

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

RAUL PIROLI DA SILVA

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE PLA/PBAT POR ELETROFIAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM FILTROS DE AR**

LONDRINA

2024

RAUL PIROLI DA SILVA

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE PLA/PBAT POR ELETROFIAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM FILTROS DE AR**

**OBTAINING OF PLA/PBAT FIBERS BY ELECTROSPINNING FOR
APPLICATION IN AIR FILTERS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia

Linha de Pesquisa: Materiais poliméricos e seus compósitos

Orientadora: Profª Dra. Elisangela Corradini

LONDRINA

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



RAUL PIROLI DA SILVA

OBTENÇÃO DE FIBRAS DE PLA/PBAT POR ELETROFIAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM FILTROS DE AR

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 16 de Agosto de 2024

Dra. Elisangela Corradini, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Douglas Cardoso Dragunski, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Dr. Edvani Curti Muniz, Doutorado - Universidade Federal do Piauí (Ufpi)

Elton Guntendorfer Bonafe, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/08/2024.

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha família por todo suporte prestado nesta etapa da minha vida.

Agradeço a orientação da Professora Dra. Elisangela Corradini por todo o tempo disponibilizado nesta jornada, pelos ensinamentos prestados, e inicialmente pela paciência no decorrer dos períodos.

Agradeço ao Professor Dr. Edvani Curti Muniz pelas orientações e ensinamento agregado.

Agradeço ao pessoal da Universidade Federal de São Carlos pelo apoio fornecido na realização dos ensaios de eficiência e permeabilidade.

Agradeço ao pessoal do Laboratório Multiusuário pelo auxílio e pelo excelente serviço prestado.

Agradeço aos colegas de laboratório pela companhia, pelas conversas, pela troca de conhecimento agregado nesse tempo.

Agradeço aos fomentos fornecidos pela UTFPR e também pela CAPES para o desenvolvimento do projeto durante o período do mestrado.

RESUMO

A qualidade do ar é importante para a vida na Terra, mas tem sido comprometida pela urbanização e industrialização, que aumentam a emissão de poluentes como gases, materiais particulados e microrganismos. A filtração do ar é uma solução eficaz para reduzir os níveis de poluentes. No processo de filtração são utilizados filtros que separam os poluentes do ar. Os filtros podem ser fabricados por vários métodos, podendo se destacar a utilização de membranas fibrosas, que podem ser produzidas através da eletrofiação de soluções poliméricas. Neste trabalho foram produzidas membranas fibrosas a partir da eletrofiação de uma solução polimérica de poli ácido láctico (PLA) com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) na proporção de (1/1 (m/m)) e utilizando como solvente uma mistura Diclorometano (DCM)/ ácido fórmico (9/1, (v/v)) variando a concentração da solução polimérica entre 10 à 20% (m/v), a distância de trabalho (de 10 a 18 cm), a tensão (10 a 20 Kv) e a taxa de injeção (0,5 a 1,5 ml/h) por meio de um planejamento fatorial 2^4 . Os polímeros, e as blenda eletrofiadas foram caracterizadas por FTIR, DSC e TG, já as membranas formadas pela fibra da blenda foi analisada via microscopia eletrônica de varredura e passou por testes de filtração de material particulado. A estrutura química, a estabilidade térmica e as transições térmicas das membranas fibrosas não foram afetadas significativamente pela concentração e pelos parâmetros de processos, nas condições adotadas no planejamento fatorial. As fibras apresentaram morfologia não orientada. Para as fibras obtidas com concentração polimérica (m/v) de 10%, observou-se alta quantidade de *beads*, já para as fibras obtidas com concentração da solução em 15% e 20%, a quantidade de *beads* foi baixa ou inexistente. O diâmetro médio das fibras variou de 458 ± 147 nm até 1239 ± 467 nm. A redução do diâmetro foi diretamente proporcional a redução da concentração, sendo que a maior contribuição para redução do diâmetro é decorrente da concentração da solução, com contribuição de 59,8%. Na análise de filtração foi obtido valores de 44,53% até 99,76% para eficiência de filtração para materiais particulados. A maior contribuição dos parâmetros para a eficiência de filtração foi também da concentração da solução, contribuindo com 75,37%, sendo que quanto menor concentração, maior eficiência, dados obtidos da análise estatística do planejamento fatorial 2^4 . Finalmente, é possível concluir que membranas eletrofiadas de PLA/PBAT obtidas neste estudo apresentam potencial para filtração de material particulado de até 0,3 μ m (partículas finas)

Palavras-chave: filtro de ar, eletrofiação, fibras poliméricas, eficiência de filtração.

ABSTRACT

Air quality is crucial for life on Earth, but it has been compromised by urbanization and industrialization, which increase the emission of pollutants such as gases, particulate matter, and microorganisms. Air filtration is an effective solution to reduce pollutant levels. The filtration process uses filters that separate pollutants from the air. Filters can be manufactured by various methods, with fibrous membranes being notable. These membranes can be produced through the electrospinning of polymer solutions. In this study, fibrous membranes were produced from the electrospinning of a polylactic acid (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) polymer solution in a 1/1 (w/w) ratio, using a dichloromethane/formic acid (9/1, v/v) mixture as the solvent. The polymer solution concentration was varied between 10 and 20% (w/v), the working distance between 10 and 18 cm, the voltage between 10 and 20 kV, and the injection rate between 0.5 and 1.5 mL/h, through a 2⁴ factorial design. FTIR, DSC, and TG characterized the polymers and electrospun blends. In contrast, the membranes formed from the blend fibers were analyzed via scanning electron microscopy and subjected to particulate material filtration tests. The chemical structure, thermal stability, and thermal transitions of the fibrous membranes were not significantly affected by concentration and process parameters under the conditions adopted in the factorial design. The fibers exhibited a non-oriented morphology. A high quantity of beads was observed for fibers obtained with a polymer concentration (w/v) of 10%. In comparison, the quantity of beads was low or nonexistent for fibers obtained with solution concentrations of 15% and 20%. The average fiber diameter ranged from 458 ± 147 nm to 1239 ± 467 nm. The reduction in diameter was directly proportional to the reduction in concentration, with the concentration of the solution contributing 59.8% to the diameter reduction. Filtration analysis showed values from 44.53% to 99.76% for filtration efficiency of particulate matter. The solution concentration was the major contributing parameter to filtration efficiency, contributing 75.37%, with lower concentrations yielding higher efficiency, data obtained from statistical analysis of factorial planning 2⁴. Finally, it can be concluded that the electrospun PLA/PBAT membranes obtained in this study show potential for filtering particulate matter down to 0.3 µm.

Keywords: air filter; electrospinning; polymeric fiber; filter efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O processo de eletrofição - A) Eletrofição horizontal; B) Eletrofição vertical; C) Eletrofição com vários capilares; D) Eletrofição com camadas; E) Eletrofição sem capilar	16
Figura 2 - Representação da formação do cone de Taylor na ponta da capilar.	17
Figura 3 - Imagem de MEV de: A) fibra de acetato de celulose dopada com carvão ativado; B) Material PET eletrofiadas com beads para aplicação em máscaras utilizadas em minas; C) Fibra oca após tratamento. D) Material com fibra em formato de fita, E) Fibras ramificadas de PLA. F) Fibras em formas de rede. ...	22
Figura 4 - Mecanismos de captura de particulados de fluxo de ar de fibra única. Pontos vermelhos reproduzem o material particulado.....	24
Figura 5 - Esquema do equipamento utilizado para testes de permeabilidade e eficiência de filtração.	26
Figura 6 - a) Análise da queda de pressão e eficiência de filtração para membranas de fibras eletrofiadas variando a concentração de PLLA; b) Análise do fator de qualidade das membranas do item "a"; c) Análise de queda de pressão e eficiência de filtração para membranas de fibras eletrofiadas variando o tempo de eletrofição; d) Análise do fator de qualidade para as membranas do item "c".	28
Figura 7 - Comparativo sobre respirador 3M e membranas em PDLLA, PDLA, PLLA a) eficiência do filtro b) queda de pressão c) fator de qualidade para materiais particulados 2,5 microns; d) eficiência do filtro e) queda de pressão f) fator de qualidade para materiais particulados 10 microns	29
Figura 8 - Dados referentes à quantidade de publicações no período de março/2014 até março/2024.....	30
Figura 9 - Sistema de eletrofição do laboratório L008 da UTFPR-Londrina.....	37
Figura 10 - Esquema ilustrativo do coletor e a disposição da tela de poliéster	38
Figura 11 - Viscosidades reduzida (η_{red}) e inerente (η_{iner}) em função da concentração da solução polimérica para o PLA.....	43
Figura 12 - Viscosidade reduzida e inerente em função da concentração da solução polimérica para o PBAT	44
Figura 13 - Estrutura químicas dos monômeros do a) PLA; b) PBAT	45
Figura 14 - Espectros de FTIR dos polímeros PLA e PBAT como recebido e suas respectivas fibras eletrofiadas.....	46
Figura 15 - Curvas de DSC obtidas dos polímeros PLA e PBAT e das suas fibras eletrofiadas	48
Figura 16 - Curvas termogravimétricas dos pellets de PLA e PBAT e das suas fibras eletrofiadas	49
Figura 17 - Curvas FTIR das fibras eletrofiadas nas condições do planejamento experimental (Tabela 3)	50
Figura 18 - Curvas DSC obtidas das fibras eletrofiadas da blenda PLA/PBAT conforme planejamento	51
Figura 19 - Gráfico normal dos efeitos das variáveis em relação a cristalinidade. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão	53

Figura 20 - Curvas TG das fibras eletrofiadas de acordo com planejamento fatorial (Tabela 3).....	54
Figura 21 - Gráfico dos efeitos das variáveis em relação a temperatura de início de degradação. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão.....	55
Figura 22 - Imagens de MEV das fibras obtidas no processo de eletrofiação de acordo com as condições experimentais definidas no planejamento fatorial (Tabela 3).....	56
Figura 23 - Distribuições dos diâmetros das fibras eletrofiadas obtidas no planejamento fatorial (Tabela 3).....	58
Figura 24 - Gráfico Normal obtido dos efeitos principais e de interações em relação a resposta diâmetro médio das fibras. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão elétrica aplicada.	59
Figura 25 - Superfícies de respostas diâmetro médio das fibras, obtidas das combinações de dois fatores. Diâmetro das fibras em função: (a) da variação concentração e distância, (b), concentração e fluxo, (c) concentração e tensão, (d) distância de trabalho e fluxo), (e) tensão e distância de trabalho, (f) fluxo e tensão.....	62
Figura 26 - Gráfico Normal obtido dos efeitos principais e de interações em relação a resposta eficiência de filtração. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão	66
Figura 27 - Superfícies de respostas das combinações de variáveis 2 a 2 em relação a Eficiência de filtração. Eficiência de filtração das fibras em função: (a) da concentração e distância, (b), concentração e fluxo, (c) concentração e tensão, (d) distância de trabalho e fluxo), (e) fluxo e distância de trabalho, (f) fluxo e tensão	69
Figura 28 - Gráfico de correlação entre os fatores variáveis (concentração, Distância de Trabalho, Fluxo, Tensão) e respostas analisadas (Diâmetro médio e Eficiência).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis utilizadas para o desenvolvimento do planejamento fatorial	39
Tabela 2 - Condições utilizadas para os experimentos executados com base no planejamento fatorial 2 ⁴ com ponto central	39
Tabela 3 - Resultados do tempo de escoamento, η_{rel} , η_{sp} , η_{red} e η_{iner} para o PLA	42
Tabela 4 - Resultados do tempo de escoamento, η_{rel} , η_{sp} , η_{red} e η_{iner} para o PBAT	44
Tabela 5 - Temperaturas de fusão das fibras eletrofiadas obtidas através do DSC	52
Tabela 6 - Temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) e perda de massa para as fibras eletrofiadas à temperatura de 800°C	54
Tabela 7 - Diâmetro médio das fibras eletrofiadas seguindo o planejamento fatorial (Tabela 3) e seus respectivos desvios padrões.....	57
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) dos efeitos principais e de interações em relação a resposta diâmetro médio das fibras eletrofiadas e o respectivo modelo obtido.....	60
Tabela 9 - Valores obtidos a partir de testes de permeabilidade e filtração (Δp , Eficiência e fator de qualidade) para as fibras eletrofiadas definidas no planejamento fatorial (Tabela 3).....	64
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) considerando os dados extraídos do planejamento fatorial 2 ⁴ para a resposta eficiência de filtração.....	67

LISTA DE ABREVIACÕES

ANOVA	Análise de variância
BTEBP	4,4-bis(trietoxissilil)-1,10-bifenil
CA	Acetato de celulose
CD	Ciclodextrina
CPB	Brometo de cetilpiridínio
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HEPA	Filtro de partículas de ar de alta eficiência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Pa	Pascal
KDa	kilo Dalton
PAN	Poliacrilonitrila
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PBS	Poli (butileno succinato)
PDLA	Poli (ácido D-lático)
PDLLA	Poli (ácido D-L-lático)
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Poli (ácido lático)
PLLA	Poli (ácido L- lático)
PM	Material particulado
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVA	Poli (vinil álcool)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PVP	Polivinilpirrolidona
SMPS	Espectrômetro por mobilidade elétrica de partículas
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

η_{rel}	Viscosidade relativa
η_{sp}	Viscosidade específica
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{iner}	Viscosidade Inerente
$[\eta]$	Viscosidade Intrínseca
T_g	Transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
T_{onset}	Temperatura de início de degradação
ΔH_c	entalpia de cristalização a frio
$\Delta H'_m$	Entalpia de fusão da curva
X_c	Grau de Cristalinidade
ΔH_m^0	Entalpia padrão do polímero
w'_f	Fração de polímero utilizada na blenda
Q_f	Fator de Qualidade
ρ	Eficiência de filtração
ΔP	Variação de pressão

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO	11
II - OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Material Particulado e Materiais Para Meio Filtrante	14
3.2 Técnica de Eletrofiação	15
3.3 Membranas Formadas por Eletrofiação Para Filtração de Material Particulado	19
3.4 Princípios de Filtração	22
3.5 Ensaios de Desempenho de Filtração	25
3.6 Fibras Eletrofiadas Para Aplicação em Filtros de Ar, Estado da Arte	29
IV - MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Materiais	35
4.2 Metodologia	35
4.2.1 Caracterização dos Polímeros PLA e PBAT	35
4.2.1.1 Viscosimetria Capilar	35
4.2.1.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.1.3 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)	36
4.2.1.4 Termogravimetria (TG)	36
4.2.2 Preparação da Solução e Processo de Eletrofiação	36
4.2.4 Estudo dos Fatores de Processo e da Concentração na Eletrofiação	38
4.2.5 Caracterização das Fibras	39
4.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.2.6 Análise do Meio Filtrante	40
V- RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Caracterização dos Polímeros PLA e PBAT	42
5.1.1 Massa Molar Viscosimétrica	42
5.1.2 Análise por Meio de Espectros FTIR	45
5.1.3 Análise por Meio de Curvas de DSC	47
5.1.3 Análise por Meio de Curvas de TG	48

5.2 Dados dos Experimentos Baseado no Planejamento Fatorial 2⁴ com Ponto Central	49
5.2.1 Fibras Poliméricas	49
5.2.1.1 Análise por Meio de Espectros de FTIR	49
5.2.1.2 Análise por Meio de Curvas de DSC	50
5.2.1.3 Análise por Meio de Curvas de TG	53
5.2.1.4 Análise por Meio de Morfologias Observada por MEV	55
5.2.1.4.1 <i>Análise Estatística do Diâmetro da Fibra</i>	59
5.2.2 Meio Filtrante	63
5.2.2.1 Análise Estatística da Eficiência da Membrana	65
5.2.3 Relação de fatores	70
CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

I - INTRODUÇÃO

O ar é necessário para a vida, pois é essencial para a respiração humana (ZHOU et al., 2022). O aumento do nível de industrialização e urbanização nas últimas décadas ocasionou emissão de altas quantidades de gases, material particulado e microrganismos, levando ao aumento da poluição atmosférica e, consequentemente, causando sérios problemas à saúde humana (MEDEIROS; ALMEIDA; AGUIAR, [s.d.]; ZHOU et al., 2022). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de 90% da população mundial respira ar inadequado, o que ocasiona milhões de mortes por ano (“Air pollution”, [s.d.]).

O material particulado (PM) é uma mistura complexa de vários elementos químicos e é considerado um poluente primário que contribui para a diminuição da qualidade do ar. O PM é classificado pelo seu tamanho em partículas grosseiras, com diâmetros entre 2,5 a 10 μm ; partículas finas, com diâmetros variando de 0,1 μm a 2,5 μm ; e partículas ultrafinas, com diâmetros menores que 0,1 μm (ZHANG et al., 2019b). As partículas finas e ultrafinas são, muitas vezes, mais nocivas para a saúde devido ao fato de que elas entram no corpo através das narinas e podem ser transportadas para a maior parte dos alvéolos dos pulmões (localizados na extremidade dos brônquios) causando efeitos graves e, às vezes, irreversíveis nos seres humanos (SCHRAUFNAGEL, 2020). Devido às vantagens de purificação de alta eficiência e estabilidade do processo de filtração, a filtração do ar é a técnica mais utilizada e promissora para proteção contra o PM e gases nocivos presentes na atmosfera respirável. Além disso, o surgimento de novos materiais com excelente desempenho físico e propriedades químicas promove um maior desenvolvimento da tecnologia de filtração (LV et al., 2018).

Os meios filtrantes convencionais (fibras ou materiais fundidos em escala micrométrica), como fibra de vidro, fibras fiadas e fibras fundidas, possuem poros grandes e tipicamente apresentam baixa eficiência de filtração para partículas finas presentes no ar (ZHU et al., 2017).

A utilização de membranas constituídas por nanofibras obtidas por eletrofiação é uma alternativa interessante e estimulante para a fabricação de meios filtrantes. Isso é resultante do fato de que fibras poliméricas obtidas por eletrofiação possuem diâmetros que variam de micrômetros a nanômetros, alta relação aspecto (comprimento/diâmetro), estrutura de poros na escala nanométrica, bem como a

capacidade de incorporar espécies químicas à superfície da fibra na nanoescala (MEDEIROS et al., 2021). Além disso, fibras poliméricas podem ser produzidas a partir de polímeros biodegradáveis e recicláveis pela mistura de um ou mais polímeros e formação de blendas poliméricas com propriedades que podem ser ajustadas para determinadas aplicações (GUO et al., 2022; COSTA et al., 2012).

A eletrofiação é uma das técnicas mais versáteis para a produção de fibras (GUO et al., 2022). Basicamente, um sistema de eletrofiação consiste em três componentes principais: i) uma fonte de alta tensão; ii) uma seringa com uma agulha acoplada a uma bomba; e iii) um coletor aterrado (SILVA; PAULA; BORGES, 2021). O processo de eletrofiação utiliza a fonte de alta tensão para injetar cargas elétricas em uma solução polimérica ou polímero fundido, que é, então, acelerada em direção a um coletor. Com a atração eletrostática entre o líquido e o coletor, opostamente carregados, as repulsões eletrostáticas entre as cargas no líquido transformam o formato original da gota, de um menisco arredondado, para um cone (o cone de Taylor). Um jato acaba sendo ejetado do cone de Taylor quando a intensidade do campo elétrico excede a tensão superficial do líquido. O jato percorre a atmosfera (distância entre o cone formado na ponta do capilar e o coletor), permitindo que o solvente evapore, conduzindo assim para a deposição de fibras de polímero sólido sobre o coletor (RAMAKRISHNA et al., 2005; SILVA; PAULA; BORGES, 2021).

O processo de eletrofiação é governado por vários parâmetros que são divididos em: parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais. Entre os parâmetros da solução incluem a viscosidade, a condutividade, o peso molecular do polímero, e a tensão superficial. Já nos parâmetros do processo incluem o campo elétrico aplicado, a vazão e a distância entre a ponta da agulha e o coletor. Em adição a estas variáveis, os parâmetros que englobam a umidade e a temperatura do ambiente também desempenham um papel significativo no diâmetro e na morfologia das nanofibras eletrofiadas (COSTA et al., 2012; LEE et al., 2003).

Assim, este trabalho visa elaborar membranas eletrofiadas a partir do uso de poli (ácido láctico) (PLA) e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) utilizando a metodologia de planejamento fatorial, para serem aplicadas como meio de filtração de material particulado do ar. Sendo utilizado o PLA e o PBAT por serem polímeros biodegradáveis. Além disso não há trabalhos publicados envolvendo a utilização da blenda de PLA/PBAT para filtração de ar, até o momento.

II - OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar fibras de blendas de poli (ácido láctico) (PLA) e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) por meio da técnica eletrofiação em solução visando aplicação para filtração de ar.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Caracterizar os polímeros PLA e PBAT, por meio de espectrofotometria no infravermelho, por análise termogravimétrica, por calorimetria diferencial exploratória, e por viscosimetria capilar.
- Obter membranas de fibras de PLA/PBAT por meio da técnica de eletrofiação em solução.
- Avaliar as características estruturais, térmicas e morfológicas das membranas obtidas.
- Otimizar o diâmetro e eficiência de filtração pela metodologia de planejamento fatorial.

III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção irá ser apresentando uma revisão bibliográfica baseado no artigo *Electrospun nanofibers for filtration of submicron and nanometer particulate matter in air: a review*, aceito para publicação no *Macromolecular Symposia* (Silva et al. 2024).

3.1 Material Particulado e Materiais Para Meio Filtrante

Filtros são elementos mecânicos com pequenos vazios que permitem que um fluido passe por eles, mas as partículas, microrganismos e gases tóxicos são retidos ou não ultrapassam a barreira formada pelo filtro (ZHANG et al., 2019a).

Diferentes metodologias podem ser utilizadas para fabricar materiais de filtro, e a escolha do método específico depende das características das partículas e do ambiente em que o filtro será aplicado. Assim, ao longo dos anos, diversos meios filtrantes têm sido fabricados e podem ser basicamente agrupados de duas maneiras: materiais de filtragem tradicionais e materiais de filtragem modernos (ZHOU et al., 2022).

Materiais de filtragem tradicionais podem filtrar partículas com tamanhos na escala de micron ou maiores, têm baixo custo de preparação em comparação com os materiais de filtragem modernos, e possuem alta resistência à corrosão, podendo ser aplicados em processos em alta temperatura. No entanto, frequentemente apresentam baixa eficiência na filtração de partículas com tamanho inferior a 1 μm (ZHOU et al., 2022; ZHU et al., 2017).

Por outro lado, materiais de filtragem modernos foram desenvolvidos para serem utilizados na filtração de partículas finas e ultrafinas, bem como microrganismos, permitindo a redução da queda de pressão no fluxo de ar (ZHOU et al., 2022; ZHU et al., 2017). A queda de pressão é a diferença de pressão considerando ambos os lados do filtro (entrada e saída) durante o processo de filtragem. Materiais poliméricos fibrosos constituídos por fibras eletrofiadas podem ser considerados como materiais de filtragem modernos, apresentando alta energia superficial e bom controle de poros, além de não oferecer tanta resistência à passagem de ar (ZHOU et al., 2022). Estudos sobre membranas poliméricas de fibras

eletrofiadas, visando suas aplicações como dispositivos de filtragem, têm se expandido ao longo do tempo (WANG et al., 2013).

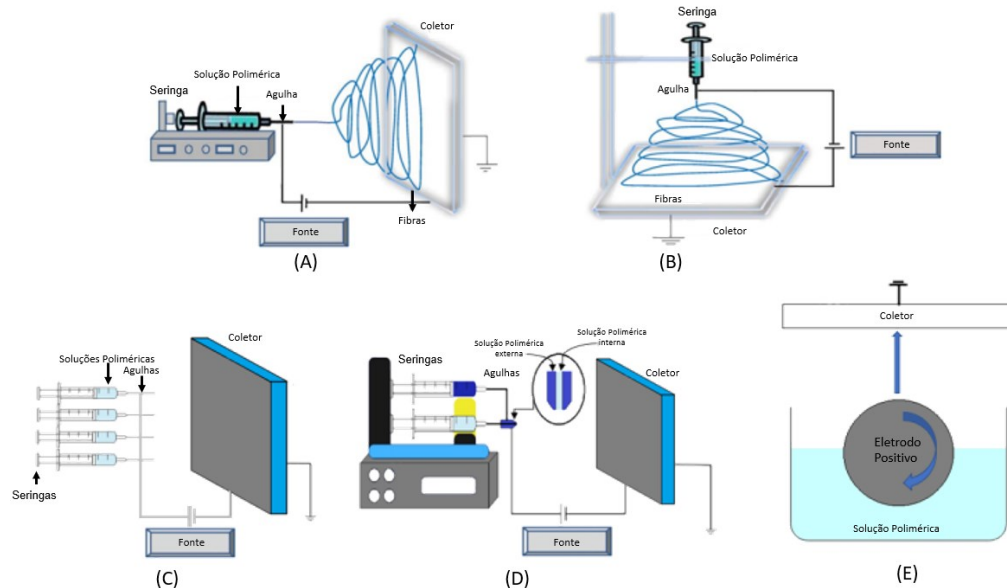
3.2 Técnica de Eletrofiação

A eletrofiação é um método para obter fibras em escalas micrométricas e/ou nanométricas. É uma técnica que combina a aplicação de um campo elétrico sob um fluido em movimento (SILVA; PAULA; BORGES, 2021). Um sistema simples de eletrofiação consiste em um dispositivo de alta voltagem, uma bomba de infusão, uma seringa contendo solução acoplada a um tubo capilar metálico (ou agulha) e um coletor aterrado (CORRADINI et al., 2017).

O processo de eletrofiação pode ser realizado horizontalmente, como mostrado na Figura 1-A; também pode ser realizado verticalmente, conforme mostrado na Figura 1-B. O processo pode ser conduzido utilizando várias seringas conectadas a vários tubos capilares, como apresentado na Figura 1-C. A Figura 1-D mostra o processo de fibra revestida, onde as fibras eletrofiadas são feitas em modo coaxial. A Figura 1-E é um esquema no qual a técnica é realizada sem o uso de um tubo capilar, mas utilizando um cilindro rotativo eletricamente carregado e um reservatório de solução. Nesse caso, o cilindro rotativo está parcialmente submerso na solução, e as fibras formadas são depositadas em um coletor estático, mas aterrado (CORRADINI et al., 2017).

No processo de eletrofiação, a bomba de infusão pressiona o êmbolo da seringa que contém a solução, fazendo com que ela seja forçada a passar pelo capilar. Uma pequena gota quase esférica é formada na extremidade do capilar devido à tensão superficial. Assim, a aplicação de um campo elétrico de alta voltagem (geralmente superior a 10 kV) provoca a formação de cargas elétricas repulsivas atuando sobre a gota formada (SILVA; PAULA; BORGES, 2021; MERCANTE et al., 2021). À medida que a intensidade do campo elétrico é gradualmente aumentada, a repulsão entre as cargas elétricas também aumenta gradualmente, e em um determinado valor do campo elétrico (limiar), a intensidade das cargas elétricas repulsivas torna-se igual à tensão superficial da gota. Concomitantemente, a gota será gradualmente deformada e, no limiar, adquire uma forma cônica.

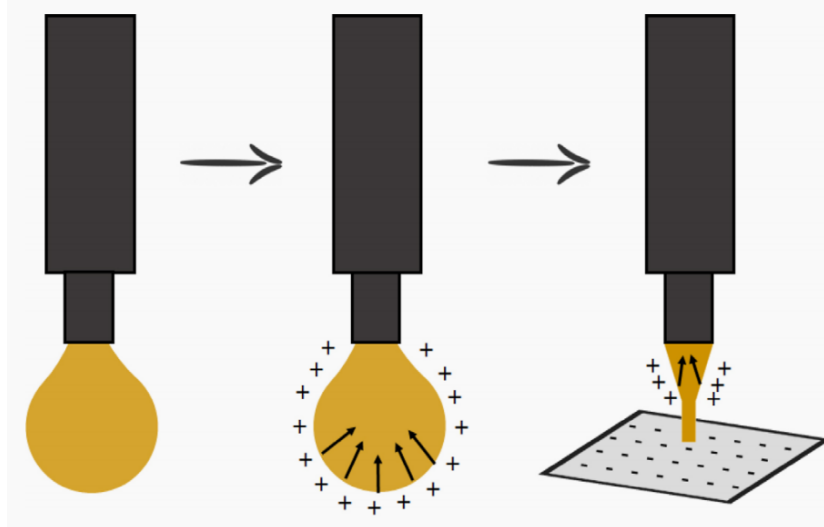
Figura 1 - O processo de eletrospiação - A) Eletrospiação horizontal; B) Eletrospiação vertical; C) Eletrospiação com vários capilares; D) Eletrospiação com camadas; E) Eletrospiação sem capilar



FONTE: Adaptado de (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Quando a intensidade das cargas elétricas repulsivas se iguala à tensão superficial da gota, forma-se uma estrutura de cone, chamado de cone de Taylor (COSTA et al., 2012). Consequentemente, no limiar, a força elétrica repulsiva supera a tensão superficial, e um jato de fluido polimérico é rapidamente ejetado do cone, esticando as cadeias poliméricas (MERCANTE et al., 2021). À medida que o estiramento avança, o solvente evapora, e as fibras se solidificam e são atraídas pelo coletor aterrado, onde são depositadas (SILVA; PAULA; BORGES, 2021; MERCANTE et al., 2021). A Figura 2 apresenta as etapas para formação do cone de Taylor na primeira etapa tem-se a formação da gota na segunda já com aplicação de corrente elétrica percebe que a gota vai sendo deformada e na terceira etapa onde a gota foi deformada e virou o cone.

Figura 2 - Representação da formação do cone de Taylor na ponta da capilar.



Fonte: Adaptado de (SILVA; PAULA; BORGES, 2021).

Embora conceitos físicos complexos orientem o processo de eletrofiação, ele é considerado simples e de baixo custo, uma vez que não requer equipamentos de alta tecnologia e manipulação complexa (GREINER; WENDORFF, 2007). Alguns equipamentos de eletrofiação são utilizados como dispositivos didáticos e de treinamento (ZHAO et al., 2020) e também com o objetivo de produção industrial em larga escala (PERSANO et al., 2013).

De acordo com Costa et al. (2012), vários parâmetros podem influenciar a formação de fibras obtidas por eletrofiação. Esses parâmetros são classificados em solução, processo e ambientais. A Tabela 1 mostra os fatores incluídos em cada tipo de parâmetro (COSTA et al., 2012; DA SILVA LIMA et al., 2023; MEDEIROS et al., 2021).

O controle dos parâmetros mencionados é importante para desenvolver materiais com características específicas para aplicações como filtros de ar. Ajustando os parâmetros da solução e do processamento, é possível obter certas características nas fibras produzidas e, conseqüentemente, nas propriedades do filtro resultante. Isso possibilita a produção de fibras com diâmetros específicos e uma estrutura adequada para reter eficientemente partículas presentes no ar, garantindo a eficácia do filtro na remoção de contaminantes (BONFIM et al., 2021a).

Quadro 1 - Parâmetros que influencia na morfologia e no diâmetro da fibra

Parâmetros	Influenciado por
Solução	Viscosidade
	Massa molar
	Concentração
	Condutividade
	Tensão superficial
Processo	Distância Ponta-Coletor
	Tensão Aplicada
	Vazão
Ambiental	Umidade relativa do ar
	Temperatura

FONTE: Adaptado de (COSTA et al., 2012; DA SILVA LIMA et al., 2023; MEDEIROS et al., 2021)

Entre os parâmetros que influenciam a eficiência de filtração, destaca-se o diâmetro das fibras produzidas. Diâmetros menores capturam efetivamente partículas mais finas. No entanto, uma redução no diâmetro das fibras pode levar à diminuição da permeabilidade do meio filtrante e ao aumento da queda de pressão (BONFIM et al., 2021a; BOROJENI; GAJEWSKI; RIAHI, 2022).

Entre os parâmetros que influenciam o diâmetro das fibras formadas está a concentração da solução polimérica. Fibras com diâmetros menores podem ser obtidas reduzindo a concentração do polímero. A diminuição da viscosidade da solução resultante de concentrações mais baixas facilita a extensão e alongamento das fibras durante o processo de eletrofiação, reduzindo assim o diâmetro da fibra formada. Além disso, reduzir a taxa de fluxo da solução polimérica durante a eletrofiação pode promover uma distribuição mais fina das fibras. Outro aspecto a considerar é a diminuição da distância ponta-coletor, o que pode intensificar o campo elétrico e contribuir para a formação de fibras com diâmetros menores (GREINER; WENDORFF, 2007; KEIROUZ et al., 2023).

Outra característica dos filtros produzidos pelo processo de eletrofiação, além do diâmetro das fibras, é a formação de poros de diferentes tamanhos. Parâmetros como a concentração da solução e a velocidade do coletor rotativo podem resultar em fibras mais organizadas e compactas, afetando a distribuição de poros no filtro. É importante notar que o tamanho dos poros no filtro impacta diretamente sua eficiência:

quanto menores os poros, mais eficiente o filtro. No entanto, à medida que os poros diminuem de tamanho, a queda de pressão através do filtro aumenta, à medida que a camada de material retido se acumula mais rapidamente (BOROJENI; GAJEWSKI; RIAHI, 2022).

Durante o processo de eletrofição, as fibras tornam-se eletricamente carregadas, e essa carga permanece nas fibras mesmo após o processo. Essa carga elétrica pode auxiliar na captura de partículas finas sem obstruir o fluxo de ar. Consequentemente, a eficiência da filtração aumenta sem afetar significativamente a queda de pressão (BOROJENI; GAJEWSKI; RIAHI, 2022).

3.3 Membranas Formadas por Eletrofição Para Filtração de Material Particulado

Além de as fibras eletrofiadas possuírem diâmetros que variam de escala micrométrica a nanométrica (SILVA; PAULA; BORGES, 2021), dependendo das condições escolhidas e do aparato utilizado, elas podem ser produzidas em diferentes formas, como superfícies lisas ou porosas, por exemplo. Além disso, podem ter *beads*(contas ou gotas) ou ser isentas de *beads*; fibras ocas ou densas podem ser produzidas (ISLAM et al., 2019). Polímeros naturais ou sintéticos podem ser utilizados para obter fibras eletrofiadas, mas as provenientes de fontes naturais e renováveis são as mais comumente empregadas. Vale ressaltar que substâncias com baixa massa molar que apresentam capacidade de auto-organização também podem ser eletrofiadas (GUO et al., 2022).

No desenvolvimento de novas fibras para uso como meio filtrante, muitos pesquisadores direcionam seus esforços para caracterizar e reduzir a espessura das fibras, sem evidenciar a morfologia das fibras, que é um elemento importante para o sistema de filtração (LU et al., 2021), sendo possível obter diversas morfologias. Fibras impregnadas com íons metálicos podem ser obtidas por meio da impregnação ou dopagem das fibras, onde o material é impregnado na superfície da fibra. Isso pode ser observado no estudo de Orlando, Afshari, Fojan (2023) produziram fibras eletrofiadas de acetato de celulose e posteriormente as dopou com carvão ativado e dióxido de titânio. A morfologia das fibras compostas dopadas pode ser vista na imagem da Figura 3-A. Essa abordagem resultou em fibras com alta eficiência,

especialmente na filtração de gás tolueno, alcançando uma absorção notável de 45,5% de tolueno.

Estruturas com *beads*, como mostrado na imagem da Figura 3-B, apresentam uma melhoria significativa na queda de pressão em comparação com filtros constituídos por fibras sem contas, facilitando a passagem de ar. As fibras com *beads* funcionam como uma estrutura em forma de cordão, retendo as partículas em sua superfície. Essa característica foi observada no trabalho de Zhou et al. (2023), que desenvolveram máscaras para uso em minas, garantindo boa passagem de ar, filtração de material particulado e redução de doenças ocupacionais. Foram utilizadas fibras eletrofiadas de poli (tereftalato de etileno) com nanopartículas de dióxido de silício e poliuretano fluorado. A máscara de dupla camada produzida com esse material alcançou uma eficiência de filtração de 99,96% e uma queda de pressão de 145 Pa.

Outro tipo de estrutura que pode auxiliar no desenvolvimento de meios filtrantes são as fibras enrugadas, que possuem uma área superficial elevada e um espaçamento maior entre as fibras do que as fibras lisas (LU et al., 2021; XU et al., 2022). Ao contrário das fibras rugosas, as fibras porosas são obtidas por meio de variações ou alterações nos parâmetros do processo e nas condições de uso. Observa-se um aumento na eficiência na filtragem de partículas com tamanho de até 2,5 micrômetros ($PM_{2,5}$) devido às cavidades nas fibras (LU et al., 2021). Xu et al. (2022) desenvolveram uma máscara de múltiplas camadas com fibras de polipropileno por sopro a quente (PP) e fibras eletrofiadas de poli (ácido láctico) em escala micro (PLA-M) e nano (PLA-N), além de membranas de poli (ácido láctico) (PLA) dopadas com nanopartículas de prata (AgNPs). A máscara possui fibras lisas de PP, fibras porosas de PLA e fibras enrugadas de PLA com AgNPs. Eles alcançaram uma eficiência de filtração superior a 99% para $PM_{0,3}$ e uma eficiência antibacteriana superior a 99,99% (XU et al., 2022).

Fibras do tipo núcleo-casca (ou fibras revestidas), geralmente obtidas por meio da eletrofiação coaxial, têm sido amplamente estudadas para aplicações em liberação de produtos ou como revestimento em um produto. A aplicação desse tipo de fibra na filtração de ar é ainda recente e requer estudos adicionais. No trabalho de Robert e Nallathambi, (2023), foram desenvolvidas membranas de duas camadas, em que uma camada continha fibras do tipo núcleo-casca e foi produzida utilizando o

polímero m-fenileno-isoftalamida no núcleo, coberto por uma mistura de poliacrilonitrila/polietilenimina, como casca. A camada externa consistia em poliacrilonitrila com prata e resultou em uma eficiência de filtração de material particulado e gases tóxicos superior a 99%.

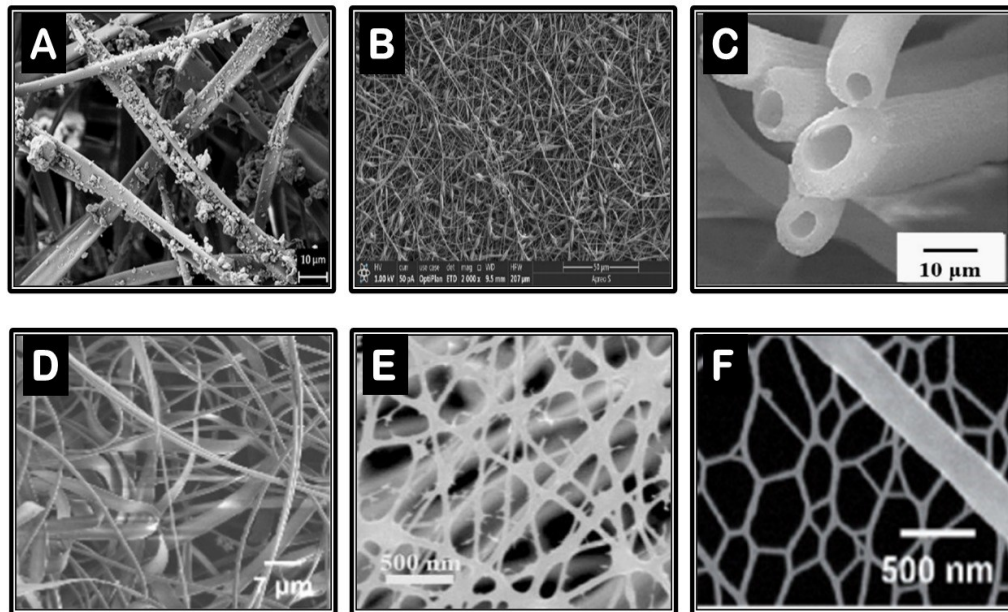
Outro tipo de membrana que pode ser obtida é constituído por fibras ocas. Fibras ocas apresentam espaços vazios em seu interior e oferecem grande potencial para transporte de gases, sensores, catalisadores e filtração de ar, entre outros. Um exemplo da morfologia desse tipo de fibra pode ser visto na Figura 3-C. A metodologia de produção é muito semelhante à utilizada para a fabricação de fibras núcleo-casca, em que a eletrofiação coaxial é realizada e, posteriormente, passa por tratamento térmico para remover a parte interna da fibra (LU et al., 2021).

Fibras em forma de fita podem ter boa capacidade de filtração devido à sua capacidade de compactação, mas sua eficiência tende a diminuir à medida que o tempo de filtração aumenta. Deng et al. (2022) desenvolveram uma membrana multi-hierárquica com nanofibras em forma de fita, como mostrado na imagem da Figura 3-D, alcançando uma eficiência de filtração de 99% para $PM_{1.0}$. Neste caso, um solvente verde foi utilizado para reduzir danos secundários à produção.

Fibras ramificadas recebem esse nome porque possuem muitos ramos em sua estrutura, proporcionando a esse tipo de fibra uma área superficial aprimorada. O trabalho de Sun et al. (2022) utilizou nanofibras ramificadas de PLA para produzir filtros de ar totalmente degradáveis, como mostrado na imagem da Figura 3-E. O produto obtido possui eficiência de filtração superior a 99% para $PM_{0.3}$; e mesmo após 5.000 lavagens, o filtro ainda manteve essa eficiência de filtração.

Além disso, há a possibilidade de criar conexões entre as estruturas, formando um conjunto interligado de modo a constituir uma estrutura 2D ou 3D, como pode ser visto na imagem da Figura 3-F. Essa imagem é proveniente de mantas desenvolvidas pelo grupo de pesquisa de Zuo et al. (2017). Neste exemplo, os autores construíram essa estrutura de rede combinando membranas de nanofibras eletrofiadas e redes de poliuretano para realizar trabalhos de filtração de ar. Eles alcançaram uma eficiência de filtração superior a 99% para $PM_{0.5}$.

Figura 3 - Imagem de MEV de: A) fibra de acetato de celulose dopada com carvão ativado; B) Material PET eletrofiadas com *beads* para aplicação em máscaras utilizadas em minas; C) Fibra oca após tratamento. D) Material com fibra em formato de fita, E) Fibras ramificadas de PLA. F) Fibras em formas de rede.



FONTE: Adaptado de (ORLANDO; AFSHARI; FOJAN, 2023; ZHOU et al., 2023; LU et al., 2021; DENG et al., 2022; SUN et al., 2022; ZUO et al., 2017).

-

3.4 Princípios de Filtração

No que diz respeito ao mecanismo, a filtração é dividida em duas etapas: estacionária e não estacionária (LU et al., 2021). Na etapa estacionária (primeira etapa), a eficiência de filtração e a queda de pressão são constantes ao longo do tempo e dependem apenas das propriedades inerentes do meio filtrante, como a natureza das partículas e a velocidade do fluido (LV et al., 2018). Na etapa não estacionária (segunda etapa), tanto a eficiência de filtração quanto a resistência (queda de pressão) flutuam com o tempo, à medida que já há matéria particulada depositada na superfície do filtro (LU et al., 2021).

De acordo com as teorias clássicas de filtração de ar, existem cinco mecanismos de filtração para a captura de partículas em sistemas de fibras individuais: intercepção, impacto inercial, difusão browniana, efeito eletrostático e efeito gravitacional (LV et al., 2018; ZHOU et al., 2022). Esses mecanismos são demonstrados no esquema mostrado na Figura 4, onde é observado um fluxo de ar com matéria particulada passando por uma fibra vinda do lado esquerdo (ZHOU et al.,

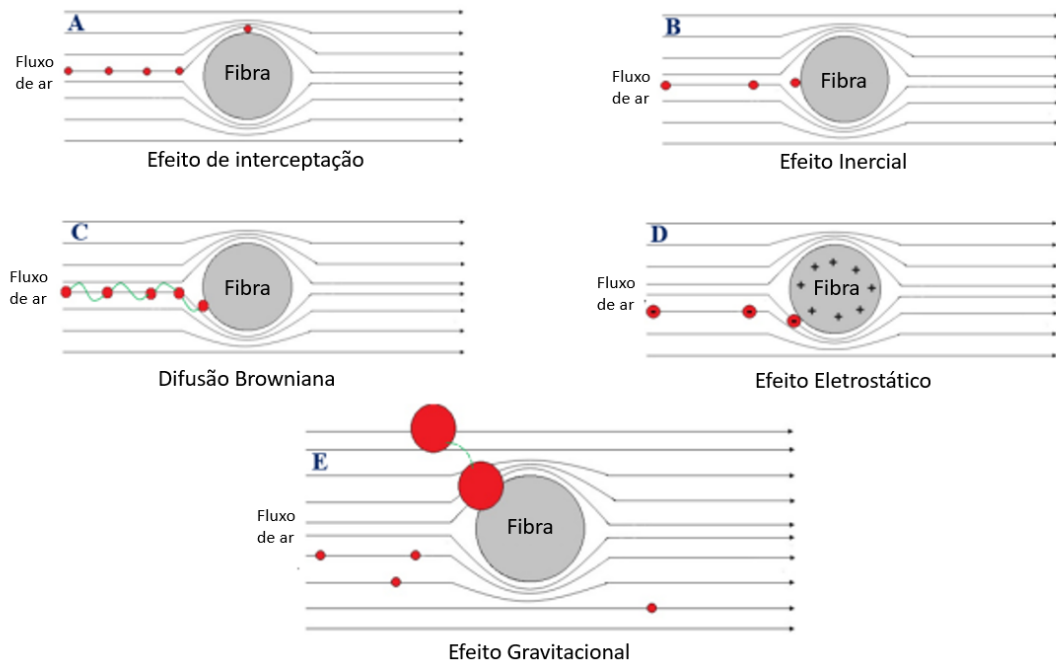
2022). Dependendo do fluxo do fluido, do diâmetro da fibra e do tamanho da partícula, um desses mecanismos predomina (LIMA et al., 2023).

Membranas fibrosas são formadas empilhando fibras que estão dispostas irregularmente, e as partículas seguem a direção do fluxo de ar. Conforme o fluxo de ar passa, forças externas só conseguem desviar a matéria particulada do caminho. À medida que o fluxo de ar passa pela manta, ele está sujeito à força de Van der Waals, que faz com que a matéria particulada seja retida, gerando assim o efeito de intercepção demonstrado na Figura 4-A (ZHOU et al., 2022).

Como o caminho entre as fibras é complexo, o ar que passa por lá sofre mudanças de trajetória, fazendo com que o material particulado seja deslocado por inércia para fora do caminho do fluxo de ar e, assim, seja depositado no filtro, como mostrado na Figura 4-B (LV et al., 2018). Conforme evidenciado no estudo de Oliveira, Aguiar, Guerra (2021) eles conduziram uma investigação teórica para aprimorar um substrato depositando nanofibras de poli (vinil álcool) (PVA) para otimizar o processo de filtração. O estudo demonstrou uma melhoria significativa na eficiência de filtração, aumentando de 6% para 94%. Além disso, os autores enfatizaram que o efeito de intercepção foi predominante para partículas com tamanho acima de 200 nm (ou 0,2 μm).

A difusão browniana, como demonstrado na Figura 4-C, é outro mecanismo para gerar a deposição de material particulado na fibra. Frequentemente, o movimento browniano faz com que o material particulado seja deslocado do caminho do fluxo. Se o deslocamento for alto o suficiente, o material irá colidir com a fibra e ser depositado, e pode ocorrer interação (forças atrativas) entre partícula e fibra (HUSSAIN; COSTA, 2022; ZHU et al., 2017).

Figura 4 - Mecanismos de captura de particulados de fluxo de ar de fibra única. Pontos vermelhos reproduzem o material particulado.



FONTE: Adaptado de (SILVA et al. (2024))

O efeito eletrostático ocorre por meio da interação de partículas na superfície das fibras, como demonstrado na Figura 4-D. Uma maneira de aumentar a aderência das partículas às fibras é por meio de cargas eletrostáticas na composição das fibras (LV et al., 2018; ZHU et al., 2017).

O efeito gravitacional, Figura 4-E, ocorre devido à sedimentação das partículas no coletor causada pela gravidade. No entanto, devido ao pequeno tamanho das partículas, esse efeito é negligenciável (ZHOU et al., 2022; ZHU et al., 2017).

Diferentes filtros podem ser fabricados combinando a interação entre esses mecanismos. A aplicação de filtros está diretamente ligada aos tipos de ferramentas utilizadas e suas combinações. Assim, os filtros produzidos com membranas obtidas por meio da eletrofiação têm mostrado um alto potencial para remover poluentes do ambiente devido à maior energia superficial que a manta possui, combinada com a disposição das fibras na manta (LV et al., 2018).

3.5 Ensaios de Desempenho de Filtração

Ao trabalhar com materiais obtidos por eletrofiação para meios de filtragem, os testes primários estão associados à medição da eficiência de filtração e da queda de pressão. O teste de eficiência de filtração está relacionado a quanto o material do filtro pode reter material particulado de um tamanho específico e por um determinado tempo, antes da compactação, por exemplo. Juntamente com essa análise, a queda de pressão no fluxo de ar também pode ser avaliada (LU et al., 2021).

Um esquema da unidade experimental, mostrado na Figura 5, pode ser usado para o experimento de filtração e consiste em um compressor de ar, sistema de purificação de ar (filtros), um gerador de partículas, um secador de difusão, uma fonte de neutralização de criptônio e/ou amerício, um suporte de filtro e um rotâmetro digital ou analógico. Pode ser usado um espectrômetro de mobilidade de partículas elétricas, formado por um classificador eletrostático, um analisador de mobilidade diferencial e um contador de partículas ultrafinas (DE ALMEIDA et al., 2020).

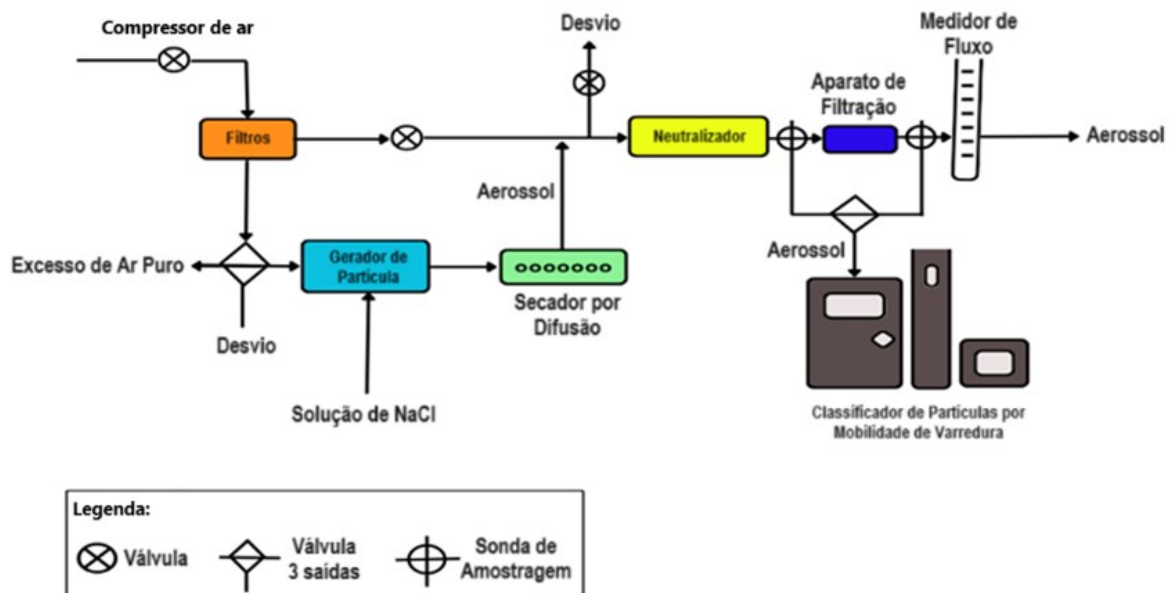
Neste caso, o ar utilizado passa por um compressor de ar que passa por um sistema de filtragem do equipamento para remover qualquer material particulado, microrganismos ou gases tóxicos; após esta etapa, o ar em excesso é descartado, e o ar utilizável passará por um gerador de partículas que utiliza uma solução salina onde o material particulado será gerado. O ar com o material particulado passa por um secador de difusão para remover o material líquido; em seguida, passa pelo neutralizador para remover cargas, e assim o ar com material particulado passa pelo filtro a ser testado (OLIVEIRA; AGUIAR; GUERRA, 2022).

O teste de permeabilidade do meio filtrante, e a medida da queda de pressão são realizados passando ar limpo por um sistema semelhante ao mostrado na Figura 5. Alterando a velocidade do fluido, a queda de pressão é monitorada por meio de um manômetro digital. Os dados coletados ajudarão na análise da eficiência e do fator de qualidade. O teste de permeabilidade é realizado com ar limpo antecipadamente para verificar se o filtro ou o material testado permite a passagem de ar e analisar a queda de pressão (AWAD, 2014; BORTOLASSI; GUERRA; AGUIAR, 2017). A partir desses dados e com a equação de Darcy, demonstrada na equação (1), é possível obter o coeficiente de permeabilidade do filtro, indicando o quão permeável é o filtro (AWAD, 2014).

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\mu}{K_1} * v_s \quad (1)$$

Onde Δp é a variação de pressão (a diferença de pressão na entrada e na saída da membrana), L é a espessura do filtro, que é considerada constante, μ é a viscosidade do fluido utilizado, K_1 é a constante de permeabilidade, e v_s é a velocidade superficial imposta no fluido.

Figura 5 - Esquema do equipamento utilizado para testes de permeabilidade e eficiência de filtração.



FONTE: Adaptado de (BARROS; CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014).

A eficiência do filtro pode ser calculada após medir as concentrações de entrada e de saída do sistema, através da seguinte equação (2) (AWAD, 2014; ZHOU et al., 2022).

$$\rho = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} * 100 \quad (2)$$

Onde C_1 é o valor da concentração inicial, e C_2 é o valor final da concentração. Este é um parâmetro essencial porque seu valor indicará se o filtro pode ou não ser aplicado, pois, com baixa eficiência, não será útil para a aplicação desejada (AWAD, 2014; ZHOU et al., 2022).

Um desafio sempre presente na produção de filtros é o desenvolvimento de filtros eficientes, com baixa queda de pressão. Assim é possível determinar o fator de qualidade Q_f através da equação 3:

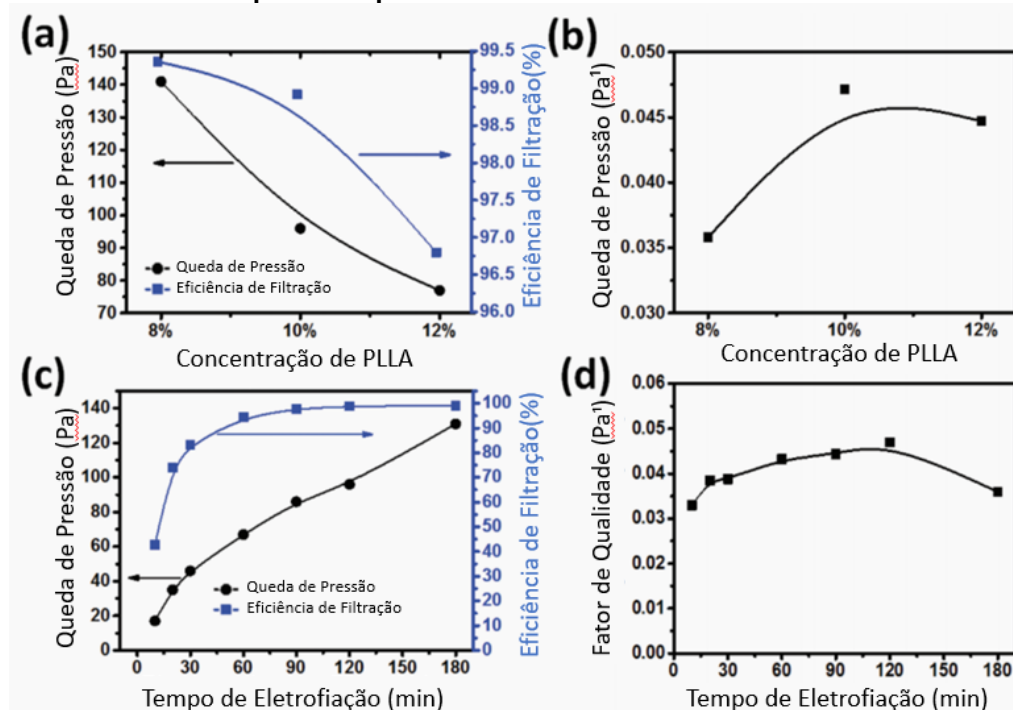
$$Q_f = - \frac{\ln(1 - \rho)}{\Delta p} \quad (3)$$

Onde ρ é a eficiência de filtração e Δp é a variação de pressão (AWAD, 2014; ZHOU et al., 2022).

Zhang et al. (2019a) realizaram estudos com membrana de PLA onde analisaram a eficiência de filtração e queda de pressão variando a concentração, conforme mostram as Figuras 6-A e 6-B. Ele mostra o fator de qualidade do filtro, que é a relação entre a eficiência da filtração e a queda de pressão. Os autores mediram a eficiência e a queda de pressão para fibras eletrofiadas de ácido poli-L-ácido-lático (PLLA) em função do tempo de eletrofiação, conforme os resultados são apresentados na Figura 6-C; e o fator de qualidade conforme Figura 6-D. À medida que a concentração aumenta, a eficiência da filtração é reduzida, mas a queda de pressão também é reduzida pois o diâmetro médio da fibra será maior.

Ao mesmo tempo, os espaços (ou poros) entre as fibras serão maiores e facilitarão consideravelmente a passagem do ar. Pensando em termos de fabricação de material filtrante obtido por eletrofiação, mais material precisa ser depositado e a membrana formada precisa ser mais espessa, ambos aumentando o tempo de eletrofiação e tornando mais tortuoso o caminho que o fluxo de ar precisa percorrer. Isso aumenta a eficiência, mas também aumenta a queda de pressão, reduzindo a quantidade de ar que passa pela membrana à medida que é usada (ISLAM et al., 2019).

Figura 6 - a) Análise da queda de pressão e eficiência de filtração para membranas de fibras eletrofiadas variando a concentração de PLLA; b) Análise do fator de qualidade das membranas do item "a"; c) Análise de queda de pressão e eficiência de filtração para membranas de fibras eletrofiadas variando o tempo de eletrofiação; d) Análise do fator de qualidade para as membranas do item "c".

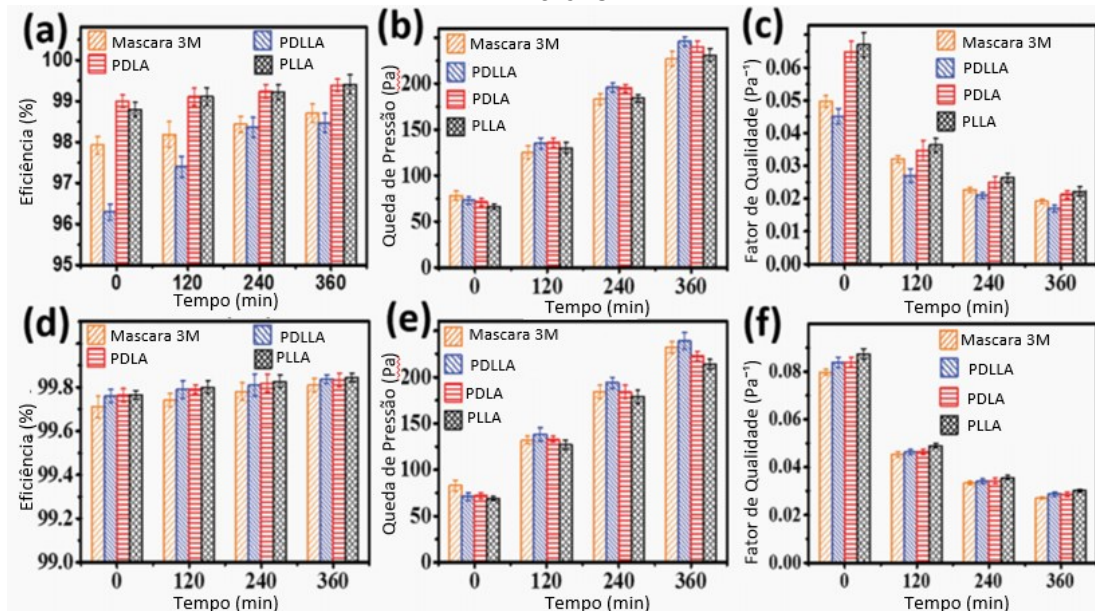


FONTE: Adaptado de (ZHANG et al., 2019a).

No desenvolvimento de fibras de PLA, PLLA, ácido poli-D-ácido-lático (PDLA) e ácido poli-D-L-ácido-lático (PDLLA), Zhang et al. (2019) compararam as membranas constituídas por fibras obtidas por eletrofiação com um filtro da 3M, onde obtiveram os resultados expressos na Figura 7. Os resultados mostrados nesta figura incluem a eficiência de filtração, a queda de pressão e o fator de qualidade para materiais particulados testados com 2,5 μm e 10 μm (Figuras 7-A, 7-B e 7-C para $\text{PM}_{2,5}$); (Figuras 7-D, 7-E e 7-F para PM_{10}), de 0 a 360 minutos (ZHANG et al., 2019a).

As membranas eletrofiadas geralmente apresentaram melhor eficiência de filtração, mas mostraram uma queda de pressão significativa para material particulado com 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) e material particulado com 10 μm (PM_{10}) (ZHANG et al., 2019a).

Figura 7 - Comparativo sobre respirador 3M e membranas em PDLLA, PDLA, PLLA a) eficiência do filtro b) queda de pressão c) fator de qualidade para materiais particulados 2,5 microns; d) eficiência do filtro e) queda de pressão f) fator de qualidade para materiais particulados 10 microns



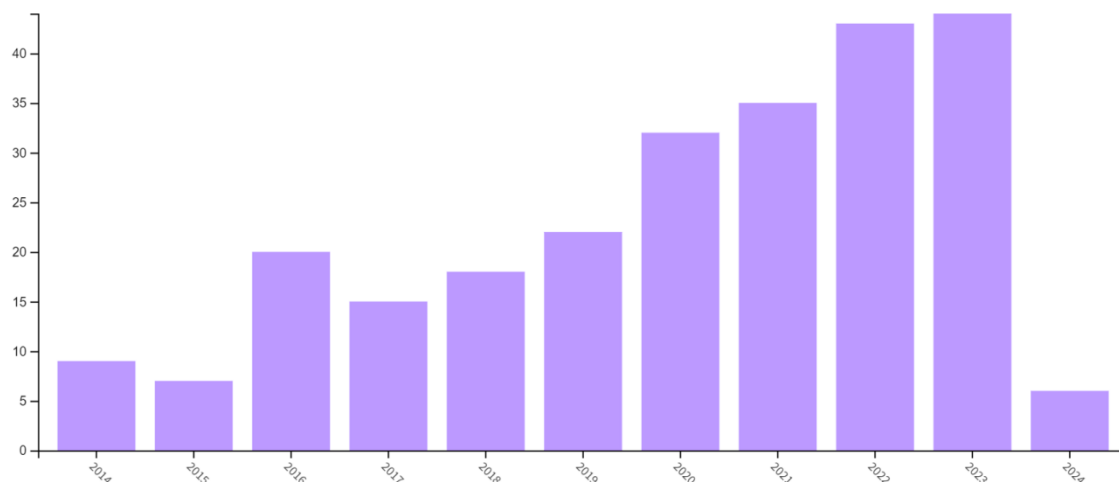
FONTE: Adaptado de (ZHANG et al., 2019a)

3.6 Fibras Eletrofiadas Para Aplicação em Filtros de Ar, Estado da Arte

Realizando buscas na base de dados *Web of Science* utilizando as palavras-chave "filtro de ar", "eletrofiação" e "polímero", limitado aos últimos dez anos, um total de 251 artigos publicados durante esse período foi identificado em resposta à busca. A Figura 8 ilustra a evolução do número de publicações relacionadas a esses termos de busca de 2014 até março de 2024. Notavelmente, materiais obtidos por eletrofiação como meio de filtração de ar têm crescido consistentemente ao longo desse período.

Vários trabalhos foram realizados para determinar e melhorar a eficiência de filtração de membranas poliméricas obtidas por eletrofiação. A aceitabilidade da queda de pressão exibida por um meio filtrante varia com base no uso pretendido do filtro. Por exemplo, no caso de respiradores, é crucial manter uma queda de pressão abaixo de 147 Pa. No entanto, alcançar esse objetivo pode ser desafiador ao empregar meios de alta eficiência. Filtros que atendem ao padrão de filtro de partículas de ar de alta eficiência (HEPA) exibem uma eficiência de filtração superior a 99,97% para partículas com diâmetro igual ou superior a 0,3 μm (DE ALMEIDA; MARTINS; AGUIAR, 2022).

Figura 8 - Dados referentes à quantidade de publicações no período de março/2014 até março/2024.



FONTE: Web of Science (2024).

Nesse sentido, Wang et al. (2013) utilizaram uma mistura de poli (cloreto de vinila) (PVC) e poliuretano (PU) para fabricar uma membrana composta de duas camadas tortuosas, onde as fibras de PVC/PU foram depositadas em uma superfície de filtro de papel. A membrana formada apresentou uma eficiência de filtração de 99,5% para partículas de 300 a 500 nm; baixa queda de pressão e índice de permeabilidade de 154,1 mm/s. Posteriormente, Wang et al. (2014) obtiveram membranas eletrofiadas de poliacrilonitrila (PAN) incorporando nanopartículas de sílica (SiO₂) para melhorar a filtração. A membrana formada apresentou uma eficiência de filtração de 99,989% para partículas de 300 a 500 nm e com baixa queda de pressão, podendo ser qualificada como um filtro de alto desempenho.

Kayaci e Uyar (2014) incorporaram ciclodextrina (CD) nas formas α , β e γ em polietilenotereftalato (PET) para servir como filtro para vapores de anilina (compostos voláteis). Os resultados mostraram que a eficiência de filtração da membrana à base de PET com CD incorporada foi maior do que a membrana sem CD. Além disso, para diferentes tipos de CD incorporadas, as nanofibras PET/ γ -CD mostraram melhor desempenho na captura de anilina do que filtros feitos usando fibras com α ou β de CD incorporadas. Na mesma direção, Kayaci et al. (2015) incorporaram CD nas formas α , β e γ em nanofibras de nylon 6,6 para capturar vapores de tolueno. Neste caso, as nanofibras de nylon 6,6 com β -CD mostraram os melhores valores em comparação com as fibras incorporadas com CD nas formas α e β . Jiang et al. (2018)

produziram fibras eletrofiadas constituídas por proteína de soja, poliamida 6 e nanopartículas de cloreto de prata para serem usadas como filtros antimicrobianos. A membrana fibrosa mostrou uma eficiência de filtração de 99% para partículas com diâmetro inferior a 0,3 μm e apresentou atividade antimicrobiana devido às nanopartículas de prata.

Liang et al. (2019) produziram membranas fibrosas de poliuretano termoplástico usadas como meio filtrante para partículas com tamanho de até 0,1 μm . Os autores destacaram que as membranas apresentaram uma eficiência de 99,654% na filtração de material particulado e não apresentaram perda superior a 2% na eficiência de filtração após dez processos de filtração.

De Almeida et al. (2020) conduziram estudos sobre nanofibras de acetato de celulose eletrofiadas com o surfactante catiônico brometo de cetilpiridínio (CA/CPB) para a filtração de partículas de aerossol. O estudo obteve fibras com um diâmetro médio de 239 nm. A membrana eletrofiada apresentou boa permeabilidade ao ar e, nos testes de filtração, demonstrou eficácia na contenção de partículas, atingindo aproximadamente 100% de eficiência com uma queda de pressão de 1,8 kPa.

Gao et al. (2021) utilizaram poli (ácido D-lático) e poli (ácido L-lático) para eletrofiação lado a lado com cloreto de alumínio (AlCl_3) para produzir uma membrana fibrosa destinada à filtração de ar. As membranas formadas mostraram boa hidrofobicidade, pequeno tamanho de poro, alta porosidade, baixa queda de pressão e eficiência de filtração de 96%.

Pierpaoli et al. (2021) utilizaram PLA e combinaram os processos de eletrofiação e impressão 3D para fabricar um produto em que a estrutura composta obtida possui características mistas de impressão 3D e fibras eletrofiadas. Observou-se que o produto produzido é superior à máscara cirúrgica convencional para uma única camada; e para uma dupla camada, apresentou valores semelhantes às máscaras FFP2 quando tratadas com partículas maiores que 230 nm.

Bonfim et al. (2021b) utilizaram garrafas PET para fabricar mantas fibrosas destinadas à filtração de material particulado. Variações na concentração da solução, tipo de agulha e tempo de processamento foram aplicadas durante o processo de eletrofiação, resultando em fibras com diâmetros variando de 0,65 μm a 3,25 μm . Eles alcançaram uma eficiência mínima de filtração de 99% com uma baixa queda de pressão.

Vannaladsaysy et al. (2022) conduziram um estudo visando a produção de membranas eletrofiadas de PLA para máscaras faciais e analisaram a influência do fluxo na formação das fibras. Eles descobriram que o aumento da taxa de fluxo resulta em um aumento no diâmetro médio das fibras. Como exemplo, com uma taxa de fluxo de 1,5 mL/h, eles produziram o diâmetro de fibra mais pequeno e mais compatível com as máscaras faciais existentes.

Mounesan, Akbari e Brycki. (2022) empregaram a técnica de eletrofiação, mas sem o uso de agulhas, para eletrofiar poliamidoamina dendrítica, com o objetivo de encapsular óleo essencial de Melaleuca (*tea tree*) para a produção de equipamentos de proteção pessoal. O material eletrofiado tinha um diâmetro médio de 440 nm e alcançou uma eficiência de filtração de 99%, graças ao óleo essencial, que proporcionou ação antimicrobiana.

Máková et al. (2022) conduziram um processo de eletrofiação de organobissilicato sintetizado a partir do precursor 4,4-bis(trietoxissilil)-1,10-bifenil (BTEBP) por meio do método sol-gel. As fibras resultantes tinham um diâmetro médio de 600 nm e apresentaram notável estabilidade térmica de até 400 °C. Kakoria e Sinha-Rey (2022) combinaram a técnica de eletrofiação com o processo de sopro supersônico para produzir fibras ultrafinas a partir de pontas de cigarro e soluções de acetona. A caracterização estrutural desses materiais revelou acetato de celulose como a composição, isenta de metais pesados e nicotina. O material eletrofiado tinha um diâmetro médio de 92 nm, com uma eficiência de até 99,99%

Lo et al. (2022) desenvolveram estudos de eletrofiação usando PLA, avaliando o sistema de solvente, puro (ou mistura binária) incluindo várias proporções, concentração de polímero e parâmetros operacionais para avaliar a morfologia das fibras. Eles descobriram que o sistema acetona/dimetilformamida em uma proporção volumétrica de 6:4 e dimetilacetamida/acetona em uma proporção volumétrica de 1:4 produziram as fibras mais finas e livres de defeitos. Concentrações entre 10% e 12,5% de concentração de polímero resultaram em materiais sem defeitos. Os parâmetros otimizados para a melhor produção de fibras de PLA foram uma voltagem de 25 kV; uma distância de 25 cm entre a seringa e o coletor; e uma taxa de fluxo de 1,0 mL/h. Estudos subsequentes de produção em escala industrial indicaram que a solução acetona/dimetilformamida era mais adequada para a produção industrial.

Yang et al. (2023b) desenvolveram um sistema de filtração para máscaras faciais utilizando membranas de nanofibras eletrofiadas de polibuteno succinato (PBS) e membranas de nanofibras eletrofiadas de PAN combinadas com microfibras de poliestireno (PS). Essa combinação proporcionou boa permeabilidade devido às microfibras de poliestireno e alta eficiência de filtração devido às nanofibras de PAN. Para aprimorar a eficiência de filtração e explorar a diferença de carga entre as membranas, desenvolveram um nanogerador triboelétrico que criava um campo eletrostático para remoção de partículas de ar. Esse sistema alcançou uma eficiência de até 98% para ambientes fortemente carregados com material particulado ($23.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e manteve alta eficiência por até 48 horas de operação contínua.

Beckman et al. (2023) investigaram a aplicação de fibras eletrofiadas de PAN estabilizadas para produzir meios de filtragem altamente eficientes. Eles alcançaram uma eficiência inicial de 99,8%, que diminuiu para 98% para membranas feitas por fibras eletrofiadas a partir de uma solução de 6%-p/v e 97,8% e 97,6% de eficiência a partir de uma solução de 9%-p/v. Os diâmetros médios das fibras foram de 216 nm para as fibras de 6 %-p/v e 461 para as fibras de 9%-p/v. Portanto, as membranas de PAN eletrofiadas estabilizadas mostraram-se adequadas para a fabricação de meios de filtragem.

Ostheller et al. (2023) conduziram um estudo sobre a eletrofiação do copolímero poli(butadieno-co-estireno) derretido para produzir camadas de filtro de sub-microfibras. Devido aos desafios apresentados pela técnica, eles avaliaram parâmetros como voltagem aplicada, distância entre a ponta da agulha e o coletor, e o uso de uma câmara de aquecimento para otimizar o processo. Após os testes, eles obtiveram fibras com tamanho médio de $1,7 \mu\text{m}$, que, quando utilizadas para filtração de partículas ou microrganismos, mostraram-se ineficientes devido ao maior diâmetro das fibras.

Yang et al. (2023a) desenvolveram uma membrana microporosa a partir de fibras eletrofiadas de polivinilpirrolidona (PVP) para aplicações em sistemas de escape de veículos automotivos. Após rigorosos testes, a membrana apresentou notável eficiência de filtração, ultrapassando 99,56% após 36 horas de uso. Essas membranas conjugadas também puderam ser facilmente limpas e reutilizadas, mantendo uma eficiência de filtração superior a 94%, mesmo após três ciclos consecutivos de uso.

Kim, Han, Lee (2023) realizaram estudos para aprimorar filtros do tipo manga de politetrafluoroetileno (PTFE). Eles propuseram revestir o filtro de PTFE com nanofibras de PTFE obtidas por eletrofiação e subsequente tratamento térmico, resultando em um filtro composto por PTFE revestido com nanofibras de PTFE. Para todas as dimensões de partículas, esse filtro revestido alcançou eficiência de filtração superior ao filtro feito apenas de espuma de PTFE.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os polímeros utilizados neste estudo foram o poli (ácido láctico) (PLA), fornecido pela Earth Renewable Technologies (ERT) (Curitiba, Brasil), e o poli(butileno adipato-co-terftalato) (PBAT), fornecido pela BASF (Ludwigshafen/SE, Alemanha). Os solventes utilizados foram diclorometano (DCM) P.A. fornecido pelo êxodo científica (Sumaré, Brasil), e o Ácido Fórmico 98% fornecido pela Panreac ITW Companies (Darmstadt, Alemanha). Também foram utilizados Clorofórmio, Acetona e Dimetilformamida (DMF), todos fornecidos pela Dinâmica (Indaiatuba, Brasil).

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização dos Polímeros PLA e PBAT

Os polímeros PLA e PBAT, como recebidos (na forma de pellets) foram caracterizados por FTIR, DSC e TG, utilizando os equipamentos que estão disponíveis no Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais UTFPR-Londrina. A massa molar dos polímeros foi determinada por viscosimetria capilar.

4.2.1.1 Viscosimetria Capilar

A massa molar viscosimétrica média ($\bar{M}_v$) das amostras de pellets de PLA e PBAT foi determinada por meio do método de viscosimetria de soluções diluídas (CANEVAROLO, 2020), utilizando um viscosímetro Ubbelohde com diâmetro de capilar de 0,6 mm. Inicialmente, foi preparada uma solução com concentração 0,005 g/ml a partir da solubilização do polímero em clorofórmio. Para os cálculos, considerou-se como referência o tempo de escoamento do solvente puro (clorofórmio). As medidas de viscosidade de cada solução foram realizadas em quintuplicada ($n = 5$). Houve posterior diluição por cinco vezes, com adição, respectivamente, de 5 ml, 5 ml, 10 ml, 10 ml e 5ml à solução inicial. O experimento ocorreu em temperatura de 30 °C.

4.2.1.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para o PBAT e PLA foram obtidos por meio de um espectrômetro da Perkin Elmer modelo Spectrum Two. As análises foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , com 4 varreduras e o modo de aquisição de dados foi reflexão total atenuada (ATR).

4.2.1.3 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em equipamento Shimadzu DSC060. Aproximadamente 5,0 mg de amostra foi submetida ao aquecimento de 20 a 250 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

4.2.1.4 Termogravimetria (TG)

Os polímeros PLA e PBAT foram caracterizados por TG utilizando um equipamento Shimadzu TA 51H. Aproximadamente 5,0 mg de amostra foi submetida ao aquecimento de aquecida de 20 a 800 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

4.2.2 Preparação da Solução e Processo de Eletrofiação

A eficácia na solubilização de polímeros é crucial para a produção de fibras poliméricas por eletrofiação. Estudos iniciais foram realizados por meio de testes de solubilidade para o PLA, baseado no estudo de Casasola et al. (2014). Nesses experimentos, avaliou-se a eficiência de solventes como acetona, dimetilformamida (DMF), clorofórmio e diclorometano (DCM), tanto individualmente quanto em combinações. Observou-se que, isoladamente, acetona e DMF não dissolveram o PLA, enquanto clorofórmio e DCM, sozinhos ou em mistura com DMF até a proporção de 4:1 (v:v), foram eficazes na solubilização do PLA.

A partir de outros experimentos realizados no presente estudo foi obtida uma mistura homogênea de PLA com PBAT na razão de 1:1 m/m entre os polímeros em

mistura DCM/DMF 4:1 (v:v). A partir dessa solução, foram realizados experimentos de eletrofiação, ajustando os parâmetros de acordo com estudos realizados por Khatsee et al. (2018). Baseando-se no estudo de Facchi et al. (2022), o ácido fórmico melhorou o processo de eletrofiação devido ao aumento da condutividade elétrica da solução polimérica. Assim após alguns testes de solubilização e eletrofiação da mistura DCM/ácido fórmico optou-se por substituir o DMF por ácido fórmico.

Assim, definiu-se a preparação das amostras para os experimentos posteriores de eletrofiação utilizando uma proporção de 1:1 m/m de PLA:PBAT em uma combinação de solventes com proporção 9:1 (v:v) DCM/Ácido fórmico.

Foram também obtidas fibras dos polímeros puros nas seguintes condições de processamento: solução de 15% (m/v), distância de trabalho de 14 cm, 1 mL/h de taxa de aplicação e 15 kV de tensão. Essas fibras foram caracterizadas por FTIR, DSC e TG conforme os descrito nos itens 4.2.1.2, 4.2.1.3 e 4.2.1.4.

Para o processo de eletrofiação utilizou-se o sistema conforme disposto na Figura 9.

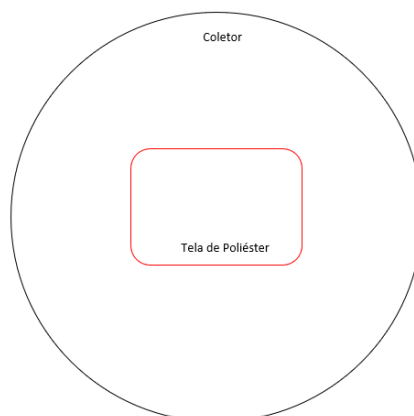
Figura 9 - Sistema de eletrofiação do laboratório L008 da UTFPR-Londrina



FONTE: Autoria Própria.

Utilizou-se uma tela de poliéster sob o coletor, com o propósito de facilitar a remoção da membrana polimérica formada. A tela de poliéster foi posicionada na região central do coletor, conforme representado na Figura 10.

Figura 10 - Esquema ilustrativo do coletor e a disposição da tela de poliéster



FONTE: Autoria Própria

4.2.4 Estudo dos Fatores de Processo e da Concentração na Eletrofiação

Para analisar o efeito dos fatores de processo e da concentração da solução polimérica na morfologia, no diâmetro das fibras e nos parâmetros de filtração (eficiência de filtração e permeabilidade), foi realizado um estudo por meio do planejamento fatorial 2^4 em dois níveis e ponto central.

Os quatro fatores considerados no planejamento fatorial foram: tensão aplicada, distância entre a ponta do capilar e o coletor e velocidade do fluxo (taxa de injeção), como parâmetros de processo. O fator concentração da solução polimérica (PLA/PBAT) em DCM/ácido fórmico 9:1 (v/v) foi considerado como parâmetro de solução.

Na Tabela 2 são apresentados níveis inferior, superior e ponto central, utilizados no planejamento fatorial para cada fator estudado, sendo que os ensaios no ponto central foram realizados em quadruplicata. Para estabelecer os níveis inferiores e superiores foram realizados experimentos prévios de eletrofiação, considerando a formação (ou não) de fibras. A proporção entre os polímeros foi fixada em 1:1 m/m. O diâmetro das fibras, a permeabilidade e a eficiência de filtração foram as respostas avaliadas no planejamento fatorial.

No total, foram gerados 20 experimentos (16 experimentos axiais e 4 pontos centrais), cujas condições são indicadas na Tabela 3. Para a avaliação dos dados obtidos do planejamento experimental foi utilizando o programa *Design Expert v. 13.0*.

Tabela 1 - Variáveis utilizadas para o desenvolvimento do planejamento fatorial

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	INFERIOR (-)	MÉDIO (0)	SUPERIOR (+)
Concentração dos polímeros (% em m/v)	10,0	15,0	20,0
Distância de trabalho (cm)	10,0	14,0	18,0
Fluxo (mL/h);	0,5	1,0	2,0
Tensão aplicada (Kv);	10,0	15,0	20,0

FONTE: Autoria Própria

Tabela 2 - Condições utilizadas para os experimentos executados com base no planejamento fatorial 2⁴ com ponto central

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO	DISTANCIA	FLUXO	TENSÃO PLICADA
F1	-	-	-	-
F2	+	-	-	-
F3	-	+	-	-
F4	+	+	-	-
F5	-	-	+	-
F6	+	-	+	-
F7	-	+	+	-
F8	+	+	+	-
F9	-	-	-	+
F10	+	-	-	+
F11	-	+	-	+
F12	+	+	-	+
F13	-	-	+	+
F14	+	-	+	+
F15	-	+	+	+
F16	+	+	+	+
F17	0	0	0	0
F18	0	0	0	0
F19	0	0	0	0
F20	0	0	0	0

FONTE: Autoria Própria

4.2.5 Caracterização das Fibras

Em todos os experimentos realizados, as fibras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG) e microscopia

eletrônica de varredura (MEV). As análises de FTIR, DSC e TG foram realizadas nas mesmas condições descritas nos itens 4.2.1.2, 4.2.1.3 e 4.2.1.4, respectivamente.

4.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica e o diâmetro médio das fibras de PLA/PBAT foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Tescan VEGA, que está disponível no laboratório L012 localizado na UTFPR - LONDRINA. Como as amostras não são condutoras, foram recobertas com ouro para realização do ensaio. As micrografias foram obtidas usando a potência do feixe de elétrons 15 kV a temperatura de 22 °C. O diâmetro das fibras foi medido utilizando o software *ImageJ* a partir das imagens obtidas. Para cada experimento foi realizado pelo menos 200 medições baseado na metodologia descrita por Bortolassi, Guerra e Aguiar (2016).

4.2.6 Análise do Meio Filtrante

As membranas obtidas foram avaliadas por meio de experimentos de permeabilidade e testes de eficiência de coleta. Ambos tipos de testes foram realizados no Laboratório de Controle Ambiental I DEQ/UFSCar. Um esquema do sistema utilizado é ilustrado na Figura 5. O sistema é composto por um compressor de ar da marca Shulz, filtros de ar TSI modelo 3074B, um gerador de aerossóis por atomização TSI modelo 3079A, um secador de partículas por difusão TSI modelo 3062, uma fonte de neutralização com Kriptônio e Amerício TSI modelo 3054, um suporte para o meio filtrante acoplado a um medidor de vazão da marca Aalborg, além de um espectrômetro por mobilidade elétrica de partículas (SMPS) que inclui um classificador eletrostático TSI modelo 3080, um analisador de mobilidade diferencial e um contador de partículas ultrafinas TSI modelo 3776 (BARROS; CIRQUEIRA; AGUIAR, 2014).

Durante os testes de permeabilidade, o fluxo de ar limpo, com velocidade superficial variando de 0,62 a 6,52 cm/s, passa especificamente pelo meio filtrante. Este meio está inserido em uma área de filtração definida de 5,2 cm². Para avaliar o desempenho do meio filtrante em termos de resistência ao fluxo de ar, utilizou-se um

manômetro digital TSI modelo VelociCalc 9555-P. Este equipamento, conectado tanto na entrada quanto na saída do meio filtrante, permite medir a queda de pressão resultante da passagem do ar.

A partir dos dados de queda de pressão obtidos em diferentes velocidades superficiais, calculou-se a constante de permeabilidade do meio através da equação de Darcy, que está descrita na Equação 1.

Assim, foi possível avaliar a resistência do meio filtrante ao fluxo de ar, caracterizando-o em relação ao consumo de energia no processo de filtração.

Para os testes de eficiência de filtração, a velocidade superficial do gás foi fixada em 4,8 cm/s. Partículas de NaCl com diâmetros de até 0,3 microns foram utilizadas para simular a contaminação de material particulado, geradas a partir de uma solução de 0,1 g/L no atomizador. Através do SMPS, realizou-se a contagem do material particulado entrando e saindo do meio filtrante, permitindo assim avaliar a eficiência do processo de filtração.

V- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Polímeros PLA e PBAT

5.1.1 Massa Molar Viscosimétrica

Na Tabela 4 são apresentados os valores de tempo de escoamento médio para cada concentração da solução polimérica de PLA e para o solvente (clorofórmio) obtidos a partir das medidas de viscosimetria capilar. Viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade específica (η_{sp}), viscosidade reduzida (η_{red}), viscosidade inerente (η_{iner}) foram calculadas com base nas medições de tempo de fluxo do solvente e das soluções poliméricas (Tabela 4).

Tabela 3 - Resultados do tempo de escoamento, η_{rel} , η_{sp} , η_{red} e η_{iner} para o PLA

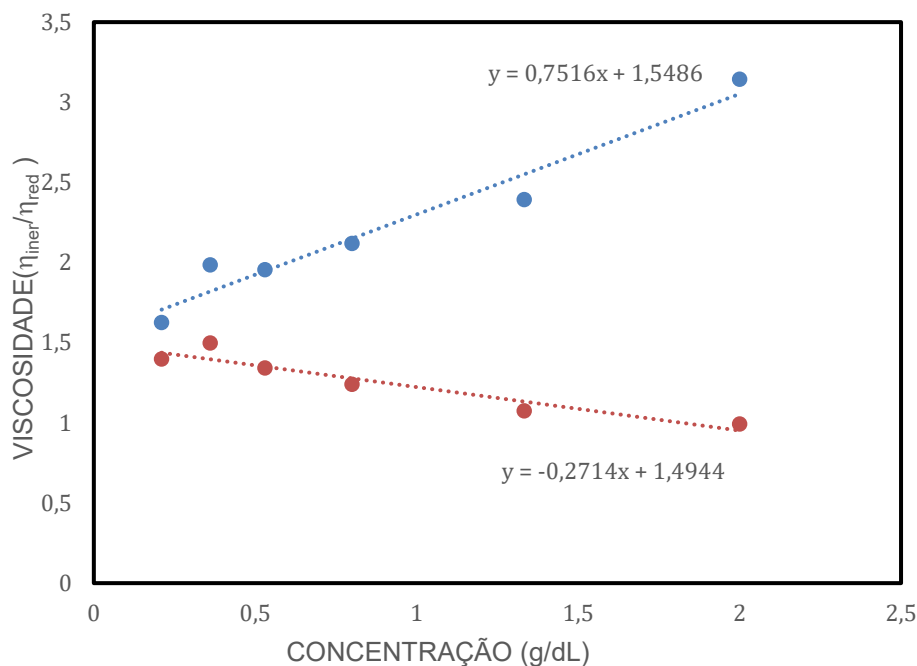
Concentração da solução (g/dL)	$t_{médio}$ (s)	η_{rel}	η_{sp}	η_{red}	η_{iner}
2,00	268,48	7,29	6,29	3,14	0,99
1,33	154,35	4,19	3,19	2,39	1,07
0,8	99,30	2,70	1,70	2,12	1,24
0,53	75,02	2,04	1,04	1,96	1,34
0,36	63,15	1,71	0,71	1,99	1,50
0,21	49,40	1,34	0,34	1,63	1,40
Solvente	36,83	-	-	-	-

FONTE: Autoria Própria

Plotou-se um gráfico das viscosidades reduzida e inerente em função da concentração da solução, mostrado na Figura 11.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi determinada por meio da extrapolação dos ajustes lineares da viscosidade inerente (η_{iner}) e viscosidade reduzida (η_{red}) para concentração zero. O valor médio de $[\eta]$ obtido pela extrapolação das duas retas, foi de 1,52.

Figura 11 - Viscosidades reduzida (η_{red}) e inerente (η_{iner}) em função da concentração da solução polimérica para o PLA



FONTE: Autoria Própria

A massa molar viscosimétrica pode ser determinada pela equação de Mark-Houwink, conforme Equação (4) (4) (KÖHN et al., 2003).

$$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a \quad (4)$$

onde: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, $\overline{M}_v$ é a massa molar viscosimétrica média, e (a) e (K) são constantes dependentes do polímero, do solvente e da temperatura. Considerando as constantes $a = 0,77$ e $K = 2,21 \times 10^{-4}$ (dL/g) (KÖHN et al., 2003). A massa molar viscosimétrica obtida para o PLA foi de 96,44 kDa (1 Da = 1 g/mol).

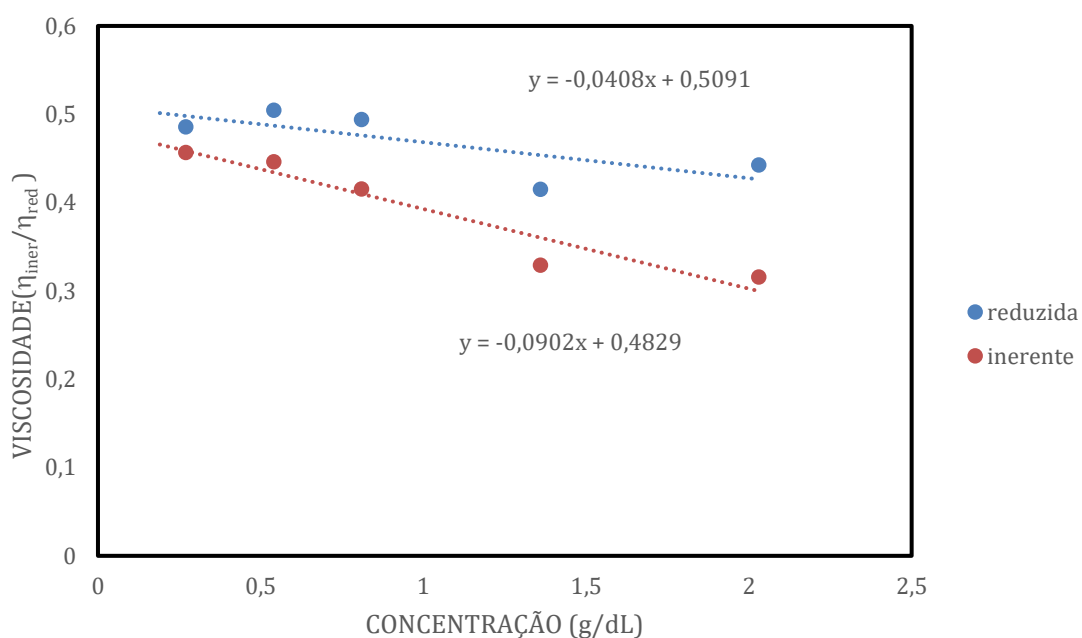
Esta mesma análise foi realizada para o polímero PBAT. A Tabela 5 estabelece os dados que foram obtidos com a coleta do tempo de escoamento para certas concentrações de PBAT.

Tabela 4 - Resultados do tempo de escoamento, η_{rel} , η_{sp} , η_{red} e η_{iner} para o PBAT

Concentração da solução (g/dL)	$t_{\text{médio}} \text{ (s)}$	η_{rel}	η_{sp}	η_{red}	η_{iner}
2,03	103,43	1,90	0,90	0,44	0,32
1,36	76,59	1,56	0,56	0,41	0,33
0,81	58,23	1,40	0,40	0,49	0,42
0,54	50,84	1,27	0,27	0,50	0,45
0,27	43,05	1,13	0,13	0,49	0,46
0,19	40,82	1,14	0,14	0,74	0,70
Solvente	35,45	-	-	-	-

FONTE: Autoria Própria

Plotou-se um gráfico das viscosidades reduzida e inerente em função da concentração da solução, mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Viscosidade reduzida e inerente em função da concentração da solução polimérica para o PBAT

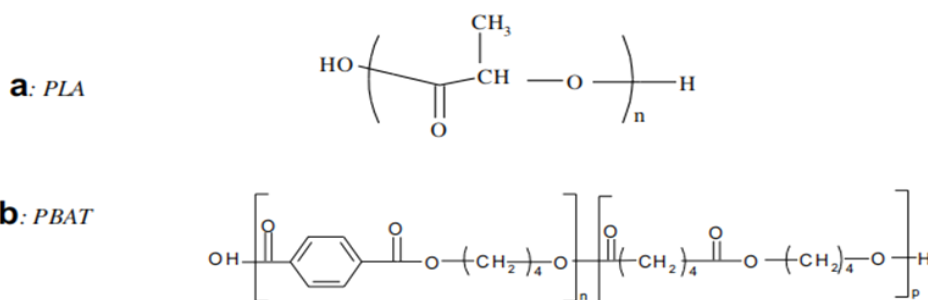
FONTE: Autoria Própria

O valor obtido para $[\eta]$ foi de 0,4960. Considerando o coeficiente $a = 0,77$ e o coeficiente $K = 2,21 \times 10^{-4}$ (dL/g), a massa molar viscosimétrica média do PBAT foi de 22,49 kDa.

5.1.2 Análise por Meio de Espectros FTIR

As estruturas químicas do PLA e do PBAT são apresentadas na Figura 13 e os espectros de FTIR obtidos para o PLA e para o PBAT na forma de pellets e suas respectivas fibras, são apresentados na Figura 14.

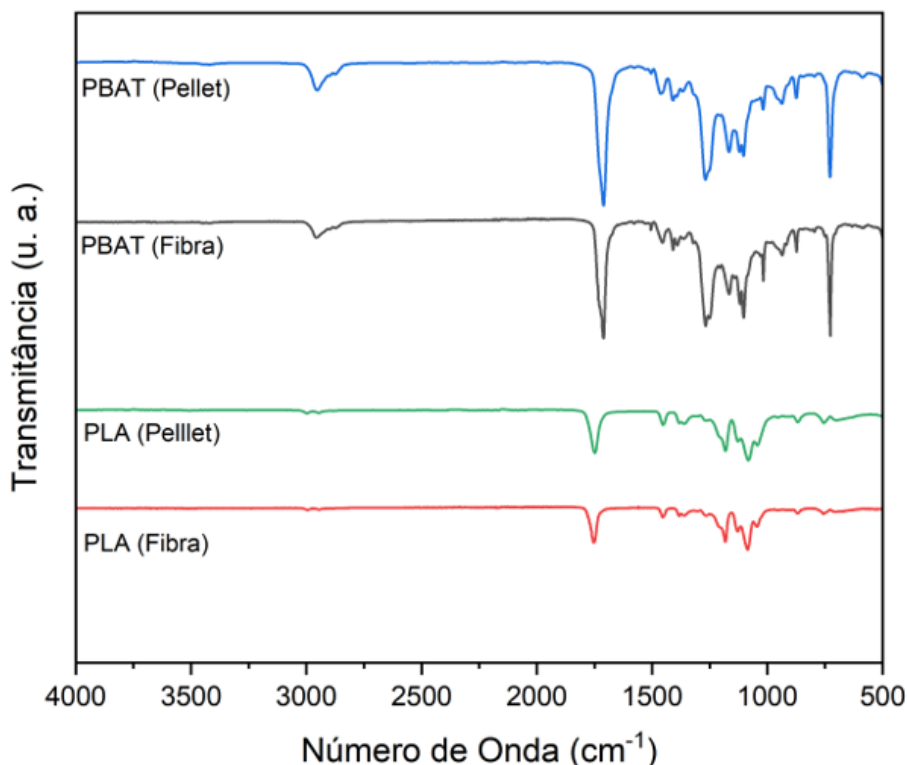
Figura 13 - Estrutura químicas dos monômeros do a) PLA; b) PBAT



FONTE: adaptado de (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012)

Os espectros de FTIR obtidos para os polímeros PLA e PBAT na forma de pellets apresentaram as mesmas características que seus respectivos espectros na forma de fibras. Isto mostra que o processo de eletrofiação, como esperado, não alterou a estrutura química dos polímeros.

Figura 14 - Espectros de FTIR dos polímeros PLA e PBAT como recebido e suas respectivas fibras eletrofiadas



FONTE: Autoria Própria

Os espectros de FTIR do PLA, exibem dois picos significativos entre 2945 a 2997 cm⁻¹, os quais indicam a presença de ligações C-H. Um pico de alta intensidade em aproximadamente 1748 cm⁻¹ indica a presença do grupo C=O. Além disso, identificam-se picos em torno de 1250 cm⁻¹ associados às ligações C-O em grupos carboxílicos e à ligação éter C-O-C (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012).

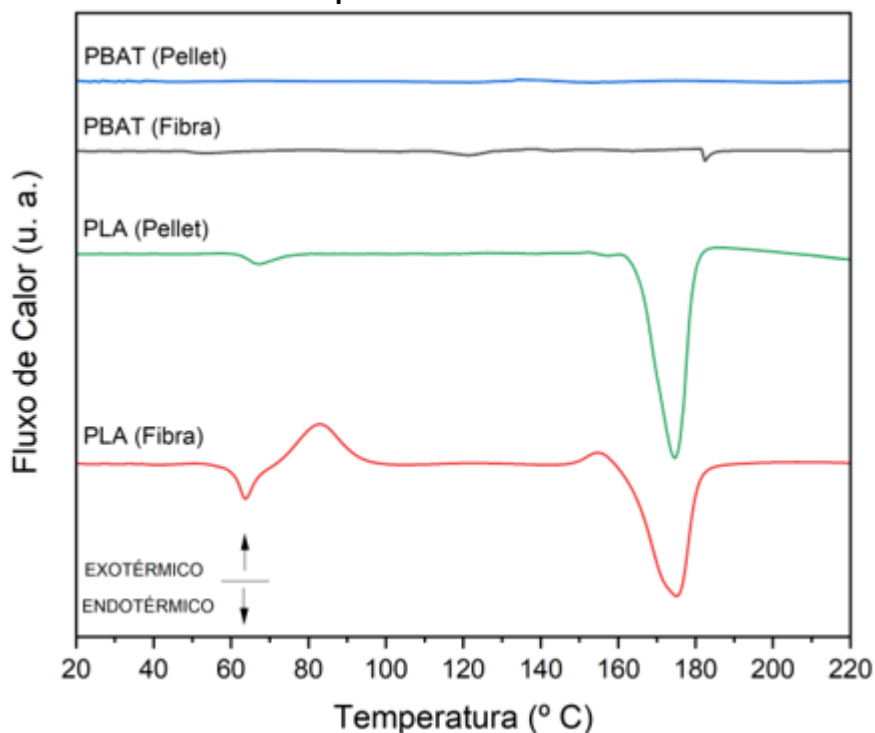
Os espectros obtidos para o PBAT, por outro lado, mostram picos entre 2860 e 2980 cm⁻¹, que podem ser atribuídos às ligações C-H alifáticas e aromáticas. O pico em torno de 1710 cm⁻¹ sinaliza a presença do grupo funcional C=O. É sugerida a presença de ligações C=C devido aos picos entre 1320 e 1490 cm⁻¹. Adicionalmente, um pico característico próximo a 1250 cm⁻¹ é associado a ligações C-O ou ligações C-O-C. Um pico próximo a 720 cm⁻¹ é indicativo da ligação -CH₂ (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012).

5.1.3 Análise por Meio de Curvas de DSC

Na Figura 15 são mostradas as curvas de DSC para o PLA e para o PBAT na forma de pellets e suas respectivas fibras. Na curva DSC do PLA (pellet), observa-se uma transição vítrea (T_g) a 70,3 °C e um pico endotérmico a 174,5 °C, referente a temperatura de fusão (T_m). O trabalho de Ding et al. (2021) obteve valores de T_g e T_m para PLA sendo 170°C para T_m e 64°C para T_g . A curva de DSC da fibra de PLA, apresenta T_g em 64,0 °C, temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) em 83,0 °C e T_m em 175,0 °C. A presença da T_{cc} na fibra de PLA pode indicar a presença de regiões amorfas cristalizáveis que são suscetíveis a cristalização durante o processo de eletrofiação. A diferença entre T_g do PLA pellet e da T_g da fibra pode estar relacionada as variações morfológicas das cadeias poliméricas do PLA nas diferentes formas.

Na curva DSC obtida para PBAT (pellet), não foi possível identificar nenhuma temperatura de transição vítrea (T_g) devido a faixa de trabalho do equipamento utilizado (25°C-600°C). No entanto, é mencionado na literatura (DING et al., 2021), que o PBAT apresenta T_g em torno de -30°C. Para a fibra de PBAT observa-se um pico endotérmico em 182 °C, o que pode indicar a fusão de cadeias poliméricas que foram orientadas durante o processo de eletrofiação. Essa cristalização pode ocorrer no polímero durante estiramento das cadeias devido ao processo de eletrofiação. Isto facilita maior aproximação de segmentos das cadeias poliméricas, o que conduz a maior cristalização na fibra do que no polímero em forma de pellets (KHATSEE et al, 2018).

Figura 15 - Curvas de DSC obtidas dos polímeros PLA e PBAT e das suas fibras eletrofiadas



An

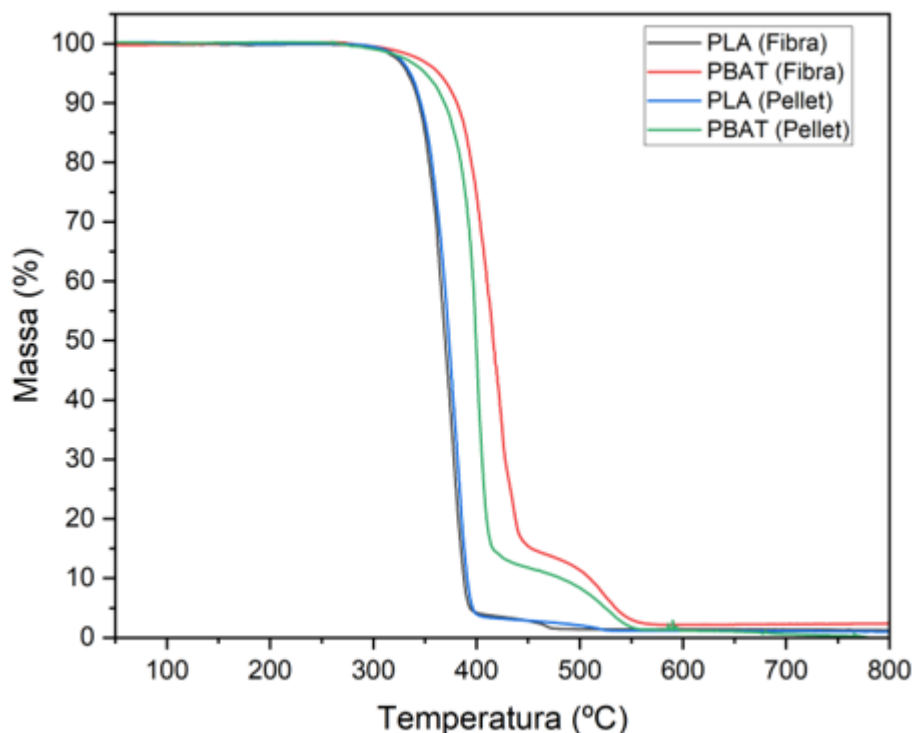
FONTE: Autoria Própria

5.1.3 Análise por Meio de Curvas de TG

Na Figura 16, são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) dos polímeros PLA e PBAT na forma de pellet e também das respectivas fibras eletrofiadas. Determinou-se a temperatura de início de degradação (T_{onset}) pela interseção das retas tangentes nas curvas de TG do início da degradação. As curvas TG para o PLA na forma de pellet e na forma de fibras apresentaram T_{onset} em torno de 350 °C.

Para o PBAT observou-se que a fibra apresenta estabilidade térmica um pouco maior que o PBAT na forma de pellet, sendo que os valores de T_{onset} do pellet e da fibra foram, respectivamente, 362 °C e 380 °C. Esse aumento de temperatura pode estar relacionado a cristalização que ocorreu no PBAT após estiramento da solução conforme Figura 15. A perda de massa para ambos os polímeros, na forma de pellet e fibra, foi superior a 98% à temperatura de 700 °C.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas dos pellets de PLA e PBAT e das suas fibras eletrofiadas



FONTE: Autoria Própria

5.2 Dados dos Experimentos Baseado no Planejamento Fatorial 2⁴ com Ponto Central

5.2.1 Fibras Poliméricas

Após a execução dos experimentos conforme o planejamento fatorial (Tabela 3), foi possível obter membranas das fibras em todos os ensaios. As membranas obtidas foram submetidas à análise de FTIR, DSC, TGA e MEV, e por meio de ensaios de filtração.

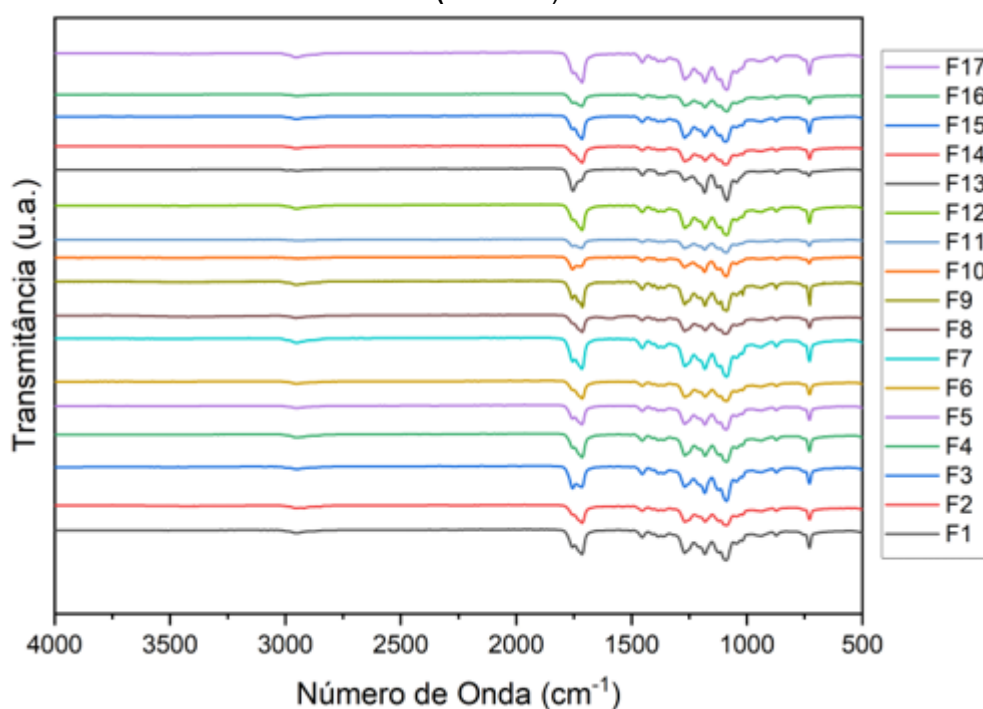
5.2.1.1 Análise por Meio de Espectros de FTIR

Na Figura 17 são apresentados os espectros de FTIR das fibras obtidas no planejamento fatorial (Tabela 3). Nos espectros obtidos observam-se bandas entre 2850 e 3050 cm⁻¹ indicando a presença de C-H; bandas entre 1710 e 1760 cm⁻¹ indicam a presença de ligação C=O; a presença de bandas na região entre 1400 e

1500 cm^{-1} que é indicio de ligações C=C nas cadeias poliméricas das fibras formadas. Banda na região de 1250 cm^{-1} pode ser associada a ligações C-O ou C-O-C; já os picos na região de 720 cm^{-1} indicam a presença de ligações $-\text{CH}_2-$.

Os espectros FTIR das fibras apresentam os picos característicos nas mesmas regiões que os polímeros puros, embora pequenas mudanças na região (C=O) o que pode indicar que ocorreu alguma interação entre os polímeros na blenda.

Figura 17 - Curvas FTIR das fibras eletrofiadas nas condições do planejamento experimental (Tabela 3)



FONTE: Autoria Própria

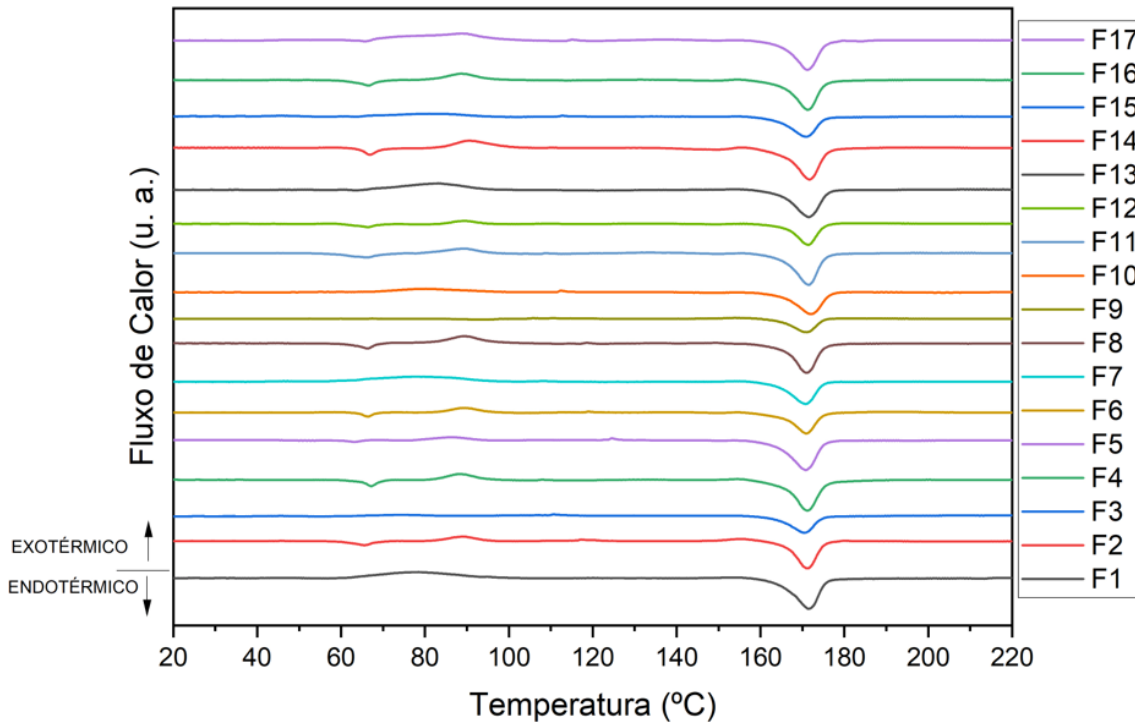
5.2.1.2 Análise por Meio de Curvas de DSC

Na Figura 18, são apresentadas as curvas de DSC das fibras obtidas no planejamento fatorial. Na Tabela 6 são apresentados os valores das temperaturas dos picos de fusão (T_m) observados nas curvas de DSC (Figura 8) e os valores de entalpia de fusão da curva ($\Delta H'_m$) e de cristalização a frio (ΔH_c) também determinados a partir das curvas DSC.

Em todas as curvas de DSC das fibras observa-se a presença de um pico endotérmico de fusão (T_m), com temperaturas variando entre 170 °C e 172 °C. Os

termogramas das fibras apresentaram também um pico endotérmico correspondente à transição vítrea (T_g) em torno de 67 °C. Além disso, é possível identificar picos exotérmicos relacionados à cristalização a frio (T_{cc}), situados entre 75 e 90°C. A proximidade entre as temperaturas de T_{cc} e T_g pode resultar na sobreposição das regiões que apresentam estes picos, o que pode fazer com que os dados não sejam claramente visíveis nas curvas.

Figura 18 - Curvas DSC obtidas das fibras eletrofiadas da blenda PLA/PBAT conforme planejamento



FONTE: Autoria Própria

O grau de cristalinidade foi determinado a partir da entalpia padrão do PLA de 93,7(J/g), utilizando a equação 5 (NAKAYAMA et al., 2018).

$$X_c = \frac{\Delta H'_m - \Delta H_c}{w'_f * \Delta H_m^0} \quad (5)$$

onde X_c é o grau de cristalinidade da fibra, $\Delta H'_m$ é a entalpia de fusão da curva, ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio, ΔH_m^0 é a entalpia padrão do PLA, e w'_f é a fração de PLA utilizado na blenda.

Como o PBAT é amorfo, foi utilizado somente a fração de PLA, adotando o valor de w'_f igual a 0,5 devido a proporção dos polímeros na blenda, 1:1 m/m. Assim, foram observados valores de grau de cristalinidade entre 18,3 a 40,6 %.

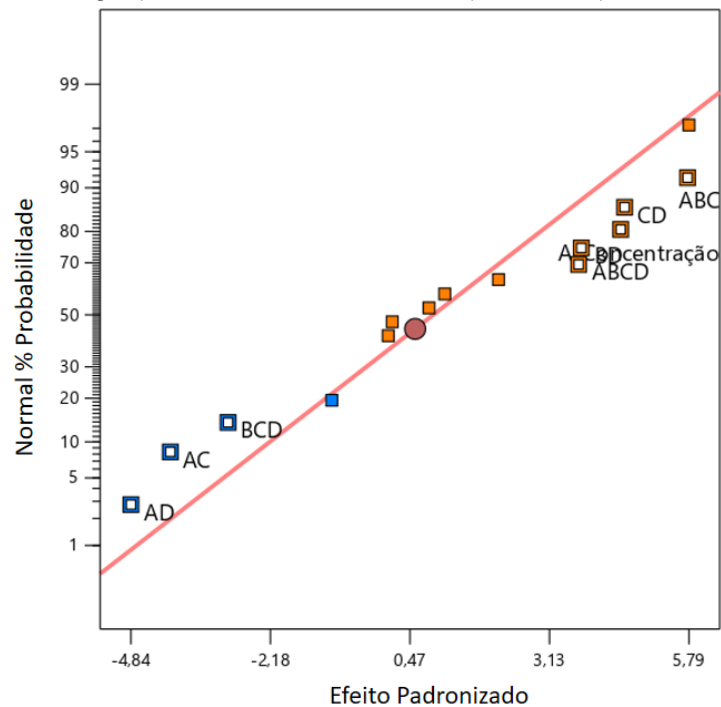
Tabela 5 - Temperaturas de fusão das fibras eletrofiadas obtidas através do DSC

Experimento	Temperatura de Fusão T_m (°C)	$\Delta H'_m$ (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
F1	171,6	23,23	11,30	25,5
F2	171,2	24,66	6,64	38,5
F3	170,5	14,74	6,19	18,3
F4	171,5	22,84	6,74	34,4
F5	170,7	16,23	3,86	26,4
F6	170,9	18,07	6,47	24,8
F7	170,8	18,05	9,14	19,0
F8	170,9	19,69	6,19	28,8
F9	170,7	14,08	4,94	19,5
F10	171,9	19,57	8,53	23,6
F11	171,7	18,86	5,35	28,8
F12	171,3	18,80	4,79	29,9
F13	171,4	27,37	8,34	40,6
F14	171,7	16,71	7,39	19,9
F15	170,7	15,66	4,90	23,0
F16	171,3	24,13	6,74	37,1
F17	171,2	14,89	3,79	23,7

FONTE: Autoria Própria

Com o grau de cristalinidade obtido para todas as fibras, foi realizada análise estatística dos dados para avaliar a relação entre os fatores relacionados a processos (taxa de injeção, distância de trabalho e tensão elétrica aplicada) e o relacionado a solução (a concentração) com a resposta analisada, o grau de cristalinidade. Na Figura 19 é apresentada o gráfico normal dos efeitos gerados das variáveis de processo e da concentração no grau de cristalinidade.

Figura 19 - Gráfico normal dos efeitos das variáveis em relação a cristalinidade. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão



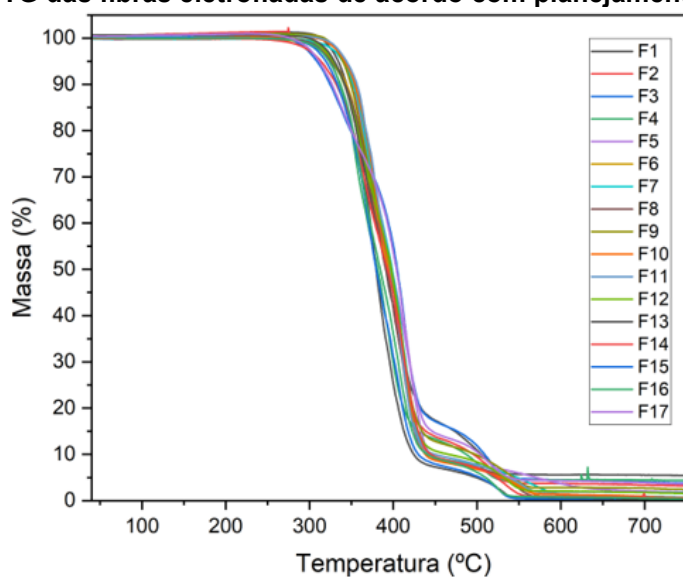
FONTE: Autoria Própria

Por meio da análise estatística não foi possível determinar uma relação entre os parâmetros de processo e concentração da solução polimérica com o grau de cristalinidade. Indicando que as variações da cristalinidade não podem ser previstas nas condições estabelecidas no planejamento fatorial.

5.2.1.3 Análise por Meio de Curvas de TG

Na Figura 20, são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) das fibras eletrofiadas, conforme planejamento fatorial (Tabela 3).

Figura 20 - Curvas TG das fibras eletrofiadas de acordo com planejamento fatorial (Tabela 3).



FONTE: Autoria Própria

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de início de degradação térmica (T_{onset}) e a perda de massa para as fibras de PLA/PBAT à temperatura de 800 °C.

Tabela 6 - Temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) e perda de massa para as fibras eletrofiadas à temperatura de 800°C

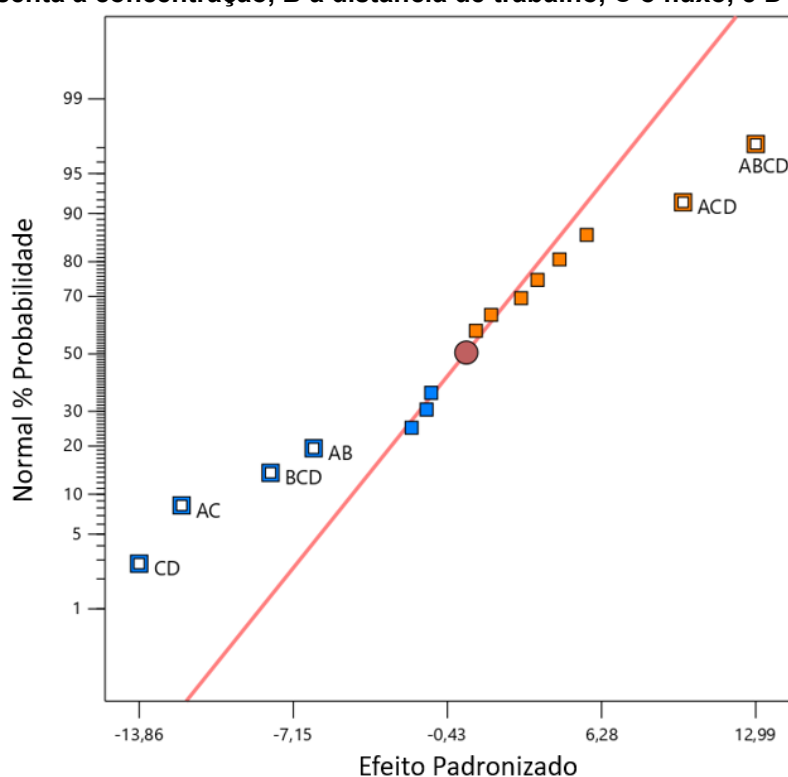
Experimento	T_{onset} (°C)	Perda de massa total (%)
F1	334,0	95,1
F2	343,0	97,1
F3	300,3	96,1
F4	330,8	95,6
F5	345,6	98,1
F6	338,9	98,2
F7	347,3	98,7
F8	334,8	98,7
F9	338,0	98,3
F10	347,3	98,9
F11	347,1	99,1
F12	328,1	98,9
F13	337,6	100,0
F14	325,3	99,0
F15	322,5	100,0
F16	328,2	99,3
F17	301,8	96,6

FONTE: Autoria Própria

A perda de massa até 800°C foi superior a 95% em todos os experimentos do planejamento fatorial.

A temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) das fibras obtidas variou entre 301,8°C e 347,3°C. Na Figura 21 mostra os efeitos gerados pelas variáveis de processo e a concentração da solução polimérica na T_{onset} . Observa-se que não há uma correlação entre a variação dos valores de T_{onset} e os parâmetros de eletrofiação e a concentração da solução.

Figura 21 - Gráfico dos efeitos das variáveis em relação a temperatura de início de degradação. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão

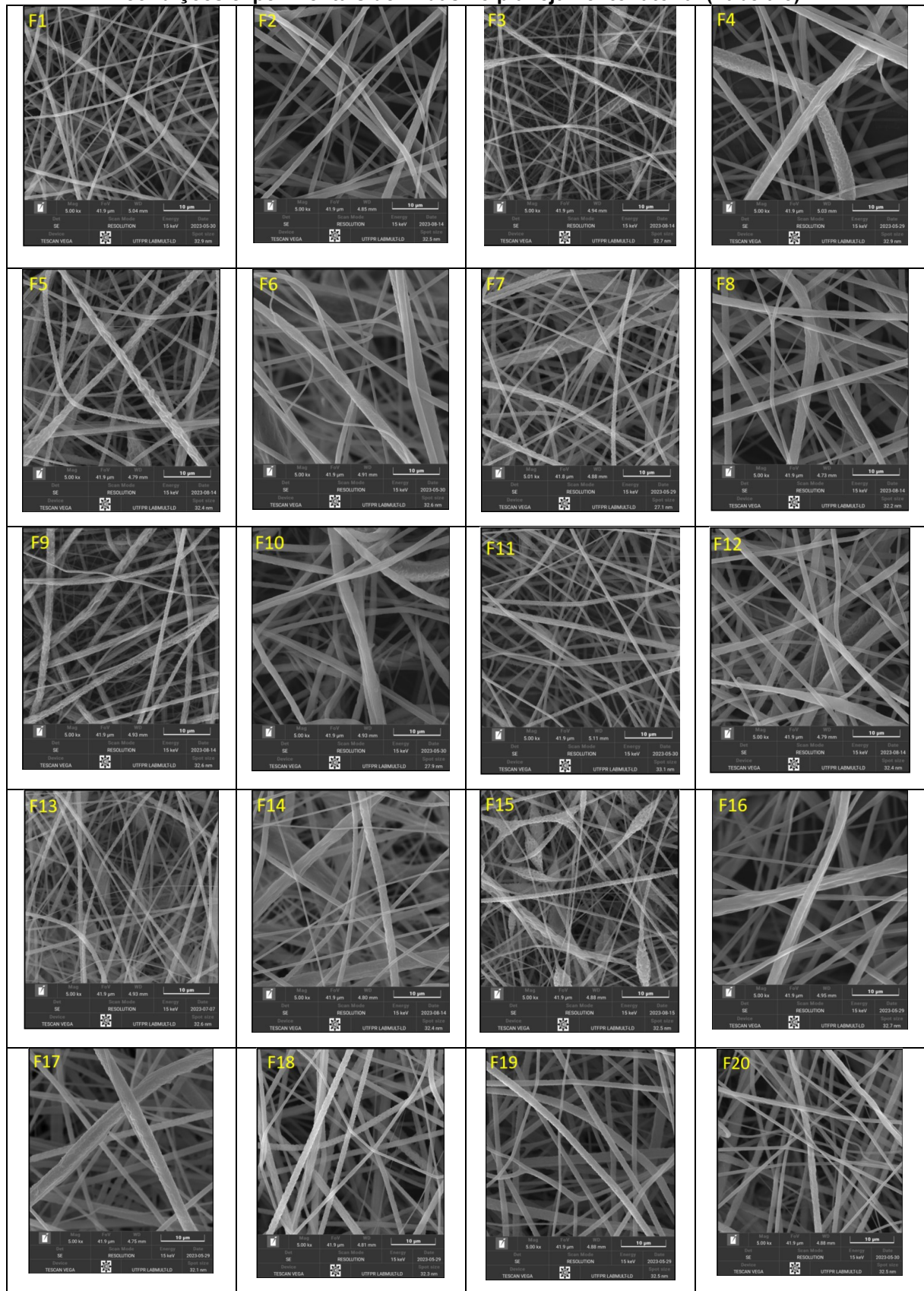


FONTE: Autoria Própria

5.2.1.4 Análise por Meio de Morfologias Observada por MEV

Para avaliar as morfologias das fibras obtidas, ex. presença de *beads*, e o diâmetro e sua distribuição, as fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 22 estão dispostas as imagens de MEV das fibras obtidas usando as condições do planejamento fatorial 2⁴, conforme Tabela 3.

Figura 22 - Imagens de MEV das fibras obtidas no processo de eletrofiação de acordo com as condições experimentais definidas no planejamento fatorial (Tabela 3).



FONTE: Autoria Própria

As distribuições de diâmetros das fibras são mostradas na Figura 23 e os valores médios dos diâmetros e os respectivos desvios padrões são mostrados na Tabela 8.

As imagens obtidas para as fibras eletrofiadas a partir dos experimentos F1, F3, F5, F7, F9, F11, F13 e F15, em que a concentração da solução polimérica foi de 10%, apresentaram uma quantidade elevada de *beads* (contas ou gotas) e também uma maior rugosidade em comparação com as demais fibras obtidas neste trabalho. A quantidade de *beads* foi baixa ou inexistente nas fibras obtidas com concentração da solução em 15% (F17 a F20) e concentração de 20% (F2, F4, F6, F8, F10, F12, F14 e F16). Isto é uma forte indicação de que a formação de *beads* pode estar relacionada à concentração da solução utilizada.

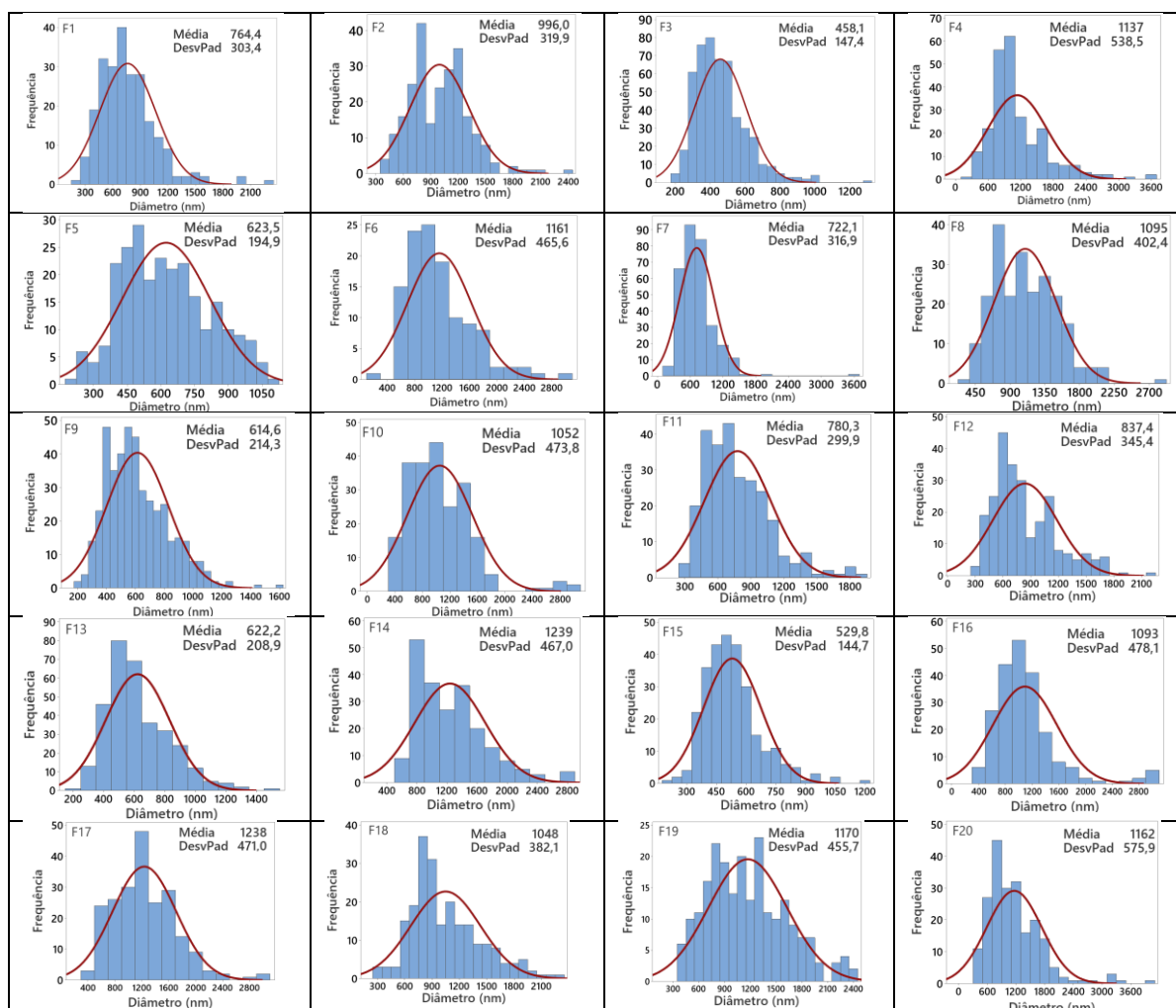
Khatsee et al. (2018), também observaram uma correlação entre a formação de *beads* e concentração da solução polimérica na formação de fibras de blendas PLA/PBAT com concentração mássica dos polímeros em (7/3, m/m) em mistura de diclorometano e dimetilformamida. Eles observaram a formação de *beads* quando a concentração da solução polimérica (m/v) foi de 12% ou inferior, enquanto que para concentrações de 14% a 20%, ocorreu a formação de fibras contínuas e lisas.

Tabela 7 - Diâmetro médio das fibras eletrofiadas seguindo o planejamento fatorial (Tabela 3) e seus respectivos desvios padrões.

Experimento	Diâmetro Médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
F1	764,4	303,4
F2	996,0	319,9
F3	458,1	147,4
F4	1137,0	538,5
F5	623,5	194,9
F6	1087,0	444,5
F7	722,1	316,9
F8	1095,0	402,4
F9	614,6	214,3
F10	1052,0	473,8
F11	780,3	299,9
F12	837,4	345,4
F13	624,2	209,0
F14	1239,0	467,0
F15	529,8	144,7
F16	1093,0	478,1
F17	1238,0	471,0
F18	1048,0	382,1
F19	1170,0	455,7
F20	1162,0	575,9

FONTE: Autoria Própria

Figura 23 - Distribuições dos diâmetros das fibras eletrofiadas obtidas no planejamento fatorial (Tabela 3)



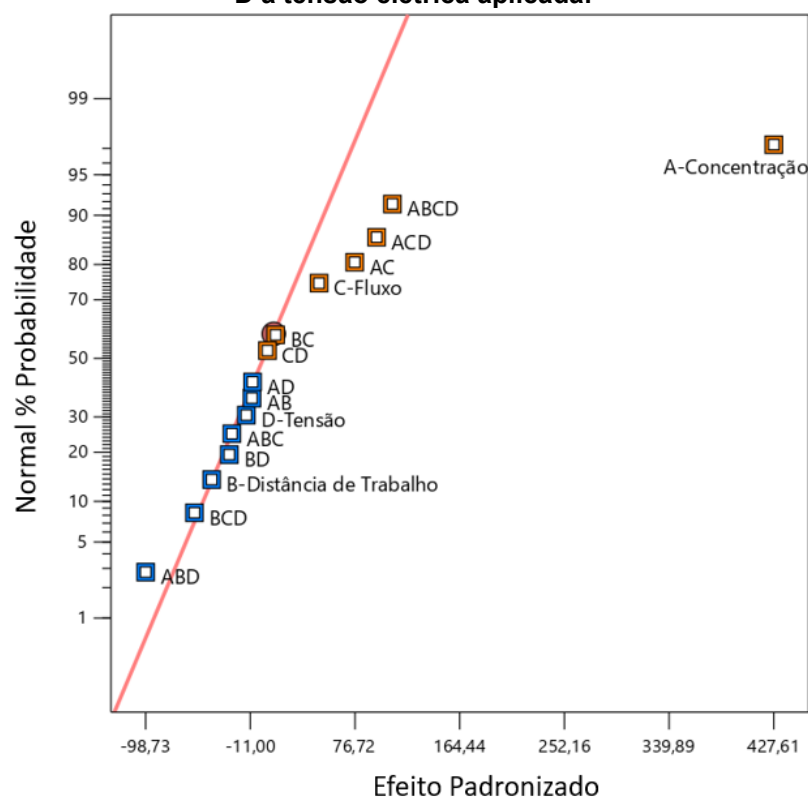
FONTE: Autoria Própria

A análise das morfologias das fibras obtidas nos experimentos do delineamento do planejamento fatorial 2^4 demonstrou que o diâmetro médio variou de 458 nm a 1238 nm. Foi observado que os menores valores de diâmetros médios estão associados aos experimentos F1, F3, F5, F7, F9, F11, F13, F15, enquanto nos experimentos F2, F4, F6, F8, F10, F12, F14, F16 foi notado um incremento progressivo nos diâmetros médios das fibras. Isto indica que a variação da concentração polimérica e dos parâmetros de processos alteraram os diâmetros das fibras obtidas.

5.2.1.4.1 Análise Estatística do Diâmetro da Fibra

Conduziu-se uma análise estatística da concentração da solução polimérica, e dos parâmetros de processo (distância de trabalho, fluxo e tensão) no diâmetro da fibra. Na Figura 24 é mostrado que a concentração da solução é o fator que exerce o maior impacto na variação do diâmetro, seguido pelos outros fatores individuais e combinados.

Figura 24 - Gráfico Normal obtido dos efeitos principais e de interações em relação a resposta diâmetro médio das fibras. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão elétrica aplicada.



FONTE: Autoria Própria

Foi observado que a concentração contribuiu significativamente para a variação do diâmetro, representando 59,8% da variação observada. Assim, quanto maior a concentração da solução maior será os diâmetros das fibras. E, opostamente, quanto menor a concentração menor será o diâmetro das fibras. Os outros três fatores, isoladamente, não influenciam o tamanho médio das fibras, devido ao fato deles não possuírem significância estatística. Observando o Gráfico Normal (Figura 25) e a tabela da análise de variância (ANOVA) (Tabela 9), verifica-se que o efeito de

interação entre os quatro fatores tem uma pequena influência no valor do diâmetro médio das fibras. Os efeitos que possuem significância estatística são aqueles que se situam fora da reta de cor vermelha na Figura 24. Esta reta indica a probabilidade cumulativa para a distribuição normal para os dados analisados. Portanto, na reta ou próximo dela situam-se os parâmetros que tem origem aleatória, portanto, podem ser considerados “ruídos”.

Assim, mesmo que o valor de p seja acima de 0,05, os efeitos que podem ser considerados neste estudo, para análise da influência dos fatores estudados no diâmetro médio das fibras são, em ordem decrescente de seu percentual de variância: efeito principal da concentração (A, com 59,8%); e os efeito de interação ABCD, com 3,84; ABD com 3,18%, ACD com 2,93%; e efeito de interação AC com 1,89%.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) dos efeitos principais e de interações em relação a resposta diâmetro médio das fibras eletrofiadas e o respectivo modelo obtido

Itens	Soma Quadrática	DF	Média Quadrática	Valor F	Valor P
Regressão	9,14E+05	15	60939,1	9,8	0,0424
A-Concentração	7,31E+05	1	7,31E+05	117,66	0,0017
B-Distância de trabalho	7525,9	1	7525,9	1,21	0,3516
C-Fluxo	8687,82	1	8687,82	1,4	0,3223
D- Tensão	822,91	1	822,91	0,1324	0,7401
AB	372,48	1	372,48	0,0599	0,8224
AC	23373,01	1	23373,01	3,76	0,1478
AD	334,57	1	334,57	0,0538	0,8315
BC	415,67	1	415,67	0,0669	0,8127
BD	3276,12	1	3276,12	0,527	0,5204
CD	46,56	1	46,56	0,0075	0,9365
ABC	2793,04	1	2793,04	0,4493	0,5506
ABD	38988,34	1	38988,34	6,27	0,0874
ACD	35957,8	1	35957,8	5,78	0,0954
BCD	13369,87	1	13369,87	2,15	0,2388
ABCD	46718,83	1	46718,83	7,52	0,0713
Curvatura	2,90E+05	1	2,90E+05	46,7	0,0064
Erro Puro	18648,73	3	6216,24		

FONTE: Autoria Própria

Os resultados indicam que o modelo proposto apresenta um valor inferior a 0,05, sugerindo que o modelo possui significância estatística. Esta informação é evidenciada na Tabela 9 onde mostra o valor p de 0,0424 ou 4,24% para o modelo

matemático (equação 6), e apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,98. Com isso, a seguinte expressão matemática pode ser utilizada para prever os valores experimentais, dentro das condições estudadas.

$$\begin{aligned} \text{Diâmetro Médio} = & 853,22 + 213,81 * A - 21,69 * B + 23,3 * C - 7,17 * D - 4,82 * AB + \\ & 38,22 * AC - 4,57 * AD + 5,1 * BC - 14,31 * BD + 1,71 * CD - 13,21 * ABC - 49,36 * ABD + \\ & 47,41 * ACD - 28,91 * BCD + 54,05 * ABCD \end{aligned} \quad (6)$$

Um aspecto que deve ser considerado é a curvatura, que apresenta uma variância de 23,74%. Portanto, um modelo linear não seria adequado para prever os dados experimentais dentro das condições estudadas.

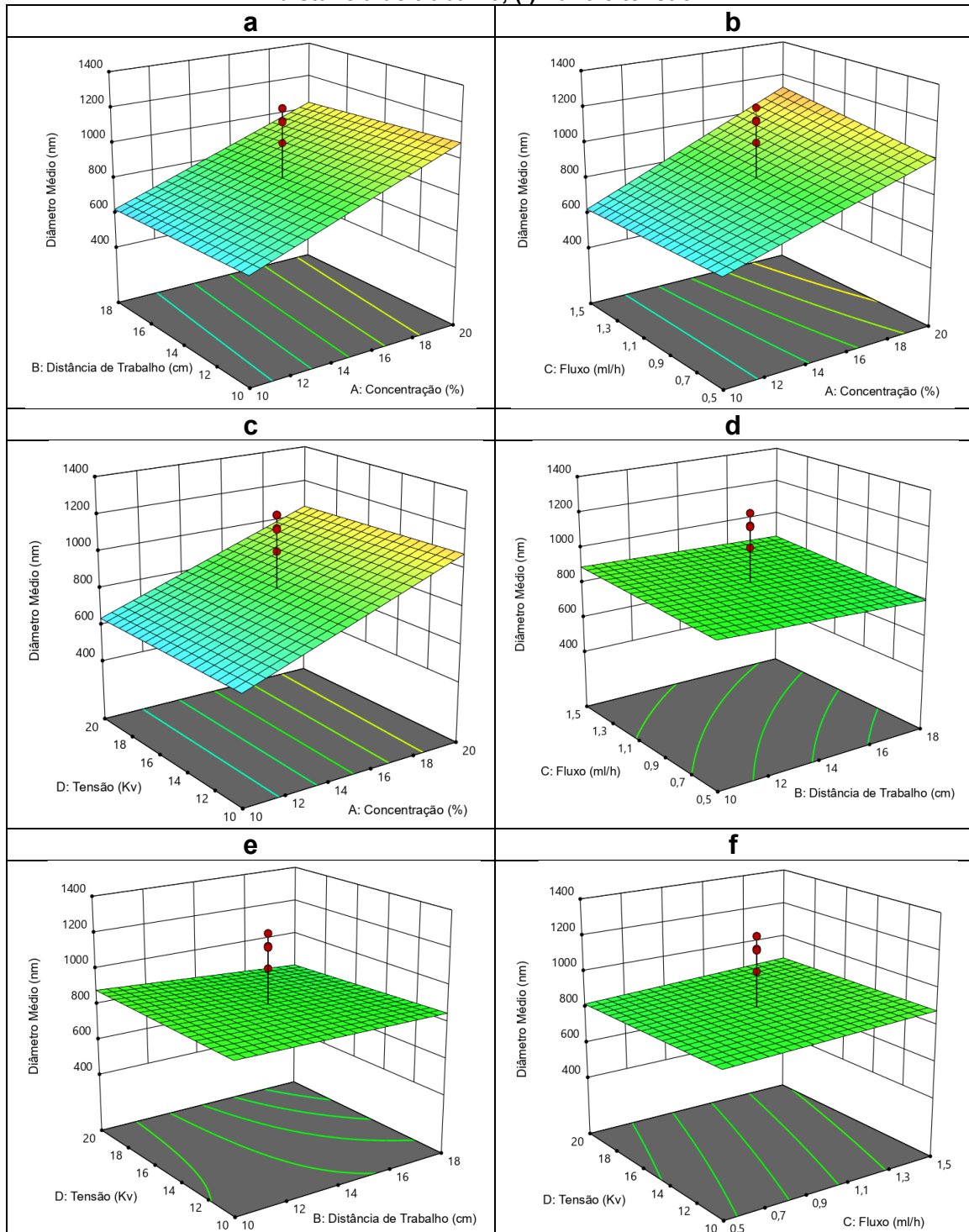
Na Figura 25, são apresentados os gráficos de superfície de resposta para os diâmetros médios das fibras relacionando os fatores (concentração da solução, tensão, fluxo e distância de trabalho), sendo que cada em superfície são dois destes quatro fatores estudados. Para cada caso, as curvas de nível estão representadas na base dos gráficos.

Os gráficos de superfícies respostas em função do diâmetro médio das fibras com: concentração (A) e distância de trabalho (B) (Fig. 25-a); concentração (A) e tensão aplicada (D) (Fig. 25-b); e fluxo (C) e tensão aplicada (D) (Fig. 25-f) mostram que as curvas de contorno exibem um comportamento linear e paralelas. Isso indica que as interações entre esses fatores são muito pequenas ou inexistentes.

As curvaturas observadas nas curvas de contorno das Figuras. 25-c, 25-d e 25-e indicam interação entre os fatores concentração (A) e fluxo (C); distância de trabalho (B) e fluxo (C); e distância de trabalho (B) e tensão aplicada (D).

Com a análise dos gráficos de superfície de resposta foi indicado que a variação na concentração foi o principal fator que influenciou significativamente o diâmetro das fibras obtidas na eletrofiação.

Figura 25 - Superfícies de respostas diâmetro médio das fibras, obtidas das combinações de dois fatores. Diâmetro das fibras em função: (a) da variação concentração e distância, (b), concentração e fluxo, (c) concentração e tensão, (d) distância de trabalho e fluxo), (e) tensão e distância de trabalho, (f) fluxo e tensão.



FONTE: Autoria Própria

5.2.2 Meio Filtrante

As membranas obtidas nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial foram submetidas a testes de permeabilidade e eficiência de filtração.

Na Tabela 10 constam os dados de variação de pressão (Δp), eficiência de filtração, obtidos para uma vazão de 1500 cm³ / min.

Com os dados de queda de pressão e eficiência de filtração e com auxílio da equação 3 foi possível calcular o fator de qualidade (Q_f). Por exemplo: para a membrana obtida no primeiro experimento fatorial (F1) obteve uma variação de pressão de 186,7 Pa e uma eficiência de 99,76% do material retido. Colocando esses dados na equação 3 teremos:

$$Q_f = - \frac{\ln (1 - 0,9976)}{186,7} = 0,032$$

Os valores de Q_f para as membranas obtidas nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 9 - Valores obtidos a partir de testes de permeabilidade e filtração (Δp , Eficiência e fator de qualidade) para as fibras eletrofiadas definidas no planejamento fatorial (Tabela 3)

Experimento	Δp (Pa)	Eficiência (ρ)	Fator de Qualidade (Qf)
F1	186,70	99,76	0,032
F2	23,40	57,21	0,036
F3	87,00	96,13	0,037
F4	17,80	69,80	0,067
F5	158,70	99,76	0,038
F6	43,20	80,00	0,037
F7	76,50	96,14	0,043
F8	29,90	62,46	0,033
F9	171,20	98,96	0,027
F10	39,60	76,58	0,037
F11	63,10	94,86	0,047
F12	12,70	57,47	0,067
F13	131,40	98,95	0,035
F14	10,00	49,97	0,069
F15	49,20	94,18	0,058
F16	7,30	44,53	0,081
F17	45,30	93,97	0,062
F18	34,80	87,77	0,060
F19	45,20	93,92	0,062
F20	42,50	91,35	0,058

FONTE: Autoria Própria

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, observa-se que a queda de pressão variou entre 7,30 e 186,70 Pa, enquanto a eficiência de filtração variou entre 44,53% e 99,76%. Observa-se que, quanto maior a eficiência de filtração, menor é a permeabilidade ao ar, resultando em uma maior queda de pressão. O fator de qualidade, que considera tanto a queda de pressão quanto a eficiência, apresentou valores entre 0,027 e 0,082

Avaliando os dados é visto que as fibras com menores diâmetros apresentaram os maiores valores de eficiência de filtrações e maiores valores de queda de pressão. Esse comportamento provavelmente é devido ao fato que as fibras com menores diâmetros apresentam maior entrelaçamento entre as fibras o que irá

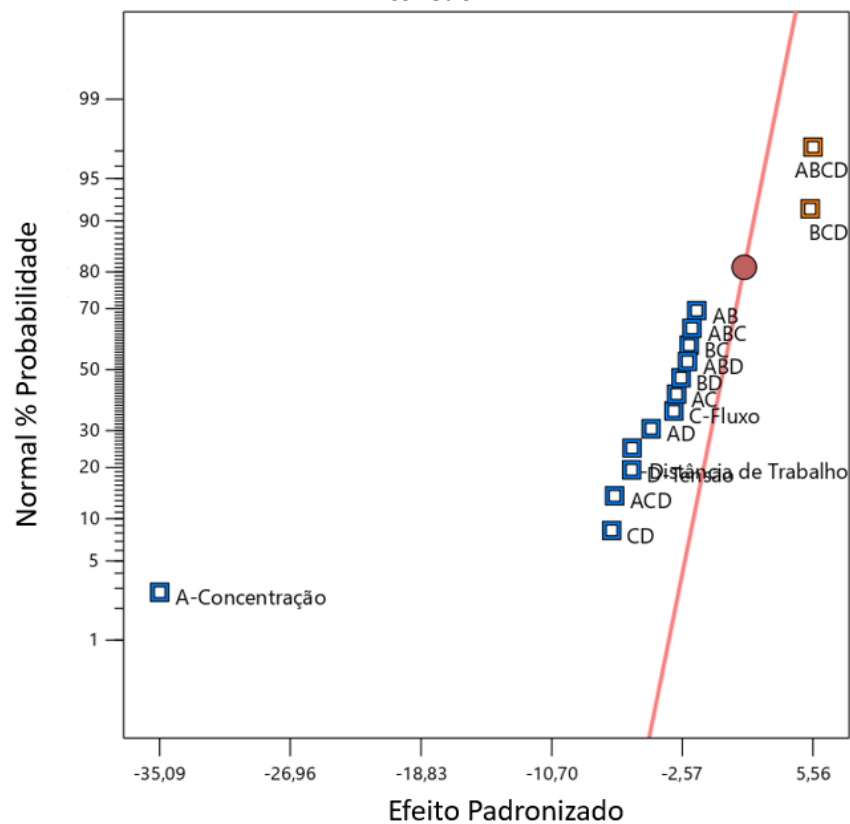
gerar poros menores e, conseqüentemente, aumentar o nível de contenção do material particulado (ISLAM et al., 2019).

Os resultados de eficiência de filtração obtidos para as membranas eletrofiadas foram comparáveis a resultados publicados para outras fibras. como por exemplo: Zhang et al. (2019a) obtiveram membranas fibrosas por eletrofiação de PLA, PDLA e PLLA. As membranas apresentaram uma eficiência de filtração de até 99,5% para PDLA e PLLA, com fatores de qualidade variando entre 0,03 e 0,05. Em outro trabalho, Li et al. (2018) analisam a eficiência de filtração de membranas eletrofiadas utilizando uma solução polimérica de PLA com nano partículas de quitosana. Foram obtidas membranas com diâmetro médio de 1,21 a 1,35 μm e a eficiência de filtração de até 98,99%. Zhao et al. (2024) produziram uma estrutura tipo teia de aranha eletrofiando dois PLA's com massas molares diferentes onde os diâmetros médios obtidos ficaram entre 100 nm até 750 nm. E essa combinação resultou em membranas com 99,87% de eficiência de filtração para materiais particulados de até 0,3 microns.

5.2.2.1 Análise Estatística da Eficiência da Membrana

Na Figura 26 é apresentada a visualização dos efeitos gerados na eficiência de filtração por meio dos fatores e suas combinações.

Figura 26 - Gráfico Normal obtido dos efeitos principais e de interações em relação a resposta eficiência de filtração. A representa a concentração, B a distância de trabalho, C o fluxo, e D a tensão



FONTE: Autoria Própria

A concentração contribui com 75,37% da variância dos efeitos gerados sobre a eficiência de filtração observada e apresenta influência negativa sobre a eficiência de filtração, ou seja, quanto menor concentração de polímero na preparação das fibras, maior eficiência. A distância de distância de trabalho contribui com 1,99% e outras variáveis apresentam contribuições ainda menores. Na Tabela 12 são apresentados os dados da ANOVA extraídos do planejamento fatorial 2^4 para os efeitos relacionados a eficiência de filtração.

Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) considerando os dados extraídos do planejamento fatorial 2⁴ para a resposta eficiência de filtração

Itens	Soma Quadrática	DF	Media Quadrática	Valor F	Valor P
Modelo Matemático	6052,87	15	403,52	47,21	0,0044
A - Concentração	4926,43	1	4926,43	576,42	0,0002
B- Distância de trabalho	130,09	1	130,09	15,22	0,0299
C-Fluxo	38,38	1	38,38	4,49	0,1243
D- Tensão	130,93	1	130,93	15,32	0,0296
AB	11,21	1	11,21	1,31	0,3352
AC	34,28	1	34,28	4,01	0,139
AD	81,32	1	81,32	9,52	0,0539
BC	18,3	1	18,3	2,14	0,2396
BD	28,07	1	28,07	3,28	0,1676
CD	193,89	1	193,89	22,69	0,0176
ABC	15,6	1	15,6	1,82	0,2696
ABD	20,22	1	20,22	2,37	0,2216
ACD	184,25	1	184,25	21,56	0,0188
BCD	116,24	1	116,24	13,6	0,0346
ABCD	123,66	1	123,66	14,47	0,0319
Curvature	457,38	1	457,38	53,52	0,0053
Erro Puro	25,64	3	8,55		
Total	6535,89	19			

FONTE: Autoria Própria

Dos dados da ANOVA tem-se que o modelo matemático adotado possui significância estatística pois o valor p ficou abaixo de 0,05 (nível de confiança de 95%). Com isso, podemos usar a expressão matemática obtida (Equação 7), que apresentou um valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9958.

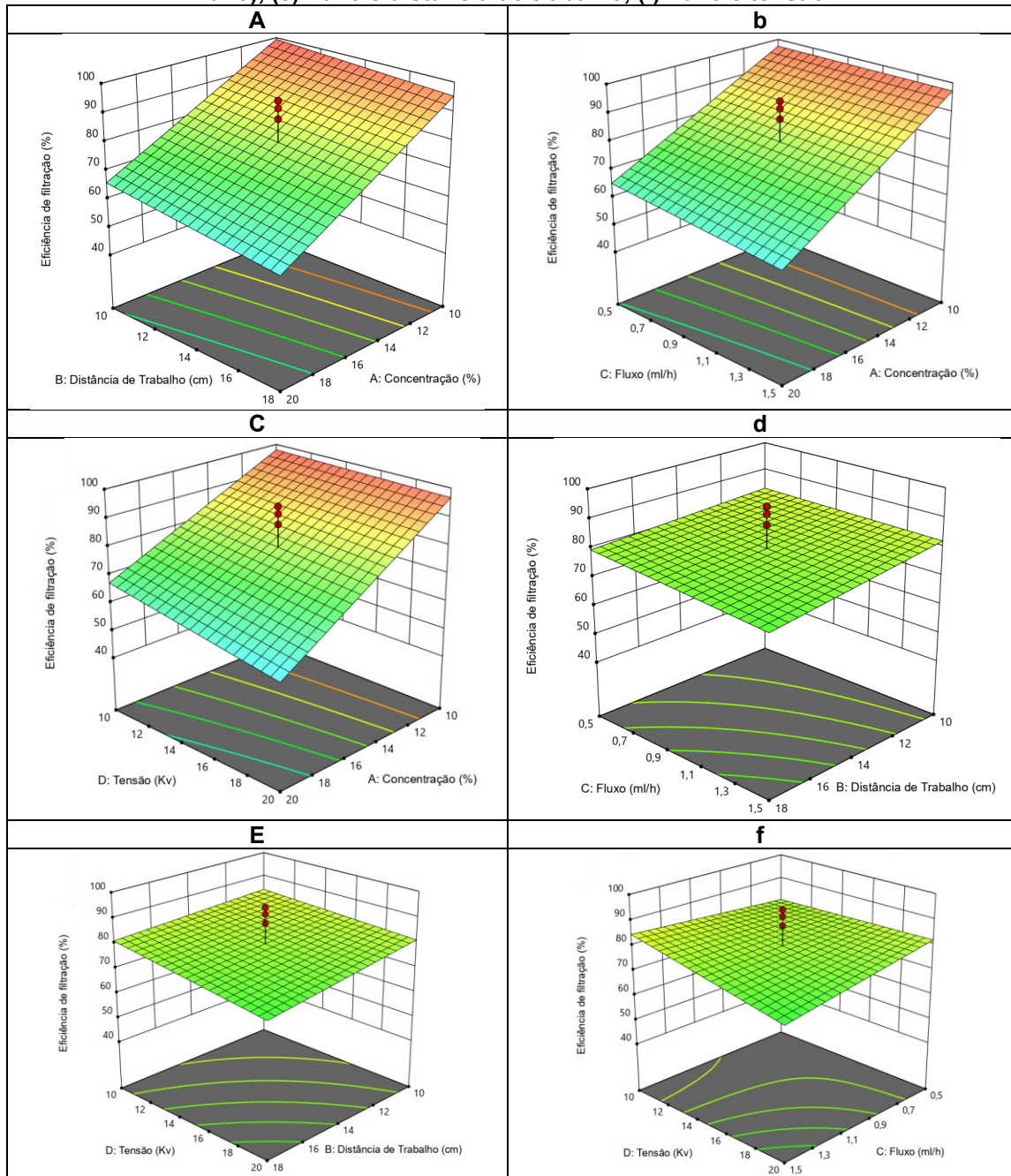
$$\begin{aligned} \text{Eficiencia de filtração} = & 79,80 - 17,55 * A - 2,58 * B - 1,55 * C - 2,86 * D - 0,8370 * AB - \\ & 1,46 * AC - 2,25 * AD + 1,07 * BC - 1,32 * BD - 3,48 * CD - 0,9873 * ABC - 1,12 * ABD - \\ & 3,39 * ACD + 2,7 * BCD + 2,78 * ABCD \end{aligned} \quad (7)$$

Na Figura 27, são apresentados os gráficos de superfície de resposta para a resposta eficiência de filtração relacionando os fatores (concentração da solução, tensão, fluxo e distância de trabalho), sendo que cada em superfície são dois destes quatro fatores estudados. Para cada caso, as curvas de nível estão representadas na base dos gráficos.

Na Figura (27-a) relaciona concentração e distância de trabalho, (27-b) concentração e fluxo, (27-c) concentração e tensão. As interações entre esses fatores são baixas ou inexistentes, pois, ao analisar as curvas de nível, verifica-se que elas apresentam um comportamento linear, entretanto são os gráficos que apresentaram maior variação de resposta com a variação da concentração do que com a variação dos outros fatores.

Como pode ser observado nas Figuras (27-d) que relaciona distância de trabalho e fluxo, e (27-e) distância de trabalho e tensão, apresentam alguma interação entre os fatores, evidenciada pelas curvaturas das curvas de contorno, que são praticamente constates para cada figura. A maior interação entre os dois fatores fluxo (C) e tensão aplicada (D) resulta na grande variação da curvatura nas curvas de contorno, como observado da Figura (27-f). Assim, mesmo a concentração não apresentando interação com os outros fatores, foi o fator que influenciou significativamente a variação na eficiência de filtração.

Figura 27 - Superfícies de respostas das combinações de variáveis 2 a 2 em relação a Eficiência de filtração. Eficiência de filtração das fibras em função: (a) da concentração e distância, (b), concentração e fluxo, (c) concentração e tensão, (d) distância de trabalho e fluxo), (e) fluxo e distância de trabalho, (f) fluxo e tensão

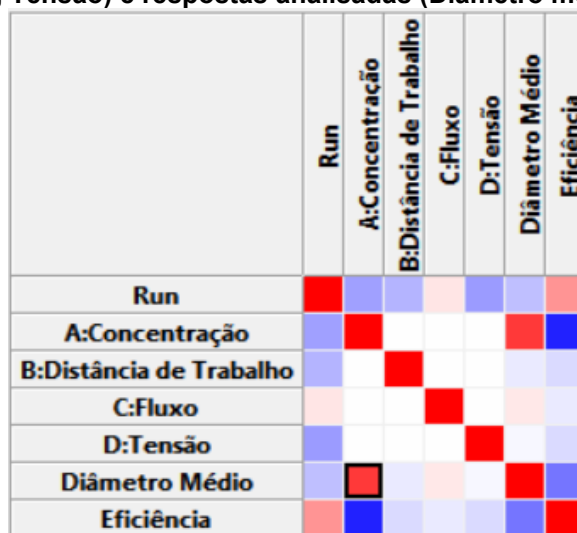


FONTE: Autoria Própria

5.2.3 Relação de fatores

A Figura 28, apresenta a correlação dos fatores e das respostas obtidas no experimento. A demonstração da correlação é feita em escala de cores, entre os fatores utilizados no estudo (A, B, C e D) e as respostas obtidas. Uma intensidade maior da cor vermelha indica uma correlação positiva, enquanto tons mais próximos ao azul sugerem uma correlação inversa. Deve ser enfatizado que os valores de coeficiente de correlação situam-se entre 1 e -1.

Figura 28 - Gráfico de correlação entre os fatores variados (concentração, Distância de Trabalho, Fluxo, Tensão) e respostas analisadas (Diâmetro médio e Eficiência).



FONTE: Autoria Própria

Na análise da relação entre concentração e distância de trabalho, concentração e fluxo, bem como concentração e tensão aplicada, observa-se a cor branca, indicando baixa ou nenhuma correlação. Assim, essas variáveis são consideradas independentes. O mesmo padrão se verifica para as relações entre distância de trabalho e fluxo, distância de trabalho e tensão, e entre fluxo e tensão aplicada.

Observa-se que a concentração tem uma correlação positiva significativa com o diâmetro médio, alcançando um valor de correlação de 0,773. Isso implica que, ao aumentar a concentração, há um aumento correspondente no diâmetro médio da fibra.

Por outro lado, observou-se uma relação inversa entre a concentração e a eficiência da membrana, com um valor de correlação de -0,868. Este resultado indica

que as concentrações mais altas estão ligadas a menores eficiências na membrana produzida para filtração de materiais particulados com até 0,3 microns de diâmetro.

A análise da correlação da distância de trabalho em relação ao diâmetro da fibra e à eficiência resultou em valores de -0,078 e -0,141, respectivamente.

Ao analisar o fluxo, notamos uma correlação quase nula (de 0,084), em relação ao diâmetro médio. No que diz respeito à eficiência de filtração, a correlação é próxima de zero, mas negativa, com um valor de -0,077.

A correlação entre tensão e diâmetro médio demonstra um valor de -0,026, indicando quase nenhuma correlação, enquanto a relação com a eficiência apresenta uma correlação inversa de -0,142.

Foi identificada uma correlação significativa entre as respostas de diâmetro médio e eficiência. A eficiência da membrana exibe uma relação inversamente proporcional ao diâmetro médio da fibra, com um valor de coeficiente de correlação de -0,537, sugerindo que diâmetros menores estão associados a eficiências maiores na membrana obtida.

Buscando otimizar o processo, foi fixado as faixas de valores dos fatores preditivos que foi estudado neste trabalho e foi selecionado para minimizar o diâmetro das fibras e maximizar a eficiência de filtração da membrana obtida junto com as análises estatísticas já realizadas no mesmo. Indicou como resposta mais viável a membrana obtida utilizando 10% de concentração, distância de trabalho de 18 cm, fluxo de 0,5 ml/h e tensão aplicada de 10 kV.

CONCLUSÃO

Foi possível obter membranas fibrosas de PLA/PBAT por meio da técnica de eletrofiação em solução utilizando como solvente uma mistura DCM/ ácido fórmico 9/1 (v/v) variando a concentração da solução polimérica entre 10 à 20% (m/v), a distância de trabalho (de 10 a 18 cm), a tensão (10 a 20 Kv) e a taxa de injeção (0,5 a 1,5 ml/h) por meio de um planejamento fatorial 2⁴.

A estrutura química, a estabilidade térmica e as transições térmicas das membranas fibrosas não foram afetadas significativamente pela concentração e pelos parâmetros de processos, nas condições adotadas no planejamento fatorial.

As fibras apresentaram morfologia não orientada. Para as fibras obtidas com concentração polimérica (m/v) de 10%, observou-se alta quantidade de *beads*, já para as fibras obtidas com concentração da solução em 15% e 20%, a quantidade de *beads* foi baixa ou inexistente.

A análise do diâmetro das fibras mostrou que o diâmetro médio foi de 458 ± 147 nm até 1239 ± 467 nm. A redução do diâmetro é diretamente proporcional a redução da concentração, sendo que a maior contribuição para redução do diâmetro é decorrente da concentração da solução, com contribuição de 59,8%.

Na análise de filtração foi obtido valores de 44,53% até 99,76% para eficiência de filtração para materiais particulados. A maior contribuição dos parâmetros para a eficiência de filtração foi também da concentração da solução, contribuindo com 75,37%, sendo que quanto menor concentração, maior eficiência.

Finalmente, é possível concluir que membranas eletrofiadas de PLA/PBAT obtidas neste estudo apresentam potencial para filtração de material particulado de até 0,3 microns.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Air pollution. Disponível em: <<https://www.who.int/health-topics/air-pollution>>. Acesso em: 5 out. 2023.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

AWAD, M. An alternative form of the Darcy equation. **Thermal Science**, v. 18, n. suppl.2, p. 617–619, 2014.

BARROS, P. M. DE; CIRQUEIRA, S. S. R.; AGUIAR, M. L. Evaluation of the Deposition of Nanoparticles in Fibrous Filter. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 174–179, 2014.

BECKMAN, I. P. et al. Stabilized Electrospun Polyacrylonitrile Fibers for Advancements in Clean Air Technology. **Atmosphere**, v. 14, n. 3, p. 573, mar. 2023.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 1 maio 2010.

BONFIM, D. P. F. et al. A Sustainable Recycling Alternative: Electrospun PET-Membranes for Air Nanofiltration. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1166, jan. 2021a.

BONFIM, D. P. F. et al. Development of Filter Media by Electrospinning for Air Filtration of Nanoparticles from PET Bottles. **Membranes**, v. 11, n. 4, p. 293, abr. 2021b.

BOROJENI, I. A.; GAJEWSKI, G.; RIAHI, R. A. Application of Electrospun Nonwoven Fibers in Air Filters. **Fibers**, v. 10, n. 2, p. 15, fev. 2022.

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, mar. 2017.

CANEVAROLO, S. V. Polymer Science. Em: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Polymer Science**. [s.l.] Hanser, 2020. p. I–XXIV.

CASASOLA, R. et al. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. **Polymer**, v. 55, n. 18, p. 4728–4737, 2014.

CORRADINI, E. et al. Preparation of Polymeric Mats Through Electrospinning for Technological Uses. Em: LONGO, E.; LA PORTA, F. DE A. (Eds.). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 83–128.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170–177, 2012.

DA SILVA LIMA, F. et al. Photodegradation of dyes using electrospun polymeric membranes containing titanium oxide and iron. **Materials Chemistry and Physics**, v. 309, p. 128278, 1 nov. 2023.

DE ALMEIDA, D. S. et al. Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 144, p. 177–185, 1 dez. 2020.

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

DENG, Y. et al. Multi-hierarchical nanofiber membrane with typical curved-ribbon structure fabricated by green electrospinning for efficient, breathable and sustainable air filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 660, p. 120857, out. 2022.

DING, Y. et al. Effect of talc and diatomite on compatible, morphological, and mechanical behavior of PLA/PBAT blends. **e-Polymers**, v. 21, n. 1, p. 234–243, 1 jan. 2021.

FACCHI, D. P. et al. Composite filter with antimicrobial and anti-adhesive properties based on electrospun poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(acid lactic)/Tween 20 fibers associated with silver nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 650, p. 120426, maio 2022.

GAO, D. et al. Bicomponent PLA Nanofiber Nonwovens as Highly Efficient Filtration Media for Particulate Pollutants and Pathogens. **Membranes**, v. 11, n. 11, p. 819, nov. 2021.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 23 jul. 2007.

GUO, Y. et al. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 1, p. 58–104, 1 jan. 2022.

HUSSAIN, C. M.; COSTA, G. M. DA. **Environmental, Ethical, and Economical Issues of Nanotechnology**. [s.l.] CRC Press, 2022.

ISLAM, M. S. et al. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1248, 20 set. 2019.

JIANG, Z. et al. Electrospun soy-protein-based nanofibrous membranes for effective antimicrobial air filtration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 8, p. 45766, 20 fev. 2018.

KAKORIA, A.; SINHA-RAY, S. Ultrafine nanofiber-based high efficiency air filter from waste cigarette butts. **Polymer**, v. 255, p. 125121, ago. 2022.

KAYACI, F. et al. Electrospun nylon 6,6 nanofibers functionalized with cyclodextrins for removal of toluene vapor. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 18, 10 maio 2015.

KAYACI, F.; UYAR, T. Electrospun polyester/cyclodextrin nanofibers for entrapment of volatile organic compounds. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 12, p. 2970–2978, dez. 2014.

KEIROUZ, A. et al. The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. **Advanced Materials Technologies**, v. 8, n. 11, p. 2201723, 2023.

KHATSEE, S. et al. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability–solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 28, p. 46486, 20 jul. 2018.

KIM, H. B.; HAN, B.; LEE, M.-H. Enhanced filtration characteristics of a PTFE foam-coated filter using PTFE nanofibers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 305, p. 127970, set. 2023.

KÖHN, R. D. et al. Ring-opening polymerization of d,l-lactide with bis(trimethyl triazacyclohexane) praseodymium triflate. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 1, p. 33–37, 1 jan. 2003.

LEE, K. H. et al. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. **Polymer**, v. 44, n. 4, p. 1287–1294, 2003.

LI, H. et al. Nanoporous PLA/(Chitosan Nanoparticle) Composite Fibrous Membranes with Excellent Air Filtration and Antibacterial Performance. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 1085, out. 2018.

LIANG, W. et al. Transparent Polyurethane Nanofiber Air Filter for High-Efficiency PM2.5 Capture. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 361, 2 dez. 2019.

LIMA, F. DE A. et al. Aerosol Nanoparticle Control by Electrostatic Precipitation and Filtration Processes—A Review. **Powders**, v. 2, n. 2, p. 259–298, jun. 2023.

LO, J. S. C. et al. Optimization of polylactic acid-based medical textiles via electrospinning for healthcare apparel and personal protective equipment. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 30, p. 100891, dez. 2022.

LU, T. et al. Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 20, p. 23293–23313, 26 maio 2021.

LV, D. et al. Green Electrospun Nanofibers and Their Application in Air Filtration. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 12, p. 1800336, dez. 2018.

MÁKOVÁ, V. et al. Pure hybrid nanofibers made of 4,4'-bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl and the way of their production. **Journal of Industrial Textiles**, v. 51, n. 5_suppl, p. 7587S-7598S, 1 jun. 2022.

MEDEIROS, G. B. et al. Experimental design to evaluate properties of electrospun fibers of zein/poly (ethylene oxide) for biomaterial applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 36, p. 50898, 20 set. 2021.

MEDEIROS, G. B.; ALMEIDA, D. S. D.; AGUIAR, M. L. **OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) RECICLÁVEL PARA FILTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/obtencao-de-nanofibras-de-politereftalato-de-etileno-pet-reciclavel-para-filtrac?lang=pt-br>>. Acesso em: 5 out. 2023.

MERCANTE, L. et al. NANOFIBRAS ELETROFIADAS E SUAS APLICAÇÕES: AVANÇOS NA ÚLTIMA DÉCADA. **Química Nova**, 2021.

MOUNESAN, M.; AKBARI, S.; BRYCKI, B. E. Needleless electrospun mats based on polyamidoamine dendritic polymers for encapsulation of essential oils in personal respiratory equipment. **Journal of Industrial Textiles**, v. 51, n. 4_suppl, p. 6333S-6352S, 1 jun. 2022.

NAKAYAMA, D. et al. Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 12412–12421, 31 out. 2018.

OLIVEIRA, A. E.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. Theoretical Analysis of Air Filtration Phenomena for a Micro-fibrous Filter Medium Enhanced with Electrospun Nanofibers. **Aerosol Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 81–92, 1 mar. 2021.

OLIVEIRA, A. E. DE; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. Influence of electrospinning parameters on the morphology and performance of filter media. **Conjecturas**, v. 22, n. 11, p. 819–835, 18 ago. 2022.

ORLANDO, R.; AFSHARI, A.; FOJAN, P. Cellulose acetate-TiO₂ and activated carbon electrospun composite fibre membranes for toluene removal. **Journal of Industrial Textiles**, v. 53, p. 15280837221150200, 1 jan. 2023.

OSTHELLER, M.-E. et al. Pilot-Scale Melt Electrospinning of Polybutylene Succinate Fiber Mats for a Biobased and Biodegradable Face Mask. **Polymers**, v. 15, n. 13, p. 2936, jan. 2023.

PERSANO, L. et al. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 5, p. 504–520, maio 2013.

PIERPAOLI, M. et al. Characterization and Filtration Efficiency of Sustainable PLA Fibers Obtained via a Hybrid 3D-Printed/Electrospinning Technique. **Materials**, v. 14, n. 22, p. 6766, jan. 2021.

RAMAKRISHNA, S. et al. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2005.

ROBERT, B.; NALLATHAMBI, G. Structural design and development of multilayered polymeric nanofibrous membrane for multifaceted air filtration/purification applications. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 62, n. 11, p. 1435–1451, 24 jul. 2023.

SCHRAUFNAGEL, D. E. The health effects of ultrafine particles. **Experimental & Molecular Medicine**, v. 52, n. 3, p. 311–317, mar. 2020.

SILVA, C.; PAULA, D.; BORGES, K. ELETROFIAÇÃO APLICADA AO DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES VISANDO O APRIMORAMENTO DE TÉCNICAS DE (MICRO)EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA. **Química Nova**, 2021.

SILVA, R. P. et al. Electrospun nanofibers for filtration of submicron and nanometer particulate matter in air: a review. *Macromolecular Symposia*, no prelo

SUN, N. et al. Fabrication of fully degradable branched poly (lactic acid) nanofiber membranes for high-efficiency filter paper materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 47, p. e53186, 15 dez. 2022.

VANNALADSAYSY, V. et al. Fabrication of biodegradable facemask layer using polylactic acid: Effect of flowrate on fiber forming properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 2767–2770, 2022.

WANG, N. et al. Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 240–246, 15 maio 2013.

WANG, N. et al. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 126, p. 44–51, abr. 2014.

XU, Y. et al. Multi-layered micro/nanofibrous nonwovens for functional face mask filter. **Nano Research**, v. 15, n. 8, p. 7549–7558, 1 ago. 2022.

YANG, L. et al. Mechanically robust conjugated microporous polymer membranes prepared using polyvinylpyrrolidone (PVP) electrospun nanofibers as a template for efficient PM capture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 637, p. 305–316, maio 2023a.

YANG, Y. et al. Electrospun Nanocomposite Fibrous Membranes for Sustainable Face Mask Based on Triboelectric Nanogenerator with High Air Filtration Efficiency. **Advanced Fiber Materials**, v. 5, n. 4, p. 1505–1518, 1 ago. 2023b.

ZHANG, J. et al. Biodegradable Electrospun Poly (lactic acid) Nanofibers for Effective PM 2.5 Removal. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 10, p. 1900259, out. 2019a.

ZHANG, Q. et al. 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 & Engineering**, v. 7, n. 9, p. 8706–8714, 6 maio 2019b.

ZHAO, Y. et al. One-step fabrication of polylactic acid (PLA) nanofibrous membranes with spider-web-like structure for high-efficiency PM0.3 capture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 133232, 5 mar. 2024.

ZHAO, Y.-T. et al. Self-powered portable melt electrospinning for in situ wound dressing. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 18, n. 1, p. 111, 10 ago. 2020.

ZHOU, G. et al. Hydrophobic/oleophobic nanofibrous filter media with bead-on-string structure for efficient personal protection of dust in mines. **Environmental Research**, v. 226, p. 115699, jun. 2023.

ZHOU, Y. et al. Electrospun Nanofiber Membranes for Air Filtration: A Review. **Nanomaterials**, v. 12, n. 7, p. 1077, jan. 2022.

ZHU, M. et al. Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 1, p. 1600353, jan. 2017.

ZUO, F. et al. Air Filters: Free-Standing Polyurethane Nanofiber/Nets Air Filters for Effective PM Capture (Small 46/2017). **Small**, v. 13, n. 46, dez. 2017.