

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

EDILTON NUNES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILTROS DE POLIACRILONITRILA
INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS E SURFACTANTES PARA
APLICAÇÃO BIOCIDA NA FILTRAÇÃO DE AR**

São Carlos – SP

2024

EDILTON NUNES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILTROS DE POLIACRILONITRILA
INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS E SURFACTANTES PARA
APLICAÇÃO BIOCIDA NA FILTRAÇÃO DE AR**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof.^a. Dr.^a. Vádila Giovana
Guerra Béttega

São Carlos - SP

2024



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Edilton Nunes da Silva, realizada em 25/07/2024.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega (UFSCar)

Prof. Dr. Wanderley Pereira Oliveira (USP)

Profa. Dra. Daniela Patricia Freire Bonfim (CEFET-MG)

Prof. Dr. Clóvis Wesley Oliveira de Souza (UFSCar)

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

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

Sou imensamente grato aos meus pais, Edinete Nunes Camilo da Silva e José Ailton Barbosa da Silva, que sempre me incentivaram, apoiaram e me deram suporte ao longo de toda a minha trajetória. Agradeço também aos meus familiares pelo crescimento pessoal, pelo amor, apoio, dedicação e incentivo contínuos. Um agradecimento especial à minha irmã, Maria Edislândia, pelo companheirismo, cuidado, carinho, compreensão e pelo amor que sempre existiu entre nós. Ao meu cunhado Eduardo, sou grato por ser um amigo tão querido.

Às professoras Dra. Mônica Lopes Aguiar e Dra. Vádila Giovana Guerra, expresso minha gratidão pela orientação, apoio, disposição, sugestões, pelos conhecimentos compartilhados e pelas oportunidades oferecidas.

Agradeço de coração a todos os membros do Laboratório de Controle Ambiental (LCA) por estarem sempre dispostos a ajudar e contribuir para o crescimento do grupo e de cada indivíduo, tornando a jornada mais leve e prazerosa.

Minha gratidão também se estende aos membros do Laboratório de Microbiologia e Parasitologia (LMP), especialmente ao Prof. Dr. Clovis Wesley Oliveira de Sousa, pelas sugestões e contribuições ao meu trabalho. E à Zélia, por sempre me ajudar e me receber com tanto carinho.

Um agradecimento especial a Lorena, Wellington e Luis Neto, com quem compartilhei amizade e convivência ao longo desses anos; guardarei essas lembranças com muito carinho.

Aos amigos que me acompanharam em São Carlos, especialmente Raissa, Barbara, Karla, Laira, Guilherme e Thalyne, que sempre estiveram dispostos a me ajudar a superar essa fase da vida.

Aos meus amigos do RPG e do Old Vegas, por fazerem com que a distância nunca parecesse tão grande.

Minha gratidão também vai para Rebeca Barros e Valéria, por estarem sempre dispostas a ouvir meus desabafos e me fazer companhia quando precisei.

Aos funcionários da UFSCar que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (bolsa 88887.604897/2021-00, bolsa 88887.505019/2020-00, bolsa 88887.511825/2020-00, Processo 88881.505020/2020-01 - Edital CAPES Pandemias) pelo auxílio financeiro, Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro ao laboratório.

Sou grato ao Laboratório de Controle Ambiental (LCA/DEQ/UFSCar) e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela infraestrutura e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) e ao Laboratório de P&D em Processos Farmacêuticos (LAPROFAR) pela assistência com os experimentos e as caracterizações realizadas.

A todos, o meu sincero obrigado!

RESUMO

O material particulado suspenso no ar representa um risco significativo para a saúde humana, podendo causar diversas doenças respiratórias graves. Entre esses materiais, bioaerossóis, que incluem vírus, bactérias e fungos, também podem ser inalados e estão associados a doenças como influenza, tuberculose e COVID-19. Para a retenção eficaz desses materiais particulados, os filtros eletrofiados têm se destacado devido à sua alta área de superfície e capacidade de captura de partículas aéreas. Esses filtros podem ser aprimorados com a incorporação de nanopartículas e surfactantes nas suas fibras, o que melhora o desempenho da filtração e confere propriedades biocidas ao material. Este trabalho tem como objetivo a produção de um meio filtrante a partir de poliacrilonitrila (PAN), incorporada com compostos que conferem características biocidas ao material, e a avaliação do impacto desses compostos na eficiência da filtração. Os compostos utilizados incluem nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e surfactantes como cloreto de cetilpiridínio (CPC), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS). A técnica empregada para a produção das nanofibras foi a eletrofiação, que permite a formação de fibras em escala nanométrica. A primeira etapa do estudo consistiu na otimização dos parâmetros de eletrofiação, utilizando somente ZnO. Foram produzidas nanofibras de PAN com diferentes concentrações de PAN (8%, 9% e 10% m/m) incorporadas com nanopartículas de ZnO (5%, 10% e 15%). A caracterização das nanofibras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar os diâmetros das fibras, e um planejamento experimental 2^3 foi empregado para identificar as condições ideais de concentração de PAN e ZnO, bem como a tensão adequada para obter fibras de menor diâmetro, otimizando assim a eficiência de filtração. Na fase subsequente, as condições ideais encontradas foram utilizadas para produzir nanofibras incorporadas com 15% de nanopartículas de ZnO e surfactantes (CTAB, CPC e SDS) nas concentrações de 1,5%, 2% e 2,5%. As soluções foram caracterizadas em termos de viscosidade e condutividade, e o meio filtrante foi analisado por MEV, FTIR, TGA, DSC e ângulo de contato. A eficácia bactericida e virucida dos filtros também foi avaliada. Os resultados mostraram que os meios filtrantes apresentaram variação no diâmetro das nanofibras de 431 a 712 nm, com eficiências de filtração de até 99,80% e uma queda de pressão de 170 Pa. Além disso, os filtros com surfactantes demonstraram efeitos bactericidas superiores a 99% contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, e um efeito virucida superior a 99% contra o SARS-CoV-2.

Palavra-chave: Eletrofiação, bactericida, Virucida, nanopartículas, filtros de ar, óxido de zinco, surfactante

ABSTRACT

Suspended particulate matter in the air represents a significant health risk, potentially leading to severe respiratory diseases. Bioaerosols, including viruses, bacteria, and fungi, are also part of this particulate matter and can be inhaled, causing illnesses such as influenza, tuberculosis, and COVID-19. Electrospun filters are particularly effective for capturing these particulates due to their high surface area. Additionally, these filters can be enhanced by incorporating nanoparticles and surfactants into their fibers, which improves their filtration efficiency and imparts biocidal properties. This study focuses on developing a filtration medium using polyacrylonitrile (PAN) combined with compounds that provide biocidal characteristics and assessing how these compounds affect filtration performance. The compounds investigated include zinc oxide (ZnO) nanoparticles and surfactants like cetylpyridinium chloride (CPC), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and sodium dodecyl sulfate (SDS). Electrospinning was employed to produce nanofibers at the nanometer scale. In the initial phase, electrospinning parameters were optimized using only ZnO. Nanofibers made from PAN at varying concentrations (8%, 9%, and 10% w/w) were combined with ZnO nanoparticles at different levels (5%, 10%, and 15%). Scanning electron microscopy (SEM) was used to measure fiber diameters, and a 2³ factorial design was applied to determine the optimal conditions for PAN and ZnO concentrations and voltage to produce nanofibers with the smallest diameters, enhancing filtration efficiency. In the subsequent phase, the optimized conditions were used to produce nanofibers containing 15% ZnO nanoparticles and surfactants (CTAB, CPC, and SDS) at concentrations of 1.5%, 2%, and 2.5%. Characterization of the solutions was conducted for viscosity and conductivity, and the resulting filters were analyzed using SEM, FTIR, TGA, DSC, and contact angle measurements. The bactericidal and virucidal activities of the filters were also assessed. The findings revealed that the filtering media had nanofiber diameters ranging from 431 to 712 nm, with filtration efficiencies reaching up to 99.80% and a pressure drop of 170 Pa. Furthermore, filters containing surfactants showed bactericidal effects greater than 99% against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, and virucidal effects exceeding 99% against SARS-CoV-2.

Keywords: Electrospinning, bactericidal, virucidal, nanoparticles, air filters, zinc oxide, surfactant

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais componentes do aparato de eletrofição	23
Figura 2: Estrutura química a) monômero de PAN, b) DMF.....	28
Figura 3: Principais mecanismos de filtração e como eles influenciam a partícula em uma filtração de ar.	30
Figura 4: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS).....	36
Figura 5: Estrutura química do: a) CTAB e b) CPC.....	38
Figura 6: Soluções de PAN 8% dissolvido em DMF e agitadas por 20h: a) somente PAN, b) PAN com 10% de nanopartículas de ZnO.	43
Figura 7: Esquema da técnica de eletrofição	44
Figura 8: Funcionamento da Unidade experimental, utilizada em testes de eficiência e queda de pressão	53
Figura 9: Distribuição do tamanho das partículas das nanopartículas geradas a partir da solução de NaCl a 0,1 g/L. a) Diâmetro das partículas b) Log (diâmetro das partículas).....	53
Figura 10: Procedimento de contato e armazenamento dos meios filtrantes com as bactérias. a) suspensão de bactérias em contato com o meio filtrante, b) câmara úmida com os meios filtrantes em contato com a suspensão de bactérias.	59
Figura 11: Diagrama esquemático do procedimento experimental do método de contato.....	60
Figura 12: Testes iniciais de substratos para filtração: a) Nylon, b) TNT, c) Fibra de vidro revestida com PVC.	63
Figura 13: Nanofibras eletrofiadas em condições iguais de operação, mas com bombas de infusão diferentes: a) bomba com partes metálicas, b) bomba sem partes metálicas.....	64
Figura 14: Imagens MEV (BSE) de fibras de PAN 8% com nanopartículas de ZnO (5% massaZnO/massaPAN) eletrofiadas por 30 minutos, com vazão de 0,73 mL/h e com diferentes tempos de agitação da solução polimérica. a) 5 h, b) 15h e c) 20 h	65
Figura 15: Diagrama de Pareto para o diâmetro médio das nanofibras	67
Figura 16: A variação do diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de PAN e da concentração de ZnO é apresentada na Figura 16. a) mostra a superfície, enquanto (b) apresenta os contornos.....	68
Figura 17: A variação do diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de PAN e da intensidade do campo elétrico. a) mostra a superfície, enquanto b) apresenta os contornos.	70

Figura 18: Imagens de MEV e distribuição do diâmetro de fibras dos meios filtrantes eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m, variando a concentração de ZnO e a voltagem: a) ZnO 15% a 18 kV, b) ZnO 5% a 18 kV, c) ZnO 15% a 14 kV, d) ZnO 5% a 14 kV.	72
Figura 19: Imagens de MEV e distribuição do diâmetro de fibras dos meios filtrantes eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m, concentração de ZnO de 9% e voltagem de 16 kV. Utilizada como ponto central do planejamento 2 ³	73
Figura 20: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 10% m/m. variando a concentração de ZnO e a voltagem: a) ZnO 15% a 18 kV, b) ZnO 5% a 18 kV, c) ZnO 15% a 14 kV, d) ZnO 5% a 14 kV.	74
Figura 21: Mapa Elemental do elemento Zn ⁺ dos meios filtrantes eletrofiados de PAN variando a concentração de PAN, ZnO e a voltagem. a) PAN8%_ZnO15%_18kV, b) PAN8%_ZnO5%_18kV, c) PAN10%_ZnO15%_18kV e d) PAN10%_ZnO5%_18kV.....	76
Figura 22: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a) PAN8% com CTAB; b) PAN8% com CPC e c) PAN 8% com SDS.....	78
Figura 23: Variação da condutividade elétrica da solução polimérica com a concentração de surfactante.....	81
Figura 24: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras: a) PAN 8% sem aditivos e b) Com 15% de nanopartículas de ZnO.	82
Figura 25: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) CTAB 1,5% e 14kV, b) CTAB 2% e 14kV e c) CTAB 2,5% e 8kV.	83
Figura 26: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) CPC 1,5% e 14 kV, b) CPC 2% e 14 kV e c) CPC 2,5% e 12kV.....	84
Figura 27: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m com tensão aplicada variada e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) SDS 1,5% e 14kV, b) SDS 2% e 12kV e c) SDS 2,5% e 8kV.....	85
Figura 28: ângulo de contato com água dos meios filtrantes de PAN 8% com: a) PAN 8%, b) CTAB 1,5%, c) CPC 1,5%, and d) SDS 1,5%, e) PAN8%15%	89

Figura 29: Espectros de FTIR das nanofibras sem surfactante (PAN 8%) e com ZnO, CTAB, CPC ou SDS incorporados.	91
Figura 30: Curvas de DSC e TG-DTG das nanofibras de PAN incorporadas com: a) PAN 8% (sem aditivo), b) CTAB 1,5%, c) CPC 1,5%, d) SDS 1,5% e e) ZnO 15%.	92
Figura 31: Eficiências fracionada das nanofibras eletrofiadas de PAN funcionalizas com nanopartículas de ZnO a) PAN 8%, b) PAN 9% e c) PAN 10%	95
Figura 32: Eficiência de coleta do substrato (fibra de vidro do PVC).	97
Figura 33: Eficiência fracionada para nanopartículas de 6,38 a 241,4 nm das amostras: a) CTAB 1,5%, 2% e 2,5%, b) CPC 1,5%, 2% e 2,5% e c) SDS 1,5%, 2% e 2,5%.	98
Figura 34: Curvas de eficiência fracionada para as amostras de PAN 8% eletrofiadas a uma tensão de 14 kV a uma velocidade superficial de filtração de 4,8 cm/s.	100
Figura 35: Placas utilizadas no método de difusão em disco dos meios filtrantes de PAN contendo nanopartículas de ZnO.	104
Figura 36: Imagens de colônias de <i>S. aureus</i> formadas nos ensaios antibacterianos utilizando os diferentes meios filtrantes.	105
Figura 37: Imagens de colônias de <i>E. coli</i> formadas nos ensaios antibacterianos utilizando os diferentes meios filtrantes.....	106
Figura 38: Concentração de bactérias: a) Concentração logarítmica em UFC/mL, calculada a partir do número de colônias de <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> . b) A redução logarítmica na concentração para cada material em comparação ao controle.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metas de concentração e prazos dados pelo CONAMA para qualidade do ar em termos anuais e diários no Brasil.....	20
Tabela 2: Resumo dos trabalhos que utilizam surfactantes para melhorar características das nanofibras.	37
Tabela 3: Resumo dos trabalhos que utilizam aditivos para melhorar características biocidas das nanofibras.	40
Tabela 4: Resumo dos parâmetros da solução e condições de eletrofição utilizadas nos testes iniciais.....	45
Tabela 5: Planejamento experimental 2 ³	46
Tabela 6: Valores de operação dos fatores correspondentes para cada nível do planejamento.	47
Tabela 7: Resumo dos parâmetros utilizados na preparação da solução e na etapa de eletrofição	50
Tabela 8: Resultado dos ensaios do planejamento experimental, tendo como resposta o diâmetro médio das nanofibras.....	66
Tabela 9: ANOVA para diâmetro médio de nanopartículas, os efeitos significativos estão destacados em vermelho.	68
Tabela 10: Valores de EDX da presença de zinco em porcentagem atômica nos filtros.....	75
Tabela 11: Viscosidade média das soluções poliméricas para obtenção dos meios filtrantes. .	79
Tabela 12: Condutividade elétrica das soluções poliméricas a 25 °C	80
Tabela 13: Diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas de PAN 8% incorporados com diversos compostos.....	87
Tabela 14: Classificação da hidrofobicidade baseada no ângulo de contato	88
Tabela 15: Ângulos de contato de cada um dos lados da gotícula e seus ângulos médios na superfície dos meios filtrantes.	90
Tabela 16: Valores de entalpia calculados a partir das análises de DSC.	93
Tabela 17: Resultados de eficiência global, queda de pressão, a espessura do meio filtrante, a permeabilidade, o fator de qualidade e o diâmetro médio das nanofibras dos meios filtrantes produzidos.	94
Tabela 18. Eficiências, quedas de pressão, espessuras, diâmetros médios das fibras, permeabilidades e fatores de qualidade para os filtros produzidos neste trabalho.....	101

Tabela 19: Dados de inativação de bactérias <i>S. aureus</i> e <i>E.coli</i> (10^6 UFC/mL), dos meios filtrantes produzidos com PAN8% incorporados com nanopartículas de ZnO.	108
Tabela 20: Estudos na literatura que incorporam surfactantes em nanofibras para aplicação em filtros de ar.....	110
Tabela 21: Resultados das amostras dos meios filtrantes biocidas, contra o vírus SARS-CoV-2, analisados de acordo com a ISO18184:2019, com adaptações.	111

SIGLAS E ABREVIATURA

BSE - *Backscattered Electrons*

CMC - Concentração crítica de micelas

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPC - Cloreto de cetilpiridínio

CPE - *Cytopathic effects*

CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

DMF – Dimetilformamida

EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EPA - *Efficient Particulate Air*

FTIR - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier

HEPA - *High-Efficiency Particulate Air*

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MH - Agar Mueller Hinton (MH)

NaCl - Cloreto de sódio

OMS - Organização mundial de saúde

PAN - Poliacrilonitrila

PE - Polietileno

PET - Poli (tereftalato de etileno)

PM₁₀ – Partículas menores que 10 µm

PM_{2,5} – Partículas menores que 2,5 µm

PP - Polipropileno

PVC - policloreto de vinila

SDS - Dodecil sulfato de sódio

SMPS - Espectrômetro de mobilidade de partículas por varredura.

TGA - Análise Termogravimétrica

TNT - Tecido não tecido

UFC - *Unidade formadoras de colônia*

ULPA - *Ultra-Low Penetration Air*

ZnO – Óxido de zinco

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	MATERIAL PARTICULADO	19
3.2	NANOFIBRAS	21
3.3	ELETROFIAÇÃO (<i>ELECTROSPINNING</i>)	22
3.4	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO	24
3.5	POLÍMEROS	28
3.6	FILTRAÇÃO DE AR.....	29
3.7	FUNCIONALIZAÇÃO DE MEIOS FILTRANTES	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	TESTES INICIAIS E OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA	41
4.1.1	Materiais	41
4.1.2	Métodos	42
4.1.2.1	Preparo de solução polimérica.....	42
4.1.2.2	Preparação de nanofibras.....	43
4.1.2.3	Testes preliminares: Determinação do substrato, definição de tempo de agitação	44
4.1.2.4	Caracterização de meios filtrantes	45
4.1.2.5	Análise estatística- Planejamento experimental	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO, PERFORMANCE E CARACTERÍSTICAS BIOCIDA DE FILTROS DE PAN INCORPORADOS COM DIVERSOS COMPOSTOS	48
4.2.1	Materiais	48
4.2.2	Métodos	49
4.2.1.1	Preparo da solução polimérica.....	49

4.2.1.2	Conductividade elétrica e viscosidade da solução polimérica	49
4.2.1.3	Preparo das nanofibras.....	49
4.2.1.4	Caracterização dos materiais filtrantes	50
4.2.1.5	Filtração e queda de pressão.....	51
4.2.1.6	Ensaio de atividade antimicrobiana.....	56
4.2.1.6.1	Método de difusão em disco	56
4.2.1.6.2	Método de contato.....	57
4.2.1.7	Citotoxicidade e efeito virucida.....	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	TESTES INICIAIS E OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA.....	63
5.1.1	Testes preliminares.....	63
5.1.2	Planejamento experimental	66
5.1.3	Caracterização do meio filtrante de PAN com nanopartículas de ZnO	70
5.2	CARACTERIZAÇÃO, PERFORMANCE E CARACTERÍSTICAS BIOCIDA DE FILTROS DE PAN INCORPORADOS COM DIVERSOS COMPOSTOS	77
5.2.1	Caracterização das soluções	77
5.2.1.1	Reologia.....	77
5.2.1.2	Conductividade Elétrica	80
5.2.2	Caracterização de meios filtrantes	81
5.2.3	Filtração dos meios filtrantes incorporados com nanopartículas de ZnO.....	94
5.2.4	Filtração dos meios filtrantes incorporados com nanopartículas de ZnO e surfactantes.....	96
5.2.5	Ensaio de atividade antimicrobiana	104
5.2.6	Ensaio de atividade antiviral.....	110
6.	CONCLUSÃO.....	113
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
	APÊNDICES	135

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar tornou-se uma grande preocupação ambiental em todo o mundo. O ar é essencial para a vida dos seres humanos e de todos os outros seres vivos. No entanto, o ar poluído contém material particulado (MP) de vários tamanhos, juntamente com gases, incluindo óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de carbono (CO_x), óxidos de enxofre (SO_x), ozônio e outros, que podem prejudicar a saúde de humanos e animais (Kulmala, 2015; Kurt, Zhang e Pinkerton, 2016). Partículas menores que 10 µm (PM₁₀) têm impactos significativos na saúde, enquanto partículas com tamanhos abaixo de 2,5 µm (PM_{2.5}) podem ser transportadas até o final do trato respiratório, penetrando nos alvéolos e na corrente sanguínea durante a troca de ar nos pulmões. Devido à grande área de superfície do PM_{2.5} e sua alta adesividade, ele pode carregar várias moléculas tóxicas (Chen *et al.*, 2019; Fiordelisi *et al.*, 2017; Lelieveld *et al.*, 2015).

A exposição a poluentes do ar está entre as principais causas de mortalidade humana, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS). Estima-se que a poluição do ar cause cerca de 7 milhões de mortes prematuras anualmente (Schraufnagel *et al.*, 2019). Esse grande número de mortes é atribuído à inalação de partículas finas, que estão associadas a várias doenças pulmonares e cardíacas (Su *et al.*, 2017). Microrganismos transportados pelo ar, como vírus, bactérias e fungos, também são classificados como material particulado (bioaerossóis) e podem ser inalados por humanos, causando doenças respiratórias e infecciosas, incluindo influenza, tuberculose e COVID-19 (*SARS-CoV-2*) (Choi *et al.*, 2018; Phan e Ching, 2020). No final de 2019, houve o surgimento inesperado e rápido de uma síndrome respiratória aguda grave causada pelo coronavírus (*SARS-CoV-2*), que afetou milhões de pessoas em todo o mundo (Leung e Sun, 2020; Rahmanti *et al.*, 2021). O *SARS-CoV-2* é um vírus de RNA de fita simples, com glicoproteínas de *spike* em seu envelope que lhe conferem uma aparência morfológica em forma de coroa, com tamanhos variando de 60 a 140 nm (Guo *et al.*, 2020).

Portanto, há uma necessidade clara de produzir meios filtrantes altamente eficientes que possam combater e prevenir problemas causados por nanopartículas, incluindo vírus e bactérias. Para esse fim, a eletrospinação tem sido amplamente utilizada na produção de fibras ultrafinas com alta área de superfície e diâmetros na ordem de nanômetros, empregando vários polímeros e permitindo a incorporação de outras substâncias nas fibras (Kadam *et al.*, 2019). Devido às suas propriedades, essas nanofibras exibem alta eficiência de filtração com baixa gramatura, e

sua estrutura permitem a funcionalização (Kadam *et al.*, 2019). As nanofibras eletrofiadas são tipicamente depositadas em um substrato, e a escolha do substrato apropriado permite o desenvolvimento de filtros de nanofibra com alta eficiência de filtração (Akduman *et al.*, 2018).

Uma variedade de materiais eletrofiados é agora empregada na filtração de ar, incluindo álcool polivinílico (PVA) (Zhang *et al.*, 2019), fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Shao *et al.*, 2022) e poliacrilonitrila (PAN) (Geng *et al.*, 2022). A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero polar que possui um momento dipolar significativo, o que aumenta a captura de partículas poluentes transportadas pelo ar. Além de sua eficiência de captura, o PAN é quimicamente estável, tornando-o altamente vantajoso para a filtração de ar.

No entanto, uma questão importante é que as membranas de PAN não possuem propriedades antimicrobianas e são incapazes de eliminar bactérias de maneira rápida e eficaz, tornando-as incapazes de proteger contra contaminações biológicas resultantes da adesão bacteriana (Si *et al.*, 2017). Para conferir propriedades antimicrobianas ao PAN, é possível incorporar compostos como nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) ou surfactantes como dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de cetilpiridínio (CPC).

A presença de compostos biocidas impede a formação de biofilmes, que podem obstruir os poros do filtro e reduzir significativamente sua eficiência. Filtros funcionalizados com agentes biocidas requerem trocas menos frequentes, pois mantêm sua capacidade de filtração por períodos mais longos. Esses filtros não apenas capturam partículas, mas também inativam patógenos, contribuindo para um ambiente mais saudável. A eliminação de vírus e bactérias patogênicos ajuda a prevenir a propagação de doenças respiratórias e outras infecções (Xia *et al.*, 2023).

Filtros com propriedades biocidas são especialmente úteis em hospitais, laboratórios e outras instalações onde a esterilidade do ar é crucial. A funcionalização com biocidas torna os filtros adequados para uso em indústrias que requerem altos níveis de higiene e controle de microrganismos.

Na literatura, para o caso da incorporação de nanopartículas em meios filtrantes eletrofiados é estudada tanto a morfologia das fibras quanto a capacidade bactericida e virucida. Já para o caso da incorporação de surfactante na estrutura das fibras, é principalmente examinado como a concentração de surfactante impacta na morfologia das fibras e características específicas, como eficiência de filtração e queda de pressão. Nestes estudos, CTAB e SDS são os surfactantes mais comumente utilizados. No entanto, os efeitos bactericidas em meios filtrantes

são pouco abordados para os surfactantes SDS e CPC, sendo o CTAB o mais utilizado para esta finalidade. Já para ensaio de atividade antiviral de meios filtrantes para filtração de ar, há pouca literatura sobre o assunto. Este estudo compara como a adição de nanopartículas de óxido de zinco e surfactantes (CTAB, SDS e CPC) impacta a morfologia, o desempenho de filtração, a ação bactericida e virucida em nanofibras eletrofiadas de PAN aplicadas na filtração de ar contendo nanopartículas menores que 250 nm, faixa de tamanho que abrange microrganismos como vírus e bactérias.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo desenvolver meios filtrantes utilizando a técnica de eletrofiação (*electrospinning*) para uso em filtros de ambientes internos, como os de ar-condicionado, com propriedades biocidas. O foco é criar meios filtrantes com alta eficiência de filtração e baixa queda de pressão, capazes de reter partículas em escala nanométrica e eliminar microrganismos presentes no ar.

Os objetivos específicos são:

1. Avaliar como a adição de nanopartículas de zinco e surfactantes como cloreto de cetilpiridínio (CPC), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) em soluções de Poliacrilonitrila (PAN) pode influenciar as características da solução.
2. Aplicar essas soluções na eletrofiação para obtenção de meios filtrantes e avaliar como esses aditivos modificam a morfologia dos meios filtrantes.
3. Testar a eficiência dos filtros na filtração de partículas menores que 300 nm (MP 0,3), avaliando aspectos como eficiência, queda de pressão, permeabilidade e fator de qualidade.
4. Avaliar as capacidades bactericidas dos meios filtrantes contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, e virucida contra o *SARS-CoV-2* (COVID-19).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão discutidos diversos aspectos importantes relacionados a materiais particulados, a técnica de eletrofiação, a filtração de ar, bem como informações essenciais sobre bactérias e vírus. Esses tópicos são fundamentais para a compreensão dos processos e dos materiais desenvolvidos que contribuem para a melhoria da qualidade do ar e para a proteção contra agentes patogênicos.

3.1 MATERIAL PARTICULADO

Sob a denominação geral de Material Particulado se encontra um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho. As partículas presentes no ar provêm de processos naturais e antropogênicos, resultando em uma variedade de tipos e tamanhos de partículas, como poeira, fumaça, névoa e neblina. Essas partículas podem ser originadas de moinhos, correias transportadoras de pó, fornos, caldeiras de combustão, tráfego veicular, solo, sal marinho, cinzas vulcânicas, gotículas de água, partículas de gelo, vírus, bactérias e esporos de fungos (Hinds, 1999; Sutherland, 2008).

No início do século XX, os aerossóis eram foco das ciências físicas, contribuindo para o entendimento do movimento Browniano e a medição da carga dos elétrons. Nas décadas de 1970 e 1980, a crescente preocupação com o meio ambiente e os efeitos adversos da poluição do ar na saúde humana aumentaram a importância da ciência dos aerossóis. Nos anos 1980, a contaminação na indústria de semicondutores tornou-se uma preocupação, e a partir da década de 1990, as pesquisas se voltaram para as propriedades das partículas ultrafinas ($<0,1\mu$) e os impactos da poluição atmosférica nas mudanças climáticas (Hinds, 1999).

O tamanho das partículas é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do aerossol, pois determina suas propriedades e as leis que as regem, sendo raro que todas as partículas em um aerossol tenham o mesmo tamanho. A propriedade mais comumente medida dos aerossóis, e a mais relevante para a saúde humana e o meio ambiente, é a concentração, que pode ser mássica ou numérica. A concentração mássica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) expressa a massa de material particulado por unidade de volume do aerossol, enquanto a concentração numérica ($\#/ \text{m}^3$) indica

o número de partículas por unidade de volume do aerossol (Hinds, 1999). Esses dois parâmetros são utilizados para definir as regras de qualidade do ar.

A Resolução nº 491/2018 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabeleceu as concentrações médias máximas de partículas no ar para partículas menores que 10 µm (MP₁₀) em 40 µg/m³ anuais e 120 µg/m³ diários, e para partículas menores que 2,5 µm (MP_{2,5}) em 20 µg/m³ anuais e 60 µg/m³ diários.

Em 2024, ocorreu uma revisão da resolução 491/2018 na qual o CONAMA estipulou prazos para que a qualidade do ar no Brasil se aproxime da recomendada pela OMS (Organização Mundial da Saúde), que é de 15 µg/m³ anuais e 45 µg/m³ diários para MP₁₀, e 20 µg/m³ anuais e 60 µg/m³ diários para MP_{2,5} (WHO, 2012). Na Tabela 1 encontram-se as metas e prazos definidos pelo CONAMA para a qualidade do ar no Brasil.

Tabela 1: Metas de concentração e prazos dados pelo CONAMA para qualidade do ar em termos anuais e diários no Brasil

Poluente Atmosférico	Período de referência	PI-1 (atual) µg/m ³	PI-2 (2025) µg/m ³	PI-3 (2033) µg/m ³	PI-4 (2044) µg/m ³	PF(OMS) µg/m ³
Material Particulado - MP ₁₀	24 h	120	100	75	50	45
	Anual	40	35	30	20	15
Material Particulado - MP _{2,5}	24 h	60	50	37	25	15
	Anual	20	17	15	10	5

Fonte: MMAMC (2024)

O controle desses materiais é crucial, pois a exposição a poluentes do ar é uma das causas de mortalidade humana, conforme apontado pela Organização Mundial da Saúde (OMS). De acordo com estimativas, a poluição do ar é responsável por cerca de 7 milhões de mortes prematuras a cada ano (Schraufnagel *et al.*, 2019). Esse alarmante número de mortes está relacionado à inalação de partículas finas, que são associadas a diversas doenças pulmonares e cardíacas (Su *et al.*, 2017).

Além disso, microrganismos como vírus, bactérias e fungos são também considerados materiais particulados, especificamente bioaerossóis, que podem ser transportados pelo ar e inalados por humanos, levando ao desenvolvimento de diversas doenças respiratórias e infecciosas, como Influenza, tuberculose e COVID-19 (SARS-CoV-2) (Choi *et al.*, 2018; Phan e Ching, 2020). No final de 2019, o surgimento inesperado e a rápida propagação da síndrome

respiratória aguda grave causada pelo coronavírus (SARS-CoV-2) impactou mais de 700 milhões de pessoas ao redor do mundo e causando mais de 7 milhões de mortes segundo a organização mundial de saúde (OMS) (Leung e Sun, 2020; Rahmanti et al., 2021; OMS, 2024). Para capturar partículas de tamanho tão reduzido, têm sido desenvolvidos meios filtrantes com nanofibras.

3.2 NANOFIBRAS

A produção de nanofibras tem ganhado grande destaque devido às suas propriedades únicas quando comparadas a fibras de maiores diâmetros. Ao reduzir os diâmetros das fibras para a escala nanométrica, elas apresentam características notáveis, como uma maior área superficial, maior reatividade, melhor desempenho mecânico e flexibilidade aprimorada. Essas propriedades fazem das nanofibras uma opção superior para diversas aplicações (Pelipenko; Kocbek; Kristl, 2015).

As nanofibras poliméricas, especificamente na faixa de centenas de nanômetros, possuem uma vasta gama de aplicações. Elas podem ser utilizadas como filtros, componentes de reforço em nanocompósitos, sensores óticos e eletrônicos, além de servir como matriz para a imobilização de catalisadores (Huang et al., 2003; Pelipenko; Kocbek; Kristl, 2015).

Diversos polímeros podem ser empregados na produção de nanofibras, porém, é crucial considerar as características do polímero durante o desenvolvimento da fibra. A escolha do polímero deve ser baseada na aplicação final desejada, garantindo que a fibra resultante possua as propriedades mais adequadas para essa aplicação específica (Pelipenko; Kocbek; Kristl, 2015).

A técnica de eletrofiação (electrospinning) é amplamente utilizada na produção de nanofibras poliméricas. Esta técnica é valorizada por sua versatilidade, facilidade de manuseio e custo-benefício. As nanofibras produzidas por eletrofiação têm ampla aplicação em diversas áreas, incluindo engenharia de tecidos (Steffens *et al.*, 2013), sensores (Min *et al.*, 2013), embalagens (Agarwal *et al.*, 2014), processos de filtração (Pardo-Figuerez *et al.*, 2021), e adsorção (Feng; Khulbe; Tabe, 2012), entre outras.

3.3 ELETROFIAÇÃO (*ELECTROSPINNING*)

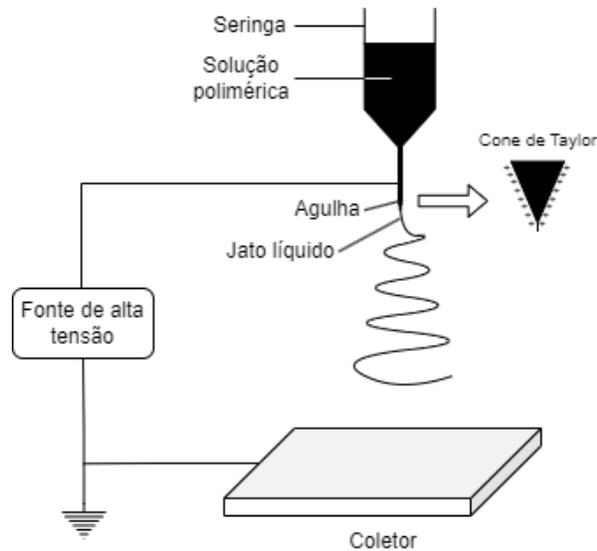
O primeiro estudo de eletrofiação foi patenteado por Formhals em 1934, descrevendo um experimento onde a produção de filamentos ocorre a partir da força eletrostática. Posteriormente, Taylor (1964) contribuiu significativamente para a técnica de eletrofiação com o desenvolvimento de um modelo matemático conhecido como cone de Taylor. Este modelo estabelece as condições para a formação de um cone gerado pela gota de fluido sob a influência de um campo elétrico. Quando uma gota de fluido é exposta a um campo elétrico, uma carga eletrostática se acumula na ponta dessa gota. A repulsão das cargas eletrostáticas interage com a tensão superficial, transformando a superfície da gota de uma forma esférica para uma forma cônica alongada, conhecida como cone de Taylor. Da ponta desse cone, é liberado um jato capilar que, devido à instabilidade produzida pelas cargas elétricas, segue um caminho complexo (Jaworek, 2007).

Se o líquido utilizado tiver uma viscosidade suficientemente alta, essa viscosidade impedirá o rompimento do jato, fazendo com que ele se alongue. Com o alongamento da solução e o movimento de chicoteamento desse jato, o solvente evapora e o jato se solidifica (Shin *et al.*, 2001). Este processo versátil pode ser aplicado a polímeros naturais e sintéticos, ligas poliméricas, metais e cerâmicas (Greiner; Wendorff, 2007).

Para obter fibras poliméricas utilizando a técnica de electrospinning, é utilizado um aparato que consiste basicamente em uma fonte de alta tensão que gera o campo elétrico, uma seringa com solução polimérica ligada a uma bomba ejetora e um coletor metálico aterrado. Sob a ação de um campo eletrostático elevado na superfície da gota na ponta da seringa, a mesma se alonga e torna-se cônica num formato conhecido como cone de Taylor. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico em que a força repulsiva elétrica supera a força de tensão superficial, o jato de solução carregado é ejetado sobre o coletor. Uma vez que este jato é carregado, a sua trajetória pode ser controlada pelo campo elétrico. À medida que o jato se desloca no ar, o solvente evapora e a fibra de polímero carregada se estabelece aleatoriamente sobre o coletor. A seringa, acoplada à bomba ejetora, fornece uma vazão controlada e constante da solução polimérica. O coletor metálico é posicionado a uma distância fixa da ponta da agulha e é conectado ao polo negativo (ou positivo) da fonte de alta tensão. Essa técnica e seu aparato (Figura 1) são

fundamentais para a produção de nanofibras poliméricas, permitindo a fabricação de materiais com propriedades únicas e diversas aplicações.

Figura 1: Principais componentes do aparato de eletrofiação



Portanto, o processo de eletrofiação envolve o rápido alongamento do jato eletrificado e a rápida evaporação do solvente durante a eletrodeposição. Durante esse processo, as cadeias poliméricas emaranhadas sofrem uma força de cisalhamento e se consolidam rapidamente ao atingir a placa coletora. A presença dos emaranhamentos das cadeias no fluido polimérico carregado é crucial para a formação de um jato estável, pois as forças eletrostáticas repulsivas nas superfícies do fluido superam a tensão superficial (Ramakrishna *et al.*, 2005).

Este fenômeno é fundamental para a produção de nanofibras com propriedades desejáveis, pois permite que as fibras mantenham uma estrutura estável e uniforme. A técnica de eletrofiação, ao proporcionar um controle preciso sobre o diâmetro e a morfologia das fibras, é amplamente utilizada para fabricar materiais avançados com uma variedade de aplicações tecnológicas e industriais.

3.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO

Durante o processo de eletrofiação, diversos parâmetros influenciam a formação das nanofibras. Esses fatores podem ser agrupados em três categorias principais: propriedades da solução, parâmetros do processo e condições ambientais. A seguir, são descritos os efeitos mais significativos de cada um desses parâmetros e como eles impactam as nanofibras.

3.4.1 Propriedades da solução

3.4.1.1 Viscosidade

A viscosidade é uma característica crucial para o processo de eletrofiação, existindo uma faixa ideal para cada solução polimérica, dependendo da sua massa molar (Doshi; Reneker, 1993). Geralmente, a viscosidade de uma solução polimérica está relacionada ao entrelaçamento das cadeias de polímeros dentro da solução. Se a viscosidade for muito baixa, pode ocorrer a formação de partículas de polímeros em vez de fibras. Além disso, quando a viscosidade é baixa, podem formar-se grânulos nas fibras (Kameoka *et al.*, 2003). Em viscosidades mais altas, torna-se difícil o bombeamento da solução através da seringa, e a solução pode secar na ponta da agulha antes que ocorra a eletrofiação (Zong *et al.*, 2002). Com o aumento da viscosidade, o diâmetro da fibra também aumenta, provavelmente devido à maior resistência da solução a ser estirada pelas cargas do jato (Jarusuwannapoom *et al.*, 2005).

3.4.1.2 Concentração da solução polimérica

A concentração da solução polimérica está diretamente relacionada à sua viscosidade. Soluções com baixa concentração podem não formar fibras, pois não possuem um emaranhado suficiente de cadeias poliméricas para sustentar a formação da fibra. Por outro lado, soluções mais concentradas geram viscosidades maiores, o que pode fazer com que a flexão do jato ocorra em uma distância menor à medida que emerge da ponta da agulha. Isso resulta em um

caminho de jato reduzido, fazendo com que o jato se espalhe por uma região menor e causando uma área de deposição mais concentrada (Mit-Uppatham; Nithitanakul; Supaphol, 2004).

3.4.1.3 Condutividade elétrica

Uma solução polimérica com alta condutividade elétrica facilita o processo de eletrofiação, pois proporciona uma maior interação com o campo elétrico. O aumento das forças eletrostáticas favorece a repulsão eletrostática, aumentando a distorção da gota no capilar e diminuindo o diâmetro das nanofibras (Tan *et al.*, 2005). A adição de solventes com alta constante dielétrica, como metanol, etanol e dimetilformamida (DMF), é utilizada para solubilizar o polímero e aumentar a condutividade elétrica da solução (Tan *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2010). No entanto, se a condutividade for muito alta, pode ocorrer a formação de múltiplos jatos a partir da gota ou até mesmo a inibição do cone de Taylor, devido ao esgotamento do campo elétrico tangencial ao longo da superfície da gota (Feng; Khulbe; Tabe, 2012).

3.4.1.4 Tensão Superficial

As moléculas de um fluido sofrem atração umas pelas outras, uma força conhecida como coesão. Essa atração faz com que as moléculas na interface de um líquido fiquem próximas, resultando em uma contração automática da superfície do líquido, chamada de tensão superficial. Quanto mais forte essa força de coesão, maior será a tensão superficial, fazendo com que a superfície se contraia para ocupar a menor área possível (Li; Xia, 2004).

A tensão superficial de uma solução binária não está relacionada apenas à temperatura e pressão, mas também à composição da solução. A alta tensão superficial tende a transformar a solução em gotas esféricas, o que dificulta a eletrofiação das fibras e tende a formar fibras com deformações. Por outro lado, uma solução com menor tensão superficial facilita a formação de fibras contínuas e uniformes (Li; Xia, 2004).

3.4.2 Parâmetros operacionais da eletrofiação

3.4.2.1 Taxa de alimentação

A taxa de alimentação da bomba, juntamente com a concentração da solução, determina a quantidade de material disponível para fiação na ponta da agulha. Se a vazão for muito alta, o solvente pode não ter tempo suficiente para evaporar, resultando em fibras úmidas e com morfologia alterada (Huang *et al.*, 2003). Além disso, uma taxa de alimentação elevada pode causar gotejamento na ponta da agulha, interrompendo a continuidade do jato e formando fibras frisadas, que podem conter gotículas (Zargham *et al.*, 2012). Por outro lado, uma vazão baixa pode resultar em um cone de Taylor menor e instável (Ju *et al.*, 2016). Portanto, é crucial encontrar um equilíbrio entre a taxa de alimentação da solução e a taxa de retirada na ponta do bico durante a eletrofiação para assegurar a formação de fibras uniformes e de alta qualidade.

3.4.2.2 Distância do coletor

A distância da ponta da agulha ao coletor, também conhecida como distância de trabalho, juntamente com o formato do coletor, define o padrão das linhas do campo elétrico. Se essa distância for curta, a maior densidade do campo elétrico favorece a formação de fibras, mas pode impedir que o solvente evapore completamente, resultando em fibras úmidas. Por outro lado, se a distância for muito grande, o campo elétrico pode não ser forte o suficiente para sustentar a eletrofiação, já que a intensidade do campo elétrico é inversamente proporcional à distância (Ki *et al.*, 2005). Portanto, é essencial ajustar a distância de trabalho de maneira adequada para garantir a formação eficiente das nanofibras.

3.4.2.3 Tensão Elétrica

A tensão aplicada à solução polimérica é um dos parâmetros mais cruciais no processo de eletrofiação. Normalmente, uma tensão positiva ou negativa de 6 kV é suficiente para distorcer as gotas de solução na ponta da agulha, formando o cone de Taylor (Taylor, 1964). A tensão

necessária pode variar dependendo da velocidade de alimentação da solução, para que o cone de Taylor permaneça estável. A força criada pelo campo elétrico fará com que o jato se estique a uma determinada velocidade. Se a tensão aplicada for alta, a maior quantidade de cargas fará com que o jato acelere mais rapidamente, e mais volume de solução será retirado da ponta da agulha. Isso pode resultar em um cone de Taylor menor e menos estável (Ju *et al.*, 2016). Se a extração de solução na ponta da agulha for mais rápida do que o fornecimento de solução, o cone de Taylor recuará para o interior da agulha (Zong *et al.*, 2002).

A tensão elétrica, juntamente com a distância da agulha ao coletor, são os parâmetros mais importantes na eletrofiação, pois eles definem o valor do campo elétrico (Kim *et al.*, 2005). Como tanto a tensão aplicada quanto o campo elétrico resultante influenciam o estiramento e a aceleração do jato, eles impactam a morfologia das fibras obtidas.

3.4.3 Condições ambientais (umidade e temperatura)

A temperatura influencia tanto na taxa de evaporação quanto na viscosidade da solução. Com o aumento da temperatura, a taxa de evaporação aumenta e a viscosidade diminui, podendo resultar em fibras mais finas (Mit-Uppatham; Nithitanakul; Supaphol, 2004). Além disso, a maior taxa de evaporação pode acelerar a solidificação das fibras, melhorando a uniformidade e a consistência da estrutura fibrosa.

A umidade também desempenha um papel crucial na eletrofiação. Em condições de alta umidade, a água atua como um não solvente, formando uma fina película de água condensada na interface ar-jato polimérico, o que dificulta o processo de eletrofiação. Esse fenômeno pode resultar em fibras com morfologia irregular e superfícies rugosas. Por outro lado, em ambientes com umidade muito baixa, pode ocorrer uma evaporação rápida de solventes voláteis, fazendo com que a solução seque rapidamente na ponta da agulha, levando à obstrução e interrupção do processo de eletrofiação (Medeiros *et al.*, 2008). Essa rápida evaporação pode também causar a formação de fibras quebradiças e não uniformes.

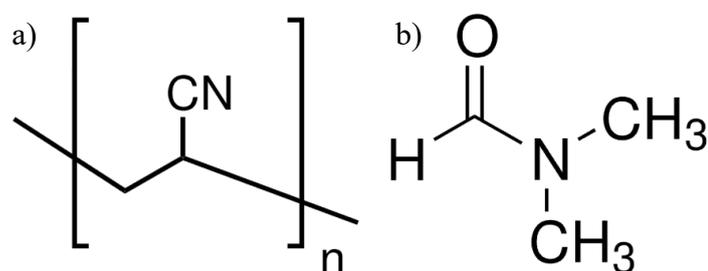
Portanto, é fundamental controlar a temperatura e a umidade do ambiente de eletrofiação para obter fibras de alta qualidade. Ajustar esses parâmetros de maneira adequada para cada polímero utilizado, pode melhorar a eficiência do processo e a qualidade das nanofibras produzidas, garantindo uma morfologia desejável e propriedades mecânicas consistentes

3.5 POLÍMEROS

Os polímeros são componentes indispensáveis no processo de eletrofiação. Eles são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Os polímeros possuem unidades químicas ligadas por ligações covalentes que se repetem ao longo da cadeia, denominadas monômeros (Mano; Mendes, 1999). Podem ser naturais, como seda, celulose e fibras de algodão, ou sintéticos, como poliacrilonitrila (PAN), polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC). Utilizar polímeros solubilizados em solventes apropriados é essencial para obter nanofibras homogêneas.

Entre os polímeros comercialmente utilizados na produção de nanofibras, a poliacrilonitrila (PAN) $((C_3H_3N)_n)$ tem sido amplamente aplicada em diversas áreas, como engenharia de tecidos, materiais compósitos de detecção e filtros para purificação de água (Chaúque et al., 2016; Ma et al., 2017; Makaremi; de silva; Pasbakhsh, 2015). Isso se deve à sua estabilidade térmica ($317^\circ C$), resistência e estabilidade química (Nataraj; Yang; Aminabhavi, 2012). Além disso, o PAN é facilmente funcionalizado com diversos compostos, sendo assim um polímero adequado para estudar como diferentes aditivos podem influenciar a estrutura e características adicionais do material. O solvente comumente empregado na produção de nanofibras de PAN é a dimetilformamida (DMF). Na Figura 2, é possível observar as estruturas químicas do PAN e DMF, respectivamente Figura a) e b). Assim a aplicação de nanofibras de PAN eletrofiadas, que podem ser funcionalizadas e aplicadas a filtração de ar, são investigadas.

Figura 2: Estrutura química a) monômero de PAN, b) DMF.



3.6 FILTRAÇÃO DE AR

Impedir que poluentes afetem o meio ambiente tem sido uma preocupação crescente, devido a leis mais rígidas e a uma sociedade mais exigente em questões ambientais. A filtração de ar é um dos métodos mais antigos utilizados para realizar tal impedimento. Esse processo ocorre pela passagem do aerossol através do meio filtrante, onde as partículas se depositam sobre a superfície do filtro. A operação de filtração de ar é altamente eficiente na coleta de partículas, além de ser fácil de operar e econômica (Donovan, 1985).

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

É crucial que a queda de pressão e a eficiência de coleta estejam em equilíbrio. Se a queda de pressão for muito alta, o sistema de filtração se torna energeticamente ineficiente e pode exigir manutenção frequente. Por outro lado, uma alta eficiência de coleta garante a captura eficaz das partículas, melhorando a qualidade do ar filtrado. Devido a esses fatores, é essencial investir em melhorias na tecnologia de filtração para otimizar o desempenho dos filtros, garantindo tanto a eficiência de coleta quanto a manutenção de uma queda de pressão aceitável.

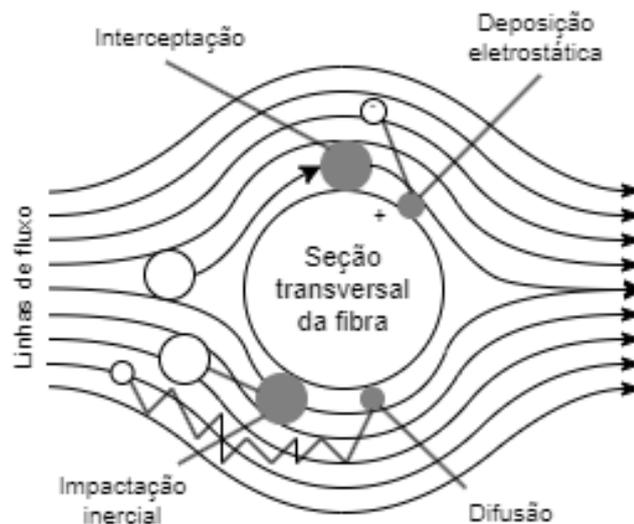
A tecnologia de filtração de ar é de grande interesse devido ao baixo custo do equipamento, baixo consumo de energia, alto desempenho e ampla gama de aplicações. Atualmente, as membranas fibrosas são usadas em diversas aplicações de filtração, incluindo respiradores descartáveis para cidadãos, equipamentos de limpeza de gases industriais e purificadores de ar para carros, salas limpas e ambientes internos. Dependendo da aplicação, esses filtros podem ser feitos de uma variedade de materiais, como celulose, polímeros, cerâmica, metais ou compósitos (Qin e Wang, 2006). Geralmente, um filtro é composto por fibras empacotadas colocadas perpendicularmente à direção do fluxo de ar. Está bem documentado que, quanto menor o diâmetro da fibra, melhor o desempenho da filtração. A eficiência e a queda de pressão são os dois principais parâmetros usados para avaliar o desempenho de um meio filtrante.

Os meios de filtração de ar estão em uso há mil anos, mas estudos essenciais sobre mecanismos de filtração foram propostos apenas no século passado. De acordo com esses estudos, o processo de filtração pode ser classificado em dois estados: estável e instável (Qin e

Wang, 2006). No estado estável, a eficiência da filtração e a queda de pressão são fixas ao longo do tempo, dependendo apenas das características intrínsecas dos materiais de filtração, da natureza do material particulado e da taxa do fluxo de ar. No estado instável, a capacidade de captura de partículas e a queda de pressão mudam ao longo do tempo à medida que as partículas se acumulam nos filtros (Qin e Wang, 2006). Como o estado instável é um processo muito complexo, ainda faltam teorias sistemáticas para prever com precisão o processo de filtração real.

O estado estável da filtração da fibra é categorizado em cinco mecanismos de filtração: interceptação, deposição inercial, difusão, deposição eletrostática e efeito da gravidade (Bull, 2008; Qin e Wang, 2006; Yang, 2012; Zhu, Tay e Ma, 2007). Na Figura 3, pode-se observar como cada um desses mecanismos funciona. As linhas pretas simbolizam as linhas de fluxo do gás, o coletor é o corte seccional de uma única fibra do meio filtrante, e os círculos de diferentes tamanhos representam partículas sendo coletadas por mecanismos diferentes. A coleta acontece quando há contato físico e aderência entre a partícula e a fibra.

Figura 3: Principais mecanismos de filtração e como eles influenciam a partícula em uma filtração de ar.



Mecanismo de interceptação: O mecanismo de interceptação ocorre quando partículas de um determinado tamanho seguem linhas de fluxo que passam suficientemente próximas das fibras do filtro. Nessas condições, as partículas tocam as fibras e são capturadas pelas forças de van der Waals, sendo removidas da corrente de ar (Xu, 2014). Esse processo de filtração é

chamado de "interceptação". Geralmente, partículas que variam de 0,1 a 1 μm podem ser capturadas por interceptação, e a eficiência de captura por esse mecanismo aumenta com o aumento do tamanho da partícula (Yang, 2012).

Mecanismo de impactação inercial: O mecanismo de impactação inercial ocorre quando mudanças bruscas no fluxo aerodinâmico fazem com que partículas maiores não consigam seguir a direção do fluxo de ar devido à sua inércia. Essas partículas se separam da linha de corrente e se depositam nas fibras do filtro ao longo de seu caminho original. Esse mecanismo é mais predominante para partículas com tamanho entre 0,3 e 1 μm e é aprimorado com altas velocidades de fluxo de ar em filtros de fibra densamente empacotadas (Yang, 2012).

Mecanismo de difusão: A teoria cinética dos gases é importante para esclarecer o processo de captura de partículas pelo mecanismo de difusão. De acordo com esta teoria, o gás é composto por muitas moléculas de tamanho pequeno em comparação com as distâncias entre elas, e essas moléculas não viajam em linhas de corrente contínuas porque estão colidindo umas com as outras e se movendo em caminhos aleatórios. Esse movimento aleatório é chamado de movimento browniano. O mecanismo de difusão de captura de partículas PM é o resultado do movimento browniano, que pode permitir que as partículas de menor tamanho (0,1 μm) se desviem de sua linha de fluxo original aleatoriamente e colidam com as fibras, levando à deposição das partículas no filtro (Yang, 2012). Este mecanismo é mais adequado para partículas menores sob baixas velocidades de fluxo de ar (Xu, 2014).

Mecanismo de deposição eletrostática: A interação eletrostática pode alterar a trajetória das partículas, atraindo-as para a superfície das fibras do filtro por meio de forças eletrostáticas. Este mecanismo é amplamente utilizado para capturar partículas submicrométricas e pode aumentar a eficiência dos meios filtrantes sem aumentar a resistência ao fluxo de ar (Sahay et al., 2012; Wang, 2001).

Mecanismo gravitacional: O mecanismo gravitacional, ou sedimentação por gravidade, tem uma contribuição insignificante para a remoção de partículas ultrafinas. Estudos mostram que esse mecanismo é praticamente irrelevante para partículas menores que 0,5 μm . A importância de cada mecanismo de filtração varia com o tamanho das partículas, sendo que o tamanho de partícula mais penetrante, geralmente considerado entre 100 e 300 nm, representa um desafio particular para os filtros de ar de alta eficiência (Bull, 2008; Xu, 2014).

Qualquer processo de filtração envolve uma combinação de vários mecanismos de coleta. O mecanismo ou combinação de mecanismos predominantes em cada caso depende tanto das características do meio filtrante como do aerossol a ser tratado (Cheremisinoff, 1993).

3.7 FUNCIONALIZAÇÃO DE MEIOS FILTRANTES

Quando se utilizam polímeros na produção de meios filtrantes, esses materiais podem ser facilmente infectados por bactérias e outros microrganismos, o que diminui sua eficiência de filtração (Liu *et al.*, 2017). Uma forma de contornar esse problema é funcionalizar o material com compostos que conferem características biocidas, como nanopartículas, surfactantes e óleos essenciais. Essa funcionalização pode eliminar microrganismos presentes no ambiente, como vírus e bactérias, aumentando assim a eficiência e a durabilidade dos filtros.

A presença de compostos biocidas impede a formação de biofilmes, que podem obstruir os poros do filtro e reduzir significativamente sua eficiência. Filtros funcionalizados com agentes biocidas requerem trocas menos frequentes, pois mantêm sua capacidade de filtração por períodos mais longos. Além disso, filtros biocidas não apenas capturam partículas, mas também inativam patógenos, contribuindo para um ambiente mais saudável. A eliminação de vírus e bactérias patogênicos ajuda a prevenir a propagação de doenças respiratórias e outras infecções (Liu *et al.*, 2017).

Filtros com propriedades biocidas são especialmente úteis em hospitais, laboratórios e outras instalações onde a esterilidade do ar é crucial. A funcionalização com biocidas torna os filtros adequados para uso em indústrias que requerem altos níveis de higiene e controle de microrganismos.

3.7.1 Nanopartículas

Por apresentarem tamanho muito pequeno, as nanopartículas possuem propriedades diferentes quando comparadas ao mesmo material em tamanhos maiores, podendo ser aplicadas em diversas situações e gerando uma ampla gama de produtos (Chen *et al.*, 1998). As propriedades que podem variar com o tamanho da partícula incluem solubilidade, transparência, cor, condutividade, ponto de fusão e comportamento catalítico (Bhatt e Tripathi, 2011). Alguns

autores definem nanopartículas como partículas com diâmetro menor que 100 nm (Aitken, Creely e Tran, 2004; Davies, 2001). Devido ao seu pequeno diâmetro, essas partículas apresentam uma área superficial maior e propriedades como solubilidade, transparência, cor, condutividade, pontos de fusão e comportamento catalítico que variam consideravelmente com o tamanho (Bhatt e Tripathi, 2011).

Dito isto, os nanomateriais podem ter várias aplicações em diversas áreas, como medicina (Jayakumar *et al.*, 2010), farmacêutica (Mei *et al.*, 2013), alimentícia (Pradhan *et al.*, 2015), têxtil (Patra & Gouda, 2013), dispositivos eletrônicos (Kim *et al.*, 2016) e filtração (Aamer, Heo e Jo, 2021).

Nanopartículas inorgânicas, como metais e seus óxidos, têm alta atividade devido ao pequeno tamanho de partícula e à grande área superficial (Horie, 2014). No entanto, quando aplicadas à produção de nanofibras, as nanopartículas tendem a criar aglomerados, dificultando sua distribuição uniforme na fibra (Ding *et al.*, 2019). Esses aglomerados têm maior tendência a se desprender da fibra (Mossman *et al.*, 2007). Portanto, a distribuição das nanopartículas é um dos fatores cruciais na produção desse tipo de material.

Dentre os óxidos aplicados em nanofibras, destaca-se o óxido de zinco (ZnO), um material barato, considerado não tóxico e seguro, desde que produzido adequadamente. Devido às suas características de semicondutor, com capacidade de emissão e absorção na região do ultravioleta, o óxido de zinco tem sido utilizado em diversas áreas como têxtil, farmacêutica, eletro-tecnológica, fotocatalise, entre outras, tanto como aumentar efeitos biocidas como fotocatalíticos (Sirelkhatim *et al.*, 2015). Além disso, o ZnO é estudado como material bactericida, agindo na destruição de esporos (Shekh, Patel e Patel, 2018).

Shalaby e colaboradores, (2018) desenvolveram nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) incorporadas com nanopartículas de óxidos de cobre (CuO) e zinco (ZnO) para aplicação em filtração de água com propriedades bactericidas. A produção das nanofibras envolveu a utilização de PAN a 13% em peso, com concentrações variando entre 1%, 2% e 3% em peso de ZnO e CuO. As nanofibras resultantes apresentaram diâmetros entre 170 e 250 nm, sem evidências de deformações ou grânulos. Embora as imagens não tenham permitido avaliar a distribuição das nanopartículas, a análise por EDX confirmou a presença das mesmas. Nos ensaios de atividade antimicrobiana, realizados com *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, observou-se que tanto o ZnO quanto o CuO demonstraram efeito inibitório no crescimento de

ambas as bactérias, enquanto a amostra contendo apenas PAN, sem nanopartículas, não apresentou atividade bactericida.

Bortolassi e colaboradores, (2019) fabricaram nanofibras de PAN incorporadas com três tipos de nanopartículas: dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e prata (Ag), aplicados à filtração de ar, com efeito bactericida. A solução polimérica foi preparada com uma concentração de 9,1% de PAN em peso, e a mesma quantidade de nanopartículas foi adicionada à solução. As fibras obtidas tinham diâmetro médio de 242 a 301 nm e queda de pressão de 81,17 a 183,17 a uma velocidade superficial de 3 cm/s. As fibras não apresentaram deformações, mas possuíam uma grande quantidade de aglomerados de partículas nas amostras com ZnO e TiO₂, devido ao método de incorporação utilizado para as fibras e à tendência de aglomeração. Os autores utilizaram a bactéria *E. coli*. para os testes biológicos, sendo que a amostra contendo prata apresentou efeito bactericida, mas tanto a amostra que continha apenas PAN quanto as com ZnO e TiO₂ não apresentaram efeito bactericida significativo. Tal resultado é, provavelmente, devido à grande quantidade de aglomerados que inibiu o efeito bactericida por não estarem bem distribuídos nas fibras, ou o método utilizado para realização dos testes não foi adequado. Outros autores conseguiram alcançar características biocidas utilizando concentrações menores de nanopartículas, o que melhorou a distribuição destas nas fibras, como será abordado a seguir.

Pardo-Figuerez e colaboradores, (2021) desenvolveram nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) incorporadas com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) para aplicação em respiradores com propriedades bactericidas. A solução foi preparada com concentrações de PAN de 11% e 20% em peso, e concentrações de ZnO de 1%, 3%, 10% e 20% em peso, utilizando agitação por aproximadamente 12 horas, seguida de 2 minutos de agitação por ultrassom. Os testes de filtração foram realizados com aerossóis de óleo de parafina, com tamanhos variando de 0,140 a 4 µm, simulando gotículas respiratórias. As nanofibras produzidas apresentaram diâmetro médio de 282,5 nm, sem deformações, e as nanopartículas foram uniformemente distribuídas na superfície das fibras. A eficiência de coleta variou entre 97% e 99%. Para os ensaios de atividade antimicrobiana, foram utilizadas as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Observou-se que as concentrações de 1% e 3% de ZnO resultaram em atividade antimicrobiana e inibição do crescimento bacteriano. No entanto, para concentrações de 10% e 20%, apesar de uma maior atividade antimicrobiana, houve uma redução evidente na inibição do crescimento bacteriano em comparação com filtros de menores concentrações, o que foi atribuído à aglomeração das nanopartículas. Portanto, recomenda-se o

uso de menores concentrações de nanopartículas para assegurar uma distribuição mais uniforme nas nanofibras

Nageh e colaboradores, (2022) produziram nanofibras utilizando PVDF incorporado com nanopartículas de ZnO, em concentrações de 0%, 2% e 5% em massa. As fibras foram obtidas por eletrofiação para aplicação em máscaras. Os diâmetros das nanofibras com 0%, 2% e 5% de nanopartículas foram de 194 nm, 164 nm e 83 nm, respectivamente. Imagens de MEV mostraram a presença de nanopartículas na superfície das fibras, embora a distribuição não tenha sido uniforme devido à formação de grânulos (beads). Embora os autores não tenham realizado testes de filtração, este estudo é um dos poucos que investigam o efeito das nanopartículas de ZnO em vírus. Utilizando adenovírus humano tipo-5, e por meio de ensaio quantitativo de reação em cadeia da polimerase, constatou-se que, nas fibras contendo 5% de ZnO, apresentou inibição do vírus (Nageh *et al.*, 2022).

Outra aplicação muito utilizada, especialmente para nanopartículas de ZnO, é em curativos que aceleram a cicatrização e evitam infecções (Nandhini *et al.*, 2023), e em filmes para alimentos que controlam bactérias e fungos que podem estragar os alimentos (Ding *et al.*, 2023).

3.7.2 Surfactantes

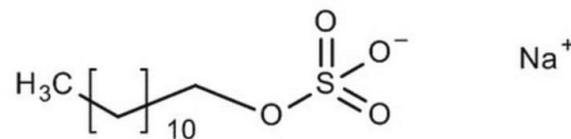
Surfactantes são moléculas anfifílicas, compostas por uma cabeça hidrofílica (que pode ser iônica ou não iônica) e uma cauda hidrofóbica. Eles são classificados de acordo com a polaridade do grupo de cabeça em quatro categorias: não iônicos (sem carga), aniônicos (carga negativa), catiônicos (carga positiva) e zwitteriônicos (com cargas positiva e negativa). Essa diversidade no grupo de cabeça resulta em variados comportamentos de adsorção e solubilidade, tornando-os úteis em diversos setores industriais.

A aplicação tradicional dos surfactantes é como agentes tensoativos. Eles exploram sua capacidade de se adsorver em superfícies sólidas e interfaces fluidas, posicionando a parte hidrofílica na fase aquosa e a parte hidrofóbica na outra fase. Isso permite que os surfactantes atuem como agentes umectantes, dispersantes, emulsificantes, espumantes, antiespumantes e lubrificantes. São utilizados em uma vasta gama de produtos de consumo e industriais, incluindo detergentes e sabonetes, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e produtos de cuidados pessoais, herbicidas, inseticidas e sanitizantes (Schramm, 2003).

Além disso, foi verificado que a rica e diversa química dos surfactantes lhes confere uma ampla gama de propriedades bioativas, como antimicrobianas, antioxidantes, antivirais, anti-inflamatórias, anticancerígenas e antienvhecimento. Essas propriedades bioativas provavelmente resultam da capacidade dos surfactantes de interagir com proteínas e membranas lipídicas (Otzen, 2017; Pedersen *et al.*, 2020).

Entre os surfactantes, os aniônicos são os principais constituintes dos detergentes sintéticos, com diversas utilizações industriais e domésticas, como na preparação de detergentes, pastas de dente e cremes de barbear. Um exemplo dessa categoria é o dodecil sulfato de sódio (SDS) ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) (Figura 4).

Figura 4: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS).



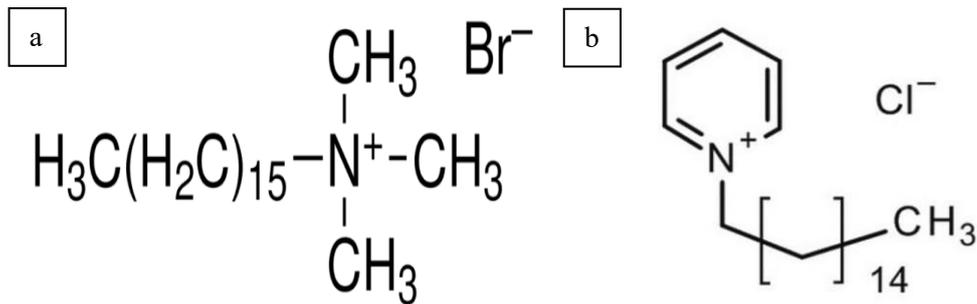
Os surfactantes catiônicos são amplamente utilizados como soluções bactericidas em produtos como medicamentos para garganta e enxaguantes bucais. Esses compostos são eficazes contra uma ampla gama de microrganismos devido à sua capacidade de interagir com as membranas celulares, causando a ruptura das mesmas e a morte celular (Chang *et al.*, 2017b, 2017a).

Exemplos dessa categoria incluem o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$), conhecido por sua estabilidade e eficácia em uma variedade de formulações, e o cloreto de cetilpiridínio (CPC) ($(\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN})$), frequentemente encontrado em produtos de higiene bucal devido às suas propriedades antimicrobianas eficazes (Figura 5). Na Tabela 2 podemos observar os principais trabalhos referentes à incorporação de surfactantes em nanofibras, voltados a otimização de nanofibras.

Tabela 2: Resumo dos trabalhos que utilizam surfactantes para melhorar características das nanofibras.

	Polímero	Surfactante	Resumo
(Kang <i>et al.</i> , 2021)	PAN	CTAB (1,3%)	O trabalho utilizou nanofibras de PAN incorporadas com CTAB para modificar a morfologia das fibras. Ele investiga a formação de <i>nanonets</i> e sua aplicação como filtro de ar para capturar partículas PM10.
(Peter, Myung e Cwierny, 2018)	PAN	SDS (1%) com óxido de ferro (0,5-3%)	Utilizou nanofibras de PAN incorporadas com nanopartículas de óxido de ferro aplicada a filtração de água com metais pesados. O SDS foi incorporado para melhorar a distribuição das nanopartículas.
(Almeida, de <i>et al.</i> , 2020)	Acetato de celulose	Brometo cetil piridínio (CPB) 0,5%	Foram utilizadas nanofibras de acetato de celulose incorporadas com CPB para melhorar a morfologia e a eficiência na filtração de ar com PM < 0,3.
(Dastbaz, Pakizeh e Namvar-Mahboub, 2016)	PAN	Nanotubo de carbono (F-MWCNT) e (SDS).	O artigo descreve um estudo sobre a influência do nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado (F-MWCNT) e o dodecil sulfato de sódio (SDS) nas características e desempenho da membrana de poliácridonitrila (PAN) aplicadas a filtração de água.
(Wang <i>et al.</i> , 2024)	Polivinilideno fluorido-co-hexafluoropropileno (PVDF - HFP)	SDS (0,1%, 0,3% 0,5% 1%)	Fabricação e teste de membranas de nanofibras eletrofiadas de PVDF-HFP, incorporadas com SDS, para melhorar a morfologia e mistura dos polímeros, para filtragem de partículas nanométricas (PM 0,3) presentes no ar.
(Zhou <i>et al.</i> , 2022)	PVDF	SDS (0,1%)	Nanofibras de dupla estrutura PVDF/SDS podem ser usadas para proteção pessoal eficiente em minas subterrâneas de alta temperatura. Trabalho utiliza SDS para criar uma estrutura ramificada, semelhante a árvores nas fibras, que apresenta uma maior eficiência de filtração de poeira.
(Salehizadeh, Taghizadeh e Zahra, 2022)	Acetato de celulose (CA) / quitosana (CHI) / poli (óxido de etileno) (PEO)	SDS (3%)	Produção e otimização de nanofibras eletrofiadas a partir de uma mistura de acetato de celulose, quitosana e poli (óxido de etileno) utilizando uma solução de ácido acético. Eles investigaram o impacto da relação CA/CHI, relação CHI/PEO, SDS e oxalato de amônia no diâmetro, resistência à tração, alongação e porosidade das nanofibras
(Bonakdar <i>et al.</i> , 2023)	Poli (succinato de butileno) (PBS)	CTAB (0,04 m/v)	Fabricação de membranas ultrafinas e porosas de poli (succinato de butileno) (PBS) com o uso de eletrofiliação. Foi encontrada dificuldade no processamento do polímero PBS, mas a adição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) gerou nanofibras sem defeitos. O uso do CTAB aumentou a porosidade, a hidrofobicidade e a capacidade de absorção de água da membrana, além de melhorar sua elasticidade e biodegradabilidade.
(Lakshmana <i>et al.</i> , 2021)	PAN	CTAB (1%)	Filtro de ar de nanofibras de PAN, com alta eficiência e baixa queda de pressão, capaz de eliminar a poluição por material particulado (PM 2,5). O filtro produzido pelo tratamento de CTB apresenta eficiência de remoção de mais de 99,9% maior que a do filtro sem o surfactante.

Figura 5: Estrutura química do: a) CTAB e b) CPC



A incorporação de surfactantes em nanofibras é uma prática comum, especialmente para melhorar a morfologia das nanofibras, tornando-as mais uniformes e, conseqüentemente, aumentando a eficiência de filtração. Os surfactantes mais utilizados são o SDS e o CTAB, como observado na Tabela 2. No entanto, o CPC é pouco estudado para este tipo de aplicação. A seguir, será discutido como a funcionalização das nanofibras pode afetar microrganismos como vírus e bactérias, apresentando nanofibras funcionalizadas com o objetivo de eliminar esses agentes patogênicos.

Infecções virais e bacterianas são uma das principais causas de morbidade e mortalidade em todo o mundo (Weiss *et al.*, 2020). Complicações diversas podem resultar dessas infecções, incluindo doenças respiratórias, tromboembólicas e cardiovasculares, que frequentemente estão associadas a infecções bacterianas secundárias (He *et al.*, 2018). Nos últimos anos, o mundo enfrentou a pandemia do coronavírus, cuja transmissão pode ocorrer em contatos de curta distância na forma de aerossóis ou gotículas (Setti *et al.*, 2020). A capacidade do vírus de se aglomerar com partículas de poluição sólida ou líquida presentes na atmosfera o torna extremamente infeccioso (Setti *et al.*, 2020). Dessa forma, o vírus, quando transportado por aerossóis (diâmetro $< 5 - 10 \mu\text{m}$), pode ser transmitido de uma pessoa infectada para uma pessoa saudável por meio de gotículas respiratórias, seja pela respiração, tosse ou espirro (Cook, 2020). A via aérea de curta distância, portanto, é a principal forma de disseminação de patógenos ou infecções respiratórias (Chen, W. *et al.*, 2020).

Diante disso, há uma grande necessidade de desenvolver ferramentas de proteção avançadas para controlar a velocidade de disseminação viral, reduzir a necessidade de internação hospitalar e proteger a vida das pessoas, especialmente aquelas em grupos de alto risco. A filtração por membranas de nanofibras é um método relativamente novo que oferece várias vantagens devido às suas propriedades ajustáveis e alto desempenho. Isso se deve ao tamanho

reduzido dos poros, que varia de submicrônico a vários micrômetros, proporcionando um mecanismo de captura mais eficaz para partículas aéreas pequenas, abaixo de 300 nm. Além disso, a alta razão de área de superfície/volume dessas membranas aumenta significativamente a capacidade de deposição de poluentes na superfície da fibra (Zhu *et al.*, 2020).

Além dos benefícios de alta eficiência de filtração, a funcionalização de nanofibras eletrofiadas através da adição de vários compostos, como nanomateriais metálicos e não metálicos, vesículas e nanocristais de celulose, permite projetar nanofibras avançadas com propriedades excepcionais, incluindo atividades antibacterianas, antivirais e de auto desinfecção. Essa capacidade de personalização torna as nanofibras eletrofiadas o material ideal para enfrentar os problemas atuais (Wu *et al.*, 2022).

Vários métodos foram sugeridos, como o uso de polímeros com grupos carregados, como polications, polímeros com estruturas orgânicas, ou a adição de pequenas moléculas antivirais, como íons metálicos (Jarach, Dodiuk e Kenig, 2020). O poli(acrilonitrila) (PAN) é um polímero sintético termoplástico que possui boas propriedades mecânicas, além de alta estabilidade química (Homaeigohar *et al.*, 2020) e térmica (Hussain *et al.*, 2021). Ele tem sido incorporado em vários campos, incluindo mídias de filtração, têxteis biomédicos e roupas de proteção (Ucar *et al.*, 2015). As nanofibras de PAN podem ser funcionalizadas com nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos, como prata (Ag) (Bortolassi, Ana Cláudia Canalli *et al.*, 2019; Sohrabi, Abbasi e Sadighzadeh, 2023), dióxido de titânio (TiO₂) (Bortolassi, Ana Cláudia Canalli *et al.*, 2019), nanopartículas de óxido de cobre (CuO) (Hashmi, Ullah e Kim, 2019), óxido de grafeno (Sharma *et al.*, 2021), agentes antibacterianos como N-halamina (Huang *et al.*, 2019) e agentes antivirais como viroblock (tecnologia ou produto que possui propriedades virucidas) (Hussain *et al.*, 2021) e tetraidropirimidina (PTHP) (Guo *et al.*, 2022). Na Tabela 3, são apresentados trabalhos que incorporam compostos em nanofibras para eliminar bactérias e vírus.

Apesar de muitas técnicas já terem sido aplicadas para funcionalizar materiais com características biocidas, a utilização de surfactantes para esse fim é uma abordagem recente. Quando se trata de testes com vírus, a quantidade de materiais filtrantes com ação virucida é ainda mais limitada. Observa-se que, para aplicação de surfactantes com efeito bactericida, a maioria dos trabalhos utiliza o CTAB, enquanto o SDS e o CPC são pouco abordados com essa finalidade. Já os testes de meios filtrantes com ação virucida são ainda mais escassos, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Resumo dos trabalhos que utilizam aditivos para melhorar características biocidas das nanofibras.

	Polímero	Agente biocida	Microrganismo	Resumo
(Cui <i>et al.</i> , 2023)	PAN	CTAB (4,6%) e SiO ₂	<i>Escherichia coli</i> e <i>taphylococcus aureus</i>	Produziu nanofibras de PAN incorporadas com CTAB e Sílica, para aplicação em filtração de ar, para PM 0,3 e com efeito bactericida. Conseguiu 99% de redução bactericidada ambas as bacterias
(Yoon <i>et al.</i> , 2022)	PAN	Nanoparticulas ZnO e Ag.	Vírus Phi X 174	Nanofibras de PAN incorporadas com nanoparticulas mistas de ZnO-Ag, com atividade antiviral. Para ser utilizado como fotocatalizador sólido.
(Emam <i>et al.</i> , 2023)	PAN	Nanoparticulas de óxido de cério (CeO ₂ NPs) (0,25%)	Adenovirus Humano (<i>ADV-5ADVs</i>)	Fabricação de nanofibras eletrofiadas de PAN com a incorporação de nanoparticulas de óxido de cério, que constituem uma barreira efetiva contra a infecção por vírus. As fibras podem ser utilizadas em máscaras faciais antivirais
(Chen <i>et al.</i> , 2022)	PVDF/PAN	CTAB (5, 10, 20, 40%)	<i>Escherichia coli</i> e <i>Bacillus subtilis</i>	Nanofibras mistas de PAN/PVDF incorporadas com CTAB para aplicação como meio filtrante (PM 0,3) com ação bactericida (99%). As nanofibras mistas fazem com que a umidade só passe em uma direção.
(Borsatt, 2014)	PVP/PMMA	CPC (2.5% e 5%)	Fungo <i>Candida albicans</i>	Incorpora CPC na nanofibras de PVP/PMMA, para usar como curativo bucal e diminuir a proliferação de fungos.
(Li <i>et al.</i> , 2023)	PCL/PEO/CS	CTAB (40%)	<i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	Nanofibras de PCL/PEO/ CS com CTAB, foi feita a caracterização e efeito bactericida das nanofibras. Para serem aplicadas como curativo

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa, serão abordados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. A metodologia foi dividida em duas partes: a primeira trata dos testes iniciais e da otimização da metodologia, enquanto a segunda parte aborda a incorporação dos compostos e como esses afetam a estrutura das nanofibras eletrofiadas, a eficiência de filtração de ar e a atividade biocida.

4.1 TESTES INICIAIS E OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA

4.1.1 Materiais

Para a fabricação das nanofibras, utilizou-se o polímero poliacrilonitrila (PAN, massa molecular ~150 g/mol) da marca Sigma Aldrich e o solvente N,N-dimetilformamida (DMF; 99,8%) da marca NeoQuímica. As nanopartículas comerciais de óxido de zinco (ZnO, massa molecular ~81,39 g/mol, diâmetro <100 nm) foram fornecidas pela Sigma Aldrich.

Na escolha do substrato, foram testados a fibra de vidro revestida com PVC (policloreto de vinila) (espessura de 0,31 mm, malha 18x16), nylon (espessura de 0,31 mm, malha 18x16) e TNT (tecido não tecido). A seleção do substrato deve considerar diversos fatores, incluindo a necessidade de que o substrato seja composto por fibras de material rígido que sustentem a deposição das nanofibras, não interfira na filtração e possua boa aderência ao material depositado.

Para a produção das nanofibras, foram utilizadas seringas de 10 ml com agulhas de 0,7 mm e ponta reta. O NaCl (99%), produzido pela Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA), foi empregado na produção das nanopartículas utilizadas nos testes de eficiência de filtração.

4.1.2 Métodos

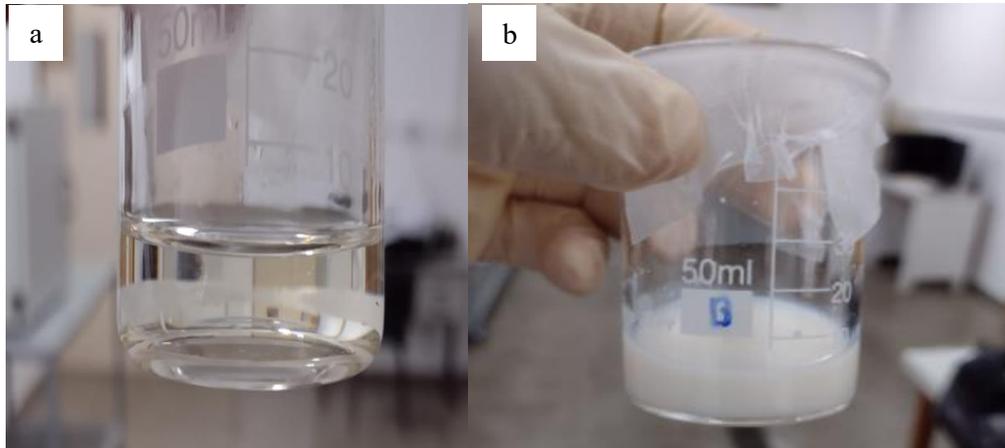
4.1.2.1 Preparo de solução polimérica

No preparo da solução, optou-se por primeiro solubilizar o PAN e, posteriormente, adicionar as nanopartículas, pois esse método é amplamente utilizado na literatura e há relatos de que contribui para a distribuição uniforme das nanopartículas (Aamer; Heo; Jo, 2021; Bortolassi et al., 2019; Tissera et al., 2018). A concentração de nanopartículas normalmente utilizada na literatura para a produção de nanofibras varia de 1% a 10%, pois essas concentrações resultam em uma boa distribuição após a eletrofiação (Aamer; Heo; Jo, 2021; Shalaby et al., 2018; Wang et al., 2020).

As soluções poliméricas foram preparadas utilizando três concentrações diferentes de PAN: 0,9472 g de PAN (8%), 1,066 g de PAN (9%) e 1,184 g de PAN (10%) em 10 mL de DMF. As soluções foram agitadas em um agitador magnético a 350 rpm por 2 horas à temperatura ambiente, até a completa dissolução do PAN. Após essa etapa, nanopartículas de ZnO (correspondendo a 5%, 10% e 15% da massa de PAN) foram adicionadas às soluções, resultando em preparações tanto de soluções contendo apenas PAN quanto de soluções contendo PAN com nanopartículas de ZnO.

O tempo de agitação da solução com as nanopartículas varia bastante na literatura, com tempos de agitação variando de 6 a 48 horas (Aamer; Heo; Jo, 2021; Bortolassi et al., 2019; Haddad; Alharbi, 2019; Shalaby et al., 2018) . Portanto, a solução foi agitada por 5, 15 e 20 horas à temperatura ambiente (~25 °C). A Figura 6 apresenta o aspecto da solução com apenas PAN (transparente) e com as nanopartículas de ZnO (esbranquiçada).

Figura 6: Soluções de PAN 8% dissolvido em DMF e agitadas por 20h: a) somente PAN, b) PAN com 10% de nanopartículas de ZnO.



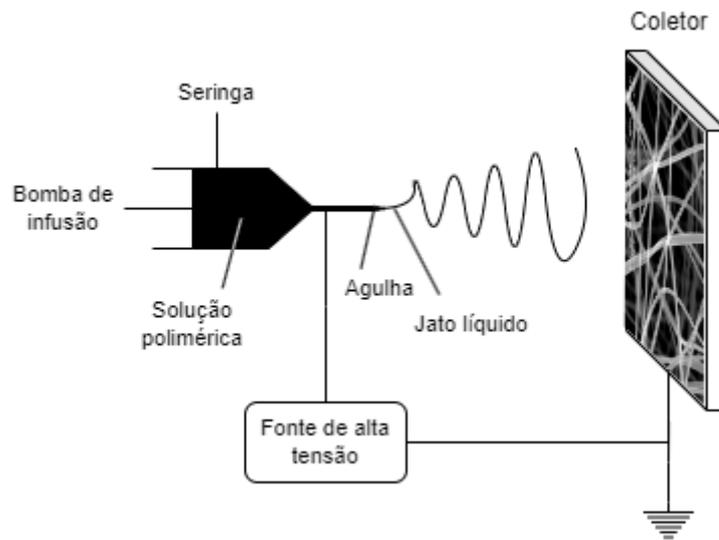
4.1.2.2 Preparação de nanofibras

As nanofibras foram produzidas empregando uma metodologia adaptada da literatura para a produção de fibras poliméricas por eletrofiação, reproduzindo alguns parâmetros como o diâmetro da agulha e a distância do coletor (Aamer; Heo; Jo, 2021; Bortolassi et al., 2019). As soluções foram transferidas para uma seringa de 10 mL com uma agulha de 0,7 mm de diâmetro. A agulha foi acoplada a uma bomba de infusão (Hsensor), mantendo a vazão em 0,73 mL/h. Essa vazão foi escolhida porque a bomba utilizada possui vazões predefinidas, sendo esta a que melhor produziu fibras dentre as opções disponíveis. O sistema conta com uma fonte de alta tensão (Hsensor) responsável por gerar o campo elétrico. Neste trabalho, foram utilizadas tensões elétricas de 14 kV, 16 kV e 18 kV, com um coletor plano de metal. As nanofibras foram depositadas em um substrato composto por fibras de material rígido, que sustentam a deposição das fibras sem interferir na filtração. Neste estudo, utilizou-se fibra de vidro revestida com PVC, embora também tenham sido testados nylon e TNT em etapas subsequentes. A distância entre a agulha e o coletor foi mantida em 16 cm.

Durante o processo de eletrofiação, o campo elétrico é gerado a partir de uma fonte de alta tensão, com o terminal positivo conectado à agulha e o terminal de aterramento ao coletor. Quando o campo elétrico é suficientemente intenso para superar a tensão superficial da solução polimérica, forma-se um jato de solução que se direciona ao eletrodo aterrado (coletor). Durante o trajeto até o coletor, o solvente evapora e as fibras são depositadas no coletor. Esse processo

foi realizado por 30 minutos para cada uma das fibras. Na Figura 7 podemos observar um esquema de como funciona a técnica de eletrofiação.

Figura 7: Esquema da técnica de eletrofiação



4.1.2.3 Testes preliminares: Determinação do substrato, definição de tempo de agitação

Os testes preliminares foram realizados para ajustar as condições de preparo da solução polimérica, como o tempo de agitação da solução e o substrato utilizado como suporte para o meio filtrante. Foram fixadas a concentração de PAN em 8% e a voltagem em 18 kV, variando a concentração de ZnO entre 5% e 10%, estas condições foram escolhidas a partir de trabalhos da literatura (Aamer; Heo; Jo, 2021; Bortolassi et al., 2019; Haddad; Alharbi, 2019; Shalaby et al., 2018). O tempo de agitação é crucial devido à tendência dos óxidos metálicos de se aglomerarem, o que pode reduzir sua eficácia. Portanto, é importante que esses óxidos fiquem bem distribuídos nas fibras (Aamer; Heo; Jo, 2021; Shalaby et al., 2018; Wang et al., 2020). Para garantir uma distribuição homogênea, foram testados diferentes tempos de agitação, variando de 5 a 20 horas.

Os substratos testados foram: tecido não tecido (TNT), nylon e fibra de vidro revestida com policloreto de vinila (PVC). O TNT foi escolhido pela sua estrutura fibrosa e flexibilidade, enquanto o nylon foi selecionado por sua resistência e durabilidade. A fibra de vidro revestida com PVC foi considerada devido à sua rigidez e estabilidade química. Cada substrato foi

avaliado quanto à sua capacidade de suportar a deposição de nanofibras e sua influência na eficiência da filtração.

Esses testes permitiram identificar o substrato mais adequado e o tempo de agitação ideal para garantir a melhor distribuição das nanopartículas e o melhor desempenho do meio filtrante.

Na Tabela 4 se encontra resumidamente os parâmetros utilizados para produzir a solução e as nanofibras utilizando a técnica de eletrofiação.

Tabela 4: Resumo dos parâmetros da solução e condições de eletrofiação utilizadas nos testes iniciais.

Variáveis	Valores
Concentração de PAN	8%, 9% e 10%
Concentração de ZnO	5%, 10% e 15%
Volume de solvente	10 mL
Tempo de agitação	5 h, 15 h e 20 h
Temperatura de agitação	Ambiente (~27°C)
substrato	PVC, TNT e Nylon
Vazão	0,73 mL/h
Tensão	14 kV, 16 kV e 18 kV
Distância do coletor	16 cm
Tempo de eletrofiação	30 min

4.1.2.4 Caracterização de meios filtrantes

Os meios filtrantes utilizados foram caracterizados. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para determinar a presença de nanopartículas e a distribuição do diâmetro das fibras, sendo obtidas com o microscópio XL-30 FEG, utilizando metalização com ouro. Foram analisadas 3 imagens de regiões diferentes de cada amostra com ampliação de 5000x para determinar a distribuição do diâmetro da fibra e o diâmetro médio. A análise de EDS, mostrou a quantidade de zinco na amostra e os mapas elementais foram utilizados para observar a distribuição de Zn na amostra. Para determinar a distribuição do diâmetro das fibras, foi utilizado o software ImageJ, coletando 50 medições de diâmetros de fibra de cada imagem (Bortolassi; Guerra; Aguiar, 2017).

4.1.2.5 Análise estatística- Planejamento experimental

A partir dos dados coletados nas etapas anteriores, foi utilizado o planejamento experimental para otimização dos meios filtrantes. O planejamento fatorial completo 2^3 foi escolhido por ser de simples execução e interpretação, além de permitir a análise da influência dos fatores e da combinação entre eles, a partir de um número pequeno de experimentos (MONTGOMERY; RUNGER, 2014). Este método facilita a identificação das variáveis mais significativas e suas interações, proporcionando uma abordagem eficiente para a otimização dos parâmetros operacionais e melhoria do desempenho dos filtros.

Foi realizado um planejamento fatorial completo com três fatores, cada um com dois níveis (2^3), com duas réplicas no ponto central, totalizando 10 experimentos, conforme mostra a Tabela 5. Os fatores considerados foram a concentração de PAN (%), a concentração de nanopartículas de ZnO (%) e a intensidade da tensão aplicada durante o processo de eletrospinação (kV), conforme detalhado na Tabela 6. A resposta para estes experimentos será o diâmetro médio das nanofibras, obtido a partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Tabela 5: Planejamento experimental 2^3 .

Experimento	Concentração PAN (%)	Concentração ZnO (%)	Tensão aplicada (kV)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0

Tabela 6: Valores de operação dos fatores correspondentes para cada nível do planejamento.

Nível	Concentração PAN (%)	Concentração ZnO (%)	Tensão aplicada (kV)
-1	8	5	14
0	9	10	16
1	10	15	18

4.2 CARACTERIZAÇÃO, PERFORMANCE E CARACTERÍSTICAS BIOCIDA DE FILTROS DE PAN INCORPORADOS COM DIVERSOS COMPOSTOS

4.2.1 Materiais

Para a fabricação das nanofibras, utilizou-se o polímero poliacrilonitrila (PAN, Massa molecular ~150 g/mol) da marca Sigma Aldrich, com N,N-dimetilformamida (DMF, 99,8%) da NeoQuímica como solvente. As nanopartículas comerciais de óxido de zinco (ZnO, MM ~81,39 g/mol, diâmetro <100 nm) da marca Sigma Aldrich e os surfactantes: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de cetilpiridínio (CPC), foram adquiridos da Sigma-Aldrich, enquanto o dodecil sulfato de sódio (SDS) foi obtido da Neon. Esses compostos foram escolhidos, por serem utilizados em produtos que tem efeito bactericida.

O substrato selecionado para deposição das nanofibras foi a fibra de vidro revestida com PVC (espessura de 0,31 mm, malha 18x16). Para gerar as nanopartículas empregadas nos testes de filtração, foi utilizado uma solução de Cloreto de sódio (NaCl, 99%; Sigma-Aldrich). As soluções poliméricas utilizadas na produção das nanofibras, foram inseridas em seringas de 10 ml com agulhas de 0,7 mm de diâmetro e ponta reta, estas foram empregadas no equipamento de eletrofiação.

O cultivo bacteriano foi realizado com a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922), escolhidas devido ao seu uso comum em análises microbiológicas, já que estas são responsáveis por contaminações alimentares e infecções humanas. Os meios de cultura foram preparados com caldo de soja triptona (TSB), ágar de soja triptona (TSA) e ágar Mueller-Hinton (MH), todos obtidos da Oxoid Holdings Ltda.

Para os testes virais, foram utilizadas a linhagem celular vero (ATCC® CCL-81™, passagem 36) e a linhagem viral *SARS-CoV-2* (Hcov-229e). Para fins comparação também foi utilizado um filtro comercial de ar-condicionado de carro comercializado como virucida.

4.2.2 Métodos

4.2.1.1 Preparo da solução polimérica

A solução foi agitada em um agitador magnético a 350 rpm por 3 horas a uma temperatura de 50 °C, visando garantir a completa solubilização dos surfactantes no PAN, até obter uma solução transparente e ligeiramente amarelada. Em seguida, as soluções foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente. Para a amostra contendo 15% de ZnO, o PAN foi inicialmente agitado por 2 horas à temperatura ambiente (~25 °C). Após a solubilização do PAN, nanopartículas de ZnO, correspondentes a 15% da massa do PAN, foram adicionadas à solução, que foi então agitada à mesma temperatura por 20 horas para assegurar a incorporação homogênea das nanopartículas.

4.2.1.2 Condutividade elétrica e viscosidade da solução polimérica

Para examinar o impacto da incorporação de surfactantes na solução e morfologia das nanofibras, foram realizadas as seguintes caracterizações. A condutividade elétrica da solução foi medida utilizando um condutivímetro de bancada (modelo W12D – *Bel engineering*). Para determinar a reologia de cada solução (ensaios duplicados), utilizamos um Reômetro de cilindro coaxial Brookfield LV-DVIII (*Brookfield Engineering Laboratories Inc.*, Middleboro, EUA) equipado com adaptador de pequenas amostras e *spindle* SC4-25. A velocidade de rotação do sensor era aumentada de forma gradativa até um determinado valor, sendo reduzida posteriormente. O software Brookfield Rheocalc 3.2 controlou o Reômetro e coletou os dados experimentais sobre a taxa de cisalhamento em determinados valores de cisalhamento.

4.2.1.3 Preparo das nanofibras

A metodologia aplicada nesta etapa foi semelhante à utilizada na seção 4.1. As soluções foram transferidas para uma seringa de 10 mL com uma agulha de 0,7 mm de diâmetro. A agulha foi acoplada a uma bomba de infusão (Hsensor), mantendo a vazão em 0,73 ml/h. O sistema também conta com uma fonte de alta tensão (Hsensor) que gera uma tensão elétrica. Neste trabalho, utilizou-se uma tensão elétrica de 14 kV e um coletor plano de metal (30 cm de diâmetro). As nanofibras foram depositadas em um substrato de fibra de vidro revestido com

PVC. A distância entre a agulha e o coletor foi de 16 cm. Os parâmetros utilizados na produção da solução e nanofibras pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7: Resumo dos parâmetros utilizados na preparação da solução e na etapa de eletrofição

Variáveis	Valores
Concentração de PAN	8%
Concentração de ZnO	15%
Concentração CTAB	1,5%, 2% e 2,5%
Concentração CPC	1,5%, 2% e 2,5%
Concentração SDS	1,5%, 2% e 2,5%
Volume de solvente	10 mL
Vazão	0,73 mL/h
Tensão	14kV, 12 kV e 8 kV
Distância do coletor	16 cm
substrato	PVC
tempo de agitação	3 h
Temperatura de agitação	50°C
Tempo de eletrofição	30 min

4.2.1.4 Caracterização dos materiais filtrantes

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para determinar a morfologia, a presença de nanopartículas e a distribuição do diâmetro das fibras, utilizando o microscópio XL-30 FEG. As amostras foram fixadas nos suportes com fita de carbono e revestidas com uma camada de ouro por 90 segundos (modelo SCD 004 sputter coater, Balzers). Foram analisadas 3 imagens de regiões diferentes de cada amostra, com ampliação de 5000x, para determinar a distribuição e o diâmetro médio das fibras.

Para a análise da distribuição do diâmetro das fibras, utilizou-se o software ImageJ, coletando-se 50 medidas de diâmetro de fibra de cada imagem, conforme a metodologia proposta por Bortolassi, Guerra e Aguiar (2017). A espessura dos meios filtrantes foi medida com um Micrômetro Medidor de Espessura Digital (Marcar *Protector*). As medições foram realizadas 5 vezes em diferentes pontos do meio filtrante, devido à pequena variação de espessura causada pelo uso de um coletor plano.

Para entender o comportamento térmico dos meios filtrantes, foram realizadas análises de TGA e DSC. As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas utilizando um

instrumento PerkinElmer TGA 4000, sob um fluxo de 20 mL/min de N₂, com aquecimento de 25 a 900 °C a uma taxa de 20 °C/min. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada com um instrumento PerkinElmer Jade DSC, com a amostra aquecida de 25 a 400 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob um fluxo de 30 mL/min de N₂.

Para identificar e caracterizar os componentes químicos dos meios filtrantes, foi realizada a análise dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O FTIR foi adquirido na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando um instrumento Nicolet Summit FTIR equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. Para verificar se a hidrofobicidade dos meios filtrantes se altera com a adição dos compostos, foi realizada a análise do ângulo de contato. O ângulo de contato das amostras foi medido utilizando um Tensiômetro Óptico (modelo Theta, Attension), com água ultrapura (Milli-Q) como líquido de contato.

4.2.1.5 Filtração e queda de pressão

Os testes de filtração foram realizados com base na norma NBR ISO 29463-1, que é utilizada para classificar filtros de alta eficiência destinados à remoção de partículas no ar. A norma NBR ISO 29463-1, derivada da norma internacional ISO 29463, especifica os métodos de teste e os critérios de classificação para filtros EPA (*Efficient Particulate Air*), HEPA (*High-Efficiency Particulate Air*) e ULPA (*Ultra-Low Penetration Air*). Esta norma é essencial para garantir que os filtros atinjam os níveis de eficiência necessários para aplicações críticas, assegurando a remoção eficaz de partículas do ar, incluindo as menores e mais penetrantes partículas.

Para determinar a eficiência de coleta das partículas e a queda de pressão utilizou-se a unidade experimental descrita na Figura 8, presente no Laboratório de Controle Ambiental, da Universidade Federal de São Carlos. Na unidade experimental utilizada para os testes de filtração de nanopartículas, o ar fornecido por um compressor (modelo MSV 12/175, Schulz) foi direcionado para a linha principal e passou por um sistema de purificação (modelo 3074B, TSI) para a remoção de óleos, gotas de líquidos, partículas finas e umidade residual. Simultaneamente, um gerador de nanopartículas (modelo 3079, TSI), operando com uma solução de NaCl a 0,1 g/L, produziu um aerossol concentrado, que foi então desumidificado

por um secador por difusão (modelo 3062, TSI) antes de ser encaminhado para a linha principal, onde se misturou com o ar comprimido.

Após a mistura, o aerossol foi submetido a um neutralizador de Kr-85 (modelo 3054, TSI) para eliminar cargas eletrostáticas residuais, antes de atingir um filtro de ar contendo o meio filtrante (diâmetro de 5 cm). O ar limpo, após a filtração, foi conduzido a um rotâmetro (modelo 4100, TSI) conectado ao final da linha principal, com a taxa de fluxo controlada em 1,5 L/min. A temperatura e a umidade relativa foram monitoradas utilizando um instrumento portátil (HygroPalm, Rotronic).

Uma válvula de três vias possibilitou a coleta de amostras tanto a jusante quanto a montante do filtro. O fluxo de amostra passou por um neutralizador de Am-241 antes de ser analisado com um espectrômetro de mobilidade de partículas por varredura (SMPS) (modelo 3936, TSI), que consiste em um classificador eletrostático (modelo 3080, TSI), um analisador de mobilidade diferencial (modelo 3081 long DMA, TSI) e um contador de partículas ultrafinas (UCPC, modelo 3776, TSI). O processamento e a visualização dos dados foram realizados com o software *Aerosol Instrument Manager*[®] (TSI). As taxas de fluxo do gás de arraste e da amostra foram de 15 e 1,5 L/min, respectivamente. Todas as medições foram realizadas em triplicata. A Figura 9 apresenta a distribuição do tamanho das nanopartículas determinada a montante da entrada do filtro.

Figura 8: Funcionamento da Unidade experimental, utilizada em testes de eficiência e queda de pressão

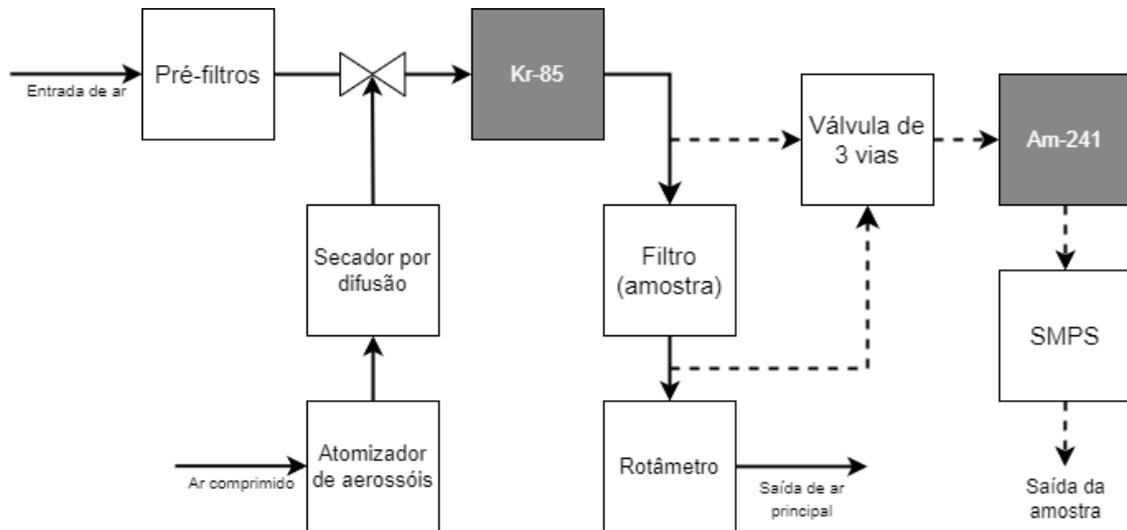
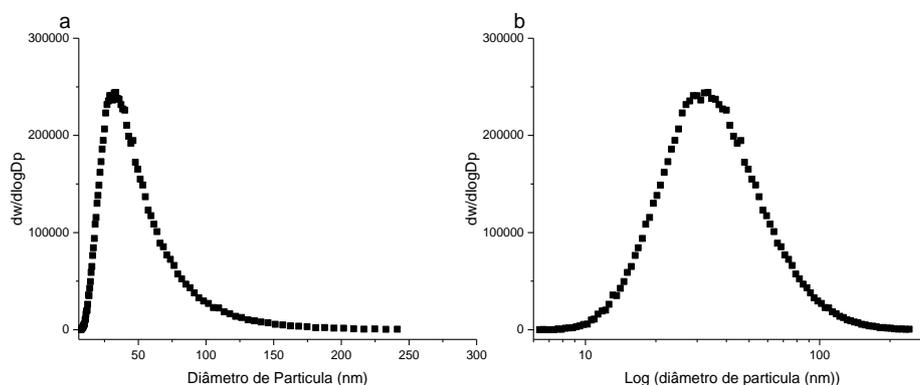


Figura 9: Distribuição do tamanho das partículas das nanopartículas geradas a partir da solução de NaCl a 0,1 g/L. a) Diâmetro das partículas b) Log (diâmetro das partículas)



A eficiência de coleta foi avaliada utilizando partículas de 6,38 a 241,4 nm. As partículas foram geradas a partir de uma solução de NaCl a 0,1 g/L, com uma velocidade superficial do ar de 4,8 cm/s, vazão de 1500 mL/min e área de filtração de 5,2 cm². A eficiência (E) foi

calculada experimentalmente pela relação entre as concentrações de entrada (C_0) e saída (C_1), conforme a Equação 1 cuja eficiência (η) foi calculada experimentalmente pela relação entre as concentrações de entrada (C_0) e saída (C_1).

$$\eta = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Para que um filtro seja considerado eficiente, é essencial que ele apresente alta eficiência de coleta, baixa queda de pressão e alta permeabilidade. A permeabilidade é uma medida macroscópica que indica a facilidade com que um fluido, submetido a um gradiente de pressão, percola pelos vazios de um meio poroso. Segundo a teoria clássica de filtração, utiliza-se geralmente baixa velocidade superficial nos experimentos de filtração de ar devido ao mecanismo de coleta por difusão das pequenas partículas nessa velocidade (Yang, 2012).

A permeabilidade pode ser determinada utilizando a Equação 2, conhecida como equação de Forchheimer para fluidos compressíveis, onde a queda de pressão descreve uma dependência não linear com a velocidade do fluido (Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005). O primeiro termo da Equação 2 representa a contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão, causada pelo atrito entre as moléculas do fluido e entre o fluido e o meio poroso. O segundo termo representa as forças inerciais, causadas pela turbulência do fluido escoante (Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005).

Como a velocidade do ar utilizada neste estudo é baixa, o fluido pode ser considerado como tendo um comportamento laminar. Portanto, o segundo termo pode ser desprezado, e a constante de permeabilidade pode ser calculada pela lei de Darcy, que analisa o escoamento do fluido através do meio filtrante em relação à queda de pressão (Innocentini, Sepulveda e Ortega, 2005). A lei de Darcy pode ser expressa pela Equação 3.

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

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (3)$$

Onde ΔP é a queda de pressão (Pa), μ é a viscosidade do ar (1.74×10^{-5} Pa.s), L é a espessura do filtro (cm), v_s é a velocidade superficial de filtração (cm s^{-1}) e k_1 e k_2 (cm^2) são as constantes de permeabilidade darciana e não darciana.

A mesma linha de filtração foi utilizada para determinar a permeabilidade do meio filtrante, mas sem a presença de material particulado. A velocidade superficial do ar foi variada de 0,3 a 6,2 cm/s, com a medição da queda de pressão utilizando um manômetro digital (VelociCalc, modelo 3A-181WP09, TSI) conectado a montante e a jusante do filtro. A constante de permeabilidade (K_1) foi obtida utilizando a equação de Darcy (Equação 3), por regressão do gráfico de $\Delta P/L$ versus a velocidade do ar.

Outro fator de muita importância quando se avalia filtro é a porosidade deste, A porosidade é uma propriedade comumente relacionada a leitos fibrosos e é expressa como a razão entre o volume de vazios no interior deste leito e o volume total (Lee e Kim, 2018). Para se calcular a porosidade do meio filtrante se utiliza a equação de Davies (1953, 1973), que é consolidada no campo de filtração de gases, uma vez que foi desenvolvida já para leitos fibrosos. Para a determinação da porosidade (ε) dos meios filtrantes, utilizou-se os dados de queda de pressão x velocidade do gás (v_s) e a equação obtida por Davies (1953) (Equação 4). Esta equação é derivada de um ajuste de dados experimentais de densidade de empacotamento (α) e com raio médio das fibras (R), também é utilizada a espessura do filtro (L) e a viscosidade do ar (μ) e é expressa como:

$$\frac{\Delta P \cdot R^2}{L \mu} = v_s 16 \alpha^{1,5} (1 + 56 \alpha^3) \quad (4)$$

Para a resolução da Equação 5, os termos do lado esquerdo das equações foram plotados em função da velocidade superficial do gás, visando à obtenção do coeficiente angular das curvas, uma vez que são funções exclusivamente de ε . Com os coeficientes angulares determinados e os valores de α obtidos, a porosidade é calculada conforme a Equação 5:

$$\varepsilon = 1 - \alpha \quad (5)$$

Para avaliar o filtro mais adequado, é possível utilizar o fator de qualidade que relaciona o desempenho de um meio filtrante com a sua queda de pressão e eficiência de filtração, pela Equação 6.

$$Q_F = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (6)$$

Onde Q_F é o fator de qualidade, ΔP a queda de pressão e η a eficiência de coleta. Um fator de qualidade alto indica uma alta eficiência de filtração e uma baixa queda de pressão. Dessa forma, os meios filtrantes com nanofibras geradas podem ser avaliados de acordo com o fator de qualidade (Hinds, 1999).

4.2.1.6 Ensaio de atividade antimicrobiana

Neste tópico o efeito bactericida dos meios filtrantes será avaliado utilizando duas técnicas: método de difusão em disco e o método de contato.

4.2.1.6.1 Método de difusão em disco

De forma resumida, este método qualitativo é amplamente utilizado devido à sua simplicidade. No método de difusão em disco, discos confeccionados com os meios filtrantes são colocados sobre uma placa de ágar previamente inoculada com bactérias. A placa é incubada a uma temperatura adequada para permitir o crescimento bacteriano. Após o período de incubação, mede-se a zona de inibição ao redor dos discos, indicando a eficácia do meio filtrante na inibição do crescimento bacteriano.

O Ágar Müller-Hinton foi preparado conforme as especificações do fabricante, em uma concentração de 38 g/L, autoclavado por 15 minutos e distribuído em placas de Petri, preenchendo aproximadamente 1/3 da altura da placa. Para o cultivo, foram utilizadas as bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922), selecionadas por serem amplamente empregadas em análises microbiológicas.

As bactérias foram inicialmente cultivadas em caldo triptona soja (TSB) (38 g/L) por 24 horas em uma incubadora a 37 °C. Após esse período, o caldo foi centrifugado a 4244 rpm por 15 minutos, e o sobrenadante descartado. O sedimento resultante foi suspenso em uma solução salina tampão fosfato (PBS), e a turbidez do inóculo ajustada utilizando a escala de McFarland (0,5 a 1,0), aferida em espectrofotômetro a 600 nm para obter uma concentração de 10⁸ UFC/mL.

Com um *swab* esterilizado, os cultivos bacterianos foram uniformemente espalhados na superfície do meio de cultura nas placas de Petri. Após o espalhamento da solução bacteriana, amostras dos meios filtrantes, com 9 mm de diâmetro e previamente esterilizadas por luz UV, foram colocadas sobre o meio de cultura. As placas foram então incubadas a 37 °C durante 24 horas. Ao término da incubação, as placas foram examinadas para verificar a formação de halos de inibição ao redor das amostras dos meios filtrantes.

4.2.1.6.2 *Método de contato*

Este método foi baseado na norma ASTM E 2149-01. Neste método, os meios filtrantes serão diretamente expostos às bactérias em um ambiente controlado. As amostras serão colocadas em contato com uma suspensão bacteriana por um período específico. Após esse tempo, as amostras serão transferidas para placas de ágar e incubadas para avaliar a viabilidade bacteriana. A redução no número de colônias bacterianas em comparação com um controle indicará a eficácia bactericida do meio filtrante. A seguir segue os detalhes sobre o método.

4.2.1.6.2.1 *Preparo do meio de cultura e das suspensões bacterianas*

Ágar Triptona Soja (TSA) foi preparado conforme as especificações do fabricante, a uma concentração de 38 g/L, autoclavado por 15 minutos e distribuído em placas de Petri até preencher aproximadamente 1/3 da altura da placa. As placas foram armazenadas em geladeira até o uso.

O cultivo bacteriano foi realizado utilizando as bactérias gram-positiva *S. aureus* (ATCC 25923) e gram-negativa *E. coli* (ATCC 25922), selecionadas por serem amplamente utilizadas

em análises microbiológicas. As bactérias foram inicialmente semeadas em caldo triptona soja (TSB) durante 24 horas em uma incubadora a 37 °C. Após este período, o caldo foi centrifugado a 4244 rpm por 15 minutos, e o sobrenadante foi descartado. O sedimento resultante foi suspenso em solução salina tampão fosfato (PBS). A turvação do inóculo foi ajustada utilizando a escala de McFarland (0,5 a 1,0) e aferida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm para obter uma concentração de 10^8 UFC/mL. A partir desta solução foi feita uma diluição 1:100 até se obter uma solução de 10^6 UFC.mL⁻¹. A diluição foi feita de acordo com a Equação 7.

$$C1.V1 = C2.V2 \quad (7)$$

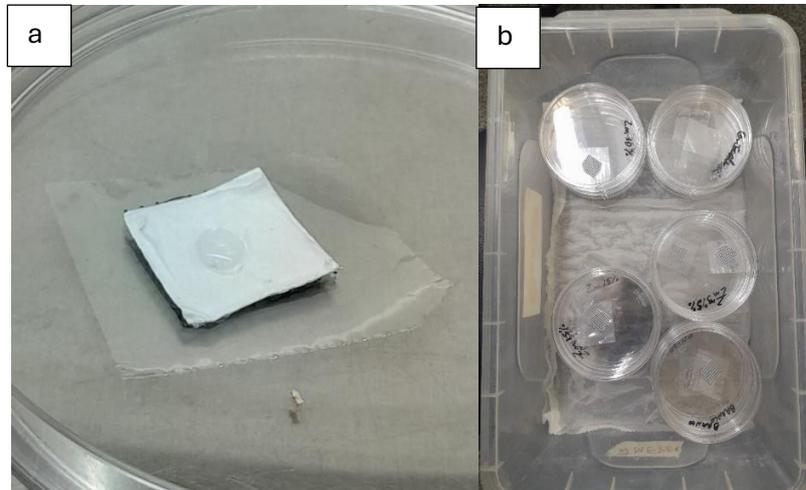
Sendo C1 e C2 as concentrações desejadas e V1 e V2 os volumes das soluções. Para gerar a suspensão de 10^6 UFC/mL, foram transferidos 0,05 mL da suspensão de 10^8 UFC/mL para 5 mL de PBS.

4.2.1.6.2.2 *Preparo dos meios filtrantes e contato com as suspensões bacterianas.*

Os meios filtrantes foram cortados em quadrados de 1,5x1,5 cm² em triplicata, com ambos os lados das amostras sendo esterilizados em capela com fluxo laminar e luz UV por 15 minutos cada lado. Posteriormente, uma placa de Petri foi preparada com um quadrado de 3x3 cm² de filme de poliéster para evitar o contato direto da suspensão de bactérias com a placa. Sobre o filme, foi colocada a amostra do meio filtrante e, sobre ela, um volume de 50 µL da suspensão bacteriana (Figura 10a). O controle consistiu em amostras sem os meios filtrantes, utilizando apenas o filme de poliéster e as bactérias.

Após a aplicação desse procedimento para todas as amostras, elas foram transferidas para uma câmara úmida (Figura 10b), que consiste em uma caixa vedada com papel molhado, criando uma atmosfera úmida que evita a desidratação das bactérias. A câmara úmida foi armazenada em uma incubadora mantida a 30 °C por 20 horas.

Figura 10: Procedimento de contato e armazenamento dos meios filtrantes com as bactérias. a) suspensão de bactérias em contato com o meio filtrante, b) câmara úmida com os meios filtrantes em contato com a suspensão de bactérias.



Após o tempo de contato, o sistema filme-meio filtrante-suspensão de bactérias foi transferido para um tubo Falcon esterilizado contendo 900 μL de PBS e agitado utilizando um agitador de tubos durante 30 segundos. Em seguida, alíquotas de 100 μL foram retiradas e diluídas em 900 μL de PBS contidos em tubos de Eppendorf. Esta diluição foi repetida quatro vezes para cada amostra, resultando em uma diluição de 10^{-2} .

Após a diluição, foi pego uma alíquota de 100 μL de cada uma das diluições e foi distribuída em placas de Petri contendo Ágar Triptona Soja (TSA). Para espalhar o volume de bactérias, utilizou-se uma alça de Drigalski. As placas foram então incubadas a 37 °C por 24 horas. A contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) foi realizada através da contagem das colônias formadas após 24 horas de incubação. O esquema da metodologia utilizada pode ser observado na Figura 11.

Figura 11: Diagrama esquemático do procedimento experimental do método de contato.



Neste método, utiliza-se uma diluição que resulte em um número de 30 a 300 colônias por placa. Com o número de colônias, é possível calcular a concentração bacteriana utilizando a Equação 8 e a concentração logarítmica (C_{Log}) de bactérias pela Equação 9.

$$C = \frac{UFC}{dil.V} \quad (8)$$

$$C_{Log} = \text{Log} (C) \quad (9)$$

Sendo C a concentração bacteriana por mL (UFC/mL), dil a diluição na qual foi feita a contagem de colônias, UFC o número de colônias contadas na placa de Petri, e V (mL) o volume da suspensão de bactérias colocado na placa. A redução bacteriana é determinada comparando a concentração do controle com as concentrações obtidas com os outros meios filtrantes e pode ser calculada de acordo com a Equação 10.

$$R(\%) = \frac{C_{con} - C}{C_{con}} \cdot 100 \quad (10)$$

Em que R (%) é a redução bacteriana, C_{con} (UFC/mL) é a concentração bacteriana do controle e C (UFC/mL) a concentração bacteriana após o tempo de contato com as amostras. Este método permite avaliar quantitativamente a eficácia bactericida dos meios filtrantes, fornecendo uma medida clara da redução bacteriana em comparação ao controle.

4.2.1.7 Citotoxicidade e efeito virucida

Inicialmente, foi realizada uma análise de citotoxicidade, que verifica a morfologia e o crescimento da linhagem celular (Vero ATCC® CCL-81™ (passagem 36)) após o contato com o material a ser testado. Esse procedimento é crucial para demonstrar a não toxicidade da amostra.

As células foram cultivadas em condições padrão até atingirem uma confluência adequada. As amostras do material a ser testado foram esterilizadas e colocadas em contato com as células. As placas contendo as células e as amostras foram incubadas por um período específico, geralmente entre 24 horas, a uma temperatura de 37 ± 1 °C e uma atmosfera de 5% de CO₂.

Após o período de incubação, as células foram examinadas ao microscópio para verificar alterações na morfologia celular. O crescimento celular foi avaliado comparando-se o número de células viáveis nas amostras tratadas com o controle. Resultados positivos indicam que a morfologia e o crescimento das células permanecem normais após o contato com o material testado, demonstrando a não toxicidade da amostra. Esses resultados são fundamentais para garantir que o material é seguro para uso em aplicações biológicas ou médicas.

As amostras de membranas biocidas foram avaliadas para determinar o potencial de inativação das partículas do vírus *SARS-CoV-2*, de acordo com a norma ISO 18184:2019. No procedimento experimental, quantificou-se a redução de partículas virais viáveis de *SARS-CoV-2* (HCoV-229E) após 24 horas de contato. Esse procedimento foi realizado tanto para as amostras com aditivos incorporados, quanto para a amostra sem tratamento.

Para a execução do experimento, 0,4 g da amostra foi pesada e acondicionada em tubos Falcon de 50 mL. As análises foram realizadas em duas réplicas biológicas e cinco réplicas técnicas. Posteriormente, uma solução viral viável de concentração conhecida ($\sim 8,2 \times 10^8$ TCID₅₀/mL) foi inoculada, garantindo o contato com toda a superfície do material, seguida por homogeneização e incubação por 24 horas. Após esse período, a reação foi neutralizada, e a

solução foi diluída em série. O título viral foi então determinado em microplacas de 96 poços utilizando a metodologia de Dose Infectante de Cultura de Tecidos 50 (TCID₅₀).

Este procedimento permitiu avaliar quantitativamente a eficácia das membranas biocidas na inativação do *SARS-CoV-2*, comparando a quantidade de partículas virais viáveis antes e depois do tratamento com as amostras. Os resultados obtidos fornecem uma medida clara da eficácia virucida das membranas, demonstrando seu potencial para aplicações em ambientes onde a desativação de partículas virais é crucial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

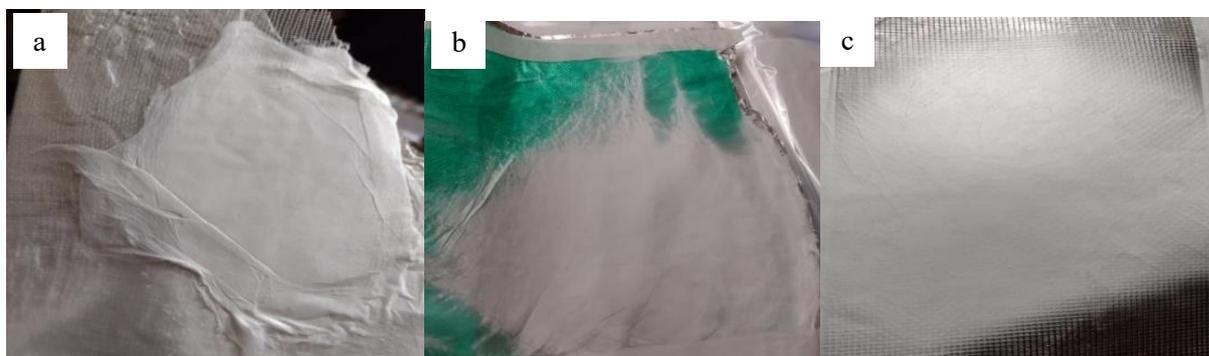
Neste tópico, serão apresentados os resultados dos testes preliminares e a caracterização das nanofibras produzidas por eletrofiação, com base em imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Serão discutidos os testes iniciais realizados para determinar os parâmetros de produção dos meios filtrantes e para caracterizar as nanofibras resultantes. Adicionalmente, a otimização dos parâmetros de eletrofiação será conduzida por meio de um planejamento experimental, cujos resultados servirão de base para as etapas subsequentes deste trabalho.

5.1 TESTES INICIAIS E OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA

5.1.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados para ajustar o tempo de agitação da solução e para selecionar o substrato a ser utilizado durante o processo de eletrofiação. O substrato deve ser de material rígido para sustentar a deposição das fibras, permitindo que elas se depositem de forma uniforme, sem interferir na filtração e garantindo uma boa aderência com o material depositado. Na Figura 12, podemos observar os substratos testados após a etapa de eletrofiação, onde foi utilizada uma solução de PAN a 8% e uma voltagem de 18kV.

Figura 12: Testes iniciais de substratos para filtração: a) Nylon, b) TNT, c) Fibra de vidro revestida com PVC.

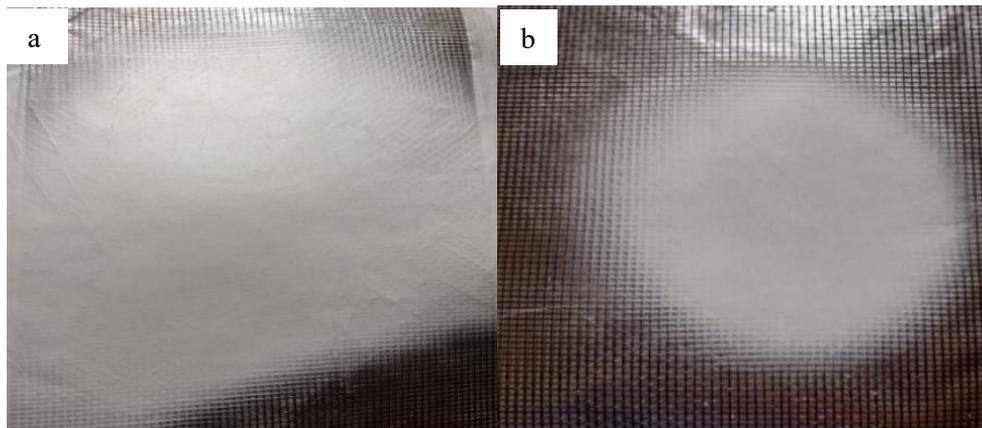


Na Figura 12a, observa-se que as nanofibras de PAN se depositaram uniformemente, mas não tiveram boa aderência ao substrato de nylon, tornando inviável o manuseio nas etapas subsequentes. No TNT (Figura 12b), as nanofibras aderiram bem, mas formaram aglomerados,

resultando em uma distribuição não uniforme no substrato. Já para as fibras de vidro revestidas com PVC (Figura 12c), as nanofibras aderiram bem e se distribuíram uniformemente, tornando este material a escolha para substrato de todos os meios filtrantes produzidos.

Durante os testes preliminares, foi possível observar que alguns fatores inesperados influenciaram negativamente a eletrofição. O principal fator foi a bomba utilizada, que não tinha um isolamento eficiente, fazendo com que parasse de funcionar durante o processo. Além disso, devido às muitas partes metálicas, o campo elétrico acabava sendo influenciado por ela. Na Figura 13, podemos observar a diferença nos meios filtrantes produzidos por diferentes bombas em condições iguais de operação.

Figura 13: Nanofibras eletrofiadas em condições iguais de operação, mas com bombas de infusão diferentes: a) bomba com partes metálicas, b) bomba sem partes metálicas.

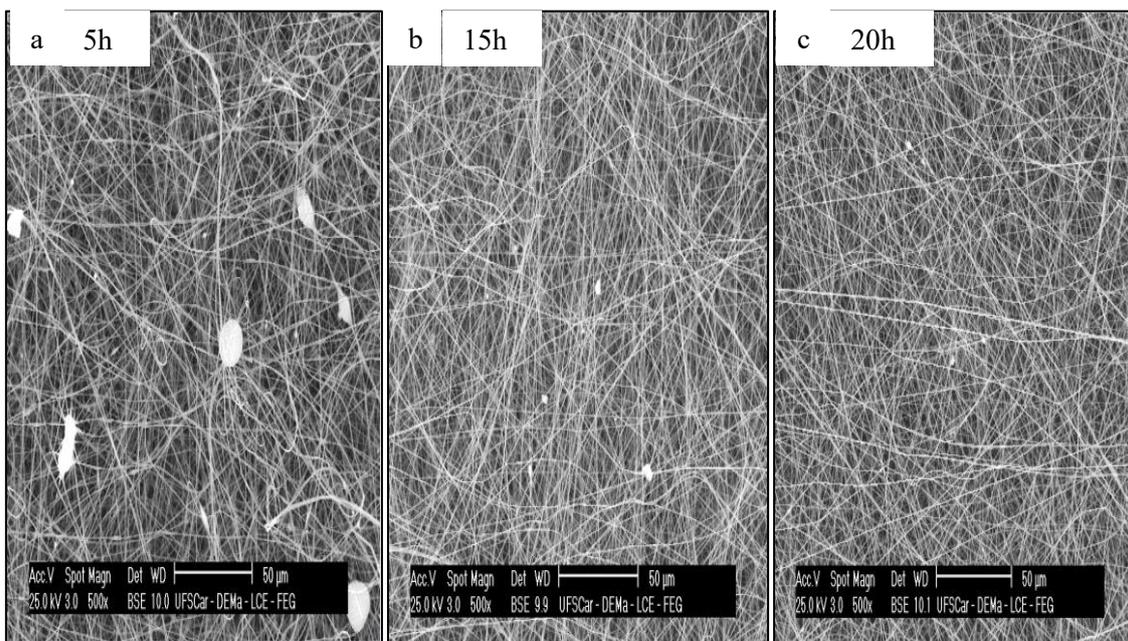


Observa-se na Figura 13a que as nanofibras estão mais espalhadas e sem um formato definido. Já na Figura 13b, é possível observar um formato circular, que era esperado devido à utilização de agulhas com ponta reta, por onde a solução polimérica sai e se move em direção ao coletor plano. Esses formatos se mantiveram para todas as fibras produzidas com essa bomba, independentemente da metodologia utilizada na eletrofição.

Outro ponto importante observado durante toda a metodologia foi a influência significativa da umidade do ar na produção dos meios filtrantes. Em umidades acima de 50%, não foi possível produzir os meios filtrantes adequadamente, pois as nanofibras não se depositavam de forma uniforme no coletor. Portanto, todo o material foi produzido em condições de umidade inferiores a 50%, com o auxílio de um desumidificador de ar.

Um dos objetivos dos testes preliminares foi ajustar o tempo de agitação da solução, visando à melhor dispersão das partículas. O tempo de agitação da solução com nanopartículas varia bastante de acordo com a literatura, variando de 6 a 48 horas (Aamer; Heo; Jo, 2021; Bortolassi et al., 2019; Haddad; Alharbi, 2019; Shalaby et al., 2018). Para investigar o efeito do tempo de agitação na distribuição das nanopartículas de ZnO, foram eletrofiadas soluções poliméricas com diferentes tempos de agitação (5, 15 e 20 horas). As imagens de MEV dessas nanofibras podem ser observadas na Figura 14.

Figura 14: Imagens MEV (BSE) de fibras de PAN 8% com nanopartículas de ZnO (5% massaZnO/massaPAN) eletrofiadas por 30 minutos, com vazão de 0,73 mL/h e com diferentes tempos de agitação da solução polimérica. a) 5 h, b) 15h e c) 20 h



Avaliando-se a Figura 14, é possível observar que, com o aumento do tempo de agitação da solução polimérica com as nanopartículas, obteve-se nanofibras com menos aglomerados. Os óxidos tendem a formar aglomerados devido ao seu tamanho, o que diminui sua eficácia nas fibras. Portanto, é importante que as nanopartículas estejam distribuídas o mais uniforme possível (Yar *et al.*, 2017). Com base nisso, foi estipulado um tempo de agitação de 20 horas para a solução de PAN com nanopartículas de ZnO.

5.1.2 Planejamento experimental

Normalmente, a diminuição do diâmetro da fibra aumenta a eficiência de coleta durante a filtração, devido à formação de uma rede de fibras mais densa com poros menores que são capazes de reter uma grande quantidade de partículas (Baselga-Lahoz et al., 2022). Para determinar as condições em que o diâmetro seria menor, foi realizado um planejamento completo 2^3 . Este planejamento fatorial considera três fatores principais em dois níveis, permitindo a avaliação sistemática das interações entre as variáveis de processo, como a concentração da solução polimérica, a tensão de aplicação, e a Concentração de nanopartículas de zinco. Através desta abordagem, é possível identificar as condições ótimas que levam à produção de fibras com diâmetros reduzidos, otimizando assim a eficiência de filtração. Os valores de operação dos três fatores para cada nível do planejamento 2^3 estão apresentados na Tabela 6. Na Tabela 8, encontram-se os diâmetros médios obtidos para cada configuração do planejamento.

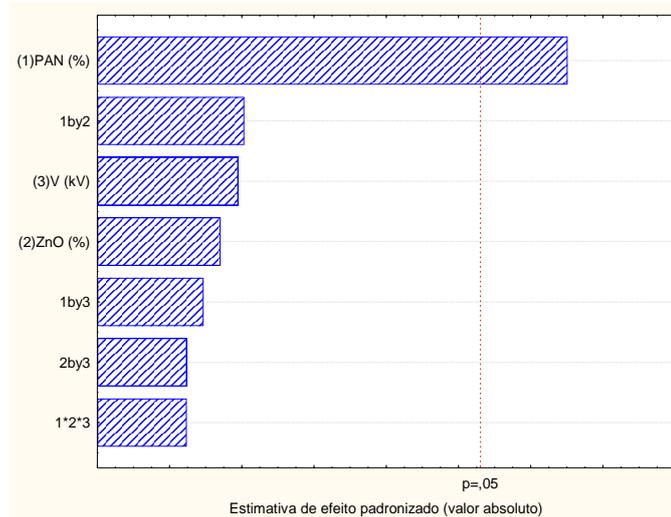
Tabela 8: Resultado dos ensaios do planejamento experimental, tendo como resposta o diâmetro médio das nanofibras.

Experimento	Concentração PAN (%)	Concentração ZnO (%)	Tensão aplicada (kV)	Diâmetro médio de fibra (μm)
1	8	5	14	0,566
2	10	5	14	0,758
3	8	15	14	0,495
4	10	15	14	0,791
5	8	5	18	0,624
6	10	5	18	0,797
7	8	15	18	0,553
8	10	15	18	0,791
9	9	10	16	0,613
10	9	10	16	0,600

A partir da Tabela 8, foi construído o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 15. Os fatores concentração de PAN, concentração de ZnO e tensão aplicada são representados pelos números 1, 2 e 3, respectivamente. As interações entre dois fatores são indicadas pelos termos "1by2", "1by3" e "2by3". A interação entre os três fatores é representada como "123". O símbolo ρ representa a significância de 5%, ou seja, para um intervalo de confiança de 95%. Constatou-

se que o fator que apresentou influência significativa sobre o diâmetro médio das nanopartículas foi a concentração de PAN.

Figura 15: Diagrama de Pareto para o diâmetro médio das nanofibras



A análise de variância (ANOVA) para a resposta do diâmetro médio das nanofibras pode ser observada na Tabela 9. Nessa tabela, para cada fator e interação entre fatores, são apresentados a soma dos quadrados, o número de graus de liberdade, o erro quadrático médio, o teste F e o P-valor. Em vermelho, destaca-se o fator com influência significativa sobre a resposta, para um P-valor menor que 0,05, indicando uma significância de 95%.

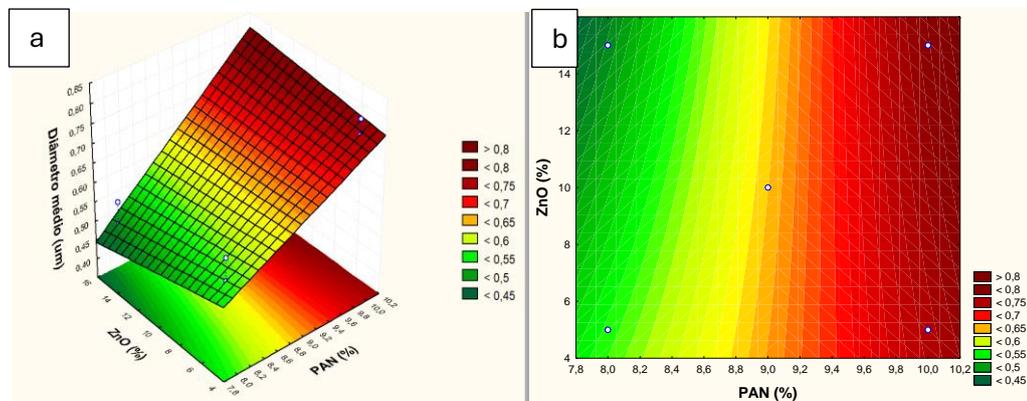
Estes dados permitem identificar quais fatores e interações têm um impacto estatisticamente relevante no diâmetro médio das nanofibras, auxiliando no ajuste dos parâmetros do processo para otimizar as características do material produzido

A superfície de resposta, que mostra a variação do diâmetro das nanofibras em função da concentração de PAN e da concentração de nanopartículas de ZnO, é apresentada na Figura 16. Observa-se que a região verde corresponde aos menores diâmetros das nanofibras.

Tabela 9: ANOVA para diâmetro médio de nanopartículas, os efeitos significativos estão destacados em vermelho.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F calculado	Pvalor
Concentração PAN (%) (1)	0,1010	1	0,1010	789,2588	0,0227
Concentração ZnO (%) (2)	0,0017	1	0,0017	12,9150	0,1728
Tensão aplicada (kV) (3)	0,0030	1	0,0030	23,4619	0,1296
1 by 2	0,0036	1	0,0036	27,8916	0,1191
1 by 3	0,0007	1	0,0007	5,7900	0,2507
2 by 3	0,0002	1	0,0002	1,4854	0,4374
1*2*3	0,0002	1	0,0002	1,4854	0,4374
Erro puro	0,0001	1	0,0001		
Total	0,1170	9			

Figura 16: A variação do diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de PAN e da concentração de ZnO é apresentada na Figura 16. a) mostra a superfície, enquanto (b) apresenta os contornos.



Na Figura 16, observa-se que a região onde os diâmetros médios das nanofibras são menores ocorre com a diminuição da concentração de PAN e o aumento da concentração de ZnO, sendo essa a nossa região de interesse.

À medida que a concentração da solução de polímero aumenta, a viscosidade da solução muda significativamente. Quando a viscosidade aumenta, significa que existe uma maior quantidade de cadeias poliméricas emaranhadas na solução, permitindo que o jato de eletrofiação estique totalmente a solução com as moléculas de solvente distribuídas entre as

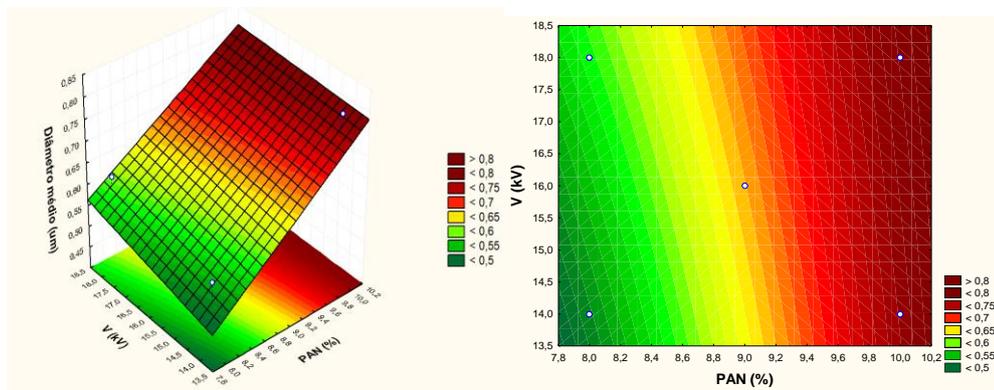
cadeias poliméricas. Consequentemente, com o aumento da viscosidade, o diâmetro da fibra também aumenta devido a uma maior resistência da solução a ser esticada pelas cargas do jato de eletrofiação (Deitzel *et al.*, 2001; Jarusuwannapoom *et al.*, 2005; Megelski *et al.*, 2002).

A presença de nanopartículas de ZnO afeta a solução polimérica, pois as nanopartículas podem alterar as propriedades viscoelásticas e a tensão superficial, fatores que influenciam no diâmetro da fibra (Tissera *et al.*, 2018). Normalmente, o diâmetro das fibras diminui com o aumento da concentração de nanopartículas (Aamer; Heo; Jo, 2021).

Na Figura 17, observa-se como o diâmetro médio das nanofibras varia com a concentração de PAN e a intensidade do campo elétrico. O comportamento é semelhante ao observado na Figura 16. Quanto menor a concentração de PAN, menor é o diâmetro das nanofibras, e quanto menor a intensidade da tensão aplicada, maior é a tendência de as nanofibras serem menores.

No entanto, não existe um consenso na literatura sobre o efeito da tensão aplicada no diâmetro das fibras. Alguns autores relatam que o aumento da tensão aplicada resulta na diminuição do diâmetro (Buchko *et al.*, 1999; Heikkilä *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2004). Outros autores, porém, relatam que o diâmetro não se altera significativamente com a variação da voltagem aplicada (Ju *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2011). Por fim (Zhao *et al.*, 2003), afirma que um campo elétrico mais fraco pode aumentar o tempo de voo do jato de eletrofiação, favorecendo a formação de fibras mais finas, já que o jato teria um tempo de voo mais longo, permitindo que as fibras se estiquem por mais tempo. Embora o alongamento do jato possa aumentar com a tensão mais alta, isso também pode levar a uma aceleração mais rápida em direção ao coletor devido ao aumento da diferença de potencial, resultando em um tempo mais curto de voo para o jato se esticar antes da deposição. Isso, por sua vez, resulta em um diâmetro de nanofibra maior. Este pode ser um dos motivos pelos quais os diâmetros de nanofibras encontrados neste trabalho são menores em menores tensões.

Figura 17: A variação do diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de PAN e da intensidade do campo elétrico. a) mostra a superfície, enquanto b) apresenta os contornos.



Assim, de acordo com os resultados do planejamento experimental, as configurações de filtros que teriam o menor diâmetro médio seriam aquelas com a menor concentração de PAN, maior concentração de nanopartículas de ZnO e menor tensão aplicada na eletrofição.

5.1.3 Caracterização do meio filtrante de PAN com nanopartículas de ZnO

As morfologias da superfície dos meios filtrantes produzidos a partir do PAN incorporado com nanopartículas de ZnO foram observadas usando imagens de MEV. As imagens foram divididas de acordo com as concentrações de PAN: 8% (Figura 18), 9% (Figura 19) e 10% (Figura 20) para melhor visualização. As imagens do tipo BSE foram feitas devido ao contraste químico em partículas metálicas, facilitando assim a visualização das nanopartículas de ZnO presentes nas nanofibras. Nessas imagens também se encontra a distribuição dos diâmetros das nanofibras dos meios filtrantes, onde as barras representam a distribuição das medidas, enquanto a linha é uma aproximação da função de distribuição gaussiana. Estas amostras foram escolhidas por serem utilizadas no planejamento experimental abordado mais adiante.

Nas Figuras 18 e 19, constata-se que a superfície de todas as fibras é lisa e livre de grânulos (beads) e deformações, exceto pela amostra na Figura 18a, onde é possível observar algumas deformações nas nanofibras. A formação de grânulos geralmente depende da concentração do polímero (Nataraj; Yang; Aminabhavi, 2012) Quanto menor a concentração, maior a probabilidade de ocorrer deformação da fibra, pois esta tem uma viscosidade mais baixa. Assim, existe uma maior quantidade de moléculas de solvente e menos emaranhados de cadeia

polimérica, o que faz com que a tensão superficial tenha uma influência maior ao longo do jato de eletrospinação. Como a força entre os emaranhados é menor, eles acabam se rompendo e formando grânulos ao longo da nanofibra (Fong; Chun; Reneker, 1998; Mit-Uppatham; Nithitanakul; Supaphol, 2004). Portanto, os meios filtrantes com concentrações de PAN de 8% são os mais suscetíveis a terem fibras deformadas. Além disso, uma solução com menor viscosidade, quando submetida a uma tensão elevada, pode gerar jatos secundários a partir do jato principal. Este fenômeno resulta em diâmetros de nanofibras mais variados, conforme descrito por (Demir *et al.*, 2002). A presença de nanopartículas metálicas na solução pode aumentar sua condutividade elétrica, tornando-a altamente instável sob a ação de um campo elétrico. Essa instabilidade contribui para uma flexão irregular do jato, resultando em uma ampla distribuição dos diâmetros das nanofibras (Arabpour et al., 2019; Matabola; Moutloali, 2013).

Na Figura 20, são apresentados os meios filtrantes produzidos com uma concentração de PAN de 10%. A literatura indica que essa concentração de polímero é adequada para evitar a formação de grânulos e deformações nas nanofibras (Abdel-Mottaleb *et al.*, 2019). Observa-se que todas as nanofibras na Figura 20 possuem uma superfície lisa e uniforme, sem deformações ou grânulos. Conforme identificado no planejamento experimental, uma maior concentração de PAN resulta em nanofibras com diâmetros maiores, conforme mostrado nas distribuições de diâmetro das nanofibras na Figura 20.

Adicionalmente, uma tensão mais elevada pode gerar jatos secundários, levando a uma maior variação nos diâmetros das nanofibras (Demir *et al.*, 2002). No entanto, se a viscosidade da solução for suficientemente alta, esses jatos secundários são suprimidos, o que contribui para um aumento no diâmetro das fibras. Isso faz com que as fibras resultantes sejam não apenas maiores, mas também menos heterogêneas (Zhao *et al.*, 2003).

Além disso, verificam-se alguns pontos mais claros nas nanofibras de todas as amostras (Figura 18, 19 e 20), que correspondem às nanopartículas de ZnO distribuídas na solução polimérica. Observa-se que, em todas as amostras, as nanopartículas parecem bem distribuídas e presentes na superfície das nanofibras, embora ocorram alguns aglomerados, especialmente nas amostras com maior concentração de nanopartículas de ZnO. Esses aglomerados são esperados devido à tendência dos óxidos a se aglomerarem por causa do seu tamanho e carga (Yar *et al.*, 2017).

Figura 18: Imagens de MEV e distribuição do diâmetro de fibras dos meios filtrantes eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m, variando a concentração de ZnO e a voltagem: a) ZnO 15% a 18 kV, b) ZnO 5% a 18 kV, c) ZnO 15% a 14 kV, d) ZnO 5% a 14 kV.

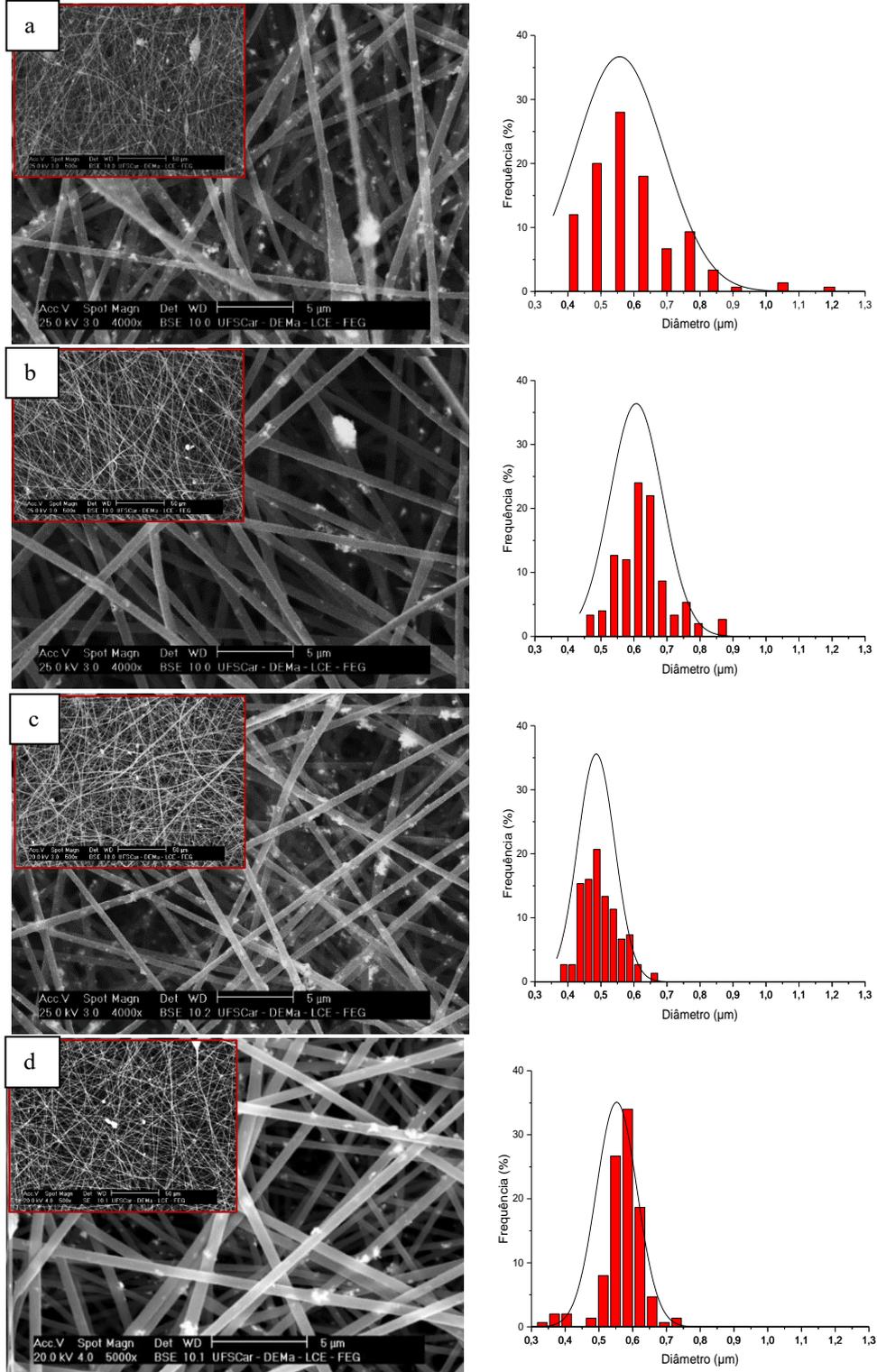
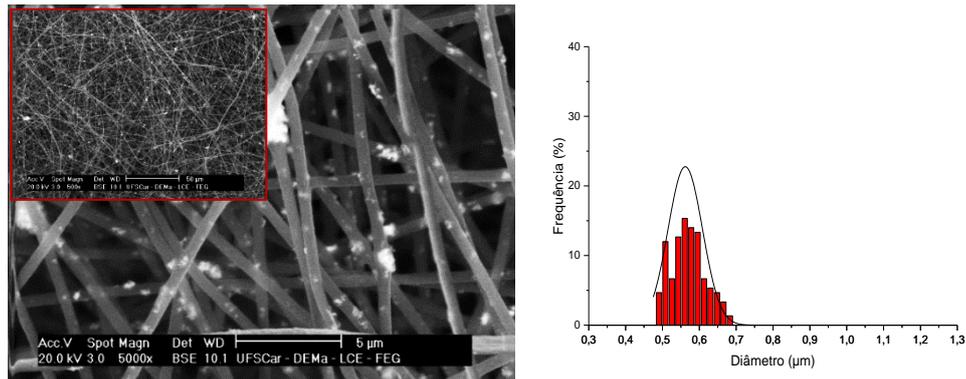


Figura 19: Imagens de MEV e distribuição do diâmetro de fibras dos meios filtrantes eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m, concentração de ZnO de 9% e voltagem de 16 kV. Utilizada como ponto central do planejamento 2³.



Outro ponto que pode ser observado ao comparar a Figura 20 com a Figura 18 é que aparentemente há menos partículas presentes na superfície das amostras, especialmente nas amostras com 5%. Isso pode ocorrer porque o diâmetro dessas fibras é maior e, conseqüentemente, as nanopartículas estão mais no interior das fibras, o que pode diminuir a eficácia dessas partículas nas fibras.

Para observar a quantidade de zinco presente nas amostras analisadas, consultamos a Tabela 10, que apresenta os valores obtidos através da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). Verifica-se que a quantidade de zinco aumentou conforme a concentração de ZnO na solução polimérica aumentou. A formação de aglomerados das nanopartículas de ZnO, resultou em uma variação na concentração de Zn em determinadas regiões.

Figura 20: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiado a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 10% m/m, variando a concentração de ZnO e a voltagem: a) ZnO 15% a 18 kV, b) ZnO 5% a 18 kV, c) ZnO 15% a 14 kV, d) ZnO 5% a 14 kV.

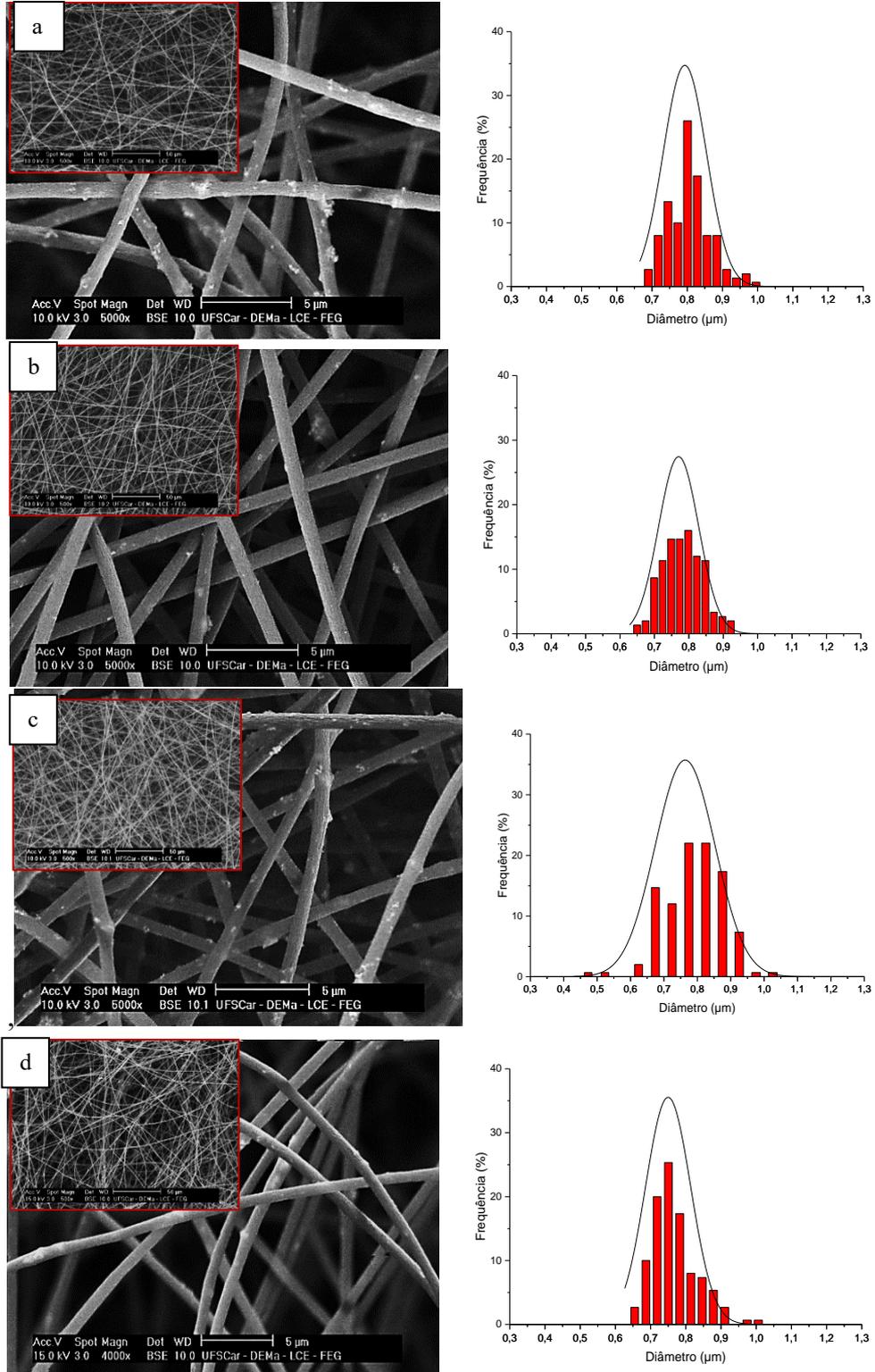


Tabela 10: Valores de EDX da presença de zinco em porcentagem atômica nos filtros

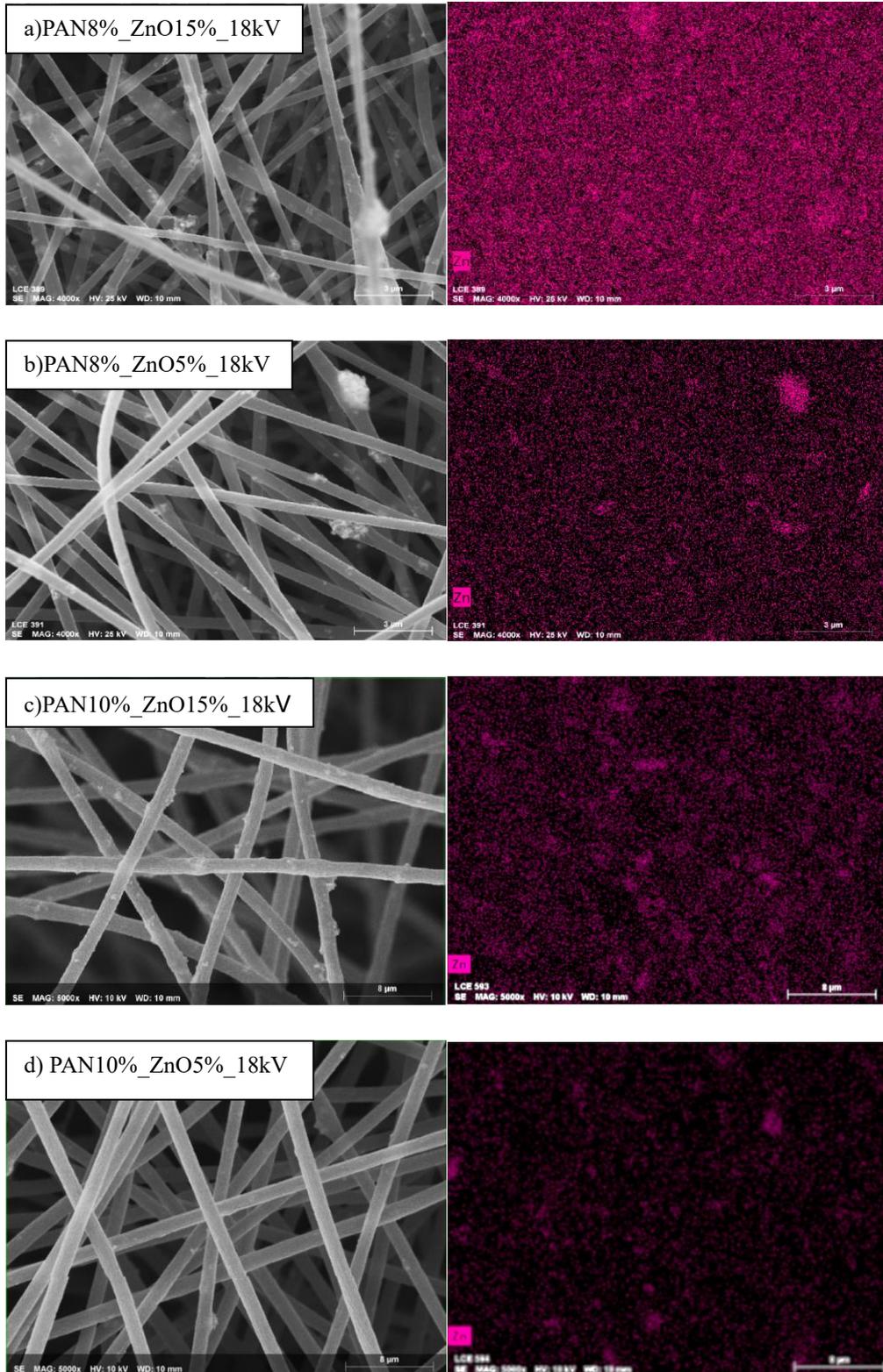
Amostra	Z+ (massa (%))
PAN8%_ZnO15%_18kv	22,66
PAN8%_ZnO15%_14kv	19,38
PAN8%_ZnO5%_18kv	2,48
PAN8%_ZnO5%_14kv	7,63
PAN9%_ZnO10%_16kv	15,46
PAN10%_ZnO15%_18kV	11,71
PAN10%_ZnO15%_14kV	14,56
PAN10%_ZnO5%_18kV	2,88
PAN10%_ZnO5%_14kV	9,34

Na Figura 21, é apresentado o mapa elemental dos íons Zn^+ presentes nos meios filtrantes. Observa-se que o zinco está distribuído por toda a amostra, com algumas regiões apresentando pequenos aglomerados.

Conforme relatado anteriormente, é desejável que os diâmetros das nanofibras sejam os menores possíveis, a fim de minimizar a quantidade de nanopartículas contidas no interior das nanofibras. A redução do diâmetro das fibras geralmente aumenta a eficiência de coleta durante a filtração, devido à formação de uma rede de fibras mais densa com poros menores, capazes de reter uma grande quantidade de partículas (Baselga-Lahoz et al., 2022).

Na próxima seção, serão abordadas as capacidades de coleta utilizando a metodologia testada neste capítulo.

Figura 21: Mapa Elemental do elemento Zn^{+} dos meios filtrantes eletrofiados de PAN variando a concentração de PAN, ZnO e a voltagem. a) PAN8%_ZnO15%_18kV, b) PAN8%_ZnO5%_18kV, c) PAN10%_ZnO15%_18kV e d) PAN10%_ZnO5%_18kV



5.2 CARACTERIZAÇÃO, PERFORMANCE E CARACTERÍSTICAS BIOCIDA DE FILTROS DE PAN INCORPORADOS COM DIVERSOS COMPOSTOS

Nesta seção, são apresentados os meios filtrantes desenvolvidos com base na metodologia testada no capítulo anterior. Além do ZnO, foram incorporados nas fibras os surfactantes CTAB, CPC e SDS. Foram avaliadas as mudanças na solução, na morfologia das fibras, os efeitos na filtração e as ações bactericida e virucida. Essas avaliações são essenciais para entender como cada componente influencia a performance global do meio filtrante. O estudo inclui uma análise das propriedades físico-químicas das fibras, a eficiência de remoção de partículas e microrganismos. A incorporação de diferentes surfactantes visa aprimorar a funcionalidade do filtro, proporcionando uma comparação abrangente entre as combinações utilizadas. Além disso, serão discutidos os possíveis mecanismos de ação bactericida e virucida, oferecendo uma visão completa sobre a potencial aplicação prática desses filtros em ambientes variados.

5.2.1 Caracterização das soluções

Neste tópico, serão apresentados os efeitos dos surfactantes nas propriedades das soluções poliméricas. Discutiremos apenas as soluções que contêm surfactantes e a solução contendo apenas PAN. As soluções com nanopartículas de ZnO não foram incluídas devido a problemas técnicos.

5.2.1.1 Reologia

A formação de fibras depende da concentração da solução polimérica e da viscosidade cinemática. Quando um campo elétrico é aplicado a uma gota pendente de solução polimérica, ela pode assumir a forma estável conhecida como cone de Taylor (Yarin, Koombhongse e Reneker, 2001). Isso resulta das forças de equilíbrio entre a tensão superficial e as cargas

elétricas na gota. Dependendo da natureza da solução polimérica (por exemplo, newtoniana ou viscoelástica), ela pode assumir formas diferentes (Yarin, Koombhongse e Reneker, 2001).

Uma solução polimérica é considerada newtoniana quando sua viscosidade permanece constante, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada. Em outras palavras, para um fluido newtoniano, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é linear, e a viscosidade não varia com a alteração da taxa de cisalhamento. Uma viscosidade constante resulta em um jato na eletrofiação mais previsível e estável. A Figura 22 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e na Tabela 11 podemos observar a viscosidade média da solução.

Figura 22: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a) PAN8% com CTAB; b) PAN8% com CPC e c) PAN 8% com SDS

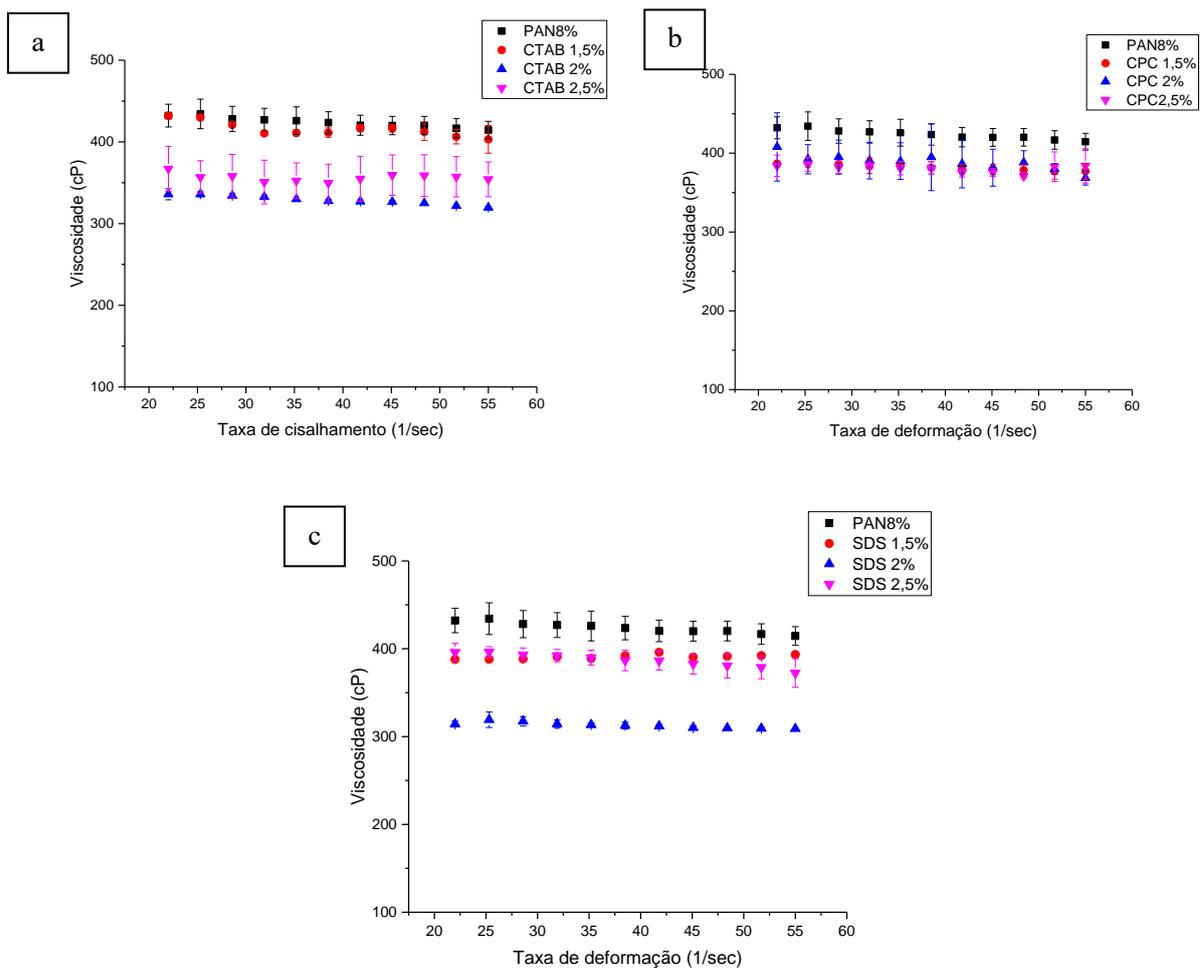


Tabela 11: Viscosidade média das soluções poliméricas para obtenção dos meios filtrantes.

Amostra	Viscosidade(cp)
PAN 8%	423,88 ± 6,24
CTAB 1,5%	415,49 ± 9,04
CTAB 2%	328,73 ± 5,51
CTAB 2,5%	356,31 ± 4,83
CPC 1,5%	382,35 ± 3,91
CPC 2%	388,65 ± 10,02
CPC 2,5%	380,59 ± 4,69
SDS 1,5%	390,87 ± 2,54
SDS 2%	312,89 ± 3,33
SDS 2,5%	386,85 ± 7,61

Na Figura 22, podemos observar que a viscosidade se manteve basicamente constante com a taxa de cisalhamento para todas as amostras, o que é um comportamento típico de fluidos newtonianos (Hong *et al.*, 2018). Também é possível observar que, com a adição de surfactantes, existe uma tendência de que a solução se torne menos viscosa. Isso se deve ao fato de os surfactantes serem tensoativos que diminuem a tensão superficial das soluções (Lakshmanan *et al.*, 2021).

Essa redução na viscosidade ocorre para todos os surfactantes, sendo o CPC aquele que menos apresentou variação na viscosidade com o aumento da concentração de surfactante. Nas amostras de SDS e CTAB, é possível observar uma diminuição da viscosidade com o aumento da concentração, até o ponto de 2%. Para concentrações de 2,5%, a viscosidade aumenta, o que pode ser explicado pela formação de micelas dos surfactantes.

Micelas são formadas quando a concentração de surfactante no solvente atinge e ultrapassa a concentração crítica de micelas (CMC). Abaixo da CMC, os surfactantes estão dispersos como moléculas individuais no solvente. Acima da CMC, as moléculas começam a se agrupar, formando micelas para minimizar a energia livre do sistema, o que pode aumentar a viscosidade da solução (Talens, Patón e Gaya, 1998).

Como observado na seção anterior, a viscosidade é um fator importante para a eletrofiação, pois soluções mais viscosas tendem a criar nanofibras eletrofiadas de maior diâmetro (Li *et al.*, 2013). Além da viscosidade, a condutividade é um parâmetro essencial, já que soluções pouco viscosas e muito condutivas podem gerar jatos instáveis (Demirsoy *et al.*, 2016). Portanto, é importante equilibrar esses dois fatores para obter nanofibras de qualidade adequada.

5.2.1.2 Condutividade Elétrica

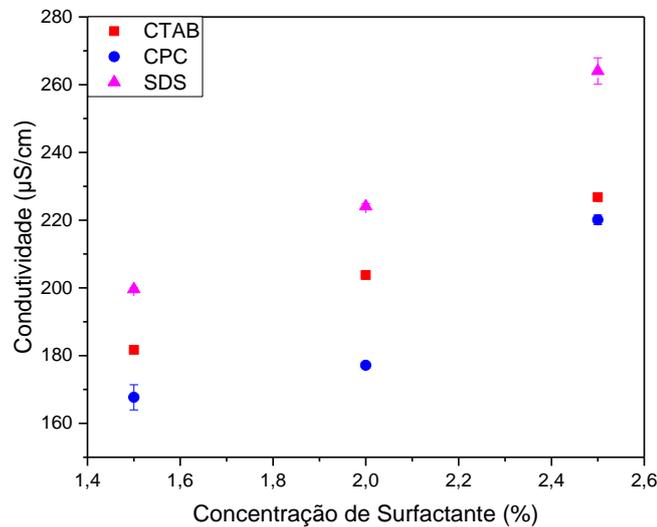
A condutividade elétrica da solução é um fator crucial no processo de eletrofição, pois influencia diretamente a formação das fibras. Otimizar a condutividade da solução é essencial para o sucesso do processo, pois uma condutividade adequada permite uma deposição mais rápida e eficiente das fibras, aumentando a produtividade da eletrofição. Na Tabela 12, são apresentados os valores da condutividade elétrica das soluções de PAN com e sem surfactantes medidas a 25°C, e na Figura 23 apresenta como a condutividade elétrica varia com a concentração de surfactante.

A Tabela 12 indica que a condutividade elétrica aumenta com a inclusão de surfactantes na solução, chegando a mais que dobrar, se comparada com a solução de PAN 8%. Na Figura 23, é possível observar que o aumento da condutividade varia conforme o surfactante adicionado. O SDS é o surfactante que mais altera os valores de condutividade, devido à dissociação em íons, o que eleva a condutividade, como íons de sódio (Na^+) e íons dodecil sulfato ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$). A mobilidade iônica influencia diretamente a condutividade, e íons menores e mais móveis, como Na^+ , têm um impacto mais significativo (Naderi Miqan et al., 2015).

Tabela 12: Condutividade elétrica das soluções poliméricas a 25 °C

Amostra	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
PAN 8%	106,6 \pm 0,45
CTAB 1,5%	181,73 \pm 0,12
CTAB 2%	203,79 \pm 0,61
CTAB 2,5%	226,09 \pm 0,13
CPC 1,5%	167,75 \pm 3,71
CPC 2%	177,15 \pm 0,30
CPC 2,5%	220,11 \pm 1,43
SDS 1,5%	199,61 \pm 0,41
SDS 2%	224,06 \pm 0,79
SDS 2,5%	264,03 \pm 3,89

Figura 23: Variação da condutividade elétrica da solução polimérica com a concentração de surfactante.



Por outro lado, o CTAB dissocia-se em íons cetrimônio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$) e íons cloreto (Cl^-), enquanto o CPC dissocia-se em íons cetilpiridínio ($C_{16}H_{33}N^+$) e íons cloreto (Cl^-). Devido ao seu tamanho maior, os íons cetrimônio e cetilpiridínio apresentam mobilidade limitada, sendo os íons cetilpiridínio ligeiramente menos móveis devido à sua estrutura aromática, o que reduz sua contribuição para a condutividade da solução (Devi et al., 2021; Kumar & Katal, 2018). Por esses motivos, as soluções com SDS são mais condutivas, seguidas com CTAB e, por fim, pelas com CPC.

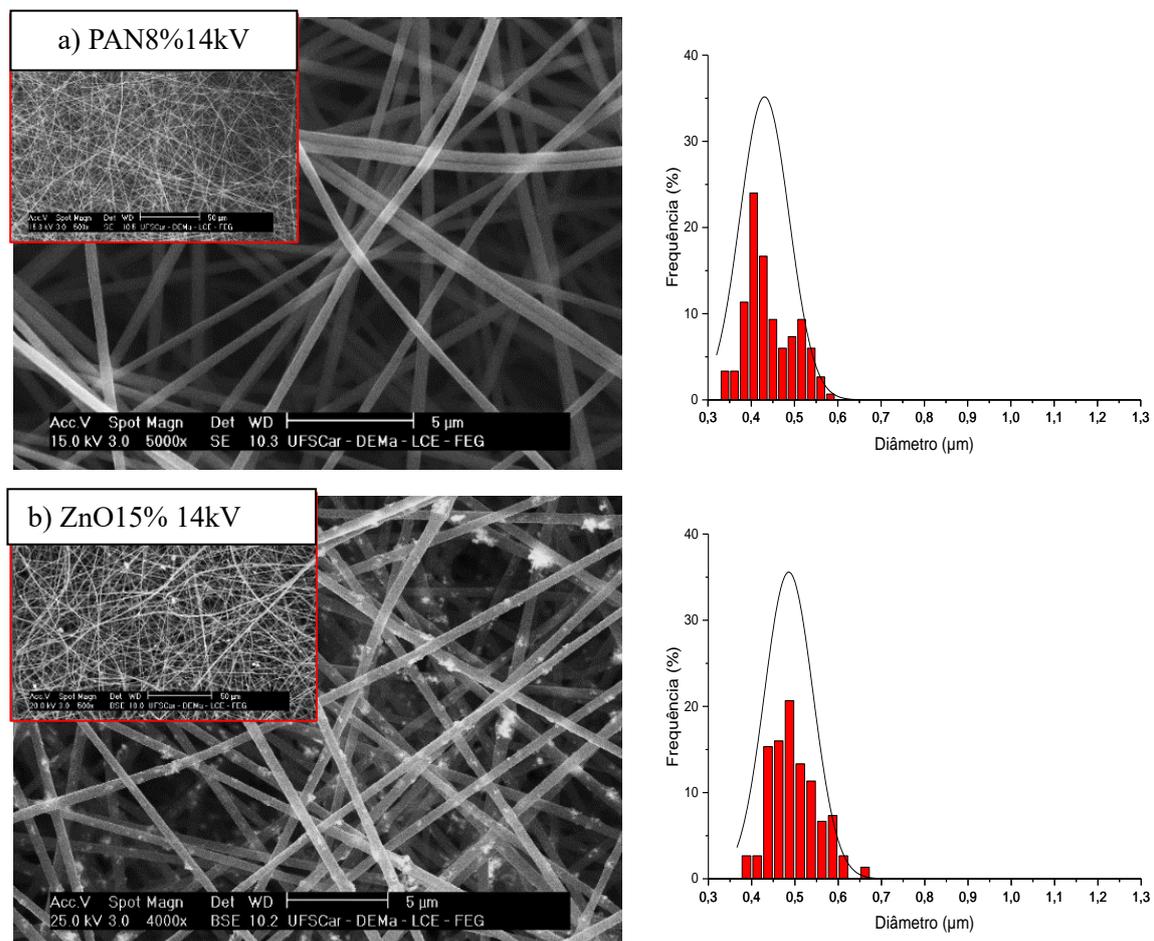
5.2.2 Caracterização de meios filtrantes

Neste tópico, são apresentadas as caracterizações dos meios filtrantes de PAN8% incorporados com nanopartículas de ZnO, CTAB, CPC e SDS. As caracterizações incluem aspectos físicos, como morfologia e distribuição de diâmetros de fibras, e aspectos químicos, como análises de ângulo de contato, FTIR, TGA e DSC.

5.2.2.1 Morfologia

A Figura 24 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a distribuição do diâmetro das nanofibras dos filtros de PAN a 8% sem adição de compostos, bem como da amostra de PAN a 8% com adição de nanopartículas de ZnO em uma concentração de 15% m/m. Ambas as amostras exibiram nanofibras uniformes e distribuídas aleatoriamente, com distribuições de diâmetro das fibras semelhantes. Na Figura 24b, é possível observar pontos brilhantes, que correspondem às nanopartículas de ZnO distribuídas ao longo das nanofibras. Essas nanopartículas parecem estar uniformemente distribuídas, indicando uma boa dispersão no material polimérico, o que é desejável para aplicações que dependem de propriedades melhoradas conferidas pelas nanopartículas, como atividade antimicrobiana.

Figura 24: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras: a) PAN 8% sem aditivos e b) Com 15% de nanopartículas de ZnO.



As Figuras 25, 26 e 27 apresentam imagens de MEV e as distribuições dos diâmetros das nanofibras dos meios filtrantes feitos a partir de PAN a 8%, incorporados com os surfactantes CTAB, CPC e SDS, respectivamente. As concentrações dos surfactantes nos meios filtrantes foram de 1,5%, 2% e 2,5%.

Figura 25: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) CTAB 1,5% e 14kV, b) CTAB 2% e 14kV e c) CTAB 2,5% e 8kV.

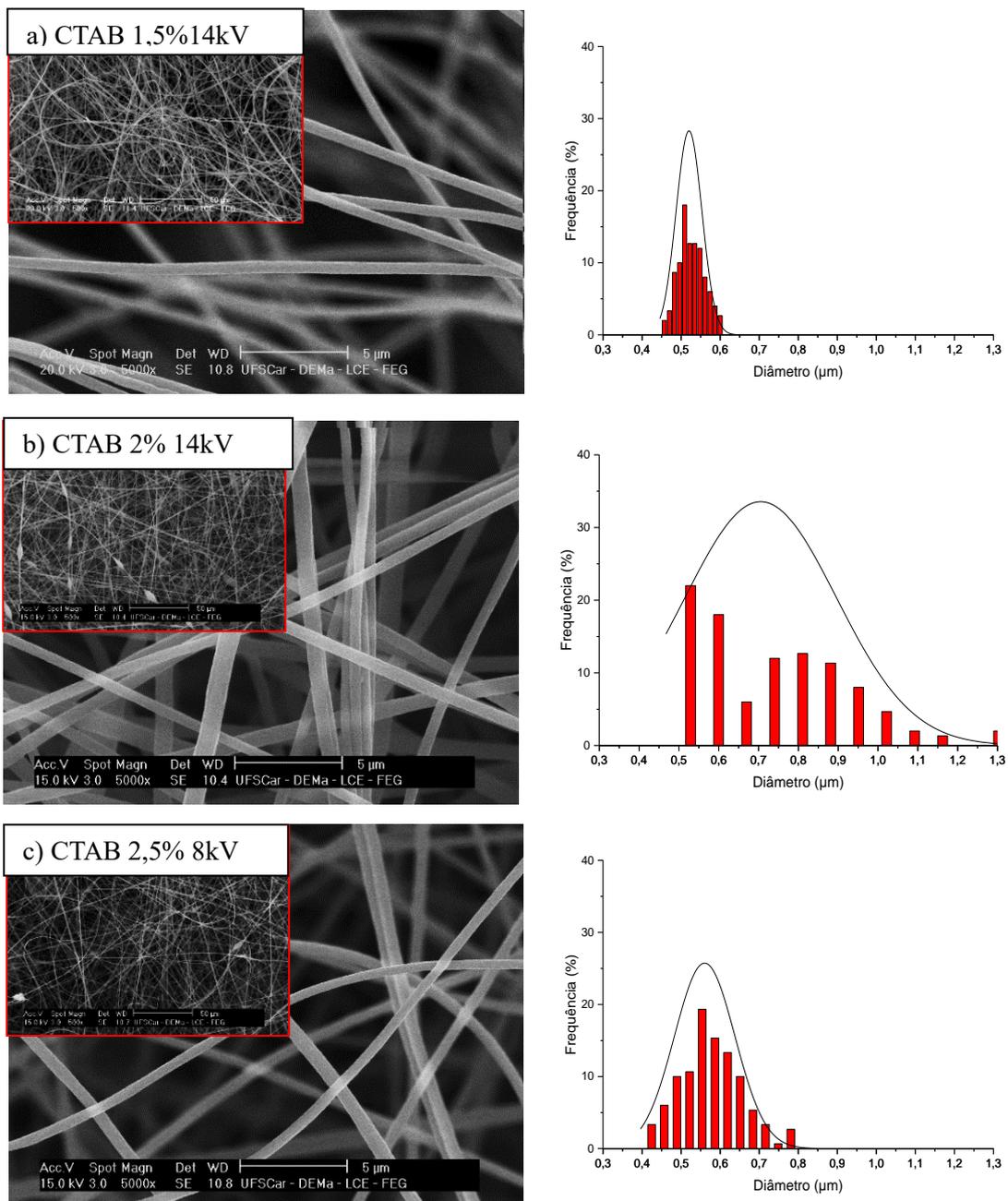


Figura 26: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) CPC 1,5% e 14 kV, b) CPC 2% e 14 kV e c) CPC 2,5% e 12kV.

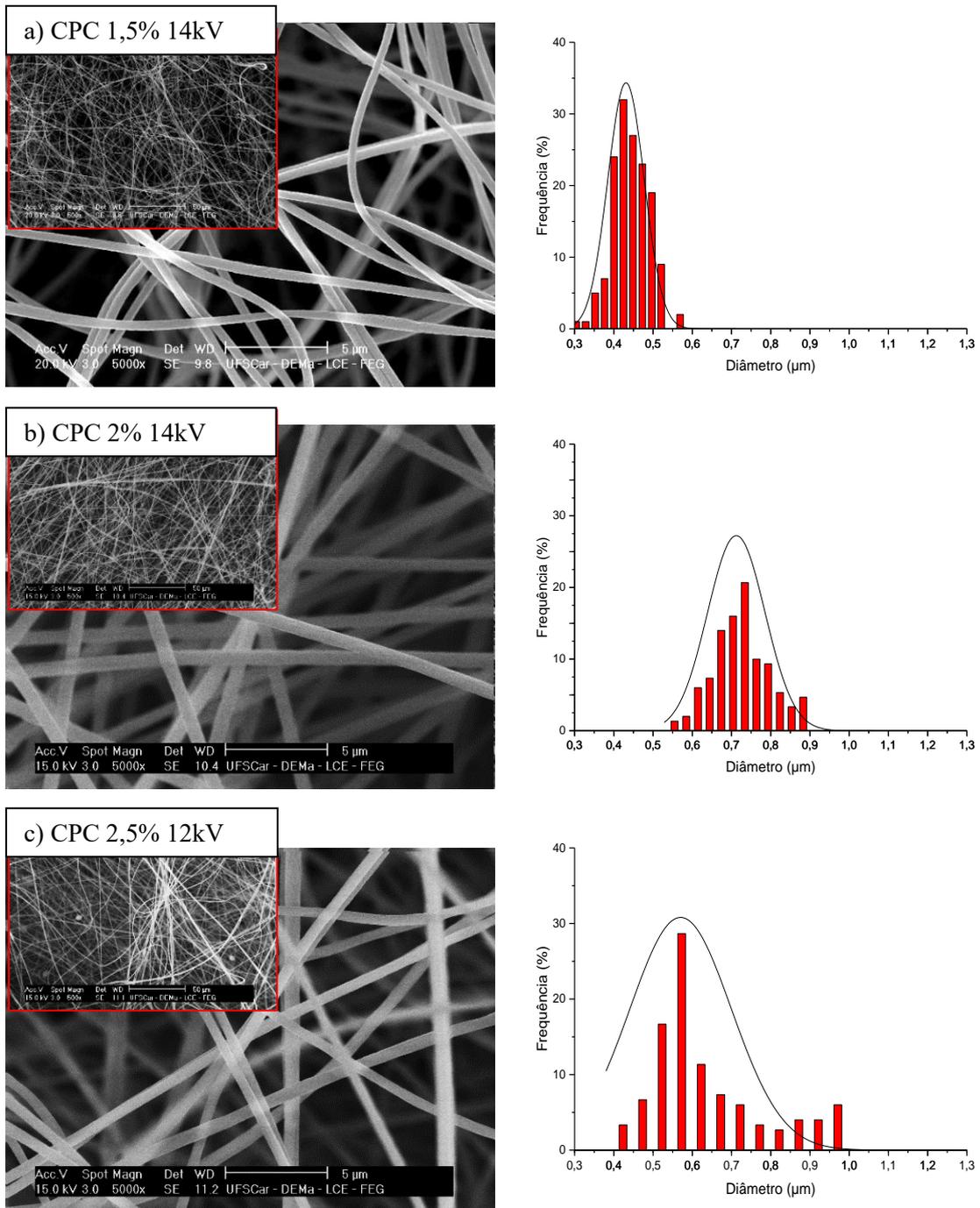
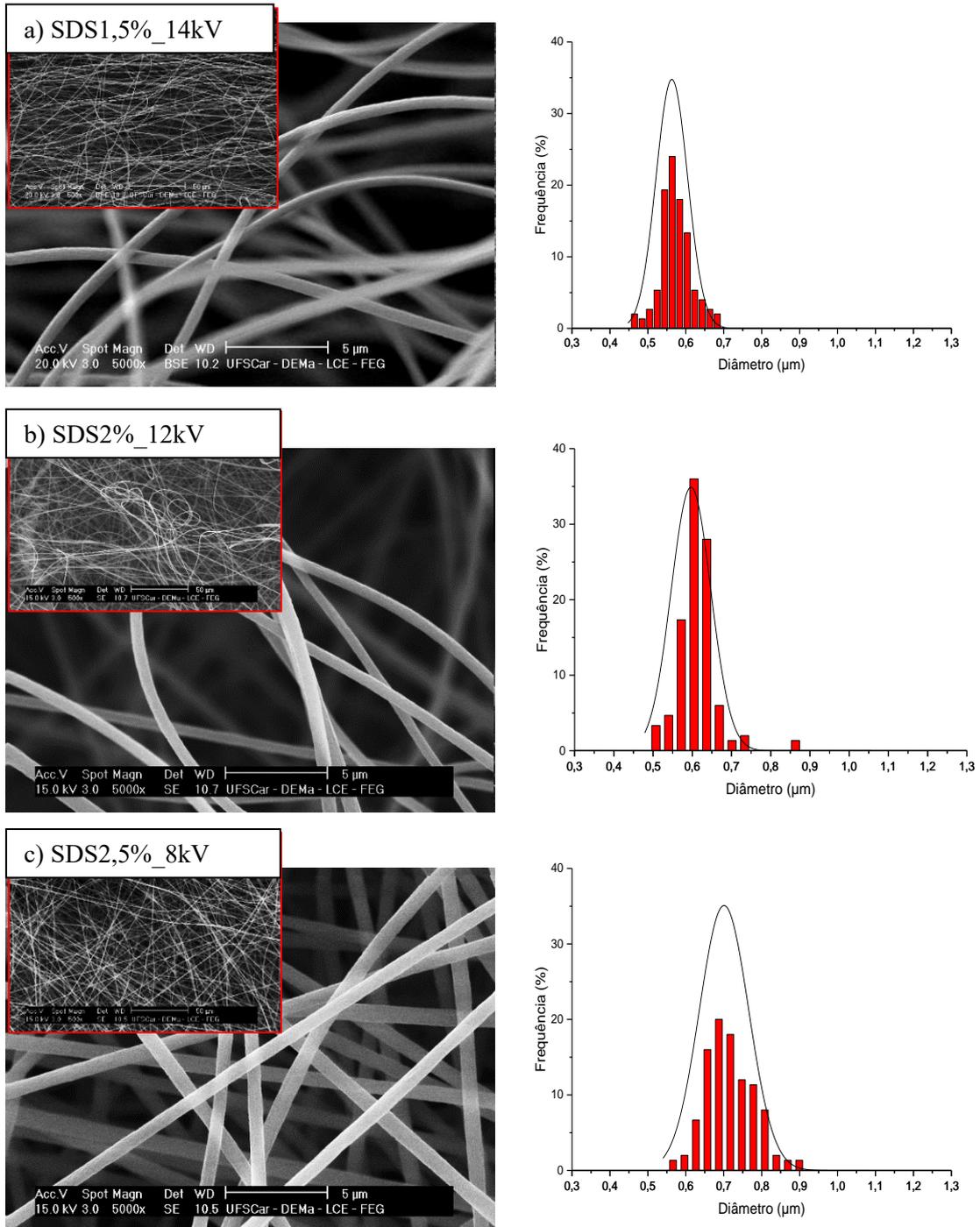


Figura 27: Imagens de MEV do meio filtrante eletrofiados a partir de uma solução polimérica de PAN com concentração de 8% m/m com tensão aplicada variada e suas distribuições de diâmetro de nanofibras incorporadas com: a) SDS 1,5% e 14kV, b) SDS 2% e 12kV e c) SDS 2,5% e 8kV.



Os efeitos dos diferentes surfactantes na morfologia das nanofibras podem variar devido às diferenças na viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica da solução de fiação após a adição dos surfactantes. Esses fatores influenciam as taxas de evaporação do solvente e a estabilidade do jato durante o processo de eletrofiação, resultando em diferentes diâmetros e morfologias das nanofibras (Wang *et al.*, 2014).

A adição de surfactantes à solução precursora pode reduzir a tensão superficial da solução. Essa redução na tensão superficial ajuda a prevenir a coalescência das fibras durante o processo de eletrofiação, resultando em uma distribuição uniforme das fibras e livre de grânulos (*beads*) (Lakshmanan *et al.*, 2021).

Durante a etapa de eletrofiação, tentou-se manter a tensão aplicada em 14 kV, conforme estabelecido na primeira fase deste trabalho. No entanto, com soluções contendo maiores concentrações de surfactantes, as nanofibras começaram a ser depositadas rapidamente, resultando em um jato instável e em aglomerados ou fibras não uniformes. Para resolver esse problema, optou-se por diminuir a tensão aplicada até que o comportamento fosse semelhante ao observado nas fibras com menor concentração de surfactante, gerando um filtro uniforme e liso. Assim, as tensões aplicadas aos meios filtrantes de CTAB, CPC e SDS, apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente, foram ajustadas.

Esse ajuste foi necessário devido ao aumento da condutividade elétrica da solução polimérica com a maior concentração de surfactante, conforme mostrado na Tabela 12. Em soluções poliméricas com maior condutividade elétrica, os íons presentes facilitam a formação e estabilização do jato de solução sob a influência de um campo elétrico. Esses íons aumentam a força eletrostática atuando sobre o jato, permitindo a formação com menor aplicação de campo elétrico e diminuindo a ocorrência de problemas como a formação de gotas ou quebra do jato (Tan *et al.*, 2005). Em todos os meios filtrantes das Figuras 25, 26 e 27, as nanofibras resultantes são lisas, sem grânulos ou deformações, e distribuídas de forma uniforme.

Quando observamos a distribuição dos diâmetros, constatamos na Figura 25b (2% CTAB) uma grande variação nos diâmetros das fibras, resultado da manutenção do campo elétrico elevado em uma solução de alta condutividade. Campos elétricos muito altos aplicam forças eletrostáticas excessivas no jato de solução polimérica, causando instabilidade e flutuações no diâmetro das fibras (Feng; Khulbe; Tabe, 2012). Com a diminuição do campo elétrico na Figura 25c (2,5% CTAB), as nanofibras formadas apresentaram tamanhos mais uniformes.

Situação semelhante ocorre na Figura 26 com o CPC, que tem condutividade menor em comparação com outros surfactantes. Foi possível manter a tensão em 14 kV nos materiais com 1,5% de CPC (Figura 26a) e 2% de CPC (Figura 26b). Porém, na concentração de 2,5% de CPC (Figura 26c), a maior condutividade exigiu a redução da tensão para 12 kV, o que resultou em maior variação nos diâmetros das fibras.

Na Figura 27, nas amostras com SDS, onde foram observadas as maiores condutividades, foi realizada uma redução gradual do campo elétrico. Isso resultou em nanofibras com distribuição de diâmetros semelhantes, indicando um melhor controle do processo. No entanto, é necessária uma otimização adicional do processo de eletrofiação, o que não foi possível realizar neste trabalho devido a problemas técnicos na aquisição do material polimérico.

A otimização do campo elétrico é crucial, especialmente com a adição de surfactantes que aumentam a condutividade da solução. A utilização de campos elétricos menores, que são mais eficientes energeticamente, torna o processo de eletrofiação mais econômico e sustentável. Além de reduzir o consumo de energia, campos elétricos menores proporcionam um controle mais preciso sobre o processo, permitindo ajustes finos que otimizam a morfologia e as propriedades das fibras. Este ajuste não só melhora a uniformidade e a qualidade das nanofibras, mas também contribui para a viabilidade econômica e ambiental do processo de produção.

Na Tabela 13, se encontra os dados de diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas, presentes neste trabalho.

Tabela 13: Diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas de PAN 8% incorporados com diversos compostos.

Amostra/voltagem aplicada	Diâmetro médio de fibra (μm)
PAN 8% /14kV	0,465 \pm 0,057
ZnO 15% /14kV	0,486 \pm 0,056
CTAB 1,5% /14kV	0,520 \pm 0,033
CTAB 2% /14kV	0,705 \pm 0,190
CTAB 2,5% /8kV	0,560 \pm 0,077
CPC 1,5% /14kV	0,431 \pm 0,046
CPC 2% /14kV	0,712 \pm 0,073
CPC 2,5% /12kV	0,570 \pm 0,129
SDS 1,5% /14kV	0,563 \pm 0,042
SDS 2% /12kV	0,597 \pm 0,051
SDS 2,5% /8kV	0,701 \pm 0,065

O diâmetro médio das nanofibras sem surfactante (PAN 8%) foi de $0,465 \pm 0,057 \mu\text{m}$. A adição de surfactantes aumentou os diâmetros médios das nanofibras, devido a mudanças na viscosidade e condutividade da solução, conforme relatado por Cui et al., (2023). No entanto, a utilização de CPC a 1,5% resultou em um diâmetro médio ligeiramente menor ($0,431 \pm 0,046 \mu\text{m}$) em comparação com a amostra sem surfactante. Nanofibras com diâmetros menores possuem uma área de superfície específica maior, o que pode facilitar a captura de material particulado (Jiang *et al.*, 2015). Esta análise será realizada mais adiante.

5.2.2.2 Hidrofobicidade

Uma característica importante em materiais filtrantes é a hidrofobicidade, pois materiais hidrofóbicos podem possuir capacidades de autolimpeza devido a uma interação única entre a química da superfície e a textura, facilitando o rolamento das gotas de água (Pais *et al.*, 2022). A hidrofobicidade é determinada pelo ângulo de contato. Tipicamente, a classificação da hidrofobicidade baseada no ângulo de contato segue os critérios descritos na Tabela 14 (Law e Zhao, 2016).

Tabela 14: Classificação da hidrofobicidade baseada no ângulo de contato

Classificação do ângulo de contato	Ângulo de contato
Altamente hidrofóbico	$>150^\circ$
Moderadamente Hidrofóbico	90° a 150°
Levemente Hidrofóbico	60° a 90°
Hidrofílico	$<60^\circ$

A Figura 28 apresenta as imagens dos ângulos de contato com água, para as amostras de PAN 8%, PAN com 15% de ZnO, e as amostras com surfactantes em concentrações de 1,5%. Esta concentração foi escolhida por ser a mais baixa, permitindo avaliar se mesmo em concentrações reduzidas os surfactantes poderiam influenciar as características do material. A Tabela 15 apresenta os dados dos ângulos de contato feitos em triplicatas, exceto para a amostra com SDS devido a gotícula ter se espalhado por toda amostra.

Nanofibras hidrofóbicas demonstram desempenho aprimorado na filtração porque possuem superfícies que repelem água e umidade. Em filtros de ar, as partículas aderem às superfícies das nanofibras, mas água e umidade podem comprometer a eficácia da filtração, especialmente em ambientes de alta umidade. No entanto, nanofibras hidrofóbicas, devido à sua capacidade de repelir água, preservam a estabilidade estrutural e a integridade do filtro mesmo em condições úmidas, mantendo assim suas capacidades superiores de filtração (Gao *et al.*, 2020).

Figura 28: ângulo de contato com água dos meios filtrantes de PAN 8% com: a) PAN 8%, b) CTAB 1,5%, c) CPC 1,5%, and d) SDS 1,5%, e) PAN8%15%

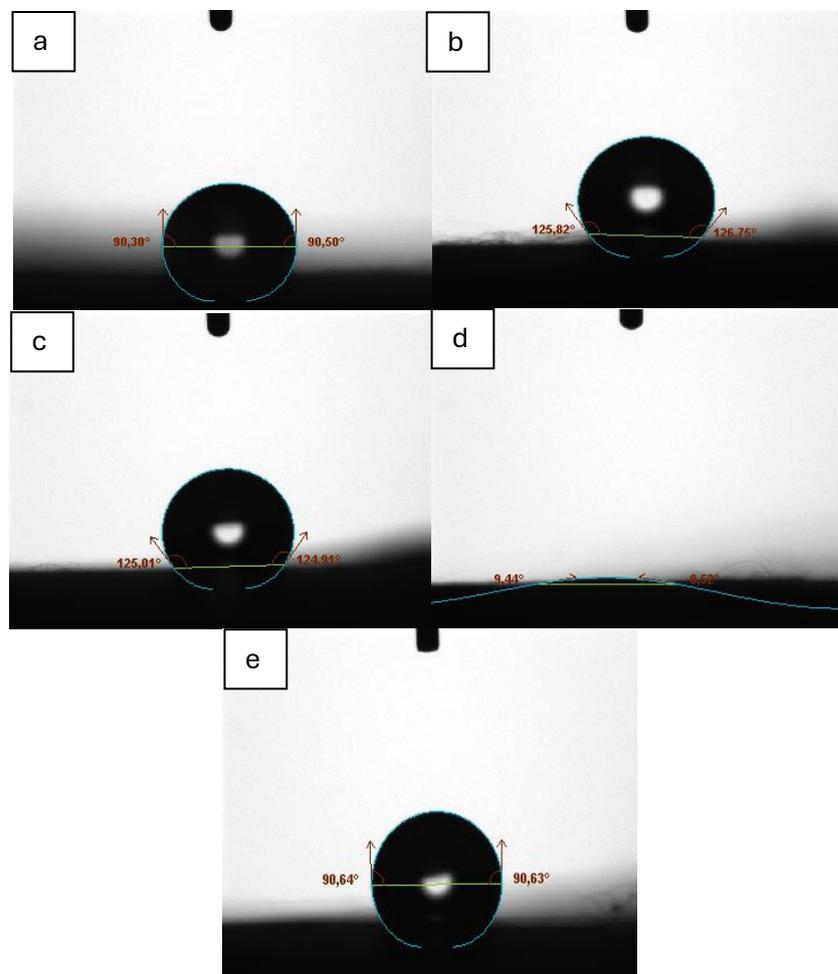


Tabela 15: Ângulos de contato de cada um dos lados da gotícula e seus ângulos médios na superfície dos meios filtrantes.

Amostra	Ângulos		Média
	Esquerdo	Direito	
PAN8%	88,79±1,35	89,02±1,38	88,91±1,36
ZnO15%	92,08±2,98	92,44±3,61	92,26±3,30
CTAB1,5%	121,6±3,03	122,59±3,49	122,10±3,26
CPC1,5%	118,68±8,37	119,05±9,09	118,86±8,73
SDS 1,5%	9,28	9,24	9,26

A Figura 28 e a Tabela 15 revelam uma baixa variação no ângulo de contato entre a amostra de PAN puro e aquela com nanopartículas de ZnO. Normalmente, uma grande quantidade de nanopartículas pode tornar a superfície rugosa, aumentando a hidrofobicidade do meio filtrante, mas isso não ocorreu com a concentração utilizada neste trabalho (Yoon *et al.*, 2022). Já para os surfactantes, ocorre uma variação significativa no ângulo de contato, dependendo do surfactante adicionado à solução polimérica.

As nanofibras de PAN 8% exibem um ângulo de contato de aproximadamente 90°, situando-se entre a hidrofobicidade leve e moderada, conforme a Tabela 14. Com a adição dos surfactantes CTAB e CPC, o ângulo de contato das amostras aumentou para cerca de 125°, indicando uma transição para hidrofobicidade moderada. Esta alteração é atribuída à presença de longas cadeias alquil em ambos os surfactantes, que aumentam a natureza hidrofóbica da superfície das nanofibras (Xia *et al.*, 2020; Yang, Tarabara e Bruening, 2015).

Por outro lado, o SDS, apesar de possuir cadeias alquil semelhantes, apresenta grupos sulfonato carregados negativamente, que podem influenciar a interação superfície-água dependendo da concentração (Zhang *et al.*, 2017). Esses grupos reduzem a hidrofobicidade do material, como evidenciado pelo ângulo de contato de aproximadamente 9° mostrado na Figura 28 e na Tabela 15, tornando essa nanofibra hidrofílica.

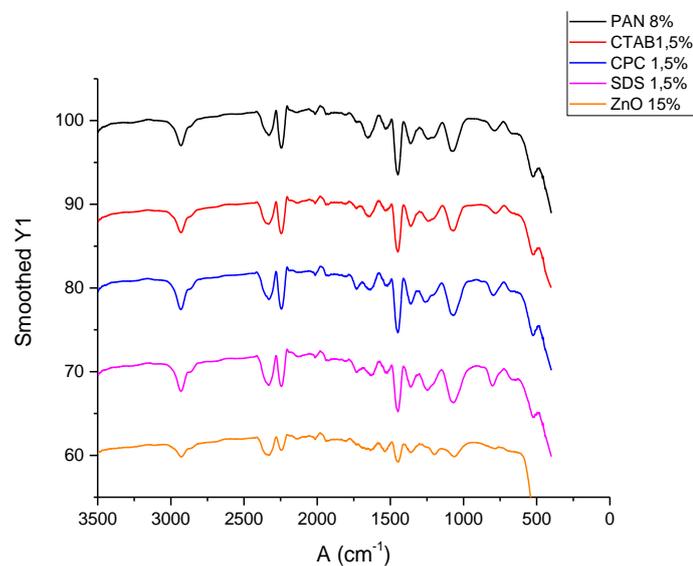
5.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas diferentes nanofibras, conforme mostrado na Figura 29. O espectro de FTIR do PAN 8% exibiu picos característicos de nitrila ($-\text{CN}$) a 2243 cm^{-1} e $-\text{CH}_2-$ a 2939 e 1454 cm^{-1} . Bandas

associadas à vibração de alongamento do C=O em grupos amida pode ser observadas para polímeros de PAN modificados ou funcionalizados, sendo evidentes em torno de 1600-1700 cm^{-1} , especialmente para os materiais com surfactantes incorporados (Lakshmanan *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2017).

Uma banda em torno de 2850-3000 cm^{-1} foi associada às vibrações de alongamento dos grupos pertencentes às longas cadeias alquil das moléculas de surfactante (CTAB, SDS e CPC), sendo essa banda menos intensa para o PAN puro (Cihanoğlu and; Altinkaya, 2020). Uma banda característica em torno de 1000-1100 cm^{-1} foi associada às vibrações de alongamento das ligações C-N nos grupos de amônio quaternário dos surfactantes catiônicos (CPC e CTAB), sendo essa banda menos evidente na amostra de PAN 8%. Para as amostras com surfactantes, bandas na faixa de 600-800 cm^{-1} , que não foram observadas no PAN 8%, foram associadas à presença de grupos brometo (CTAB) ou cloreto (CPC), confirmando a presença dos surfactantes nos materiais.

Figura 29: Espectros de FTIR das nanofibras sem surfactante (PAN 8%) e com ZnO, CTAB, CPC ou SDS incorporados.



5.2.2.4 Caracterizações térmicas

As análises térmicas são essenciais para avaliar a estabilidade térmica das amostras e investigar possíveis interferências dos compostos adicionados. Na Figura 30, são apresentadas as curvas de DSC e TGA das amostras de PAN puro e com ZnO, CTAB, CPC e SDS. Na Tabela 16 se encontra os valores de entalpia calculados a partir dos dados de DSC.

Figura 30: Curvas de DSC e TG-DTG das nanofibras de PAN incorporadas com: a) PAN 8% (sem aditivo), b) CTAB 1,5%, c) CPC 1,5%, d) SDS 1,5% e e) ZnO 15%.

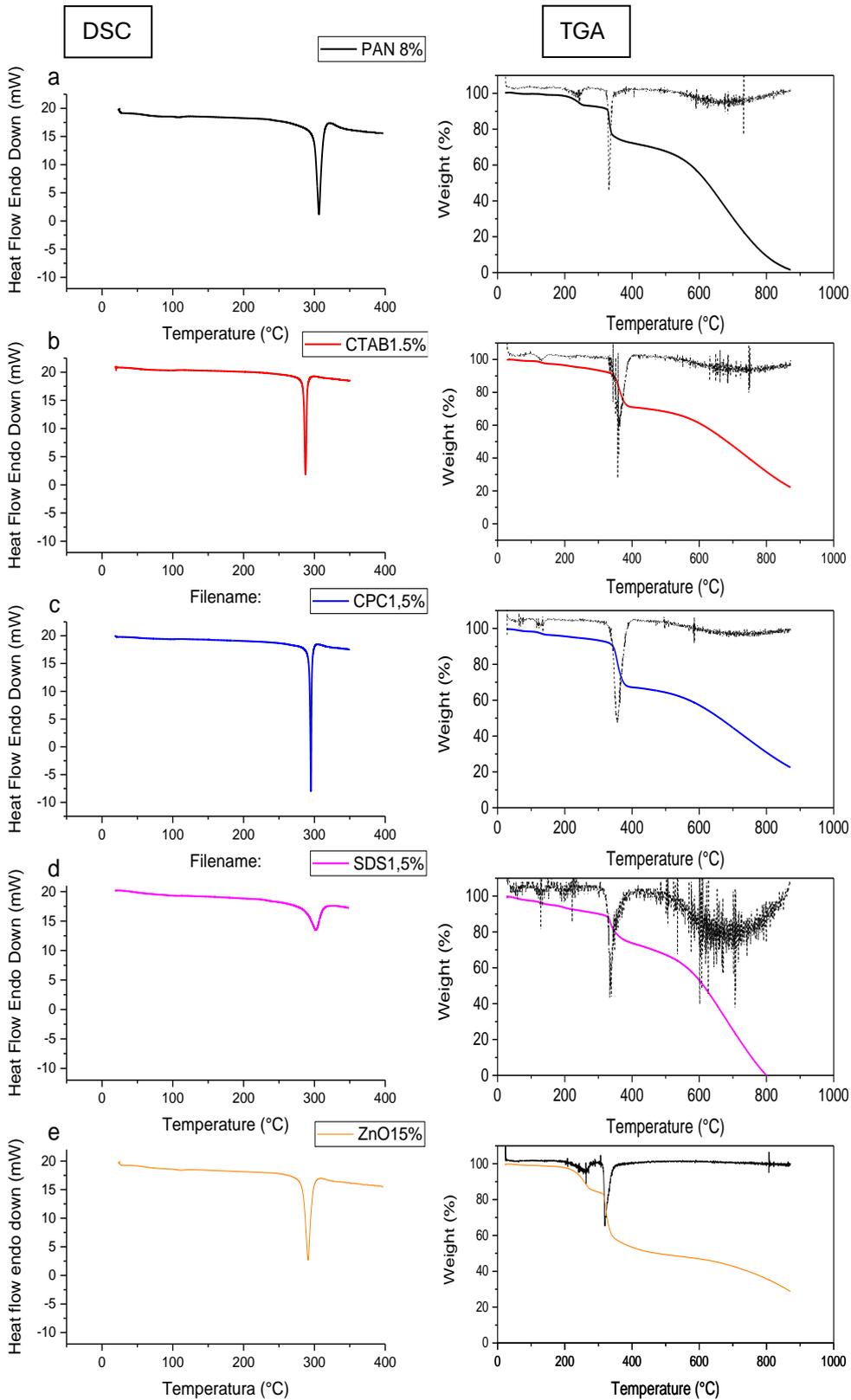


Tabela 16: Valores de entalpia calculados a partir das análises de DSC.

	Entalpia (ΔH)(J/g)
PAN8%	-384,2687
ZnO15%	-345,5908
CTAB1,5%	-412,7978
CPC1,5%	-402,5823
SDS 1,5%	-537,4756

Nas curvas de TGA, observa-se que todas as amostras exibiram uma pequena perda de massa abaixo de 100 °C, associada à evaporação da água livre. Uma segunda região de perda de massa, entre 100 e 200 °C, foi relacionada à degradação do CTAB (Santos *et al.*, 2018), SDS (DasAS *et al.*, 2009) ou CPC. A amostra com ZnO (Figura 30e) apresenta uma perda de massa na região entre 200 e 300 °C, provavelmente associada à degradação do ZnO (Zhan *et al.*, 2022). Para todos os materiais, a região de maior perda de massa ocorreu na faixa de 229 a 350 °C, característica da decomposição do PAN em produtos gasosos, como amônia e cianeto de hidrogênio, juntamente com a formação de carbono residual (Karbownik *et al.*, 2019).

Após o aquecimento a 900 °C, as perdas totais de massa foram de 98,90%, 77,69%, 76,92%, 99,90% e 71,04% para as amostras de PAN 8%, CTAB 1,5%, CPC 1,5%, SDS 1,5% e ZnO, respectivamente.

A Figura 30, que trata das análises de DSC, mostra que todas as amostras apresentaram um pico exotérmico na mesma faixa de decomposição do PAN (229 a 350 °C), indicando uma mudança de fase nessa região, como é demonstrado pelas entalpias. É possível observar a intensidade do pico no PAN puro (Figura 30a) e na amostra contendo ZnO (Figura 30e). Ao comparar com os surfactantes catiônicos (CPC e CTAB), houve um aumento na intensidade do pico, especialmente na amostra com CPC, indicando que houve uma maior liberação de energia.

Este aumento na intensidade do pico pode ser atribuído ao fato de ambos os surfactantes serem catiônicos, o que pode induzir interações eletrostáticas adicionais entre as cadeias poliméricas de PAN, aumentando a coesão intermolecular e, conseqüentemente, a energia necessária para a transição de fase. Isso resulta em uma estrutura molecular mais ordenada (cristalina) (Xue *et al.*, 2019).

Esses resultados indicam que a adição de CTAB, CPC e SDS influencia significativamente a estabilidade térmica do PAN, resultando em diferentes perfis de decomposição e perdas de massa. A análise térmica, portanto, fornece informações valiosas sobre como os compostos adicionados afetam a estabilidade térmica e a decomposição dos materiais. Estes resultados

podem ajudar em aplicação de filtração em áreas industriais que utilizem gases em alta temperatura.

5.2.3 Filtração dos meios filtrantes incorporados com nanopartículas de ZnO

Neste tópico, serão apresentados os resultados de filtração para as nanofibras eletrofiadas de PAN utilizadas na etapa de testes preliminares. As nanofibras foram produzidas a partir de várias concentrações de PAN (8%, 9% e 10%), incorporadas com diferentes concentrações de ZnO (5%, 10% e 15%) e submetidas a diferentes tensões durante a eletrofiliação (14 kV, 16 kV e 18 kV).

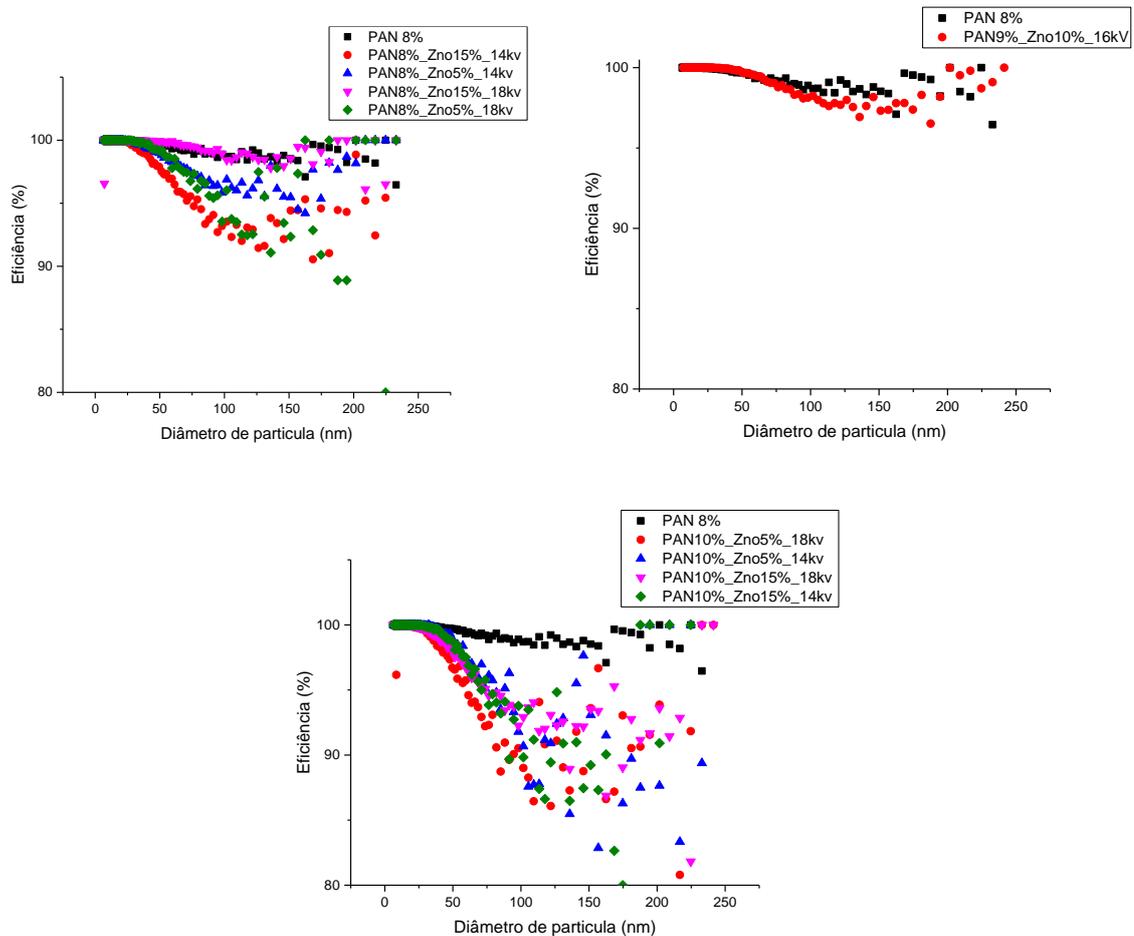
A Tabela 17 apresenta os dados gerais de eficiência de filtração global, queda de pressão, espessura do meio filtrante, permeabilidade, fator de qualidade e diâmetro médio das nanofibras. Esses fatores são essenciais para avaliar o desempenho do material filtrante.

Na Figura 31, está apresentada a eficiência fracionada das nanofibras eletrofiadas para partículas variando de 6,38 a 241,4 nm. Essa análise é importante, pois permite observar como a filtração se comporta nas regiões de maior penetração de partículas (100-300 nm), onde ocorre a transição dos mecanismos de filtração dominantes.

Tabela 17: Resultados de eficiência global, queda de pressão, a espessura do meio filtrante, a permeabilidade, o fator de qualidade e o diâmetro médio das nanofibras dos meios filtrantes produzidos.

Amostra	Eficiência de filtração global (%)	Queda de pressão (4,8 cm/s) (Pa)	Espessura do meio filtrante (μm)	Permeabilidade (cm^2)	Fator de qualidade	Diâmetro médio de fibra (μm)
PAN8%_ZnO15%_18kv	99,56	171	140	6,5E-09	0,024	0,553
PAN8%_ZnO15%_14kv	97,46	129	100	6,1E-09	0,021	0,495
PAN8%_ZnO5%_18kv	98,08	101	85	6,7E-09	0,026	0,624
PAN8%_ZnO5%_14kv	98,75	121	65	4,2E-09	0,029	0,566
PAN9%_ZnO10%_16kv	99,33	145	130	7,2E-09	0,027	0,616
PAN10%_ZnO15%_18kV	97,11	131	160	9,5E-09	0,025	0,791
PAN10%_ZnO15%_14kv	96,43	66	90	1,1E-08	0,035	0,791
PAN10%_ZnO5%_18kv	96,04	179	140	6,5E-09	0,020	0,797
PAN10%_ZnO5%_14kv	96,83	99	135	1,1E-08	0,024	0,758

Figura 31: Eficiências fracionada das nanofibras eletrofiadas de PAN funcionalizas com nanopartículas de ZnO a) PAN 8%, b) PAN 9% e c) PAN 10%



É possível observar que, para todos os meios filtrantes apresentados na Tabela 17, a eficiência de filtração foi superior a 96%. As amostras com 8% de PAN apresentaram nanofibras mais finas (0,495 – 0,624 μm) e uma eficiência de filtração superior (97,46% – 99,56%) com uma perda de carga que varia de 101 a 171 Pa, enquanto as concentrações mais altas (10%) resultaram em nanofibras com diâmetros maiores (0,758 – 0,797 μm), o que afetou a eficiência de captura de partículas (96,04% – 97,11%) com queda de pressão de 66 a 179 Pa, muito semelhante a encontrada para filtros com concentração PAN 8%.

Com o aumento da concentração da solução, ocorre um aumento da viscosidade e, consequentemente, um aumento nos diâmetros das nanofibras eletrofiadas. As nanofibras com menores diâmetros geralmente têm uma eficiência de filtração maior devido à maior área de superfície específica e à malha mais compacta, o que facilita a captura de material particulado (Jiang *et al.*, 2015).

Esses resultados destacam a importância de otimizar a concentração da solução de PAN para obter nanofibras com diâmetros adequados que maximizem a eficiência de filtração, especialmente em faixas críticas de tamanhos de partículas.

Observando a Figura 31, é possível constatar que, em comparação com as nanofibras de PAN 8% sem nanopartículas, a eficiência de todos os materiais foi piorada com a adição de nanopartículas, especialmente nas amostras com concentração de 10% (Figura 31). Verifica-se que esses meios filtrantes se tornaram mais suscetíveis a perder eficiência para partículas maiores que 50 nm, sendo essas partículas as que mais penetram nos meios filtrantes.

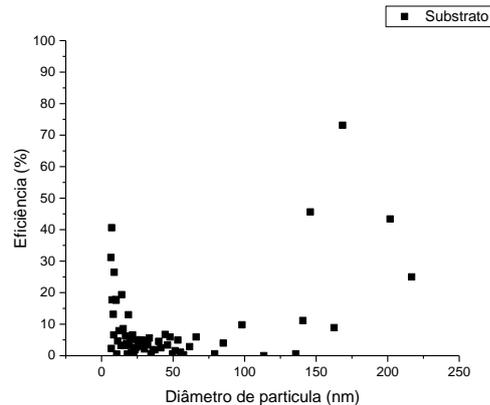
A adição de nanopartículas de ZnO pode conferir características adicionais ao filtro, como propriedades bactericidas e fotocatalíticas (Yoon *et al.*, 2022). No entanto, parece diminuir a eficiência na captura de partículas entre 50 e 250 nm. Dependendo da aplicação, é necessário avaliar cuidadosamente a utilização deste tipo de material, considerando os benefícios das propriedades adicionais contra a potencial redução na eficiência de filtração para determinadas faixas de tamanho de partículas.

5.2.4 Filtração dos meios filtrantes incorporados com nanopartículas de ZnO e surfactantes

Para os testes de eficiência de coleta, foram utilizadas partículas com diâmetro variando de 6,38 a 241,4 nm. Utilizou-se um sistema de filtração com uma área de seção transversal de 5,2 cm², acoplado a um analisador de partículas por mobilidade elétrica (SMPS). Os testes de filtração foram realizados baseados na norma NBR ISO 29463-1, que é aplicada para classificar filtros de alta eficiência para a remoção de partículas do ar.

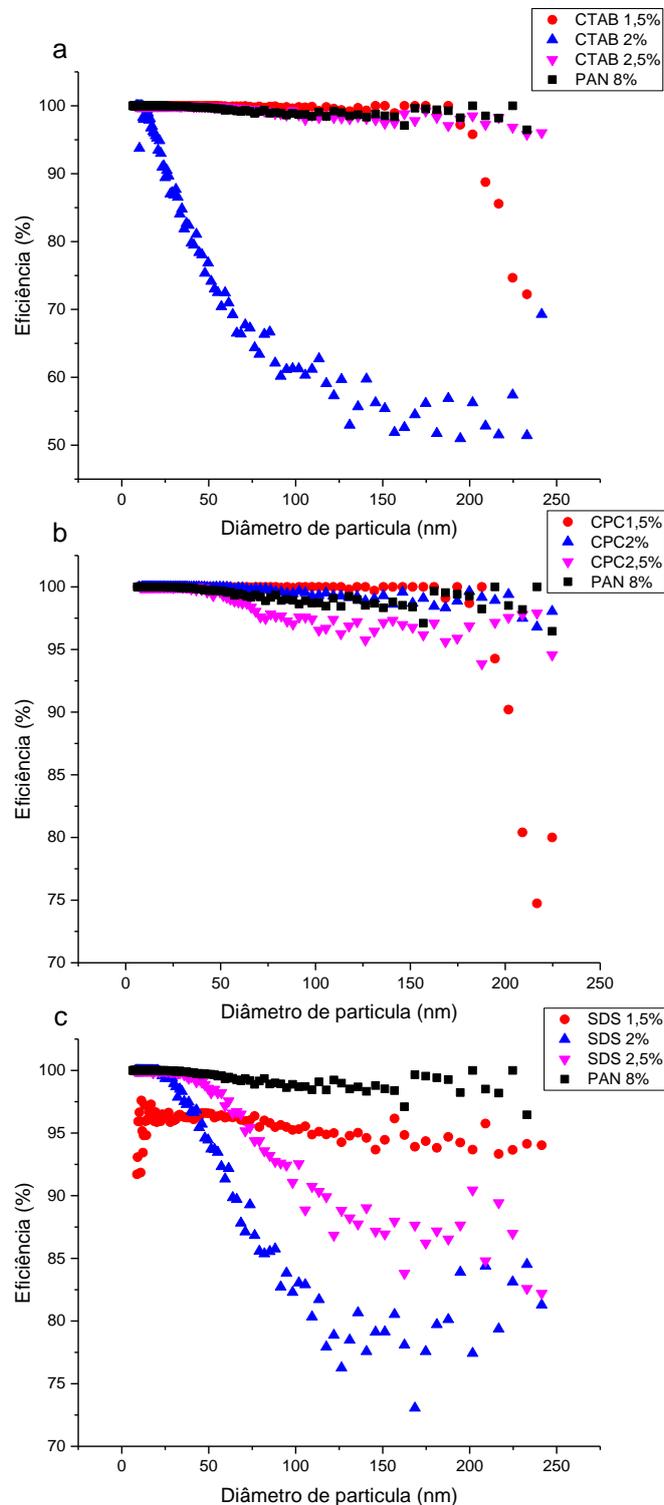
Na Figura 32, é possível observar a eficiência de coleta do substrato. Com eficiências próximas de zero para a grande maioria dos diâmetros de partículas, a eficiência média do substrato foi de aproximadamente 1%. Dessa forma, a fibra de vidro revestida com PVC pode ser utilizada como suporte para as nanofibras, pois não influencia a eficiência de filtração e apresenta uma boa aderência com o PAN.

Figura 32: Eficiência de coleta do substrato (fibra de vidro do PVC).



A Figura 33 apresenta as curvas de eficiência para a coleta de partículas na faixa de tamanho entre 6,38 e 241,4 nm, de cada um dos surfactantes. Geralmente, os testes de eficiência de filtração convencionais não consideram partículas com diâmetros inferiores a 300 nm (Chen et al., 2020; Van Doremalen et al., 2020; Xu et al., 2020). No entanto, é importante estudar o comportamento de filtração nesta faixa de tamanho, pois além de MP ela abrange muitos microrganismos patogênicos, como picornavírus (~30 nm), vírus da gripe (~120 nm) e coronavírus (50-200 nm), que podem permanecer estáveis na forma de aerossol por cerca de 3 horas (Chen et al., 2020; Van Doremalen et al., 2020; Xu et al., 2020). Se o filtro for eficaz dentro dessa faixa de tamanho de partículas, também será eficiente na captura de microrganismos nessa faixa, como as que serão utilizadas neste estudo *S. aureus* (~440 nm) (Wyatt, 1970) e *E. coli* (~380 nm) na menor dimensão (Bakshi *et al.*, 2012).

Figura 33: Eficiência fracionada para nanopartículas de 6,38 a 241,4 nm das amostras: a) CTAB 1,5%, 2% e 2,5%, b) CPC 1,5%, 2% e 2,5% e c) SDS 1,5%, 2% e 2,5%.



Nesta faixa de tamanho de partículas (<300 nm), múltiplos mecanismos de filtração estão ativos. Para partículas menores que 100 nm, o mecanismo dominante é a difusão. A filtração por difusão baseia-se no movimento browniano, que é o movimento aleatório de

partículas em um fluido (líquido ou gás) devido às colisões com moléculas do fluido. Esse movimento errático aumenta a probabilidade de partículas colidirem com as fibras do filtro e serem capturadas. Acima de 100 nm, a influência da difusão diminui, enquanto outros mecanismos, como interceptação e impacto, tornam-se mais significativos. Essa região de transição de mecanismos é conhecida como Tamanho de Partícula de Maior Penetração (MPPS) (Bull, 2008; Yang, 2012), por isso é importante que os filtros sejam eficientes nesta região.

Na Figura 33a, observa-se que o meio filtrante com 2% de CTAB apresentou uma queda significativa de eficiência em comparação aos outros meios filtrantes. Esse fenômeno pode estar relacionado à grande variação nos diâmetros das fibras dessa amostra (Figura 25b), causada pelo excesso de campo elétrico. Além disso, essa amostra apresentou a menor viscosidade em comparação às outras com CTAB, o que induz maior instabilidade no jato durante a eletrofição. Ao reduzir o campo elétrico, as nanofibras tornaram-se mais uniformes, apresentando comportamento semelhante ao das nanofibras de PAN com 1,5% de CTAB.

Um comportamento similar foi observado na amostra com 2,5% de CPC, que também apresentou variação nos diâmetros das nanofibras (Figura 26c), embora em menor grau que a amostra com CTAB. A amostra com 2,5% de CPC tem a menor viscosidade entre as amostras de CPC, e a aplicação de um campo elétrico elevado acentuou a instabilidade no jato.

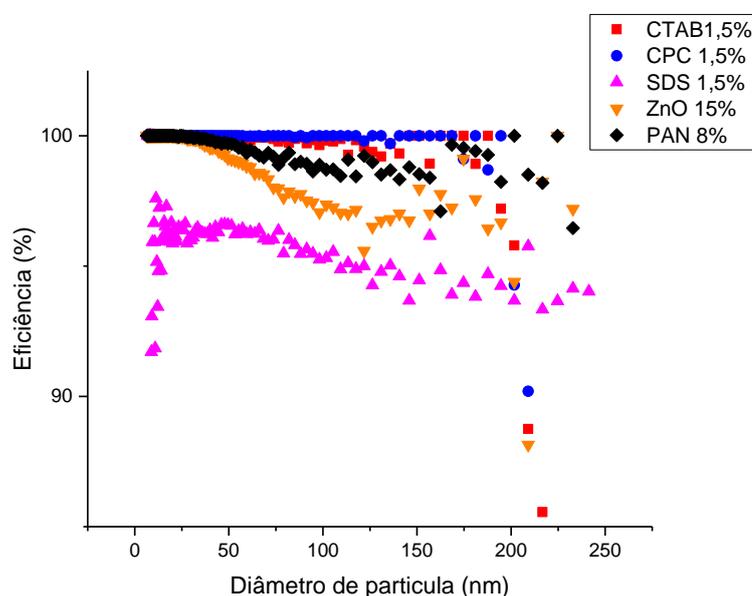
Nanofibras com diâmetros menores são mais adequadas para filtração, pois produzem malhas mais compactas, o que melhora a eficiência do processo. Excluindo as amostras mencionadas, as demais contendo surfactantes catiônicos demonstraram eficiência semelhante ou superior às nanofibras de PAN a 8% sem aditivos. Nanofibras menores são mais eficazes no mecanismo de interceptação direta de partículas, devido ao menor espaçamento e maior densidade de fibras, o que é especialmente relevante para a captura de nanopartículas a partir de 100 nm.

No caso da difusão Browniana, para partículas muito pequenas, o mecanismo é mais eficaz com nanofibras finas, pois aumentam a probabilidade de captura das partículas que se movem aleatoriamente devido ao movimento Browniano. As amostras com SDS, quando comparadas com as amostras de PAN 8%, apresentaram eficiência de filtração significativamente inferior. Embora as nanofibras estejam bem distribuídas, suas eficiências foram menores. Esse fato pode ser atribuído a alguns fatores: as nanofibras de SDS possuem diâmetros maiores, resultando em menor área de superfície específica e criação de uma estrutura de filtro com poros maiores, permitindo a passagem de partículas menores e reduzindo a

eficiência de captura de partículas finas. Outro fator influente na baixa eficiência dos meios filtrantes de SDS é o caráter hidrofílico dessas nanofibras, conforme demonstrado nas análises de ângulo de contato. Esse caráter hidrofílico pode favorecer a captura de gotículas de água presentes no fluxo de ar, explicando a baixa eficiência observada. Esta umidade pode ser advinda do sistema de ar comprimido utilizado para estabilizar o fluxo.

A Figura 34 apresenta as curvas de eficiência de filtração das amostras com surfactante 1,5% e de ZnO 15%, em comparação com as amostras contendo apenas PAN 8%. Estas amostras foram selecionadas por apresentarem as mesmas condições operacionais na etapa de eletrofiação. Em relação às amostras com ZnO, neste tópico são apresentados apenas os dados da curva da amostra de PAN 8% com 15% de nanopartículas de ZnO. As eficiências das outras concentrações de ZnO, apresentadas na primeira etapa deste trabalho, podem ser observadas no Apêndice 1.

Figura 34: Curvas de eficiência fracionada para as amostras de PAN 8% eletrofiadas a uma tensão de 14 kV a uma velocidade superficial de filtração de 4,8 cm/s.



Na Figura 34, as amostras de PAN 8%, CPC 1,5% e CTAB 1,5% demonstram alta eficiência de filtração para partículas com diâmetro de até 100 nm. Para partículas maiores, observa-se uma queda notável na eficiência, especialmente na amostra de PAN 8%. Essa diminuição ocorre devido à menor influência do mecanismo de difusão em partículas maiores e ao aumento do impacto de outros mecanismos de filtração. Tal queda na eficiência é típica nesta região de transição e essas partículas são conhecidas como partículas de maior penetração (Bull, 2008;

Yang, 2012). A adição de nanopartículas de ZnO reduziu a eficiência de filtração dos filtros de PAN, possivelmente devido à interferência nas forças eletrostáticas que capturam partículas carregadas. A redução dessas forças diminui a capacidade do filtro de capturar partículas por atração eletrostática. Além disso, a presença de nanopartículas na superfície das nanofibras pode obstruir o acesso aos poros do filtro.

Em contraste, para a amostra de SDS 1,5%, a Figura 34 revela uma queda significativa na eficiência de filtração para partículas menores que 50 nm. Isso pode ser atribuído a dois fatores principais: primeiro, o efeito de rejeição termoforética, onde um gradiente de temperatura entre o meio e o filtro faz com que partículas muito pequenas sejam repelidas pelas fibras do filtro, reduzindo a eficiência de captura. Segundo motivo, é o maior diâmetro das fibras do SDS 1,5% que pode criar poros maiores, menos eficazes na captura de partículas muito pequenas (Lakshmanan *et al.*, 2021).

Os resultados (Figura 34) indicam que a incorporação dos surfactantes CTAB e CPC aumentou a eficiência de filtração para partículas com diâmetro de até 200 nm, em comparação ao filtro em branco (PAN 8%). Por outro lado, o material com SDS apresentou a menor eficiência de filtração em comparação com os outros materiais. A Tabela 18 resume os dados de eficiência, diâmetro das nanofibras e outros fatores que afetam a filtração.

Tabela 18. Eficiências, quedas de pressão, espessuras, diâmetros médios das fibras, permeabilidades e fatores de qualidade para os filtros produzidos neste trabalho

	Eficiência global (%)	Queda de pressão (Pa)	Permeabilidade (cm ²)	Fator de Qualidade (Pa ⁻¹)	Diâmetro médio nanofibras (um)	Espessura (mm)	Porosidade (ε)
PAN8%	99,52	161	3,79E-09	0,033	0,465 ± 0,057	0,080	0,9571
ZnO 15%	97,46	129	5,89E-09	0,028	0,486 ± 0,056	0,100	0,9661
CTAB 1,5%	99,72	170	5,03E-09	0,035	0,520 ± 0,033	0,097	0,9588
CTAB 2%	77,68	26,62	1,83E-08	0,056	0,705 ± 0,190	0,052	0,9738
CTAB 2,5%	99,33	131,95	8,12E-09	0,038	0,560 ± 0,077	0,123	0,9669
CPC 1,5%	99,8	157,7	6,74E-09	0,039	0,431 ± 0,046	0,113	0,9736
CPC 2%	99,65	126,26	7,83E-09	0,045	0,712 ± 0,073	0,114	0,9534
CPC 2,5%	98,73	128,55	8,46E-09	0,034	0,570 ± 0,129	0,124	0,9670
SDS 1,5%	95,88	91,41	1,04E-08	0,035	0,563 ± 0,042	0,111	0,9718
SDS 2%	91,97	42,1	1,38E-08	0,060	0,597 ± 0,051	0,065	0,9746
SDS 2,5%	95,82	58,09	8,88E-09	0,055	0,701 ± 0,065	0,059	0,9580

Os filtros com 1,5% e 2,5% de CTAB e 1,5% e 2% de CPC mostraram eficiência igual ou superior ao filtro de PAN 8% para partículas de até 200 nm. Com a otimização do processo de eletrofiação, é provável que as outras concentrações desses surfactantes (CTAB 2% e CPC 2,5%) também apresentem resultados semelhantes. Geralmente, quanto menor o diâmetro das nanofibras, mais eficiente é a filtração de partículas em escala nanométrica, devido à maior área de superfície específica e densidade de pontos de contato das nanofibras mais finas. No presente trabalho, a amostra de CPC 1,5% apresentou o menor diâmetro de nanofibra ($0,431 \pm 0,046 \mu\text{m}$) e uma eficiência global de 99,80%. Portanto, o diâmetro das nanofibras pode explicar o melhor desempenho deste filtro na remoção de partículas menores que 200 nm.

As amostras de CTAB 1,5% e CTAB 2,5% apresentaram diâmetros de nanofibra maiores ($0,520 \pm 0,033 \mu\text{m}$ e $0,560 \pm 0,077 \mu\text{m}$), mas a eficiência global de filtração, 99,72% e 99,33%, foi muito próxima do valor obtido para o filtro de CPC 1,5% e próximas ou superiores à amostra de PAN 8%. Segundo a literatura, a introdução de CTAB pode aumentar o momento dipolar geral das fibras, melhorando a interação com as partículas de NaCl e resultando em uma capacidade de filtração aprimorada (Lakshmanan *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021). A eficiência global aumenta com o momento dipolar, sugerindo que forças dipolo-dipolo ou dipolo induzido podem melhorar significativamente a ligação do material particulado à superfície do polímero (Zhou *et al.*, 2020). Chen *et al.* (2022) relataram uma eficiência de 99,17% para a captura de partículas PM_{0.3} por nanofibras de PVDF/PAN-CTAB, valor próximo ao obtido neste estudo. Além disso, a incorporação de surfactantes catiônicos (CTAB e CPC), que aumentam a hidrofobicidade do meio filtrante, melhora o desempenho da filtração ao repelir a água e manter a estabilidade estrutural e integridade (Gao *et al.*, 2020).

Pode-se observar que, com a adição de compostos, houve um aumento na porosidade do material em comparação ao PAN 8% puro. Conforme discutido anteriormente, os aditivos influenciam a morfologia das fibras, resultando em uma modificação significativa na porosidade do material. O aumento da porosidade está diretamente relacionado à diminuição da densidade de empacotamento, o que, por sua vez, leva a uma redução na gramatura. A gramatura, definida como a massa por unidade de área do meio poroso, é influenciada pela densidade do material que constitui as fibras (no caso de leitos fibrosos) e pela espessura do material.

Adicionalmente, conforme destacado por Ramakrishna *et al.* (2005), a porosidade, assim como o tamanho dos poros, é uma propriedade crítica para determinar a performance de membranas em suas respectivas aplicações. Enquanto a porosidade está intimamente

relacionada ao fluxo de fluido que atravessa o meio poroso, o tamanho dos poros é a característica que define quais espécies podem permear através do meio, de acordo com o tamanho ou peso molecular dessas espécies. Essas propriedades são fundamentais para a eficiência de filtração e a seletividade das membranas em diferentes processos industriais e ambientais

Para que um meio filtrante proporcione uma remoção eficiente de partículas, deve ser permeável e ter uma baixa queda de pressão. Maior permeabilidade facilita a passagem do ar através do meio filtrante, e esta está atrelada a uma menor perda de carga, mas, conseqüentemente, geralmente resulta em menor eficiência global de filtração. Isso é observado na Tabela 18, onde os filtros com maior permeabilidade têm menor eficiência. Portanto, é necessário um equilíbrio entre a permeabilidade e a eficiência.

Como mencionado anteriormente, o fator de qualidade é utilizado para avaliar o desempenho geral de uma membrana de filtração, relacionando a queda de pressão à eficiência de filtração. Um fator de qualidade elevado indica, tipicamente, que o filtro possui alta eficiência de filtração e baixa queda de pressão. Neste estudo, o melhor fator de qualidade foi obtido para a amostra de SDS 2% (0,06), com baixa queda de pressão (42,1 Pa) e eficiência global de 91,97%, o que pode ser adequado para algumas aplicações. Considerando os filtros com eficiência superior a 99%, o filtro com CPC 2% seria o mais adequado, com um fator de qualidade de 0,045, queda de pressão de 126,26 Pa e eficiência global de 99,65%.

Na filtração de ar, os filtros de alta eficiência mais utilizados são os filtros HEPA (*High-Efficiency Particulate Arrestance*). Estes são classificados com base em sua eficiência: H10 (85%), H11 (95%), H12 (99,5%), H13 (99,95%) e H14 (99,995%) (*European standard*, 2019). A maioria dos filtros avaliados neste estudo se enquadram na faixa de eficiência HEPA de H10 a H12. No entanto, para a filtração de microrganismos patogênicos do ar, a eficiência deve ser maximizada enquanto a queda de pressão deve ser minimizada. Portanto, o material ideal seria o filtro de CPC 1,5%, CPC 2% que possuem os maiores fatores de qualidade para filtros com eficiência superior a 99%.

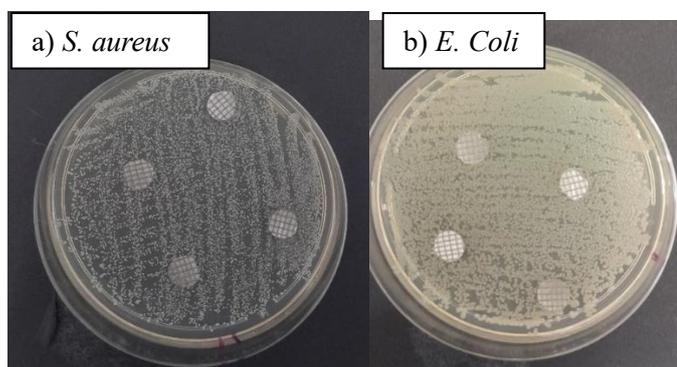
5.2.5 Ensaio de atividade antimicrobiana

Nesta etapa, analisaremos como a adição de nanopartículas de ZnO e surfactantes pode conferir características bactericidas aos meios filtrantes eletrofiados de PAN. Para isso, foram testadas as metodologias de difusão em disco e por contato.

5.2.4.1 Método de difusão em disco

Os primeiros ensaios de atividade antimicrobiana foram feitos utilizando o método de difusão em disco, por ser um método qualitativo, rápido e de simples execução. A Figura 35 mostra os resultados obtidos utilizando meios filtrantes de PAN com nanopartículas de ZnO.

Figura 35: Placas utilizadas no método de difusão em disco dos meios filtrantes de PAN contendo nanopartículas de ZnO.



Nesta técnica, o efeito bactericida é confirmado pela formação de um halo de inibição em torno da amostra. No entanto, isso não ocorreu neste caso. A eficácia desta técnica depende da capacidade da substância de se difundir uniformemente no meio sólido (ágar). Substâncias com baixa difusibilidade, ou que não estejam livres para difundir, podem apresentar zonas de inibição menores ou inexistentes, independentemente de sua real eficácia antimicrobiana (Kumar, *et al.*, 2017). Devido a essa limitação, todos os outros testes foram realizados utilizando o método de contato. Este método, embora mais complexo, não sofre das mesmas restrições de difusibilidade e pode fornecer uma avaliação mais precisa da atividade antimicrobiana das substâncias testadas

5.2.4.2 Método de contato

O método de contato foi adaptado da norma ASTM E 2149-01, onde uma concentração de bactérias (10^6 UFC/mL) fica em contato com o filtro (quadrado de 5 x 5 cm²) por um determinado tempo. Após esta etapa, avalia-se se a população de bactérias diminuiu em comparação a um controle, utilizando a contagem de colônias de bactérias em placas. Este método permite medir quantitativamente a capacidade bactericida de um material. Nas Figuras 36 e 37 são apresentadas as colônias formadas nas placas para *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente.

Figura 36: Imagens de colônias de *S. aureus* formadas nos ensaios antibacterianos utilizando os diferentes meios filtrantes.

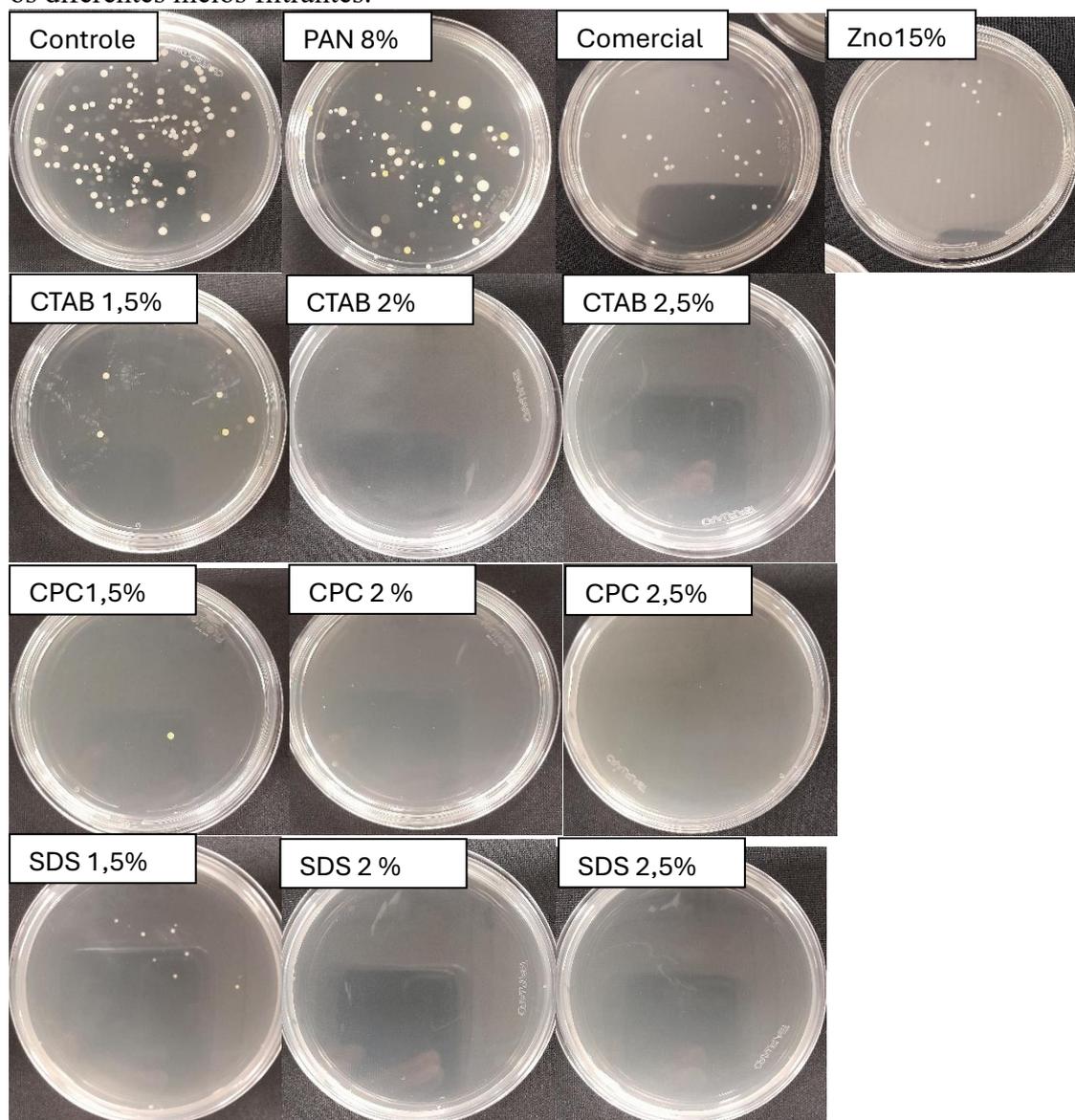
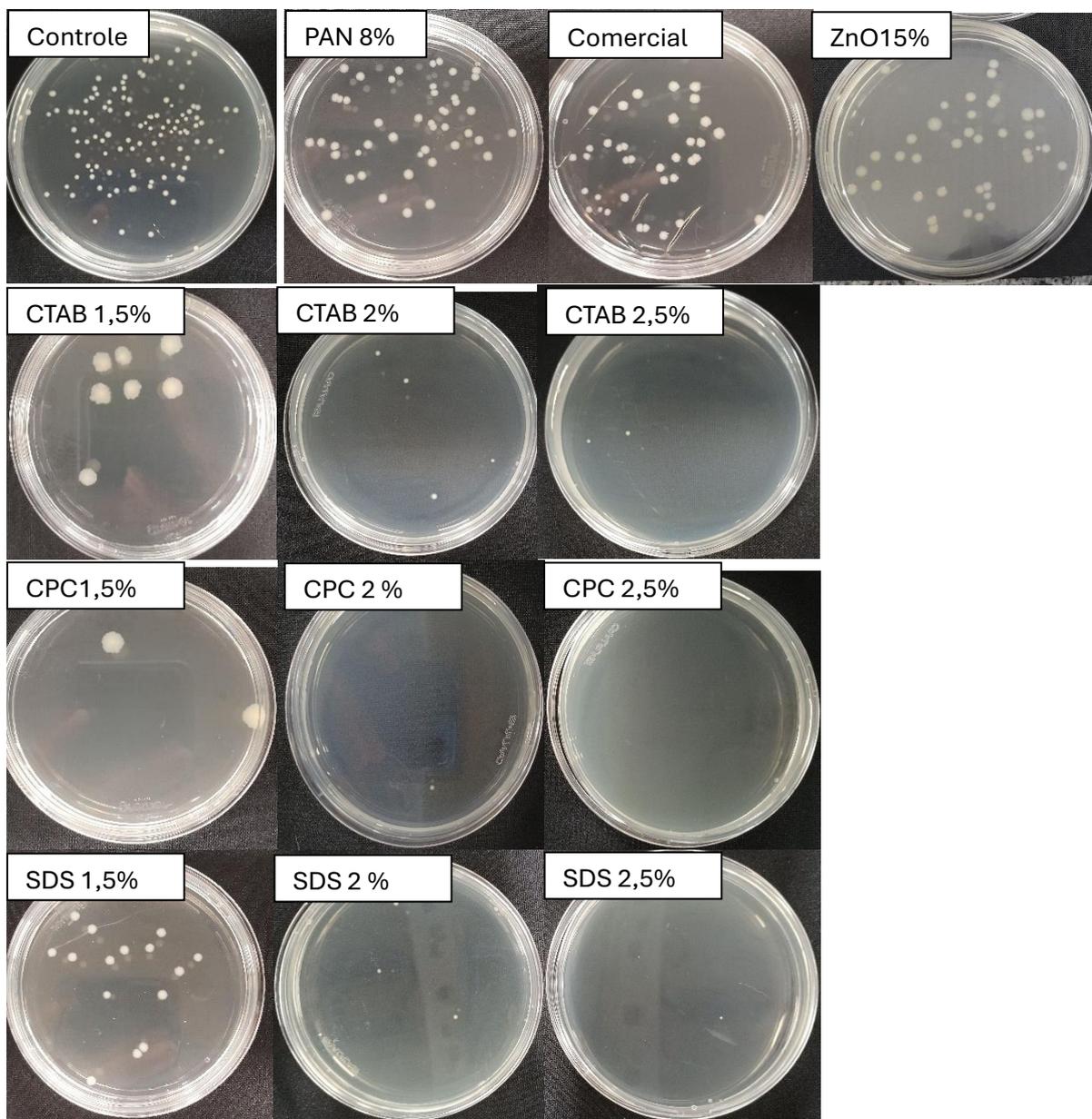


Figura 37: Imagens de colônias de *E. coli* formadas nos ensaios antibacterianos utilizando os diferentes meios filtrantes.



As Figuras 36 e 37 mostram que o número de colônias não variou muito em relação ao controle para as amostras de PAN 8%, demonstrando que os meios filtrantes de PAN 8% não têm ação bactericida, nem para *E. coli*, nem para *S. aureus*. Nesta etapa também foi feita a comparação com um material comercial virucida, o teste com bactérias foi feito para observar se este material também seria bactericida. Este apresentou certa inibição de bactérias, mesmo sendo comercializadas como um material virucida.

Já para as amostras com surfactantes, é possível observar uma queda na quantidade de colônias, especialmente nas amostras com concentrações de 2% e 2,5%. Esse fenômeno é observado em todos os meios filtrantes com surfactantes. Na Figura 38, é possível observar as concentrações e reduções da concentração em escala logarítmica. Na Tabela 19, encontram-se as reduções da concentração de bactérias em escala logarítmica e em porcentagem.

Figura 38: Concentração de bactérias: a) Concentração logarítmica em UFC/mL, calculada a partir do número de colônias de *S. aureus* e *E. coli*. b) A redução logarítmica na concentração para cada material em comparação ao controle.

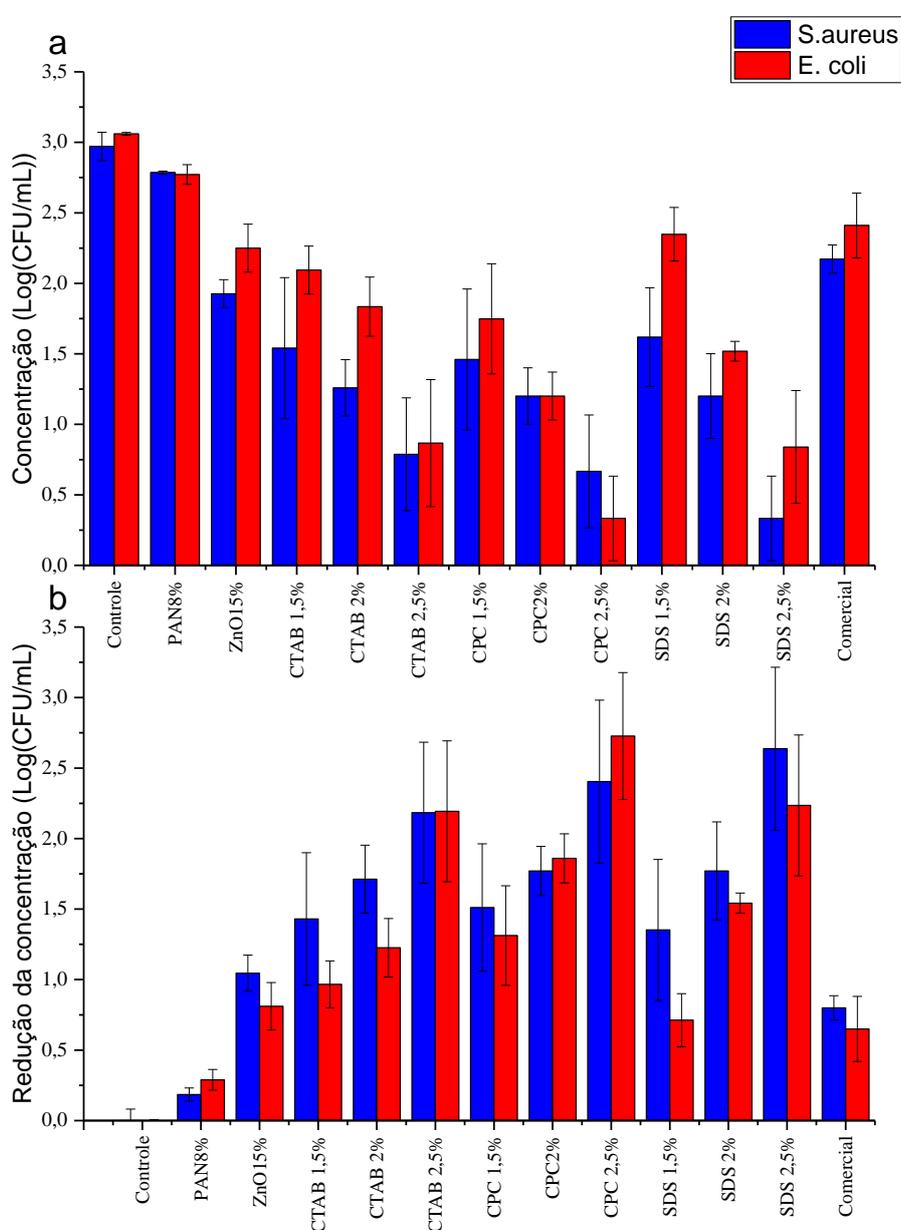


Tabela 19: Dados de inativação de bactérias *S. aureus* e *E. coli* (10^6 UFC/mL), dos meios filtrantes produzidos com PAN8% incorporados com nanopartículas de ZnO.

Amostra	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
	Redução logarítmica LOG(UFC/mL)	% Redução	Redução logarítmica LOG(UFC/mL)	% Redução
Controle	0,00 ± 0,08	0,00 ± 10,00	0 ± 0,01	0 ± 1,51
PAN8%	0,19 ± 0,05	35,21 ± 7,03	0,29 ± 0,07	48,12 ± 8,92
ZnO15%	1,05 ± 0,13	90,85 ± 2,44	0,81 ± 0,17	83,77 ± 6,11
CTAB 1,5%	1,43 ± 0,47	95,07 ± 3,40	0,97 ± 0,17	88,70 ± 3,79
CTAB 2%	1,71 ± 0,24	97,89 ± 1,06	1,23 ± 0,21	93,62 ± 2,66
CTAB 2,5%	2,18 ± 0,50	98,84 ± 1,06	2,19 ± 0,50	98,81 ± 0,95
CPC 1,5%	1,51 ± 0,45	95,77 ± 3,81	1,31 ± 0,35	93,91 ± 3,98
CPC2%	1,77 ± 0,17	98,24 ± 0,61	1,86 ± 0,17	98,56 ± 0,48
CPC 2,5%	2,40 ± 0,58	99,26 ± 0,55	2,73 ± 0,45	99,65 ± 0,45
SDS 1,5%	1,35 ± 0,50	91,90 ± 9,58	0,71 ± 0,19	79,42 ± 8,26
SDS 2%	1,77 ± 0,35	97,89 ± 1,83	1,54 ± 0,07	97,10 ± 0,50
SDS 2,5%	2,64 ± 0,58	99,58 ± 0,55	2,23 ± 0,50	98,81 ± 1,29
Comercial	0,80 ± 0,09	84,08 ± 3,12	0,65 ± 0,23	75,65 ± 10,69

Os mecanismos de ação bactericida das nanopartículas de ZnO ainda não são totalmente esclarecidos, havendo algumas possíveis: liberação de íons, principalmente Zn^{2+} (Li, Zhu e Lin, 2011); contato da nanopartícula com a parede celular das bactérias, gerando a destruição da mesma (Zhang *et al.*, 2007); formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) na superfície do óxido de zinco, que são tóxicas para as bactérias (Sawai e Yoshikawa, 2004).

Neste trabalho, a redução da concentração foi de aproximadamente 1 log (90%). O baixo desempenho pode estar relacionado a uma concentração insuficiente de nanopartículas de ZnO e à possibilidade de estas estarem no interior das nanofibras, o que neutraliza sua funcionalidade na superfície. Mesmo assim, seu desempenho foi melhor que o do PAN 8% e do material comercial virucida, mas inferior a todas as concentrações de surfactantes utilizadas neste trabalho.

As amostras com surfactantes exibiram desempenho antimicrobiano superior, principalmente as amostras com 2,5% de concentração, obtendo uma redução superior a 2 log (99%) tanto para *E. coli* quanto para *S. aureus*. Este resultado foi obtido para todos os surfactantes estudados neste trabalho, sendo os materiais mais eficientes para a bactéria *S. aureus*. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que *E. coli* é uma bactéria gram-negativa

que possui uma membrana externa adicional composta por lipopolissacarídeo, atuando como uma barreira extra contra a entrada de substâncias estranhas, incluindo muitos agentes antimicrobianos (Lin *et al.*, 2016).

A interação com surfactantes pode causar a inibição de bactérias. A ação antibacteriana do CTAB presente nas fibras de PAN pode ser atribuída ao contato entre o nitrogênio carregado positivamente do CTAB e a membrana de fosfolipídios bacteriana, perturbando a distribuição de carga e alterando a permeabilidade. A subsequente ruptura da bicamada de fosfolipídios resulta no vazamento de substâncias intracelulares, levando à morte da bactéria (Chen *et al.*, 2022). O SDS e o CPC agem de forma semelhante ao CTAB, interferindo na bicamada lipídica da membrana e causando o vazamento de nutrientes essenciais da célula bacteriana.

Além disso, o CPC pode inibir enzimas essenciais para o metabolismo bacteriano. Ao se ligar a proteínas e enzimas dentro da célula bacteriana, o CPC interfere em processos metabólicos cruciais, dificultando o crescimento e a sobrevivência bacteriana. O fato de haver diferentes mecanismos pelos quais o CPC pode interromper a ação das bactérias pode explicar sua maior capacidade inibitória em comparação com os outros dois compostos.

A Tabela 20 resume vários estudos que incorporaram os surfactantes utilizados nesta pesquisa em nanofibras eletrofiadas. Notavelmente, o CTAB é o surfactante mais amplamente estudado, tanto para filtração de ar quanto para avaliação das propriedades bactericidas desses filtros. Em comparação com outros estudos, que tipicamente avaliam a eficiência de filtração com partículas maiores (300 nm), este estudo se concentra em partículas menores, alcançando uma eficiência superior a 99%. O uso de partículas menores exige poros de filtro menores, o que pode resultar em uma maior queda de pressão, conforme observado.

Para o SDS, estudos existentes incorporaram o surfactante em nanofibras e avaliaram seu desempenho como filtros, mas pouco se discute sobre suas capacidades de dar características bactericidas a matérias. No caso do CPC, não foram encontrados estudos que o apliquem a nanofibras para filtração de ar de alta eficiência com propriedades bactericidas. No entanto, o CPC mostrou resultados superiores em comparação com o amplamente estudado CTAB, destacando seu potencial como aditivo para a produção de compósitos.

Tabela 20: Estudos na literatura que incorporam surfactantes em nanofibras para aplicação em filtros de ar

	Concentração surfactante	Eficiência (%)	Efeito bactericida
Esse trabalho	SDS 1,5%	95,88 (6,38-242 nm)	96,70% (s.a); 60,27% (e.c)
	CTAB 1,5%	99,04 (6,38-242 nm)	95,6% (s.a); 89,73% (e.c)
	CPC 1,5%	99,14 (6,38-242 nm)	97,25% (s.a); 94,52% (e.c)
(Cui <i>et al.</i> , 2023)	CTAB 6%	98,5 (300 nm)	>99% (e.c and s.a)
(Li <i>et al.</i> , 2023)	CTAB 50%	-	83,7 (s.a); 99,9% (e.c)
(Chen <i>et al.</i> , 2022)	CTAB 20%	99,17 (300nm)	99,99% (e.c)
(Lakshmanan <i>et al.</i> , 2021)	CTAB 2%	99,9 (2,5 um)	-
(Wang <i>et al.</i> , 2024)	SDS 0,5%	99,5 % (300 nm)	-
(Zhou <i>et al.</i> , 2022)	SDS 0,1%	98,2% (300 nm)	-

5.2.6 Ensaio de atividade antiviral

Os dados apresentados são resultados de testes *in vitro*, realizados de acordo com os parâmetros da ISO 18184:2019, com adaptações. Para avaliar o efeito citotóxico das amostras, foram realizadas análises microscópicas após um período de incubação de 72 horas a 37°C e 5% de CO₂ na cultura celular exposta ao produto teste. Dessa forma, foi possível visualizar o efeito citopático. O efeito citopático (CPE, do inglês "*cytopathic effect*") refere-se a alterações morfológicas visíveis nas células hospedeiras causadas por uma infecção viral. Essas alterações podem ser observadas ao microscópio e são utilizadas para diagnosticar e estudar infecções virais em laboratório.

Os meios filtrantes testados não apresentaram citotoxicidade nas linhagens celulares analisadas, e a morfologia e o crescimento celular não foram afetados. Isso indica que esses materiais são seguros para manuseio e interação.

A quantificação da atividade virucida do produto é realizada de acordo com a metodologia TCID₅₀ (*Median Tissue Culture Infectious Dose*). Este procedimento avaliou as linhagens de células hospedeiras do vírus – Células Vero ATCC ® CCL-81™ em microplacas de cultura de 96 poços com posterior infecção da solução viral e do possível composto virucida analisado. A atividade virucida é dada como negativa quando ocorre a visualização dos efeitos citopáticos causado pela infecção viral e positivo quando não há este efeito. Para a determinação

da capacidade de inibição viral, utiliza-se a diferença logarítmica entre o grupo controle e do grupo com os tratamentos.

Aos dados da quantificação do título viral obtidos após o processo de incubação foi aplicada a metodologia de diluição limite (*end-point-dilution*), na qual avalia-se a inoculação de sucessivas diluições decrescentes em suspensão viral aplicadas nas células, sendo assim, possível identificar o efeito citopático em 50% das culturas inoculadas.

O cálculo da inativação viral foi baseado nas análises estatísticas dos dados quantitativos e qualitativos gerados a partir da visualização microscópica das microplacas, levando em consideração os volumes da solução viral utilizada, aplicação dos fatores de correção e convergindo os resultados obtidos de titulação viral por TCID₅₀/ml. Estão presentes na Tabela 21.

Tabela 21: Resultados das amostras dos meios filtrantes biocidas, contra o vírus *SARS-CoV-2*, analisados de acordo com a ISO18184:2019, com adaptações.

Produto	Cópias virais viáveis por ml	Percentual de inativação viral
Controle Positivo (vírus + células)	4.52E+07	-
Comercial	8.13E+05	98.20%
BRANCO PAN8%	5.70E+04	92.99%
SDS 1,5%	1.80E+03	99.78%
PAN/CPC1%/ZnO15%	1.34E+03	99.84%
ZnO 15%	2.26E+03	99.72%
CTAB 1,5%	1.11E+03	99.86%
Controle Antiviral (formol 0,7%)	2.57E+03	99.99%

A partir da Tabela 21, é possível observar que houve um incremento na capacidade virucida de todos os aditivos utilizados, em comparação com a amostra de PAN 8% (92,99%). O material virucida comercializado atingiu uma inativação de 98,20%, sendo inferior a todos os meios filtrantes com substâncias incorporadas. Segundo a ANVISA, para que um material seja considerado virucida, ele deve ter um percentual de inativação de 99,90% ou uma redução de concentração de 3 log.

Podemos observar que as amostras com surfactantes foram as que mais se aproximaram dos valores desejados, sendo CTAB 1,5% (99,86%) seguido de SDS (99,78%). As amostras com ZnO também mostraram uma melhora na capacidade virucida, alcançando uma inativação de 99,72%. A adição de CPC (1%) à nanofibra com ZnO melhorou ainda mais sua capacidade

virucida para 99,84%, indicando uma possível ação sinérgica. A amostra com CPC 1,5% não obteve resultados devido a um erro experimental e à falta de material para replicar o teste.

Apesar de haver poucos trabalhos na literatura que utilizam nanofibras eletrofiadas com ação virucida, geralmente esses estudos incorporam nanopartículas para conferir tais características. Por exemplo, Salam et al., (2021) utilizou nanofibras de PAN incorporadas com nanopartículas de ZnO e Viroblock (um composto com ação virucida), conseguindo uma redução de 37% no título viral do vírus da influenza. Emam et al., (2023) utilizou nanofibras de PAN incorporadas com óxido de cério (CeO₂) com ação virucida contra o adenovírus humano, onde o meio filtrante em contato com as células impediu que estas fossem infectadas pelo vírus. Yoon et al., (2022) incorporou monocristais de ZnO dopados com Ag (AZNs) em nanofibras de PAN, testando a capacidade virucida contra o vírus bacteriófago modelo (ϕ x174), conseguindo uma redução logarítmica de mais de 3 LOG (99,9%) sob condições de iluminação, pois a capacidade virucida deste material aumenta com as reações fotocatalíticas.

A partir disso, podemos observar que nosso material chega muito próximo dos 3log de redução para o vírus *SARS-CoV-2*. Como as amostras de CPC obtiveram desempenho superior contra bactérias, espera-se que também tenham um bom desempenho contra vírus. As amostras de CPC 1,5%, juntamente com os meios filtrantes com maiores concentrações de surfactantes (2% e 2,5%), foram enviadas para análise, mas até o momento da entrega da tese, os resultados ainda não foram obtidos. No entanto, se seguirem um comportamento semelhante ao observado para as bactérias, espera-se um incremento na capacidade virucida com o aumento da concentração.

6. CONCLUSÃO

A técnica de eletrofiação foi utilizada com sucesso para produzir filtros compostos de PAN incorporando nanopartículas de ZnO e diferentes surfactantes (CTAB, SDS e CPC). A presença dos surfactantes modificou as características da solução polimérica, tornando-a menos viscosa e mais condutiva em comparação com a solução de PAN puro. Isso resultou em variações na morfologia das nanofibras, com diferentes diâmetros dependendo das condições utilizadas. Além disso, a adição de surfactantes catiônicos (CTAB e CPC) aumentou a hidrofobicidade do material, o que é benéfico para a filtração, enquanto o surfactante aniônico (SDS) tornou o material hidrofílico. A adição de nanopartículas de ZnO na concentração de 15% não alterou significativamente a hidrofobicidade do material. A maioria dos filtros de PAN, com e sem aditivos, apresentou eficiências de filtração superiores a 95% para partículas menores que 300 nm. As amostras de PAN 8%, CPC 1,5%, CPC 2%, CTAB 1,5% e CTAB 2,5% alcançaram eficiências gerais de filtração superiores a 99%, com uma queda de pressão variando de 126,26 a 161 Pa, a uma velocidade superficial de 4,8 cm/s. Os surfactantes conferiram propriedades antibacterianas aos filtros, especialmente aqueles com concentração de 2,5%, que apresentaram redução superior a 2 log (99%) contra *S. aureus* e *E. coli*. Além disso, os surfactantes em concentração de 1,5% demonstraram inibição contra o vírus *SARS-CoV-2* superior a 99%, com potencial para inibições ainda maiores em concentrações mais altas de surfactante. Portanto, a adição de surfactantes a nanofibras para filtração de ar de alta eficiência, juntamente com ação antimicrobiana, é uma excelente opção para a produção de meios filtrantes para uso em ambientes fechados que requerem proteção contra microrganismos, como hospitais. Em particular, o filtro de CPC destaca-se por sua eficiência de filtração e capacidade de inibição microbiana.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar surfactantes a polímeros biodegradáveis como acetato de celulose e quitosana, e otimizar seus parâmetros para utilização como meio filtrante com ação biocida e biodegradável.
- Investigar o efeito dos beads formados a partir de nanofibras incorporadas com CPC, avaliando como podem contribuir na ação bactericida e na eficiência como meio filtrante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAMER, H.; HEO, S.; JO, Y. M. Characterization of multifunctional PAN/ZnO nanofibrous composite filter for fine dust capture and photocatalytic activity. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, n. 26, p. 1–10, 2021.

ABDEL-MOTTALEB, M. M.; KHALIL, A.; KARIM, S. A.; OSMAN, T. A.; A.KHATTAB. High performance of PAN/GO-ZnO composite nanofibers for photocatalytic degradation under visible irradiation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 96, n. December 2018, p. 118–124, 2019.

AGARWAL, A.; RAHEJA, A.; NATARAJAN, T. S.; CHANDRA, T. S. Effect of electrospun montmorillonite-nylon 6 nanofibrous membrane coated packaging on potato chips and bread. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 26, p. 424–430, 2014.

AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review. *Health & Safety Executive*, p. 113, 2004.

AKDUMAN, C.; AKCAKOCA KUMBASAR, E. P. Nanofibers in face masks and respirators to provide better protection. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 460, n. 1, 2018.

ALMEIDA, D. S. DE; MARTINS, L. D.; MUNIZ, E. C.; RUDKE, A. P.; SQUIZZATO, R.; BEAL, A.; SOUZA, P. R. DE; BONFIM, D. P. F.; AGUIAR, M. L.; GIMENES, M. L. Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 144, p. 177–185, 1 Dez. 2020.

ARABPOUR, Z.; BARADARAN-RAFII, A.; BAKHSHAIESH, N. L.; AI, J.; EBRAHIMI-BAROUGH, S.; ESMAEILI MALEKABADI, H.; NAZERI, N.; VAEZ, A.; SALEHI, M.; SEFAT, F.; OSTAD, S. N. Design and characterization of biodegradable multi layered electrospun nanofibers for corneal tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 107, n. 10, p. 2340–2349, 1 out. 2019.

BAKSHI, S.; SIRYAPORN, A.; GOULIAN, M.; WEISSHAAR, J. C. Superresolution imaging of ribosomes and RNA polymerase in live *Escherichia coli* cells. *Molecular Microbiology*, v. 85, n. 1, p. 21–38, jul. 2012.

- BASELGA-LAHOZ, M.; YUS, C.; ARRUEBO, M.; SEBASTIÁN, V.; IRUSTA, S.; JIMÉNEZ, S. Submicronic Filtering Media Based on Electrospun Recycled PET Nanofibers : Development , Characterization , and Method to Manufacture Surgical Masks. 2022.
- BHATT, I.; TRIPATHI, B. N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*, v. 82, n. 3, p. 308–317, 2011.
- BONAKDAR, M. A.; HAMDY, O.; NAZARENKO, Y.; ARIYA, P. A.; RODRIGUE, D. Highly porous biobased membranes via electrospinning of PBS and CTAB. *Polymer*, v. 280, 11 jul. 2023.
- BORSATT, M. A. PARECIDA. Antifungal effect of electrospun nanofibers containing cetylpyridinium chloride against *Candida albicans*. *Brazilian oral research*, v. 28, n. 1, 2014.
- BORTOLASSI, A. C. C.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, v. 175, p. 79–86, 2017.
- BORTOLASSI, ANA CLÁUDIA CANALLI; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L.; SOUSSAN, L.; CORNU, D.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Composites based on nanoparticle and pan electrospun nanofiber membranes for air filtration and bacterial removal. *Nanomaterials*, v. 9, n. 12, 2019a.
- _____. Composites based on nanoparticle and pan electrospun nanofiber membranes for air filtration and bacterial removal. *Nanomaterials*, v. 9, n. 12, 1 Dez. 2019b.
- BORTOLASSI, ANA CLAUDIA CANALLI; NAGARAJAN, S.; ARAÚJO LIMA, B. DE; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L.; HUON, V.; SOUSSAN, L.; CORNU, D.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration. *Materials Science and Engineering C*, v. 102, n. October 2018, p. 718–729, 2019.
- BUCHKO, C. J.; CHEN, L. C.; SHEN, Y.; MARTIN, D. C. Processing, and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. 1999.

BULL, K. Cabin air filtration: Helping to protect occupants from infectious diseases. *Travel Medicine and Infectious Disease*, v. 6, n. 3, p. 142–144, maio 2008.

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

CHANG, Z. MIN; WANG, Z.; LU, M. MENG; SHAO, D.; YUE, J.; YANG, D.; LI, M. QIANG; DONG, W. FEI. Janus silver mesoporous silica nanobullets with synergistic antibacterial functions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 157, p. 199–206, 1 set. 2017.

CHANG, Z.; WANG, Z.; LU, M.; LI, M.; LI, L.; ZHANG, Y.; SHAO, D.; DONG, W. Magnetic Janus nanorods for efficient capture, separation, and elimination of bacteria. *RSC Advances*, v. 7, n. 6, p. 3550–3553, 2017.

CHAÚQUE, E. F. C.; DLAMINI, L. N.; ADELODUN, A. A.; GREYLING, C. J.; CATHERINE NGILA, J. Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents. *Applied Surface Science*, v. 369, p. 19–28, 2016.

CHEN, C. H.; WU, C. DA; CHIANG, H. C.; CHU, D.; LEE, K. Y.; LIN, W. Y.; YEH, J. I.; TSAI, K. W.; GUO, Y. L. L. The effects of fine and coarse particulate matter on lung function among the elderly. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, 1 Dez. 2019.

CHEN, D. R. Validation of TiO₂ particle size distribution measured by scanning mobility particle sizer. *Industrial Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 46, p. 6269–6272, 1998.

CHEN, J.; RAO, Y.; ZHU, X.; WANG, J.; TANG, X.; FENG, S.; ZHANG, F.; ZHONG, Z.; XING, W. Electrospun nanofibrous membranes with asymmetric wettability for unidirectional moisture transport, efficient PM capture and bacteria inhibition. *Journal of Membrane Science*, v. 662, p. 121006, 15 out. 2022.

CHEN, N. et al. Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: a descriptive study. *The Lancet*, v. 395, n. 10223, p. 507–513, 15 Fev. 2020.

CHEN, W.; ZHANG, N.; WEI, J.; YEN, H. L.; LI, Y. Short-range airborne route dominates exposure of respiratory infection during close contact. *Building and Environment*, v. 176, 1 jun. 2020.

CHEREMISINOFF, P. N. *Air pollution control and design for industry*. New York, NY: Marcel Dekker, 1993

CHOI, D. Y.; HEO, K. J.; KANG, J.; AN, E. J.; JUNG, S. H.; LEE, B. U.; LEE, H. M.; JUNG, J. H. Washable antimicrobial polyester/aluminum air filter with a high capture efficiency and low pressure drop. *Journal of Hazardous Materials*, v. 351, p. 29–37, 5 jun. 2018.

CIHANOĞLU, A.; ALTINKAYA, S. A. A facile route to the preparation of antibacterial polysulfone-sulfonated polyethersulfone ultrafiltration membranes using a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Membrane Science*, v. 594, 15 jan. 2020.

COOK, T. M. Personal protective equipment during the coronavirus disease (COVID) 2019 pandemic – a narrative review *Anaesthesia* John Wiley and Sons Inc, , 1 jul. 2020.

CUI, J.; WAN, M.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; SUN, L. Preparation of PAN/SiO₂/CTAB electrospun nanofibrous membranes for highly efficient air filtration and sterilization. *Separation and Purification Technology*, v. 321, 15 set. 2023.

DAS, A. K.; SAHA, S.; PAL, A.; MAJI, S. K. Surfactant-modified alumina: An efficient adsorbent for malachite green removal from water environment. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 44, n. 9, p. 896–905, jan. 2009.

DASTBAZ, Z.; PAKIZEH, M.; NAMVAR-MAHBOUB, M. The effect of functionalized MWCNT and SDS on the characteristic and performance of PAN ultrafiltration membrane. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 51, p. 24267–24277, 1 nov. 2016.

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

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

- DAVIES, R. Particle science and technology - A view at the millennium. *Powder Technology*, v. 119, n. 1, p. 45–57, 2001.
- DEITZEL, J. M.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D.; TAN, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. 2001.
- DEMIR, M. M.; YILGOR, I.; YILGOR, E.; ERMAN, B. Electrospinning of polyurethane, 2002.
- DEMIRSOY, N.; UCAR, N.; ONEN, A.; KARACAN, I.; KIZILDAG, N.; EREN, O.; BORAZAN, İ. The effect of dispersion technique, silver particle loading, and reduction method on the properties of polyacrylonitrile–silver composite nanofiber. *Journal of Industrial Textiles*, v. 45, n. 6, p. 1173–1187, 2016.
- DEVI, Y. G.; GURUNG, J.; PULIKKAL, A. K. Micellar Solution Behavior of Cetylpyridinium Surfactants in 2-Propanol-Water Mixed Media at Different Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 66, n. 1, p. 368–378, 14 jan. 2021.
- DING, J.; DWIBEDI, V.; HUANG, H.; GE, Y.; LI, Y.; LI, Q.; SUN, T. Preparation and antibacterial mechanism of cinnamaldehyde/tea polyphenol/poly(lactic acid) coaxial nanofiber films with zinc oxide sol to *Shewanella putrefaciens*. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 237, 15 maio 2023.
- DING x., Y. LI, Y. SI, X. YIN, J. YU, B. Ding, Electrospun poly(vinylidene fluoride)/SiO₂ nanofibrous membranes with enhanced electret property for efficient air filtration, *Compos. Commun.* 13 (2019) 57–62.
- DONOVAN, R. P. *Fabric filtration for combustion sources: Fundamentals and basic technology*. New York, New York: Marcel Dekker, Inc., 1985
- DOREMALEN, N. VAN et al. Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. *New England Journal of Medicine*, v. 382, n. 16, p. 1564–1567, 16 abr. 2020.
- DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*, v. 3, p. 1698–1703, 1993.

EMAM, M. H.; ELEZABY, R. S.; SWIDAN, S. A.; LOUTFY, S. A.; HATHOUT, R. M. Cerium Oxide Nanoparticles/Polyacrylonitrile Nanofibers as Impervious Barrier against Viral Infections. *Pharmaceutics*, v. 15, n. 5, 1 maio 2023.

EUROPEAN STANDARD. EN 1822-1: High efficiency air filters (EPA, HEPA and ULPA) - Part 1: Classification, performance testing, marking. 2019.

FENG, C.; KHULBE, K. C.; TABE, S. Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane. *Desalination*, v. 287, p. 98–102, 2012.

FIORDELISI, A.; PISCITELLI, P.; TRIMARCO, B.; COSCIONI, E.; IACCARINO, G.; SORRIENTO, D. The mechanisms of air pollution and particulate matter in cardiovascular diseases *Heart Failure Reviews* Springer New York LLC, , 1 maio 2017.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. 1998.

FORMHALS A. Process and Apparatus For Preparing Artificial Threads. US 1975504 A. 5 dez. 1930; 2 out.1934. 7p.

GAO, X.; WEN, S.; YANG, B.; XUE, J.; WANG, H. Enhanced air filtration performance under high-humidity condition through electrospun membranes with optimized structure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 7, p. 1788–1795, 1 jul. 2020.

GENG, Q.; PU, Y.; LI, Y.; YANG, X.; WU, H.; DONG, S.; YUAN, D.; NING, X. Multi-component nanofiber composite membrane enabled high PM0.3 removal efficiency and in complex environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 422, 15 jan. 2022.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers *Angewandte Chemie - International Edition*, 2007.

GUO, S.; YU, B.; AHMED, A.; CONG, H.; SHEN, Y. Synthesis of polyacrylonitrile/polytetrahydropyrimidine (PAN/PTHP) nanofibers with enhanced antibacterial and anti-viral activities for personal protective equipment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 424, 15 fev. 2022.

GUO, Y.-R.; CAO, Q.-D.; HONG, Z.-S.; TAN, Y.-Y.; CHEN, S.-D.; JIN, H.-J.; TAN, K.-S.; WANG, D.-Y.; YAN, Y. The origin, transmission and clinical therapies on coronavirus disease

2019 (COVID-19) outbreak – an update on the status. *Military Medical Research*, v. 7, n. 1, p. 11, 13 dez. 2020.

HADDAD, M. Y.; ALHARBI, H. F. Enhancement of heavy metal ion adsorption using electrospun polyacrylonitrile nanofibers loaded with ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 11, p. 1–11, 2019.

HASHMI, M.; ULLAH, S.; KIM, I. S. Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications. *Current Research in Biotechnology*, v. 1, p. 1–10, 1 nov. 2019.

HE, R.; HE, S.; LI, X.; SHI, Y.; LIU, Q. How can heart disease patients prevent complications from viral infections? *European Journal of Preventive Cardiology* SAGE Publications Inc., , 1 maio 2018.

HEIKKILÄ, P.; SÖDERLUND, L.; UUSIMÄKI, J.; KETTUNEN, L.; HARLIN, A. Exploitation of electric field in controlling of nanofiber spinning process. *Polymer Engineering and Science*, v. 47, n. 12, p. 2065–2074, dez. 2007.

HINDS, W. C. *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* Second Edition. New Jersey: 1999.

HOMAEIGO HAR, S.; TSAI, T. Y.; ZARIE, E. S.; ELBAHRI, M.; YOUNG, T. H.; BOCCACCINI, A. R. Bovine Serum Albumin (BSA)/polyacrylonitrile (PAN) biohybrid nanofibers coated with a biomineralized calcium deficient hydroxyapatite (HA) shell for wound dressing. *Materials Science and Engineering C*, v. 116, 1 nov. 2020.

HONG, E.; YENENEH, A. M.; SEN, T. K.; ANG, H. M.; KAYAALP, A. A comprehensive review on rheological studies of sludge from various sections of municipal wastewater treatment plants for enhancement of process performance *Advances in Colloid and Interface Science* Elsevier B.V., , 1 jul. 2018.

HORIE, M. The Impact of the Physicochemical Properties of Manufactured Nanoparticles on In vitro and In vivo Evaluation of Particle Toxicity. *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*, v. 2, n. 2, p. 2–5, 2014.

HUANG, C.; LIU, Y.; LI, Z.; LI, R.; REN, X.; HUANG, T. S. N-halamine antibacterial nanofibrous mats based on polyacrylonitrile and N-halamine for protective face masks. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 14, 1 maio 2019.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

HUSSAIN, M.; SALAM, A.; ARAIN, M. F.; ULLAH, A.; DAO, A. T.; VU-MANH, H.; PHAN, D. N.; ANSARI, A. S.; KHAN, M. Q.; JAVED, Z.; KIM, I. S. Polyacrylonitrile nanofibers containing viroblock as promising material for protective clothing. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 11, n. 23, 1 dez. 2021.

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

JARACH, N.; DODIUK, H.; KENIG, S. Polymers in the medical antiviral front-line *Polymers MDPI AG*, , 1 ago. 2020.

JARUSUWANNAPOOM, T.; HONGROJJANAWIWAT, W.; JITJAICHAM, S.; WANNATONG, L.; NITHITANAKUL, M.; PATTAMAPROM, C.; KOOMBHONGSE, P.; RANGKUPAN, R.; SUPAPHOL, P. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 3, p. 409–421, mar. 2005.

JAWOREK, A. Electrospray droplet sources for thin film deposition. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 1, p. 266–297, jan. 2007.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 1, p. 142–150, 2010.

JIANG, B.; JIANG, L.; SHI, X.; WANG, W.; LI, G.; ZHU, F.; ZHANG, D. Ag₂O/TiO₂ nanorods heterojunctions as a strong visible light photocatalyst for phenol treatment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 73, n. 2, p. 314–321, 1 fev. 2015.

JU, J.; KANG, W.; LI, L.; HE, H.; QIAO, C.; CHENG, B. Preparation of poly (tetrafluoroethylene) nanofiber film by electro-blown spinning method. *Materials Letters*, v. 171, p. 236–239, 15 maio 2016.

JU, J.; SHI, Z.; DENG, N.; LIANG, Y.; KANG, W.; CHENG, B. Designing waterproof breathable material with moisture unidirectional transport characteristics based on a TPU/TBAC tree-like and TPU nanofiber double-layer membrane fabricated by electrospinning. *RSC Advances*, v. 7, n. 51, p. 32155–32163, 2017.

KADAM, V.; KYRATZIS, I. L.; TRUONG, Y. B.; SCHUTZ, J.; WANG, L.; PADHYE, R. Electrospun bilayer nanomembrane with hierarchical placement of bead-on-string and fibers for low resistance respiratory air filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 224, n. March, p. 247–254, 2019.

KAMEOKA, J.; ORTH, R.; YANG, Y.; CZAPLEWSKI, D.; MATHERS, R.; COATES, G. W.; CRAIGHEAD, H. G. A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres. *NANOTECHNOLOGY*. 2003.

KANG, H. K.; OH, H. J.; KIM, J. Y.; KIM, H. Y.; CHOI, Y. O. Effect of process control parameters on the filtration performance of pan–ctab nanofiber/nanonet web combined with meltblown nonwoven. *Polymers*, v. 13, n. 20, 1 out. 2021.

KARBOWNIK, I.; RAC-RUMIJOWSKA, O.; FIEDOT-TOBOŁA, M.; RYBICKI, T.; TETERYCZ, H. The preparation and characterization of polyacrylonitrile-polyaniline (PAN/PANI) fibers. *Materials*, v. 12, n. 4, 22 fev. 2019.

KI, C. S.; BAEK, D. H.; GANG, K. D.; LEE, K. H.; UM, I. C.; PARK, Y. H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, v. 46, n. 14, p. 5094–5102, 2005.

KIM, B.; PARK, H.; LEE, S. H.; SIGMUND, W. M. Poly(acrylic acid) nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*, v. 59, n. 7, p. 829–832, 2005.

KIM, J. I.; HWANG, T. I.; AGUILAR, L. E.; PARK, C. H.; KIM, C. S. A Controlled Design of Aligned and Random Nanofibers for 3D Bi-functionalized Nerve Conduits Fabricated via a Novel Electrospinning Set-up. *Scientific Reports*, v. 6, n. December 2015, p. 1–12, 2016.

KULMALA, M. Atmospheric chemistry: China's choking cocktail. *Nature*, v. 526, n. 7574, p. 497–499, 21 out. 2015.

KUMAR, H.; KATAL, A. Interaction of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with hydrophilic ionic liquid 1 butyl 3 methylimidazolium chloride [C4mim][Cl] at different temperatures – Conductometric and FT-IR spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, v. 266, p. 252–258, 15 set. 2018.

KUMAR, R.; UMAR, A.; KUMAR, G.; NALWA, H. S. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. *Ceramics International*, v. 43, n. 5, p. 3940–3961, abr. 2017.

KURT, O. K.; ZHANG, J.; PINKERTON, K. E. Pulmonary health effects of air pollution. *Current Opinion in Pulmonary Medicine* Lippincott Williams and Wilkins, , 1 mar. 2016.

LAKSHMANAN, A.; GAVALI, D. S.; THAPA, R.; SARKAR, D. Synthesis of CTAB-Functionalized Large-Scale Nanofibers Air Filter Media for Efficient PM2.5 Capture Capacity with Low Airflow Resistance. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 3, n. 2, p. 937–948, 12 fev. 2021.

LAW, K.-Y.; ZHAO, H. *Surface Wetting*. Cham: Springer International Publishing, 2016.

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

LEE, J. S.; CHOI, K. H.; GHIM, H. DO; KIM, S. S.; CHUN, D. H.; KIM, H. Y.; LYOO, W. S. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 4, p. 1638–1646, 15 ago. 2004.

LELIEVELD, J.; EVANS, J. S.; FNAIS, M.; GIANNADAKI, D.; POZZER, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, v. 525, n. 7569, p. 367–371, 16 set. 2015.

LEUNG, W. W. F.; SUN, Q. Electrostatic charged nanofiber filter for filtering airborne novel coronavirus (COVID-19) and nano-aerosols. *Separation and Purification Technology*, v. 250, n. February, p. 116886, 2020.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, v. 16, n. 14, p. 1151–1170, 2004.

LI, J.; GAO, F.; LIU, L. Q.; ZHANG, Z. Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles. *Express Polymer Letters*, v. 7, n. 8, p. 683–689, 2013.

LI, L.; ZHANG, C.; TIAN, L.; WU, Z.; WANG, D.; JIAO, T. Preparation and Antibacterial Properties of a Composite Fiber Membrane Material Loaded with Cationic Antibacterial Agent by Electrospinning. *Nanomaterials*, v. 13, n. 3, 1 fev. 2023.

LI, M.; ZHU, L.; LIN, D. Toxicity of ZnO nanoparticles to *Escherichia Coli*: Mechanism and the influence of medium components. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 5, p. 1977–1983, 2011.

LIN, M.; WU, X.; YAN, Q.; MA, Y.; HUANG, L.; QIN, Y.; XU, X. Incidence of antimicrobial-resistance genes and integrons in antibiotic-resistant bacteria isolated from eels and aquaculture ponds. *Diseases of Aquatic Organisms*, v. 120, n. 2, p. 115–123, 7 jul. 2016.

LIU, G.; XIAO, M.; ZHANG, X.; GAL, C.; CHEN, X.; LIU, L.; PAN, S.; WU, J.; TANG, L.; CLEMENTS-CROOME, D. A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation. *Sustainable Cities and Society*, v. 32, p. 375–396, 2017.

LIU, Y.; DONG, L.; FAN, J.; WANG, R.; YU, J. Y. Effect of applied voltage on diameter and morphology of ultrafine fibers in bubble electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 1, p. 592–598, 5 abr. 2011.

MA, X.; KOLLA, P.; YANG, R.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; SMIRNOVA, A. L.; FONG, H. Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities as lithium-ion battery separators. *Electrochemical Acta*, v. 236, p. 417–423, 2017.

MAKAREMI, M.; SILVA, R. T. DE; PASBAKSHI, P. Electrospun nanofibrous membranes of polyacrylonitrile/halloysite with superior water filtration ability. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 14, p. 7949–7958, 2015.

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

MATABOLA, K. P.; MOUTLOALI, R. M. The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers- Effect of sodium chloride. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 16, p. 5475–5482, ago. 2013.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 86, n. 6, p. 590–599, 1 jun. 2008.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; BRUCE CHASE, D.; RABOLT, J. F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, v. 35, n. 22, p. 8456–8466, 22 out. 2002.

MEI, L.; ZHANG, Z.; ZHAO, L.; HUANG, L.; YANG, X. L.; TANG, J.; FENG, S. S. Pharmaceutical nanotechnology for oral delivery of anticancer drugs. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 65, n. 6, p. 880–890, 2013.

MIN, M.; WANG, X.; CHEN, Y.; WANG, L.; HUANG, H.; SHI, J. Highly sensitive and selective Cu²⁺ sensor based on electrospun rhodamine dye doped poly(ether sulfones) nanofibers. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 188, p. 360–366, 2013.

MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 205, n. 17, p. 2327–2338, 2004.

MOSSMAN B., P. BORM, V. CASTRANOVA, D. COSTA, K. DONALDSON, S. KLEEBERGER, Mechanisms of action of inhaled fibers, particles and nanoparticles in lung and cardiovascular diseases, Part. *Fibre Toxicol.* 4 (2007) 1–10.

MONTGOMERY, A. A.; ASTIN, M. P.; PETERS, T. J. Reporting of factorial trials of complex interventions in community settings: a systematic review. *Trials*, v. 12, n. 1, p. 179, 2011.

MMAMC. Ministério do meio ambiente e mudança do clima. Conama aprova prazos para novos padrões de qualidade do ar. Gov.br. 14 de junho de 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/noticias/conama-aprova-prazos-para-novos-padroes-de-qualidade-do-ar>> Acesso em: 20 de jun. de 2024.

NADERI MIQAN, S.; FARSHCHI TABRIZI, F.; ABEDINI, H. Study of several approaches for predicting electrical conductivity of sodium-dodecyl-sulfate solution in the presence of Na₂CO₃ and KPS. *Journal of Molecular Liquids*, v. 201, p. 59–67, 2015.

NAGEH, H.; EMAM, M. H.; ALI, F.; ABDEL FATTAH, N. F.; TAHA, M.; AMIN, R.; KAMOUN, E. A.; LOUTFY, S. A.; KASRY, A. Zinc Oxide Nanoparticle-Loaded Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofibers as a Potential Face Protector against Respiratory Viral Infections. *ACS Omega*, v. 7, n. 17, p. 14887–14896, 3 maio 2022.

NANDHINI, S. N.; SISUBALAN, N.; VIJAYAN, A.; KARTHIKEYAN, C.; GNANARAJ, M.; GIDEON, D. A. M.; JEBASTIN, T.; VARAPRASAD, K.; SADIKU, R. Recent advances in green synthesized nanoparticles for bactericidal and wound healing applications *Heliyon* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2023.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012.

OMS, Organização Mundial de Saúde, Worldometer coronavírus, Disponível em: <<https://www.worldometers.info/coronavirus/>> acessado em: 28 de AGO de 2024.

OTZEN, D. E. Biosurfactants and surfactants interacting with membranes and proteins: Same but different? *Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes* Elsevier B.V., , 1 abr. 2017.

PAIS, V.; NAVARRO, M.; GUISE, C.; MARTINS, R.; FANGUEIRO, R. Hydrophobic performance of electrospun fibers functionalized with TiO₂ nanoparticles. *Textile Research Journal*, v. 92, n. 15–16, p. 2719–2730, 1 ago. 2022.

PARDO-FIGUEREA, M.; CHIVA-FLOR, A.; FIGUEROA-LOPEZ, K.; PRIETO, C.; LAGARON, J. M. Antimicrobial nanofiber based filters for high filtration efficiency respirators. *Nanomaterials*, v. 11, n. 4, p. 1–17, 2021.

PATRA, J. K.; GOUDA, S. Application of Nanotechnology in textile finishing. *Journal of Engineering and Technology Research*, v. 7, n. 1, p. 46–50, 13DC.

PEDERSEN, J. N.; LYNGSØ, J.; ZINN, T.; OTZEN, D. E.; PEDERSEN, J. S. A complete picture of protein unfolding and refolding in surfactants. *Chemical Science*, v. 11, n. 3, p. 699–712, 2020.

PELIPENKO, J.; KOCBEK, P.; KRISTL, J. Critical attributes of nanofibers: Preparation, drug loading, and tissue regeneration. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 484, n. 1–2, p. 57–74, 2015.

PETER, K. T.; MYUNG, N. V.; CWIERTNY, D. M. Surfactant-assisted fabrication of porous polymeric nanofibers with surface-enriched iron oxide nanoparticles: Composite filtration materials for removal of metal cations. *Environmental Science: Nano*, v. 5, n. 3, p. 669–681, 2018.

PHAN, T. L.; CHING, C. T. S. A Reusable Mask for Coronavirus Disease 2019 (COVID-19). *Archives of Medical Research*, v. 51, n. 5, p. 455–457, 1 jul. 2020.

PRADHAN, N.; SINGH, S.; OJHA, N.; SHRIVASTAVA, A.; BARLA, A.; RAI, V.; BOSE, S. Facets of nanotechnology as seen in food processing, packaging, and preservation industry. *BioMed Research International*, v. 2015, 2015.

QIN, X. H.; WANG, S. Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 2, p. 1285–1290, 15 out. 2006.

RAHMANTI, A. R.; NINGRUM, D. N. A.; LAZUARDI, L.; YANG, H. C.; LI, Y. C. Social Media Data Analytics for Outbreak Risk Communication: Public Attention on the “New Normal” During the COVID-19 Pandemic in Indonesia. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, v. 205, p. 106083, 2021.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. Front Matter. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, p. i–xi, 2005.

SAHAY, R.; KUMAR, P. S.; SRIDHAR, R.; SUNDARAMURTHY, J.; VENUGOPAL, J.; MHAISALKAR, S. G.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 26, p. 12953–12971, 14 jul. 2012.

SALAM, A.; HASSAN, T.; JABRI, T.; RIAZ, S.; KHAN, A.; IQBAL, K. M.; KHAN, S. U.; WASIM, M.; SHAH, M. R.; KHAN, M. Q.; KIM, I. S. Electrospun nanofiber-based viroblock/ZnO/PAN hybrid antiviral nanocomposite for personal protective applications. *Nanomaterials*, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

SALEHIZADEH, P. ; TAGHIZADEH; ZAHRA, E.-D. Effect of Parameters on Fiber Diameters and the Morphology of Hybrid Electrospun Cellulose Acetate/Chitosan/Poly(Ethylene Oxide) Nanofibers J. Chem. Chem. Eng. Research Article, 2022.

SANTOS, E. C.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, E. S.; BESSA, R. A.; FREITAS, A. D. L.; OLIVEIRA, C. P.; NASCIMENTO, R. F.; LOIOLA, A. R. Al-MCM-41 synthesized from kaolin via hydrothermal route: Structural characterization and use as an efficient adsorbent of methylene blue. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 29, n. 11, p. 2378–2386, 2018.

SAWAI, J.; YOSHIKAWA, T. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. Journal of Applied Microbiology, v. 96, n. 4, p. 803–809, 2004.

SCHRAMM, L.L.; STASIUK, E.N.; MARANGONI, D.G. Surfactants and their applications. Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. 2003, 99, 3–48.

SCHRAUFNAGEL, D. E. et al. Air Pollution and Noncommunicable Diseases: A Review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, Part 2: Air Pollution and Organ Systems Chest Elsevier Inc, , 1 fev. 2019.

SETTI, L.; PASSARINI, F.; GENNARO, G. DE; BARBIERI, P.; PERRONE, M. G.; BORELLI, M.; PALMISANI, J.; GILIO, A. DI; PISCITELLI, P.; MIANI, A. Airborne transmission route of covid-19: Why 2 meters/6 feet of inter-personal distance could not be enough International Journal of Environmental Research and Public Health MDPI AG, , 2 abr. 2020.

SHALABY, T.; HAMAD, H.; IBRAHIM, E.; MAHMOUD, O.; AL-OUFY, A. Electrospun nanofibers hybrid composites membranes for highly efficient antibacterial activity. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 162, n. April, p. 354–364, 2018.

SHAO, W.; LI, J.; ZHANG, Y.; SUN, N.; WU, T.; YAN, M.; LIU, F.; JIANG, H.; CHEN, X.; HE, J. Polyvinylidene fluoride multi-scale nanofibrous membrane modified using N-halamine with high filtration efficiency and durable antibacterial properties for air filtration. Journal of Colloid and Interface Science, v. 628, p. 627–636, 15 dez. 2022.

SHARMA, A.; RAJ KUMAR, S.; KATIYAR, V. K.; GOPINATH, P. Graphene oxide/silver nanoparticle (GO/AgNP) impregnated polyacrylonitrile nanofibers for potential application in air filtration. *Nano-Structures and Nano-Objects*, v. 26, 1 abr. 2021.

SHEKH, M. I.; PATEL, K. P.; PATEL, R. M. Electrospun ZnO Nanoparticles Doped Core–Sheath Nanofibers: Characterization and Antimicrobial Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 12, p. 4376–4387, 2018.

SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 8, p. 1149–1151, 19 fev. 2001.

SI, Y.; LI, J.; ZHAO, C.; DENG, Y.; MA, Y.; WANG, D.; SUN, G. Biocidal and Rechargeable N-Halamine Nanofibrous Membranes for Highly Efficient Water Disinfection. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, v. 3, n. 5, p. 854–862, 8 maio 2017.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, v. 7, n. 3, p. 219–242, 2015.

SOHRABI, M.; ABBASI, M.; SADIGHZADEH, A. Fabrication and evaluation of electrospun polyacrylonitrile/silver nanofiber membranes for air filtration and antibacterial activity. *Polymer Bulletin*, v. 80, n. 5, p. 5481–5499, 1 maio 2023.

STEFFENS, D.; LERSCH, M.; ROSA, A.; SCHER, C.; CRESTANI, T.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V.; PRANKE, P. A new biomaterial of nanofibers with the microalga spirulina as scaffolds to cultivate with stem cells for use in tissue engineering. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 9, n. 4, p. 710–718, 2013.

SU, J.; YANG, G.; CHENG, C.; HUANG, C.; XU, H.; KE, Q. Hierarchically structured TiO₂/PAN nanofibrous membranes for high-efficiency air filtration and toluene degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 507, p. 386–396, 1 dez. 2017.

SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*, Fifth Edition, 2008

TALENS, F. I.; PATÓN, P.; GAYA, S. *Micelar Flocculation of Anionic Surfactants*, 1998. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

TAN, S. H.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, v. 46, n. 16, p. 6128–6134, 2005.

TAYLOR G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v.280, n.1382, p383- 397, jul. 1964.

TISSERA, N. D.; WIJESENA, R. N.; SANDARUWAN, C. S.; SILVA, R. M. DE; ALWIS, A. DE; SILVA, K. M. N. DE. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticle encapsulated poly(acrylonitrile) nanofibers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 204, p. 195–206, 2018.

UCAR, N.; KIZILDAG, N.; ONEN, A.; KARACAN, I.; EREN, O. Polyacrylonitrile-polyaniline composite nanofiber webs: Effects of solvents, redoping process and dispersion technique. *Fibers and Polymers*, v. 16, n. 10, p. 2223–2236, 1 out. 2015.

WANG, C.; YAN, K.; WANG, J.; CHEN, S.; CUI, J.; ZHANG, R. Electrospun polyacrylonitrile/polyvinyl pyrrolidone composite nanofibrous membranes with high-efficiency PM2.5 filter. *Journal of Polymer Engineering*, v. 40, n. 6, p. 487–493, 2020.

WANG, NA; SI, Y.; WANG, NI; SUN, G.; EL-NEWEHY, M.; AL-DEYAB, S. S.; DING, B. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 126, p. 44–51, 15 abr. 2014.

WANG, Q.; WEI, Y.; LI, W.; LUO, X.; ZHANG, X.; DI, J.; WANG, G.; YU, J. Polarity-Dominated Stable N97 Respirators for Airborne Virus Capture Based on Nanofibrous Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 60, n. 44, p. 23756–23762, 25 out. 2021.

WANG, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; CAO, R.; CHEN, M.; XIAO, C. Polyvinylidene Fluoride-co-hexafluoropropyle Electrospun Nanofiber Membranes for PM0.3 Filtration. *ACS Applied Nano Materials*, v. 7, n. 9, p. 10216–10225, 10 maio 2024.

WEISS, C. et al. Toward Nanotechnology-Enabled Approaches against the COVID-19 Pandemic *ACS Nano American Chemical Society*, , 23 jun. 2020.

WHO. World Health Organization. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. 2012.

WU, S.; DONG, T.; LI, Y.; SUN, M.; QI, Y.; LIU, J.; KUSS, M. A.; CHEN, S.; DUAN, B. State-of-the-art review of advanced electrospun nanofiber yarn-based textiles for biomedical applications *Applied Materials Today* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.

WYATT, P. J. Cell Wall Thickness, Size Distribution, Refractive Index Ratio and Dry Weight Content of Living Bacteria (*Staphylococcus aureus*). *Nature*, v. 226, n. 5242, p. 277–279, abr. 1970.

XIA, M.; YAO, Z.; XIONG, Z.; WU, Y.; CHENG, P.; CHENG, Q.; XU, J.; WANG, X.; LIU, K.; WANG, D. High Efficiency Antibacterial, Moisture Permeable, and Low Temperature Comfortable Janus Nanofiber Membranes for High Performance Air Filters and Respiration Monitoring Sensors. *Advanced Materials Interfaces*, v. 10, n. 8, 15 mar. 2023.

XIA, Y.; ZHOU, J. J.; GONG, Y. Y.; LI, Z. J.; ZENG, E. Y. Strong influence of surfactants on virgin hydrophobic microplastics adsorbing ionic organic pollutants. *Environmental Pollution*, v. 265, 1 out. 2020.

XU, X.; CHEN, P.; WANG, J.; FENG, J.; ZHOU, H.; LI, X.; ZHONG, W.; HAO, P. Evolution of the novel coronavirus from the ongoing Wuhan outbreak and modeling of its spike protein for risk of human transmission *Science China Life Science in China Press*, , 1 mar. 2020.

XU, Z. Filtration Mechanism of Fine Particle. *Em: Fundamentals of Air Cleaning Technology and Its Application in Cleanrooms*. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 133–183.

XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications *Chemical Reviews* American Chemical Society, , 24 abr. 2019.

YANG, C. Aerosol filtration application using fibrous media - An industrial perspective. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 1, p. 1–9, 2012.

YANG, Z.; TARABARA, V. V.; BRUENING, M. L. Adsorption of Anionic or Cationic Surfactants in Polyanionic Brushes and Its Effect on Brush Swelling and Fouling Resistance during Emulsion Filtration. *Langmuir*, v. 31, n. 43, p. 11790–11799, 6 out. 2015.

YAR, A.; HASPULAT, B.; ÜSTÜN, T.; ESKIZEYBEK, V.; AVCI, A.; KAMIŞ, H.; ACHOUR, S. Electrospun TiO₂/ZnO/PAN hybrid nanofiber membranes with efficient photocatalytic activity. *RSC Advances*, v. 7, n. 47, p. 29806–29814, 2017.

YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 9, p. 4836–4846, 1 nov. 2001.

YOON, J.; KIM, J.; PARK, S.; JEONG, Y. W.; LEE, C.; OH, S. G. Fabrication of Ag-doped ZnO/PAN composite nanofibers by electrospinning: Photocatalytic and antiviral activities. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 39, n. 6, p. 1632–1640, 1 jun. 2022.

ZARGHAM, S.; BAZGIR, S.; TAVAKOLI, A.; RASHIDI, A. S.; DAMERCHELY, R. The Effect of Flow Rate on Morphology and Deposition Area of Electrospun Nylon 6 Nanofiber, 2012.

ZHAN, J.; ZHANG, W.; WANG, M.; GUAN, W.; YAN, X.; ZHANG, Q.; WANG, H.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; ZOU, L. Fabrication, characterization and antibacterial properties of ZnO nanoparticles decorated electrospun polyacrylonitrile nanofibers membranes. *Materials Today Communications*, v. 32, 1 ago. 2022.

ZHANG, C.; WEN, H.; HUANG, Y.; SHI, W. Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 97, p. 635–641, 1 abr. 2017.

ZHANG, L.; JIANG, Y.; DING, Y.; POVEY, M.; YORK, D. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, n. 3, p. 479–489, 2007.

ZHANG, Q.; LI, Q.; YOUNG, T. M.; HARPER, D. P.; WANG, S. A Novel Method for Fabricating an Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystals Composite Nanofibrous Filter with Low Air Resistance for High-Efficiency Filtration of Particulate Matter. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 9, p. 8706–8714, 6 maio 2019.

ZHAO, S.; WU, X.; WANG, L.; HUANG, Y. Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions, 2003.

ZHAO, X.; LI, Y.; HUA, T.; JIANG, P.; YIN, X.; YU, J.; DING, B. Cleanable Air Filter Transferring Moisture and Effectively Capturing PM_{2.5}. *Small*, v. 13, n. 11, 21 mar. 2017.

ZHOU, G.; LIU, R.; XU, Q.; WANG, K.; WANG, Y.; RAMAKRISHNA, S. Dual-Structure PVDF/SDS Nanofibrous Membranes for Highly Efficient Personal Protection in Mines. *Membranes*, v. 12, n. 5, 1 maio 2022.

ZHOU, M.; HU, M.; QUAN, Z.; ZHANG, H.; QIN, X.; WANG, R.; YU, J. Polyacrylonitrile/polyimide composite sub-micro fibrous membranes for precise filtration of PM_{0.26} pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 578, p. 195–206, 15 out. 2020.

ZHU, J.; TAY, B. Y.; MA, J. Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO₂/SnO₂-SiO₂ on neutral template. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 192–193, p. 561–566, 2007.

ZHU, N. et al. A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019. *New England Journal of Medicine*, v. 382, n. 8, p. 727–733, 20 fev. 2020.

ZHU, Y.; CAO, Y.; PAN, J.; LIU, Y. Macro-alignment of electrospun fibers for vascular tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, v. 92, n. 2, p. 508–516, 2010.

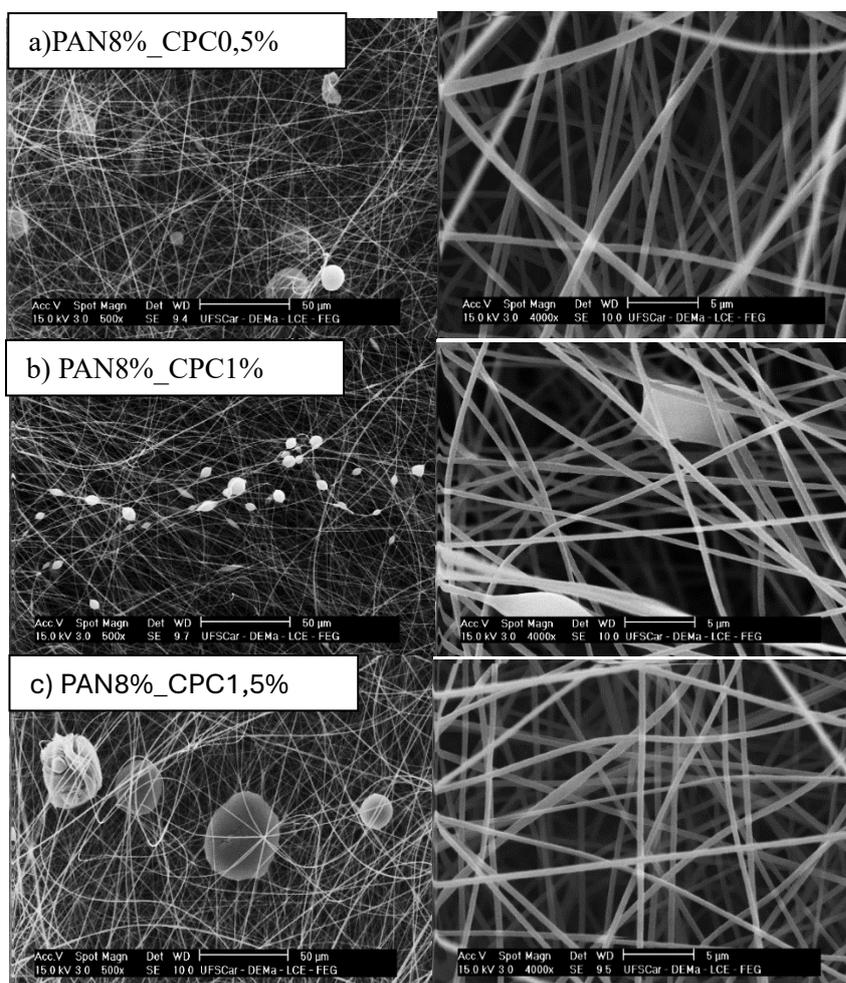
ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, 2002.

APÊNDICES

A. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS MEIOS FILTRANTES INCORPORADOS COM SURFACTANTES

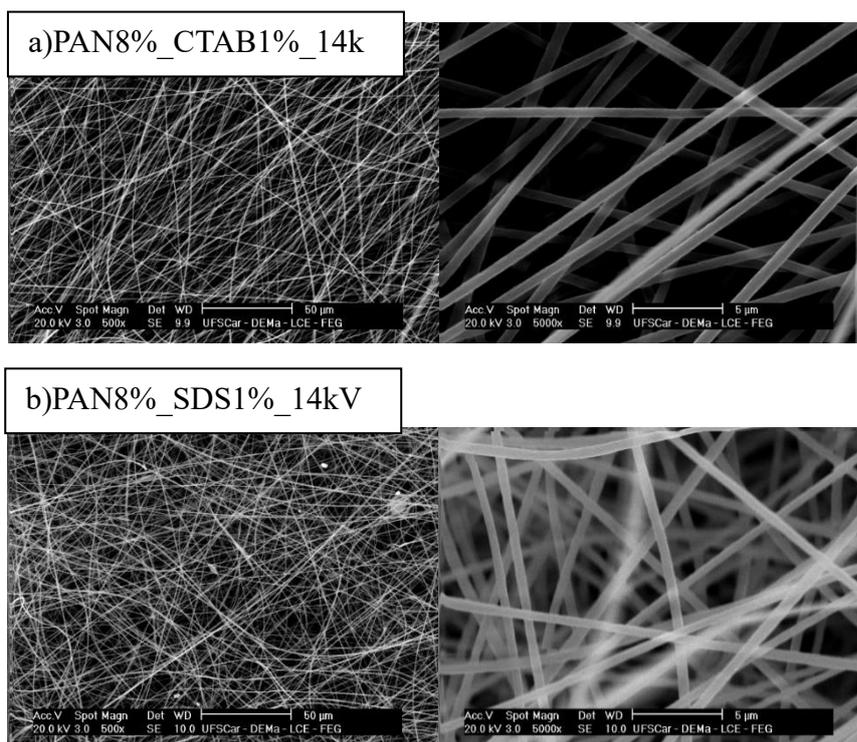
Durante os testes com surfactantes, foi descoberto que, para solubilizá-los, era necessário aquecer a solução a 50°C e agitá-la. Na etapa de eletrofiação, a solução ainda quente foi utilizada. A solução aquecida apresenta uma série de fatores que influenciam o processo de eletrofiação: a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o solvente evapora do jato mais rapidamente, e o jato oscila devido a essas condições. Isso resulta na criação de fibras com deformações (beads), como pode ser observado na Figura A1.

Figura A1: Imagens MEV meios filtrantes produzidos com PAN 8% e incorporados com cloreto de cetilpiridínio (CPC) e eletrofiados com uma tensão de 14kV. a) CPC 0,5%, b) CPC 1% e c) CPC 1,5%.



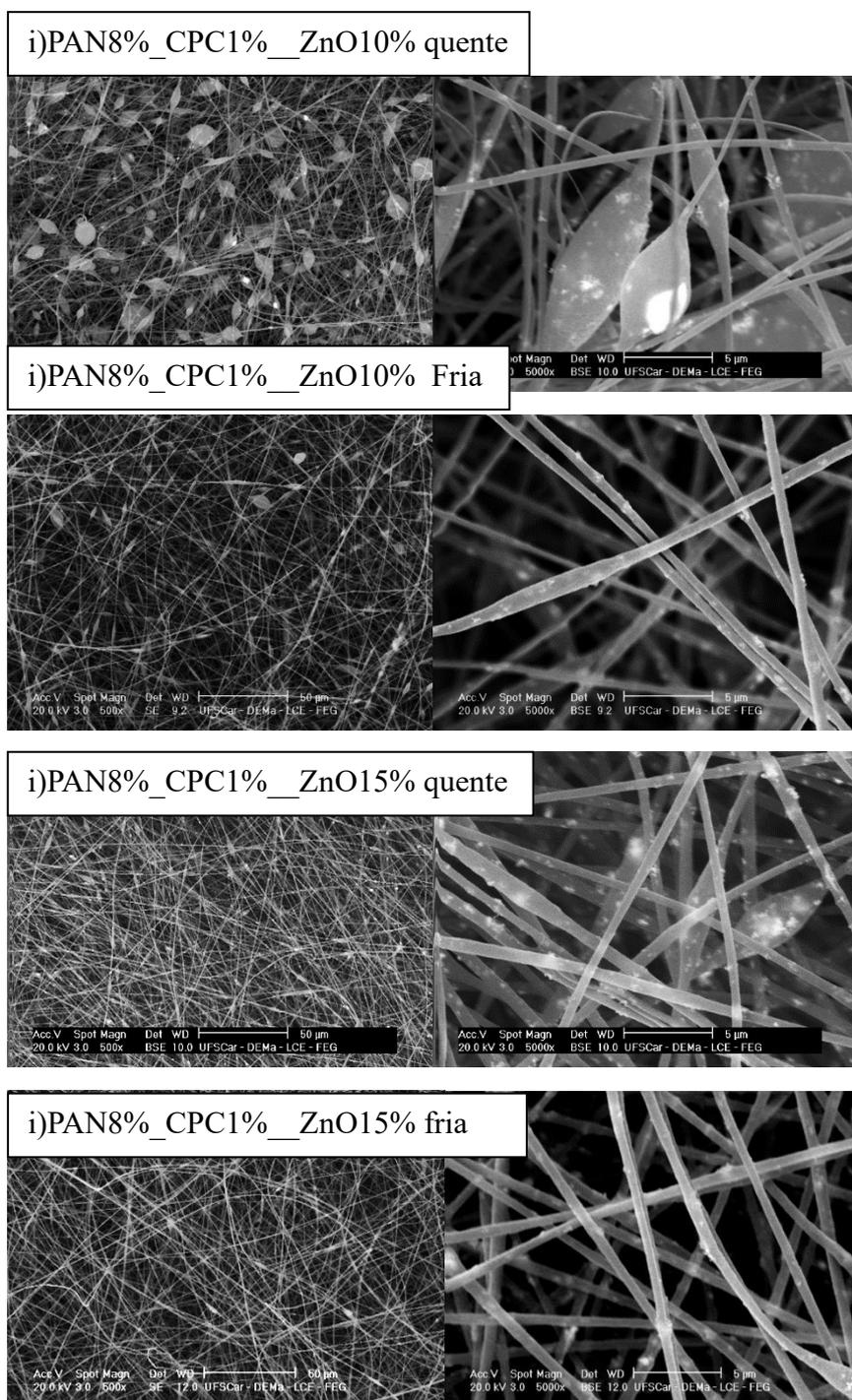
Esse fenômeno foi observado nas nanofibras incorporadas com CPC. Por outro lado, para as nanofibras eletrofiadas com CTAB e SDS, mesmo com a solução aquecida, não foi observada a formação de beads, conforme ilustrado na Figura A2.

Figura A2: Imagens MEV meios filtrantes produzidos com PAN 8% e incorporados com a) CTAB 1% e b) SDS 1%



A partir disto se investigou o efeito da temperatura e a adição de nanopartículas de ZnO (10% e 15%, juntamente com a adição de CPC 1%. Na Figura A3 é possível observar que acontece um fenômeno semelhante ao ocorrido na Figura A1, com o aumento da temperatura acontece a formação de grande quantidade de *beads*, já as soluções que foram fiadas após esfriar para a temperatura ambiente (~ 25 °C), há uma diminuição da quantidade de beads presentes nas fibras. Já que a diminuição da temperatura faz com que a solução fique mais viscosa e o jato mais estável.

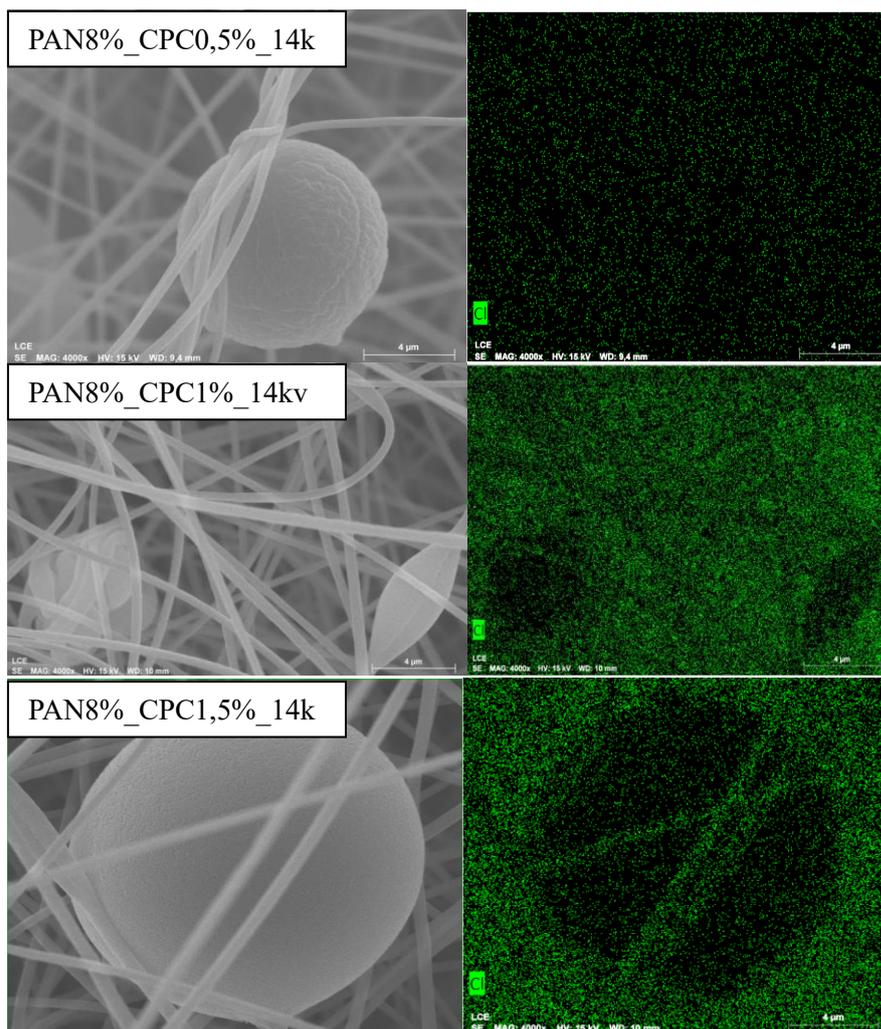
Figura A3: Imagens MEV meios filtrantes produzidos com PAN 8% e incorporados com cloreto de cetilpiridínio (CPC).



A partir do demonstrado até aqui, é notável que a temperatura da solução com CPC resulta em uma grande quantidade de beads. Para investigar como esses beads influenciam a química da nanofibra, foi realizada uma análise de mapeamento elementar a partir das imagens de MEV (Figura A4). No mapa elementar, observa-se que, com o aumento da concentração de CPC, a

intensidade dos íons cloro na amostra também aumenta. Além disso, quando há a formação de grandes beads, os íons cloro ficam concentrados fora dos beads e dentro das nanofibras uniformes.

Figura A4: Imagens MEV e mapa elemental para os elementos Cl dos meios filtrantes produzidos com PAN 8% e incorporados com cloreto de cetilpiridínio (CPC). a) CPC 0,5%, e b) CPC 1% e CPC 1,5%.



Observando a Figura A5, é possível verificar que o mesmo fenômeno ocorre com as nanofibras que possuem beads. Os íons cloreto aparentemente ficam fora dos beads (Figura B5a), enquanto os íons de Zn, presentes nas nanopartículas, mesmo com a presença de beads, se apresentam distribuídos uniformemente. Na Figura B5b, a região da imagem apresenta fibras com poucos beads e mais uniformes; nesta região, os íons cloreto parece estar distribuídos de forma mais uniforme. No entanto, as nanopartículas de Zn mostram um aglomerado.

Assim, é possível constatar que nanofibras uniformes têm íons cloreto provenientes do CPC distribuídos uniformemente. Já nas amostras com beads, os íons cloreto ficam fora dos beads e disponíveis na superfície. Comparando as Figuras A5a e A5b, aparentemente as nanofibras com beads apresentam uma quantidade de íons cloreto mais intensa, mesmo com concentrações iguais, sugerindo que esses íons, por estarem fora dos beads, ficam disponíveis na superfície da fibra. Esses íons poderiam ser utilizados para incrementar a atividade biocida do material. No entanto, devido à falta de tempo, não foi possível investigar o efeito que esses beads poderiam causar em microrganismos e no desempenho do filtro.

Figura A5: Imagens MEV e mapa elemental para os elementos Cl e Zn dos meios filtrantes produzidos com PAN 8% e incorporados com cloreto de cetilpiridínio 1% (CPC) e concentração de nanopartículas de ZnO em diferentes concentrações. a) ZnO 10% e b) ZnO 15%

