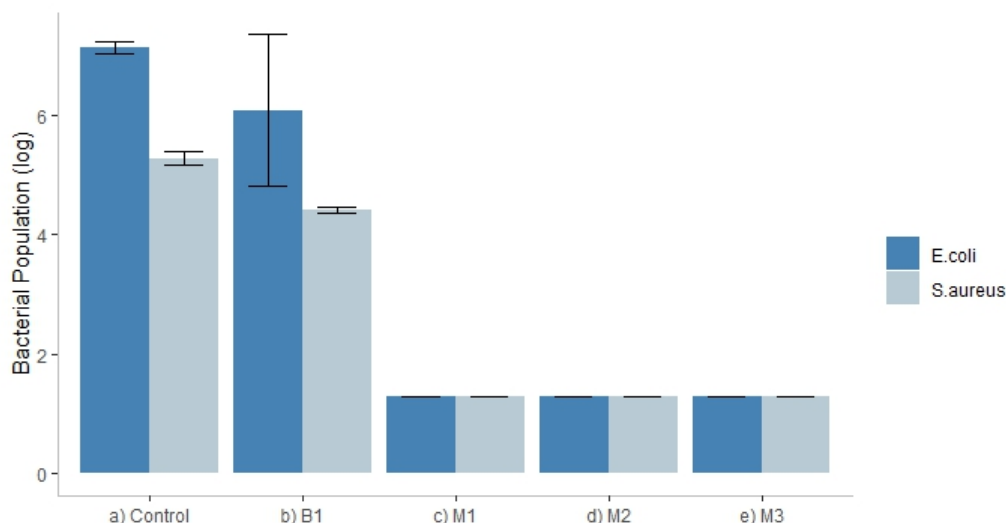


Figure 6.9 – Bacterial log population of *E. coli* and *S. aureus* of CuNP coated membranes after 3 h contact, in which a) control corresponds to the bacterial suspension control, b) B1 the r-PET membrane control (without nanoparticles), c) M1 r-PET membrane coated with 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, d) M2 r-PET membrane 0.018 mg/cm<sup>2</sup> and e) M3 r-PET membrane 0.03 mg/cm<sup>2</sup>.

Table 6.3 – Bacterial reduction for *S. aureus* and *E. coli*, in which NC: negative control, membranes with CuNP M1: 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, M2: 0.018 mg/cm<sup>2</sup>, M3: 0.03 mg/cm<sup>2</sup>.

	<i>S. aureus</i> reduction	<i>E. coli</i> reduction
Negative control	86.52%	20.44%
M1	99.99%	99.99%
M2	99.99%	99.99%
M3	99.99%	99.99%

The basis of bacterial reduction was the control sample, in which the growth of bacterial suspension used in experiments was measured. It was observed in Table 6.3 a bacterial reduction of 86.52% for *S. aureus* and 20.44% for *E. coli*, respectively. The bacterial reduction between the control and blank filter could be attributed to the increased surface roughness, high area/volume ratio, and topography of the filter, which can show antibacterial activity (ÇAYKARA et al., 2020). It means that fibers have an electrostatic charge and small size, which could kill bacteria, resulting in 86.52% of bacterial reduction.

As shown in Figure 6.9, the presence of CuNP, even in low concentrations, was able to reduce more than 4 logs for gram-positive bacteria and more than 7 logs for gram-negative bacteria after 3 h contact. Particle size and shape of the CuNP have contributed to high antibacterial activity (MACHRY et al., 2021), once the shape and low size of the CuNP has the ability to recover a high surface area. The spherical shape contributes to a high performance due to the higher surface area when compared with other shapes

(HASHMI; ULLAH; KIM, 2019). Smaller particles sizes have high catalytic properties and induce the production of Reactive Oxygen Species (ROS) (AZAM et al., 2012; CHOI; HU, 2008). SEM images show that CuNP developed in the present work has a low tendency to agglomerate, which can highly contribute to the effective performance of the coated fibers.

Table 6.3 shows that the presence of CuNP in the nanofiber had excellent antibacterial efficiency. (LV et al., 2020) studied the antibacterial mechanism of CuNP in *E.coli* and *S.aureus* and shown that nanoparticles damage the cell structure. They also found that CuNPs can change the cytoplasmic membrane permeability, accelerate the reactivity of peroxidase/oxidase-like catalytic activity, creating Reactive Oxygen Species (ROS) and killing the bacteria (LV et al., 2020; LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013; CHOI; HU, 2008). Pengzhao and co-workers (2020) conducted a comparative study of CuNP and CuSO<sub>4</sub> powder against both gram-negative and gram-positive bacteria, concluding that CuNPs exhibited superior antibacterial activity. This suggests that the antibacterial mechanism extends beyond the release of Cu<sup>2+</sup> free ions (LV et al., 2020).

The antibacterial potential of the copper nanoparticles was studied by (TANG et al., 2018), and it was shown that CuNP in contact with Agar films for 45 min have antibacterial activity, indicating that possibly the CuNP used in the present work could kill bacteria in less than 3 h of contact. In this study, it was observed that even in low concentrations, copper nanoparticles had excellent antibacterial activity. The antiviral activity was studied for the M1 membrane due to the antibacterial performance in low concentrations.

#### 6.3.3.2 Antiviral effect

It is well-established that copper sulfate finds utility as both a fungicide and herbicide in agriculture. In the present study, the antiviral potential of the precursor salt, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, at an equivalent concentration by weight as CuNP (0.01 mg/cm<sup>2</sup>), was explored. The viral activity findings are shown in Figure 6.10.

The viral reduction (Figure 6.10), was quantified by plaque counting, each plaque representing an individual case of cell death caused by a single virus. Figure 6.10 also revealed that the precursor salt exhibited limited effectiveness against the yellow fever virus. Consistent with our study's findings, previous research has demonstrated that copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>) has also been shown to be ineffective against bacteria and fungi, even at higher concentrations (2 mg/mL) than used in this work (0.02 mg/mL) (KUDZIN et al., 2020), demonstrating that copper sulfate exhibits low biocidal activity when compared to metallic copper.

Furthermore, metal nanoparticles, owing to their larger surface free energy and the superior surface-to-volume ratio, possess a greater propensity to adhere to and interact with viral surfaces, as elucidated by previous works (GOVIND et al., 2021). It is suggested

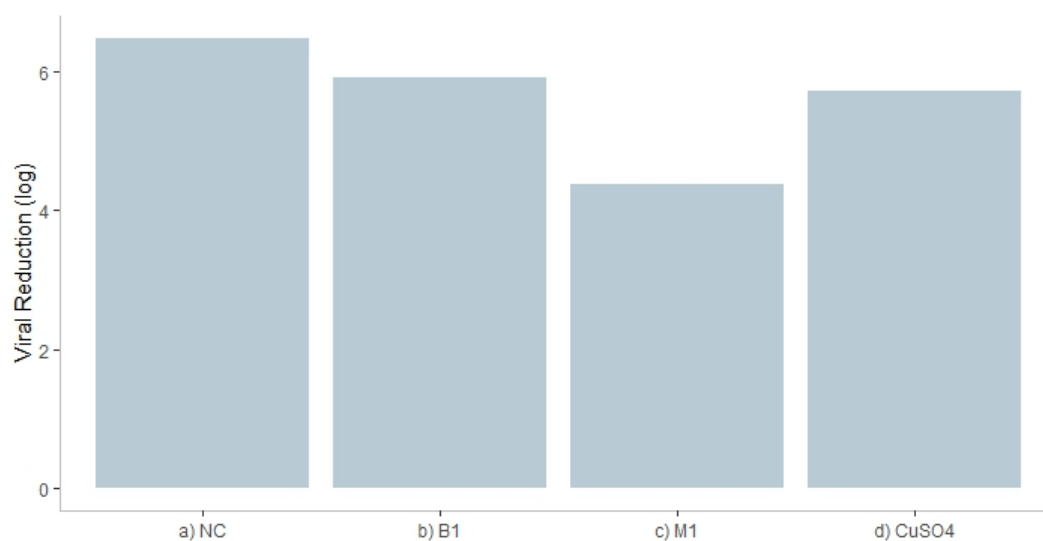


Figure 6.10 – Vaccine yellow fever virus log reduction for a) Negative control (NC), b) B1 r-PET membrane without nanoparticles, c) M1 r-PET CuNP (0.01 mg/cm<sup>2</sup>) coated membrane, d) 0.01 mg/cm<sup>2</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O after 3h contact.

that the copper damages the viral RNA, disintegrates the virus envelope, and irreversibly changes the morphology of the virus (GOVIND *et al.*, 2021).

The negative control's concentration was  $8 \cdot 10^5$  PFU/mL and was reduced to  $2.4 \cdot 10^5$  PFU/mL for the M1 membrane, indicating that a concentration of 0.01 mg/cm<sup>2</sup> of CuNP was capable of reducing more than one log (99.13 %) of the yellow fever vaccine virus within 3 h. The pure virus solution, for reference, shows a concentration of  $3 \cdot 10^6$  PFU/mL. The reduction for the negative control (membrane without nanoparticles) was 73.33%, while the CuSO<sub>4</sub> coated membrane exhibited an 83.00% reduction. r-PET fibers without any nanoparticles are not expected to show antiviral effects, however, in this work, it was observed 1 log reduction. PET materials can show some antiviral effects due to the surface modification of the membranes, in which PET fibers can interact with viruses and bacteria (ÇAYKARA *et al.*, 2020).

The r-PET membranes modified with CuNP exhibited a 2 log reduction for yellow fever virus, equivalent to 99.13% reduction. The mechanism by which copper metal nanoparticles deactivate viruses involves the destruction of the viral genome and disruption of the capsid (Maduray, 2021). Previous literature has demonstrated the effectiveness of oxide copper nanoparticles against arboviruses such as Zika and chikungunya (SELVAN *et al.*, 2018). Furthermore, these nanoparticles have also shown effectiveness against the Yellow Fever virus (BORKOW *et al.*, 2007). However, to our knowledge, the virucidal effect of copper nanoparticles against arboviruses such as Yellow Fever has yet to be reported in the literature.

To validate the hypothesis that CuNP has both antiviral effects against yellow

fever vaccinal virus and SARS-CoV-2, tests against SARS-CoV-2 virus, including the viral strains SARS-CoV-2 (xbb and bq1 pool), Gamma (P.1), Delta (B.1.617.2) were performed. It was observed that CuNP can have antiviral and antibacterial effects in less than 3 h of contact (TANG et al., 2018), then the time in contact with r-PET modified membranes was reduced to 20 min and 2 h. Results were shown in Table 6.4.

Table 6.4 – Membrane viral reduction against SARS-CoV-2 after 20 min and 2 h of contact (following ISO 21702:2019 norm).

Membrane	Time	% Viral Inactivation
Negative control	20	55.84%
Negative control	120	67.60%
M1	20	85.68%
M1	120	92.84%

The r-PET membrane M1 coated with (0.01 mg/cm<sup>2</sup>) CuNP was effective against SARS-CoV-2 (Table 6.4). The viral reduction was 85% after 20 min and 93% after 2 h of contact. The reduction observed on the negative control and in the M1 membrane corresponds to the decay motivated due to the CuNP deposited in membrane filters. After 20 min, an 85.68% reduction was reached in the membranes with CuNP. In contrast, at 120 min the antiviral activity was reduced to 92.84%. The contact time is an important variable in the reduction of viral load kinetics on modified membranes. Some works report 4 h of contact time is necessary to reach significant values or log reduction (MUNIZ et al., 2022). TCID<sub>50</sub>/mL methodology was used to determine the viability of the cells for 15, 30, and 30 minutes in PA6 membranes coated with Ag nanoparticles, and no statistical difference in viral reduction was observed after 15 min, but significantly decreased at 30 and 60 min (JU et al., 2021). It is known that copper nanoparticles are effective against SARS-CoV-2 viruses (PURNIWAN et al., 2022). However, the concentration of copper nanoparticles and the duration of contact time are crucial variables for comparing results. For instance, high concentrations of CuNP can reduce 99.995 % of SARS-CoV-2 strains after just 1 hour of contact. In contrast to Porniawan and co-workers (2022), where the CuNP concentration was not described, in this study, we employed lower concentrations of CuNP to investigate their efficiency. We found that even at low concentrations, CuNPs were highly effective against yellow fever viruses and against SARS-CoV-2.

CuNP is known for its excellent antimicrobial and antiviral activity, which was deposited on a polypropylene filter and results indicated a 75 % reduction in SARS-CoV-2 (JUNG et al., 2021). It was also confirmed by Manakhov and co-workers that copper-based materials could be used as self-sanitizing surfaces against SARS-CoV-2 2022, in which Cu coatings were deposited in nanofibers and tested against SARS-CoV-2. Other studies in the literature demonstrate that CuNP has antiviral activity against SARS-CoV-2 (PURNIWAN et al., 2022), porcine reproductive and respiratory syndrome viruses



(GRAHAM et al., 2021) and several hazardous microorganisms (TORTELLA et al., 2021; ERMINI; VOLIANI, 2021).

The versatile properties of copper nanoparticles demonstrate their potential against microbial threats, including viruses (MANAKHOV et al., 2022; JUNG et al., 2021), bacteria (TORTELLA et al., 2021), and fungi (KUDZIN et al., 2020). Their inherent antimicrobial properties, coupled with their ability to disrupt cellular structures, make them a promising candidate for various applications in healthcare and environmental applications, such as in air purifiers (ERMINI; VOLIANI, 2021). Copper nanoparticles hold great against infectious agents, addressing their potential applications against infectious and communicable diseases.

## 6.4 Conclusion

In this research, r-PET bottles were used as the source material for membrane production via electrospinning, with the additional incorporation of synthesized CuNPs to confer antibacterial and antiviral properties. Examination of the membranes through SEM imaging revealed that the CuNPs had an average size of 360 nm, while DLS measurements indicated a slightly larger size of 417 nm. The stability of these nanoparticles in ethylene glycol, as measured by zeta potential, was found to be -19.9 mV. However, when diluted in ethanol, the stability significantly increased to -31.2 mV. This suggests that washing and resuspending the nanoparticles enhances the stability of the suspension. Permeability values were on the order of  $10^{-12}$  and thickness ranging from 250 to 376  $\mu\text{m}$ . Furthermore, all the membranes demonstrated high overall collection efficiency (above 93%) with overall performance similar or superior to HEPA filters. Membranes were coated with different concentrations of CuNP (0.01  $\text{mg}/\text{cm}^3$  to 0.03  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ), and our method for coating electrospun r-PET fibers with synthesized CuNPs was a significant achievement. Even at the lower concentration of CuNPs, a remarkable antibacterial effect was observed, with a 99.99% reduction in both gram-positive and gram-negative bacteria. Furthermore, at a concentration of 0.01  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , CuNPs exhibited a 2-log reduction in yellow fever virus concentration while a 1-log reduction against SARS-CoV-2 viruses. Further investigations are recommended to elucidate the kinetics and mechanisms underlying bacterial and viral inactivation. Hence, the electrospun r-PET fibers coated with CuNPs hold great potential for applications in air filtration, particularly in settings such as public or hospital facilities.

## 7 Considerações finais e sugestão de trabalhos futuros

### 7.1 Considerações finais

No presente trabalho foram desenvolvidos modelos de previsões para determinar a concentração de  $MP_{10}$  na região de estudo, delimitada pelos municípios de Araraquara e São Carlos, em São Paulo. O modelo desenvolvido ainda pode ser melhorado, incluindo mais variáveis explicativas e treinando modelos de aprendizado profundo de máquina para aumentar a acurácia dos modelos. Dado a contextualização do modelo desenvolvido, o presente trabalho também desenvolveu uma membrana filtrante a partir de garrafas PET recicladas e com efeito biocida por meio do uso de CuNP.

A membrana obtida no presente trabalho pode ser utilizada como filtro para sistemas de purificação do ar, como ar condicionado ou purificadores portáteis. Por fim, por meio das análises realizadas no Capítulo 3, observou-se que o período mais crítico em relação a emissão de  $MP_{10}$  são, principalmente, entre os meses de junho e setembro. Nesses meses, a emissão de material particulado pode ultrapassar os limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde, que é de  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (ORGANIZATION et al., 2021a). Nesse contexto, durante os meses de junho a setembro a utilização de purificadores de ar são de suma importância na região. Por fim, por a membrana desempenhar papel de efeito biocida, pode ser aplicada em ambientes contaminados para a purificação do ar, como em hospitais e em ambientes internos.

### 7.2 Sugestão de trabalhos futuros

- Aumentar a acurácia dos modelos de previsão;
- Utilizar algoritmos de *Deep learning* na previsão da qualidade do ar;
- Incluir variáveis de previsão nos modelos de previsão de  $MP_{10}$ ;
- Utilizar imagens de satélite como variáveis de entrada para os modelos de qualidade do ar;
- Testar outros polímeros e combinações deles no desenvolvimento de novas fibras por eletrospinning;
- Testar outros métodos de aplicação de nanopartículas nas fibras do filtro;

- Incluir as nanopartículas em suspensão na solução polimérica antes da fiação das fibras;
- Incluir e avaliar o efeito combinado de nanopartículas de cobre e prata nas membranas;
- Realizar testes em ambiente real com os filtros desenvolvidos com as fibras de r-PET e impregnadas com nanopartículas

# Bibliography

- ABDOLGHADER, P. et al. Airborne nanoparticles filtration performance of fibrous media: A review. *Science and Technology for the built Environment*, Taylor & Francis, v. 24, n. 6, p. 648–672, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 111, 113, and 115.
- ABIPLAST. Perfil 2022: As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no brasil. *Abiplast*. <https://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2022abiplast/> (Accessed 11 April, 2024), 2022. Citado na página 101.
- AĞBULUT, Ü. Forecasting of transportation-related energy demand and co2 emissions in turkey with different machine learning algorithms. *Sustainable Production and Consumption*, Elsevier, v. 29, p. 141–157, 2022. Citado 7 vezes nas páginas 23, 28, 41, 43, 44, 45, and 52.
- AHMED, R. et al. Novel electrospun chitosan/polyvinyl alcohol/zinc oxide nanofibrous mats with antibacterial and antioxidant properties for diabetic wound healing. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 120, p. 385–393, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 79 and 83.
- AILSHIRE, J.; KARRAKER, A.; CLARKE, P. Neighborhood social stressors, fine particulate matter air pollution, and cognitive function among older us adults. *Social science & medicine*, Elsevier, v. 172, p. 56–63, 2017. Citado na página 92.
- ALMEIDA, D. S. de et al. Biodegradable ca/cpb electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles. *Process Safety and Environmental Protection*, Elsevier, v. 144, p. 177–185, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 17, 111, and 114.
- ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An r-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of informetrics*, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 959–975, 2017. Citado na página 24.
- AZAM, A. et al. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*, Dove Press, v. 7, p. 6003, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 97, 107, and 117.
- BAAS, J. et al. Scopus as a curated, high-quality bibliometric data source for academic research in quantitative science studies. *Quantitative science studies*, MIT Press One Rogers Street, Cambridge, MA 02142-1209, USA journals-info . . . , v. 1, n. 1, p. 377–386, 2020. Citado na página 72.
- BALAGNA, C. et al. Virucidal effect against coronavirus sars-cov-2 of a silver nanocluster/silica composite sputtered coating. *Open Ceramics*, Elsevier, v. 1, p. 100006, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 79 and 83.
- BALDWIN, S. J. et al. Non-woven textiles formed from contact drawn poly (ethylene oxide) fibers provide tunable filtration and virucidal properties via entrapment of silver nanoparticles. *ACS Applied Polymer Materials*, ACS Publications, v. 3, n. 8, p. 4245–4255, 2021. Citado na página 101.

- BASELGA-LAHOZ, M. et al. Submicronic filtering media based on electrospun recycled pet nanofibers: Development, characterization, and method to manufacture surgical masks. *Nanomaterials*, MDPI, v. 12, n. 6, p. 925, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 110 and 111.
- BELLINGER, C. et al. A systematic review of data mining and machine learning for air pollution epidemiology. *BMC public health*, Springer, v. 17, p. 1–19, 2017. Citado na página 52.
- BONFIM, D. P. et al. A sustainable recycling alternative: Electrospun pet-membranes for air nanofiltration. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 7, p. 1166, 2021. Citado 7 vezes nas páginas 17, 18, 88, 91, 103, 104, and 111.
- BONFIM, D. P. et al. Development of filter media by electrospinning for air filtration of nanoparticles from pet bottles. *Membranes*, MDPI, v. 11, n. 4, p. 293, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 17, 100, 104, and 111.
- BORKOW, G. et al. Neutralizing viruses in suspensions by copper oxide-based filters. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, Am Soc Microbiol, v. 51, n. 7, p. 2605–2607, 2007. Citado na página 118.
- BORTOLASSI, A.; GUERRA, V.; AGUIAR, M. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 175, p. 79–86, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 100, 104, and 115.
- BORTOLASSI, A. C. C. et al. Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 102, p. 718–729, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 18, 101, 104, 105, and 114.
- BURNETT, R. T. et al. An integrated risk function for estimating the global burden of disease attributable to ambient fine particulate matter exposure. *Environmental health perspectives*, National Institute of Environmental Health Sciences, v. 122, n. 4, p. 397–403, 2014. Citado na página 92.
- CAI, R. et al. Wind speed forecasting based on extreme gradient boosting. *IEEE Access*, IEEE, v. 8, p. 175063–175069, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 23, 29, and 37.
- ÇAYKARA, T. et al. Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surfaces. *Medical Microbiology and Immunology*, Springer, v. 209, n. 3, p. 363–372, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 116 and 118.
- CETESB. *Qualar*. 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>>. Acesso em: 01 de Abril 2024. Citado na página 53.
- CETESB. *Poluentes - Qualidade do Ar*. 2023. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em: 23 de Setembro 2023. Citado 2 vezes nas páginas 15 and 60.
- CHANG, Y.-S. et al. An lstm-based aggregated model for air pollution forecasting. *Atmospheric Pollution Research*, Elsevier, v. 11, n. 8, p. 1451–1463, 2020. Citado 10 vezes nas páginas 22, 28, 32, 36, 39, 41, 44, 45, 46, and 52.
- CHO, R. *What Happens to All That Plastic?* 2021. <<https://news.climate.columbia.edu/2012/01/31/what-happens-to-all-that-plastic/>>. Citado na página 100.

- CHOI, J. et al. Herbal extract incorporated nanofiber fabricated by an electrospinning technique and its application to antimicrobial air filtration. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 45, p. 25313–25320, 2015. Citado na página 101.
- CHOI, O.; HU, Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 42, n. 12, p. 4583–4588, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 100, 101, and 117.
- CONAB, C. d. A. *Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar: segundo levantamento*. [S.l.]: Conab, 2020. Citado na página 58.
- COOLEY, J. F. *Apparatus for electrically dispersing fluids*. [S.l.]: Google Patents, 1902. US Patent 692,631. Citado na página 89.
- CUI, J. et al. Flexible and transparent composite nanofibre membrane that was fabricated via a “green” electrospinning method for efficient particulate matter 2.5 capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 582, p. 506–514, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 79 and 83.
- CZERNECKI, B. et al. Assessment of machine learning algorithms in short-term forecasting of pm10 and pm2. 5 concentrations in selected polish agglomerations. *Aerosol and Air Quality Research*, Taiwan Association for Aerosol Research, v. 21, n. 7, p. 200586, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 63 and 65.
- DENG, X. et al. Bagging–xgboost algorithm based extreme weather identification and short-term load forecasting model. *Energy Reports*, Elsevier, v. 8, p. 8661–8674, 2022. Citado na página 53.
- DU, P. et al. A novel hybrid model based on multi-objective harris hawks optimization algorithm for daily pm2. 5 and pm10 forecasting. *Applied Soft Computing*, Elsevier, v. 96, p. 106620, 2020. Citado 6 vezes nas páginas 15, 23, 30, 45, 46, and 52.
- EL-ATAB, N. et al. Flexible nanoporous template for the design and development of reusable anti-covid-19 hydrophobic face masks. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 6, p. 7659–7665, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 79 and 84.
- ERMINI, M. L.; VOLIANI, V. Antimicrobial nano-agents: The copper age. *ACS nano*, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 6008–6029, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 97, 99, and 120.
- FENG, R. et al. Recurrent neural network and random forest for analysis and accurate forecast of atmospheric pollutants: a case study in hangzhou, china. *Journal of cleaner production*, Elsevier, v. 231, p. 1005–1015, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 42, 69, and 70.
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, Elsevier, v. 40, n. 16, p. 4585–4592, 1999. Citado na página 111.
- FREEMAN, B. S. et al. Forecasting air quality time series using deep learning. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Taylor & Francis, v. 68, n. 8, p. 866–886, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 42, 47, 69, and 70.

GAO, Y.-N. et al. Multifunctional cotton non-woven fabrics coated with silver nanoparticles and polymers for antibacterial, superhydrophobic and high performance microwave shielding. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 582, p. 112–123, 2021. Citado na página 17.

GÉRON, A. *Mãos à Obra: Aprendizado de Máquina com Scikit-Learn & TensorFlow*. [S.l.]: Alta Books, 2019. Citado 8 vezes nas páginas 30, 33, 34, 35, 37, 38, 39, and 43.

GOVIND, V. et al. Antiviral properties of copper and its alloys to inactivate covid-19 virus: a review. *Biometals*, Springer, v. 34, n. 6, p. 1217–1235, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 117 and 118.

GRAHAM, S. P. et al. Antiviral efficacy of metal and metal oxide nanoparticles against the porcine reproductive and respiratory syndrome virus. *Nanomaterials*, MDPI, v. 11, n. 8, p. 2120, 2021. Citado na página 120.

GREENACRE, M. J. Correspondence analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, Wiley Online Library, v. 2, n. 5, p. 613–619, 2010. Citado na página 78.

GUEVARA, M. et al. Time-resolved emission reductions for atmospheric chemistry modelling in europe during the covid-19 lockdowns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Copernicus GmbH, v. 21, n. 2, p. 773–797, 2021. Citado na página 52.

HAQ, M. A. et al. Smotednn: A novel model for air pollution forecasting and aqi classification. *Comput. Mater. Contin.*, v. 71, n. 1, p. 1403–1425, 2022. Citado 5 vezes nas páginas 16, 28, 32, 41, and 45.

HARRISON, M. *Machine Learning—Guia de referência rápida: trabalhando com dados estruturados em Python*. [S.l.]: Novatec Editora, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 33, 35, and 65.

HASHMI, M.; ULLAH, S.; KIM, I. S. Copper oxide (cuo) loaded polyacrylonitrile (pan) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications. *Current Research in Biotechnology*, Elsevier, v. 1, p. 1–10, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 91, 97, 100, 101, and 117.

HEITBRINK, W. A. et al. Characterization and mapping of very fine particles in an engine machining and assembly facility. *Journal of occupational and environmental hygiene*, Taylor & Francis, v. 4, n. 5, p. 341–351, 2007. Citado na página 111.

HINDS, W. C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 93 and 94.

HUANG, C.-J.; KUO, P.-H. A deep cnn-lstm model for particulate matter (pm2. 5) forecasting in smart cities. *Sensors*, MDPI, v. 18, n. 7, p. 2220, 2018. Citado 10 vezes nas páginas 22, 29, 30, 32, 38, 41, 43, 46, 52, and 69.

HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003. Citado na página 16.

HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003. Citado na página 115.

IBM. *What Is Deep Learning?* 2023. Disponível em: <<https://www.ibm.com/topics/deep-learning>>. Acesso em: 23 de Novembro 2023. Citado na página 28.

IMANI, S. M. et al. Antimicrobial nanomaterials and coatings: Current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including sars-cov-2. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 10, p. 12341–12369, 2020. Citado na página 100.

INMET. *Instituto Nacional de Meteorologia*. 2022. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br>>. Acesso em: 01 de Abril 2024. Citado na página 53.

INNOCENTINI, M. D.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de darcy e de forchheimer. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 45, p. 61–67, 1999. Citado na página 96.

INPE. *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/inpe/pt-br>>. Acesso em: 01 de Abril 2024. Citado na página 54.

JAHROMI, M. A. M. et al. Nanomedicine and advanced technologies for burns: Preventing infection and facilitating wound healing. *Advanced drug delivery reviews*, Elsevier, v. 123, p. 33–64, 2018. Citado na página 79.

JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 347, n. 6223, p. 768–771, 2015. Citado na página 90.

JAMES, G. et al. *An Introduction to Statistical Learning: With Applications in Python*. [S.l.]: Springer, 2023. Citado na página 37.

JIA, B. et al. Preparation of copper nanoparticles coated cellulose films with antibacterial properties through one-step reduction. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 2897–2902, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 97, 100, and 105.

JOHNSON, D. et al. A quantitative assessment of the efficacy of surgical and n95 masks to filter influenza virus in patients with acute influenza infection. *Clinical Infectious Diseases*, The University of Chicago Press, v. 49, n. 2, p. 275–277, 2009. Citado na página 92.

JU, Y. et al. Bumpy structured nanofibrous membrane as a highly efficient air filter with antibacterial and antiviral property. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 777, p. 145768, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 83 and 119.

JUNG, K.-H. et al. Preparation and antibacterial activity of pet/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 105, n. 5, p. 2816–2823, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 16 and 17.

JUNG, S. et al. Copper-coated polypropylene filter face mask with sars-cov-2 antiviral ability. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 9, p. 1367, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 99, 101, 119, and 120.



- KONDA, A. et al. Aerosol filtration efficiency of common fabrics used in respiratory cloth masks. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 5, p. 6339–6347, 2020. Citado 4 vezes nas páginas [79](#), [80](#), [114](#), and [115](#).
- KUDZIN, M. H. et al. Deposition of copper on poly (lactide) non-woven fabrics by magnetron sputtering—fabrication of new multi-functional, antimicrobial composite materials. *Materials*, MDPI, v. 13, n. 18, p. 3971, 2020. Citado 3 vezes nas páginas [98](#), [117](#), and [120](#).
- LEI, T. M. et al. Using machine learning methods to forecast air quality: A case study in macao. *Atmosphere*, MDPI, v. 13, n. 9, p. 1412, 2022. Citado 4 vezes nas páginas [32](#), [34](#), [35](#), and [36](#).
- LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 6, p. 371–384, 2013. Citado 2 vezes nas páginas [101](#) and [117](#).
- LI, M. L. et al. Forecasting covid-19 and analyzing the effect of government interventions. *Operations Research*, INFORMS, v. 71, n. 1, p. 184–201, 2023. Citado 2 vezes nas páginas [22](#) and [23](#).
- LI, P. et al. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2019. Citado 4 vezes nas páginas [79](#), [80](#), [81](#), and [97](#).
- LI, P. et al. Air filtration in the free molecular flow regime: a review of high-efficiency particulate air filters based on carbon nanotubes. *Small*, Wiley Online Library, v. 10, n. 22, p. 4543–4561, 2014. Citado 2 vezes nas páginas [92](#) and [115](#).
- LIAO, L. et al. Can n95 respirators be reused after disinfection? how many times? *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 5, p. 6348–6356, 2020. Citado na página [79](#).
- LIMA, F. d. A. et al. Aerosol nanoparticle control by electrostatic precipitation and filtration processes—a review. *Powders*, MDPI, v. 2, n. 2, p. 259–298, 2023. Citado na página [115](#).
- LIMA, F. de A.; GUERRA, V. G. Collection of nanoparticles by electrostatic precipitation operating over a wide range of electric fields. *Separation Science and Technology*, Taylor & Francis, p. 1–18, 2024. Citado 2 vezes nas páginas [95](#) and [111](#).
- LIU, C. et al. Transparent air filter for high-efficiency pm2. 5 capture. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 6205, 2015. Citado na página [93](#).
- LV, D. et al. Ecofriendly electrospun membranes loaded with visible-light-responding nanoparticles for multifunctional usages: highly efficient air filtration, dye scavenging, and bactericidal activity. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 13, p. 12880–12889, 2019. Citado na página [97](#).
- LV, P. et al. Effect of naoh concentration on antibacterial activities of cu nanoparticles and the antibacterial mechanism. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 110, p. 110669, 2020. Citado na página [117](#).

- MA, J. et al. Improving air quality prediction accuracy at larger temporal resolutions using deep learning and transfer learning techniques. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 214, p. 116885, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 42, 46, 47, and 52.
- MA, J. et al. Air quality prediction at new stations using spatially transferred bi-directional long short-term memory network. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 705, p. 135771, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 42, 47, 69, and 70.
- MA, J. et al. Application of the xgboost machine learning method in pm2.5 prediction: A case study of shanghai. *Aerosol and Air Quality Research*, Taiwan Association for Aerosol Research, v. 20, n. 1, p. 128–138, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 37, 63, 65, and 68.
- MA, Z. et al. Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (pet) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering. *Biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 15, p. 2527–2536, 2005. Citado na página 16.
- MACHRY, K. Modificação de filtros de ar condicionado com nanopartículas de cobre com efeito biocida para ambientes indoor rooms. Universidade Federal de São Carlos, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18, and 97.
- MACHRY, K. et al. Prevention of pathogen microorganisms at indoor air ventilation system using synthesized copper nanoparticles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, 2021. Citado 6 vezes nas páginas 17, 97, 101, 104, 105, and 116.
- MADURAY, K.; PARBOOSING, R. Metal nanoparticles: a promising treatment for viral and arboviral infections. *Biological Trace Element Research*, Springer, v. 199, n. 8, p. 3159–3176, 2021. Citado na página 118.
- MANAKHOV, A. M. et al. Biodegradable nanohybrid materials as candidates for self-sanitizing filters aimed at protection from sars-cov-2 in public areas. *Molecules*, MDPI, v. 27, n. 4, p. 1333, 2022. Citado 4 vezes nas páginas 99, 102, 119, and 120.
- MARTÍN, D. M. et al. Aminated polyethylene terephthalate (pet) nanofibers for the selective removal of pb (ii) from polluted water. *Materials*, MDPI, v. 10, n. 12, p. 1352, 2017. Citado na página 16.
- MEASUREMENT of antiviral activity on plastics and other non-porous surfaces. Switzerland, 2019. v. 2019. Citado na página 107.
- MEDICAL face masks - Requirements and test methods. Brussels, 2014. v. 2014. Citado 2 vezes nas páginas 104 and 105.
- MEDICINE, T. L. R. Covid-19 transmission—up in the air. *The Lancet. Respiratory Medicine*, Elsevier, 2020. Citado na página 15.
- MENG, X. et al. Potential harmful effects of pm2. 5 on occurrence and progression of acute coronary syndrome: epidemiology, mechanisms, and prevention measures. *International journal of environmental research and public health*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 8, p. 748, 2016. Citado na página 92.
- MERKL, P. et al. Antiviral activity of silver, copper oxide and zinc oxide nanoparticle coatings against sars-cov-2. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 5, p. 1312, 2021. Citado na página 106.

MICHAEL, Y. et al. Forecasting fire risk with machine learning and dynamic information derived from satellite vegetation index time-series. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 764, p. 142844, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 23, 29, and 37.

MIKOLAJCZYK, A. et al. Zeta potential for metal oxide nanoparticles: a predictive model developed by a nano-quantitative structure–property relationship approach. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 27, n. 7, p. 2400–2407, 2015. Citado na página 108.

MIRJALILI, M.; ZOHOORI, S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Springer, v. 6, n. 3, p. 207–213, 2016. Citado na página 115.

MONTAZER, M.; MALEKZADEH, S. Electrospun antibacterial nylon nanofibers through in situ synthesis of nanosilver: preparation and characteristics. *Journal of Polymer Research*, Springer, v. 19, n. 10, p. 1–6, 2012. Citado na página 98.

MUDALIGE, T. et al. Characterization of nanomaterials: Tools and challenges. *Nanomaterials for food applications*, Elsevier, p. 313–353, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 107 and 108.

MUNIZ, N. O. et al. Electrospun filtering membrane designed as component of self-decontaminating protective masks. *Nanomaterials*, MDPI, v. 13, n. 1, p. 9, 2022. Citado na página 119.

MYERS, M. F. et al. Forecasting disease risk for increased epidemic preparedness in public health. *Advances in parasitology*, Elsevier, v. 47, p. 309–330, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23, and 29.

NGUYEN, V. T.; TRINH, K. S. In situ deposition of copper nanoparticles on polyethylene terephthalate filters and antibacterial testing against escherichia coli and salmonella enterica. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 36, n. 4, p. 1553–1560, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 17 and 101.

Nonwovens Industry. *Nanofiber Electrospinning Proves a Success*. 2022. Disponível em: <[https://www.nonwovens-industry.com/issues/2017-05/view\\_features/nanofiber-electrospinning-proves-a-success/](https://www.nonwovens-industry.com/issues/2017-05/view_features/nanofiber-electrospinning-proves-a-success/)>. Acesso em: 17 de Abril 2022. Citado na página 89.

OLIVEIRA, A. E. de et al. Physical barrier against covid-19: Materials to inhibit or eliminate the virus. *Living with Covid-19: Economics, Ethics, and Environmental Issues*, CRC Press, p. 255, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 80, 93, and 94.

ORGANIZATION, W. H. *World health statistics 2022: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals*. [S.l.]: World Health Organization, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 22 and 52.

ORGANIZATION, W. H. et al. *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. [S.l.]: World Health Organization, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 26, 60, 70, and 121.

ORGANIZATION, W. H. et al. World health statistics 2021: monitoring health for the sdgs, sustainable development goals. *sustainable development goals*, Geneva, v. 11, 2021. Citado na página 15.

ORGANIZATION, W. H. et al. *WHO ambient air quality database, 2022 update: status report*. [S.l.]: World Health Organization, 2023. Citado na página 52.

PARKER, L. Plastic trash flowing into the seas will nearly triple by 2040 without drastic action. *National Geographic*. <https://www.nationalgeographic.com/science/2020/07/plastictrash-in-seas-will-nearly-triple-by-2040-if-nothing-done/> (Accessed 6 January, 2020), 2020. Citado na página 90.

POWER, M. C. et al. Traffic-related air pollution and cognitive function in a cohort of older men. *Environmental health perspectives*, National Institute of Environmental Health Sciences, v. 119, n. 5, p. 682–687, 2011. Citado na página 92.

POZZA, S. A. Identificação das fontes de poluição atmosférica na cidade de são carlos-sp. Universidade Federal de São Carlos, 2005. Citado na página 58.

PURNIAWAN, A. et al. Synthesis and assessment of copper-based nanoparticles as a surface coating agent for antiviral properties against sars-cov-2. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2022. Citado na página 119.

QIU, X. et al. Hybrid  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 6, n. 2, p. 1609–1618, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 79 and 83.

RAMAKRISHNA, S. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. [S.l.]: World scientific, 2005. Citado na página 115.

REMIRO, P. d. F. R. Modificação de meios filtrantes com nanomateriais para controle de bioaerossóis. Universidade Federal de São Carlos, 2018. Citado na página 18.

REN, S. et al. Electrospun nanofibers made of silver nanoparticles, cellulose nanocrystals, and polyacrylonitrile as substrates for surface-enhanced raman scattering. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 1, p. 68, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 17 and 100.

RESPIRATORY protective devices — Filtering half mask to protect against particles. Brasil, 2011. v. 2011. Citado 2 vezes nas páginas 104 and 105.

RESQUIN, M. D. et al. A machine learning approach to address air quality changes during the covid-19 lockdown in buenos aires, argentina. *Earth System Science Data*, Copernicus GmbH, v. 15, n. 1, p. 189–209, 2023. Citado 3 vezes nas páginas 32, 34, and 44.

RITCHIE, H.; ROSER, M. Plastic pollution. *Our World in Data*, 2018. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>. Citado 2 vezes nas páginas 16 and 101.

ROOSA, K. et al. Real-time forecasts of the covid-19 epidemic in china from february 5th to february 24th, 2020. *Infectious disease modelling*, Elsevier, v. 5, p. 256–263, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23, and 29.

ROSA, P. d. F. Avaliação dos efeitos de suspensões de nanopartículas de prata (agnp) na erradicação de bactérias e fungos encontrados em material particulado. Universidade Federal de São Carlos, 2014. Citado na página 18.

ROSA, P. de F.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A. Modification of cotton fabrics with silver nanoparticles for use in conditioner air to minimize the bioaerosol concentration in indoor environments. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 228, n. 7, p. 1–9, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18, and 101.

RUJITANAROJ, P.-o.; PIMPHA, N.; SUPAPHOL, P. Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gelatin fiber mats containing silver nanoparticles. *Polymer*, Elsevier, v. 49, n. 21, p. 4723–4732, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 97 and 98.

SADEGHI, S. M. et al. Morphology enhancement of tio2/pvp composite nanofibers based on solution viscosity and processing parameters of electrospinning method. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 135, n. 23, p. 46337, 2018. Citado na página 88.

SELATILE, K. et al. Morphological, thermal, and mechanical properties of electrospun recycled poly (ethylene terephthalate)/graphene oxide composite nanofiber membranes. *ACS Omega*, ACS Publications, 2021. Citado na página 91.

SELVAN, S. M. et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles and mosquito larvicidal activity against dengue, zika and chikungunya causing vector aedes aegypti. *IET nanobiotechnology*, Wiley Online Library, v. 12, n. 8, p. 1042–1046, 2018. Citado na página 118.

SILVA, K. L. d. Revisão sistemática da literatura com bibliometrix sobre forças de adesão de nanopartículas. Universidade Federal de São Carlos, 2022. Citado na página 82.

SMOLA, A. J.; SCHÖLKOPF, B. A tutorial on support vector regression. *Statistics and computing*, Springer, v. 14, p. 199–222, 2004. Citado na página 35.

SONG, J. et al. Hierarchical porous recycled pet nanofibers for high-efficiency aerosols and virus capturing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 13, n. 41, p. 49380–49389, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 16 and 17.

SOO, J. Z. et al. Enhancing the antibacterial performance of titanium dioxide nanofibers by coating with silver nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 3, n. 6, p. 5743–5751, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 88 and 100.

SPORTELLI, M. C. et al. Can nanotechnology and materials science help the fight against sars-cov-2? *Nanomaterials*, MDPI, v. 10, n. 4, p. 802, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 79, 82, and 84.

SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. Fabrication of functionalized nanofiber membranes containing nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 10, n. 2, p. 1139–1147, 2010. Citado na página 97.

SUNDARRAJAN, S. et al. Electrospun nanofibers for air filtration applications. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 75, p. 159–163, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 88 and 98.

SUNG, A. D. et al. Universal mask usage for reduction of respiratory viral infections after stem cell transplant: a prospective trial. *Clinical Infectious Diseases*, Oxford University Press, v. 63, n. 8, p. 999–1006, 2016. Citado na página 92.

- TAN, N. P. B. et al. Solution blow spinning (sbs) nanofibers for composite air filter masks. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 2, n. 4, p. 2475–2483, 2019. Citado na página 88.
- TANG, L. et al. Mild synthesis of copper nanoparticles with enhanced oxidative stability and their application in antibacterial films. *Langmuir*, ACS Publications, v. 34, n. 48, p. 14570–14576, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 97, 101, 117, and 119.
- TAO, Q. et al. Air pollution forecasting using a deep learning model based on 1d convnets and bidirectional gru. *IEEE access*, IEEE, v. 7, p. 76690–76698, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 22, 28, 41, 44, and 45.
- THAKKAR, A.; CHAUDHARI, K. Fusion in stock market prediction: a decade survey on the necessity, recent developments, and potential future directions. *Information Fusion*, Elsevier, v. 65, p. 95–107, 2021. Citado na página 22.
- TORTELLA, G. et al. Bactericidal and virucidal activities of biogenic metal-based nanoparticles: Advances and perspectives. *Antibiotics*, MDPI, v. 10, n. 7, p. 783, 2021. Citado na página 120.
- TOYOSHIMA, Y. et al. Sars-cov-2 genomic variations associated with mortality rate of covid-19. *Journal of human genetics*, Nature Publishing Group, v. 65, n. 12, p. 1075–1082, 2020. Citado na página 15.
- UNGUR, G.; HRŮZA, J. Modified nanofibrous filters with durable antibacterial properties. *Molecules*, MDPI, v. 26, n. 5, p. 1255, 2021. Citado na página 98.
- VO, P. P. et al. Centrifugally spun recycled pet: Processing and characterization. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 6, p. 680, 2018. Citado na página 103.
- WANG, H.-C.; KASPER, G. Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 31–41, 1991. Citado na página 115.
- WANG, N. et al. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 407, p. 22–28, 2013. Citado na página 108.
- WEINSTEIN, R. A.; HOTA, B. Contamination, disinfection, and cross-colonization: are hospital surfaces reservoirs for nosocomial infection? *Clinical infectious diseases*, The University of Chicago Press, v. 39, n. 8, p. 1182–1189, 2004. Citado na página 15.
- WHO. *Global action plan on antimicrobial resistance*. 2015. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789241509763>>. Citado 2 vezes nas páginas 84 and 85.
- WHO. *Ambient (outdoor) air pollution*. 2021. Disponível em: <[https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 85, and 92.
- XIA, T. et al. Relationship between pressure drop and face velocity for electrospun nanofiber filters. *Energy and Buildings*, Elsevier, v. 158, p. 987–999, 2018. Citado na página 95.

- XIAO, B. et al. A fractal model for kozeny–carman constant and dimensionless permeability of fibrous porous media with roughened surfaces. *Fractals*, World Scientific, v. 27, n. 07, p. 1950116, 2019. Citado na página 96.
- YAN, L.; LIU, M. A simplified prediction model for energy use of air conditioner in residential buildings based on monitoring data from the cloud platform. *Sustainable Cities and Society*, Elsevier, v. 60, p. 102194, 2020. Citado na página 37.
- YANG, Q. et al. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 42, n. 20, p. 3721–3726, 2004. Citado na página 88.
- YU, W. et al. Graphene oxide-silver nanocomposites embedded nanofiber core-spun yarns for durable antibacterial textiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 584, p. 164–173, 2021. Citado na página 17.
- YU, W. et al. Synthesis and characterization of monodispersed copper colloids in polar solvents. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 4, n. 5, p. 465–470, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 102 and 109.
- ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; SWEETSER, D. Recycled pet nanofibers for water filtration applications. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 4, p. 247, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17, and 88.
- ZANGMEISTER, C. D. et al. Filtration efficiencies of nanoscale aerosol by cloth mask materials used to slow the spread of sars-cov-2. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 7, p. 9188–9200, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 79, 80, 81, and 97.
- ZHANG, B. et al. Constructing a pm2. 5 concentration prediction model by combining auto-encoder with bi-lstm neural networks. *Environmental Modelling & Software*, Elsevier, v. 124, p. 104600, 2020. Citado 9 vezes nas páginas 15, 22, 23, 29, 38, 39, 42, 46, and 52.
- ZHAO, M. et al. Household materials selection for homemade cloth face coverings and their filtration efficiency enhancement with triboelectric charging. *Nano letters*, ACS Publications, v. 20, n. 7, p. 5544–5552, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 79, 81, and 82.
- ZHOU, S. S. et al. Assessment of a respiratory face mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses. *Journal of thoracic disease*, AME Publications, v. 10, n. 3, p. 2059, 2018. Citado na página 92.
- ZHOU, Y. et al. A review on global solar radiation prediction with machine learning models in a comprehensive perspective. *Energy Conversion and Management*, Elsevier, v. 235, p. 113960, 2021. Citado 6 vezes nas páginas 28, 29, 30, 31, 32, and 52.
- ZHU, M. et al. Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration. *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley Online Library, v. 302, n. 1, p. 1600353, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 88 and 111.

## APPENDIX A – Código em R referente a Análise Bibliométrica e Cientométrica

Apresenta-se nesse apêndice o código fonte, em R, desenvolvido para a análise bibliométrica e cientométrica apresentada no capítulo 4. Caso o leitor deseje usar esse código fonte, atente-se às linhas 13 à 17, 25 e 37, onde será necessário adaptar o caminho dos arquivos para a sua máquina pessoal.

```

1 # Carregar bibliometrix
2
3 install.packages("bibliometrix")
4
5 library(bibliometrix)
6
7 install.packages("remotes")
8
9 library(remotes)
10
11 # Importa os arquivos que foram baixados na Web of Science
12
13 WoS <- c( "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/1-500_WoS.bib" ,
14          "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/501-1000_WoS.bib" ,
15          "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/1001-1500_WoS.bib" ,
16          "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/1501-2000_WoS.bib" ,
17          "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/2001-2367_WoS.bib" )
18
19 W <- convert2df(WoS, dbsource = "isi", format = "bibtex")
20
21 head(W["TC" ])
22
23 # Scopus Database – csv file: importa os arquivos da base scopus
24
25 scopus <- "C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/scopus.csv"
26
27 S <- convert2df(scopus, dbsource = "scopus", format = "csv")
28
29 head(S["TC" ]) # TC = times cited
30
31 #Agora, quero juntar as bases do scopus e do WoS
32 # Mescla os arquivos da Scopus e da WoS
33 M <- mergeDbSources(W, S, remove.duplicated = TRUE)
34
35 #Exportando para um formato que o biblioshiny consegue ler:

```



```
36 |
37 | rio :: export(M, file="C:/bibliometrix/1.Versao_refinada_20220826/M.xlsx")
38 |
39 | #Redireciona para a interface web para a analise dos resultados
40 |
41 | biblioshiny()
```