



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA

MANOEL MESSIAS COUTINHO MEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS DE TNT
INCORPORADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA COLETA
DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NONWOVEN
FABRIC FILTERS INCORPORATED WITH GRAPHENE OXIDE
FOR ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER REMOVAL**

Limeira

2024

MANOEL MESSIAS COUTINHO MEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS DE
TNT INCORPORADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO
PARA COLETA DE MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Tecnologia da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Tecnologia, na
área de Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Andréa Pozza

Coorientador: Prof. Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez

Coorientadora: Profa. Dra. Joyce Cristale

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO MANOEL MESSIAS COUTINHO MEIRA,
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. SIMONE
ANDRÉA POZZA.

Limeira

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

M478p Meira, Manoel Messias Coutinho, 1997-
Preparação e caracterização de filtros de TNT incorporados com óxido de grafeno para coleta de material particulado atmosférico / Manoel Messias Coutinho Meira. – Limeira, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Simone Andréa Pozza.
Coorientadores: Joyce Cristale e Diego Stéfani Teodoro Martinez.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Adsorção. 2. Filtros de ar. 3. Material particulado. 4. Polipropileno. I. Pozza, Simone Andréa, 1976-. II. Cristale, Joyce, 1982-. III. Martinez, Diego Stéfani Teodoro, 1982-. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. V. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Preparation and characterization of nonwoven fabric filters incorporated with graphene oxide for atmospheric particulate matter removal

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Air filters

Particulate matter

Polypropylene

Área de concentração: Ambiente

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora:

Simone Andréa Pozza [Orientador]

Jefferson Bettini

Mônica Lopes Aguiar

Data de defesa: 26-02-2024

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6043-6370>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1276479666609854>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de Mestre em Tecnologia na área de concentração de Ambiente, a que submeteu a (o) aluna (o) Manoel Messias Coutinho Meira, em 26 de Fevereiro de 2024 na Faculdade de Tecnologia - FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

Prof. (a). Dr (a) Simone Andréa Pozza

Presidente da Comissão Julgadora

Prof. Dr. Jefferson Bettini

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós Graduação da FT.

“Do or do not. There is no try”.

Mestre Yoda (Star Wars)

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização deste trabalho, foi fundamental contar com o apoio de diversas pessoas que contribuíram para que este projeto saísse do papel. A estes, ficam meus sinceros agradecimentos:

À estimada Profa. Dra. Simone Andréa Pozza, pela orientação, incentivo, apoio e confiança em mim depositada.

À Profa. Dra. Joyce Cristale e ao Prof. Dr. Diego Stéfani Martinez pela orientação, pelas portas abertas e por acreditarem que seria possível.

Ao Dr. Marcos Vinicius Lorevice pelos conselhos, por não ter desistido e por toda a colaboração na resolução das dificuldades inerentes ao seu desenvolvimento.

Aos colegas nanotóxicos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM por tornarem minhas idas ao laboratório tão prazerosas e cheias de aprendizados.

À Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar e aos membros do Laboratório de Controle Ambiental (LCA) do Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela infraestrutura e instruções.

Ao Dr. Alexandre Ataíde da Silva do Laboratório de Microfabricação (LMF) do LNNano por todo acompanhamento e ensinamentos.

Aos técnicos Anjaina Albuquerque, Josiane Vendemiatti e Gilberto de Almeida da FT, pelo suporte e cooperação.

Aos amigos que conquistei ao longo da pós-graduação, pelo apoio e companheirismo. Em especial Iure Bernardino e Maina Ruth que me acompanharam desde o início dessa jornada, e Luiz Esperidião que foi parceiro “demais da Contas”.

Aos meus familiares: Lourdes, Manoel, Vinicius, Uallas, Manuela e Emanuelle, que mesmo à distância estiveram presentes.

A todos aqueles que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

Ao Programa de Pós-graduação da FT – Unicamp pela infraestrutura e auxílio.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação Microscopia Eletrônica, Espectroscopia e Espalhamento

e Nanobiotecnologia, é reconhecida pela assistência durante os experimentos da Proposta 20221538.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A baixa qualidade do ar tem efeitos adversos para o clima, ecossistemas e para a saúde humana. O Material Particulado (MP) é um dos principais poluentes atmosféricos e representa uma séria preocupação para a saúde, sendo associada a doenças respiratórias e cardiovasculares, além de aumento das taxas de mortalidade. Entre os diferentes tamanhos de partículas, aquelas com menos de 100 nm de diâmetro (MP_{0,1}) passam por transformações como modificações no tamanho, estrutura e composição química devido à sua alta área superficial e reatividade, sendo precursoras de partículas nocivas e persistentes. Entre as tecnologias de controle, os filtros e membranas contendo Óxido de Grafeno (GO) têm alta capacidade para capturar MP. Assim, objetiva-se com este trabalho, o desenvolvimento, caracterização e análise da filtração de particulado por filtros de Tecido Não Tecido de polipropileno (TNT-PP) incorporados com GO. Para tanto, a modificação de filtros *meltblown* comerciais com surfactante Pluronic F-127 e GO ocorreu por duas técnicas: spray e imersão, gerando um revestimento nanoestruturado sobre as microfibras. A caracterização dos flocos de GO foi realizada por Microscopia de Força Atômica (AFM). Enquanto as morfologias e composição dos filtros foram caracterizadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), perfilometria de contato, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e tensiometria para ensaio de ângulo de contato. As imagens MEV demonstraram a conformação das fibras, bem como a evolução da formação do filme a partir da deposição de camadas de spray de GO. Os filtros TNT-PP/GO também foram avaliados quanto à captura do particulado por um Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS). Nesse contexto, a eficiência de filtração do MP_{0,1} é maior no meio filtrante funcionalizado (80,4%) em comparação ao filtro sem cobertura (66,2%) devido à presença de grupos funcionais oxigenados do GO. Além da manutenção da baixa queda de pressão (18,6 Pa) e fator de qualidade $\sim 0,086 \text{ Pa}^{-1}$ para a vazão do gás de 1,5 L/min. Assim, o protocolo de incorporação por spray revelou-se eficaz no melhoramento do meio filtrante, apresentando-se como uma estratégia viável e promissora para o desenvolvimento de novos materiais.

Palavras-chave: adsorção, filtros de ar, material particulado, polipropileno.

ABSTRACT

Poor air quality has adverse effects on climate, ecosystems, and human health. Airborne particulate matter (PM) is one of the main atmospheric pollutants, and poses a serious threat to health, being associated with respiratory and cardiovascular diseases, in addition to an increased rate of mortality. Among the different particle sizes, those with less than 100 nm ($PM_{0.1}$) undergo transformations like size modifications, structure, and chemical composition due to their high surface area and reactivity, being precursors of harmful and persistent particles. Among the control technologies, filters and membranes containing Graphene Oxide (GO) have a high capacity to capture PM. Thus, this work aims at the fabrication, characterization, and analysis of the filtration of particulate through polypropylene nonwoven fabric (NWF-PP) filters incorporated with GO. Therefore, commercial meltblown filters modification with the surfactant Pluronic F-127 and GO occurred by two techniques: spraying and immersion, generating a nanostructured coating over the microfibers. The GO flakes characterization was performed through atomic force microscopy (AFM). While the filters morphologies and composition were characterized by scanning electron microscopy (SEM), contact profilometry, Raman spectrometry, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and tensiometry for contact angle measurement. SEM images show the fibers conformation, as well as the evolution of the film formation from GO spray layers deposition. The NWF-PP filters also had their particle capture efficiency evaluated by a scanning mobility particle sizer (SMPS). In this context, the filtration efficiency of $PM_{0.1}$ is higher in the functionalized filter medium (80.4%) in comparison with the uncovered filter (66.2%) due to the presence of oxygen-containing functional groups. In addition to low pressure drop (18.6 Pa) and quality factor $\sim 0.086 \text{ Pa}^{-1}$ for gas flow rate at 1.5 L/min. Thus, the incorporation protocol turned out to be efficient in the enhancement of the filter medium, emerging as a viable and promising strategy for new materials development.

Keywords: adsorption, air filters, particulate matter, polypropylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da distribuição de aerossol por tamanho. Principais modas, fontes, formação e mecanismos de remoção de partículas.....	23
Figura 2 - Mecanismos de filtração do material particulado atmosférico.	27
Figura 3 - Eficiência de filtração de uma única fibra e a contribuição de diferentes mecanismos de filtração.	28
Figura 4 - Estrutura química do Óxido de Grafeno (GO)	31
Figura 5 - Esquemas da (a) deposição por spray, (b) teste de imersão em água e (c) deposição de GO por imersão.....	40
Figura 6 - Diagrama do esquema de amostragem de MP.....	41
Figura 7 - Medição do diâmetro das fibras do filtro 80 g/m ² por imagem MEV.	42
Figura 8 - Esquema da unidade experimental para determinação da eficiência de filtração.	44
Figura 9 - Histogramas dos diâmetros das fibras TNT (a) 80 g/m ² e (b) <i>meltblown</i> ; e gráficos Q-Q para os diâmetros das fibras (c) 80 g/m ² e (d) <i>meltblown</i>	48
Figura 10 - Imagens de MEV do TNT-PP: (a) sem cobertura, (b) 1xGO, (c) 2xGO, (d) 5xGO, (e) 10xGO, (f) estrutura química do copolímero Pluronic [®] F-127 e a deposição do GO sobre as fibras de TNT.....	49
Figura 11 - Informações topográficas por perfilometria de contato demonstrando a superfície dos filtros (a) TNT-PP sem preenchimento, (b) 1xGO, (c) 2xGO e (d) 10xGO.	51
Figura 12 - Esquema da formação do filme de GO a partir da deposição de camadas de spray.	51
Figura 13 - Filtros imersos em água (a) 1xGO-A, (b) 5xGO-A e (c) 10xGO-A. (d) Avanço do ângulo de contato das membranas filtrantes TNT-PP, 1xGO, 2xGO, 5xGO e 10xGO.	52
Figura 14 - Imagens MEV de regiões degradadas do filtro 5xGO.....	53
Figura 15 - Espectros FTIR do PP sem cobertura, PP com uma camada de Pluronic F-127 (1%), e 1, 2, 3, 5 e 10 esguichos de GO (1,0 mg/mL).....	54
Figura 16 - Estrutura molecular do polipropileno.	54
Figura 17 - Estrutura molecular do Pluronic F-127.....	55

Figura 18 - (a) Espectro Raman do Pluronic F-127 (sólido), e filtros PP e F127; (b) Estrutura esperada para a interação do nanocompósito; (c) Espectro Raman do filtro 5xGO.	56
Figura 19 - Evolução do espectro Raman para os filtros (a) produzidos por spray e (b) imersos em água.	57
Figura 20 - (a) Imagem da topografia do GO por AFM. (b) Zoom sobre a topografia de um floco de GO. (c) Modelo 3D do floco de GO.	58
Figura 21 - Imagens MEV após filtração do TNT (a) sem cobertura, (b) 5xGO em região com menos filme, (c) 5xGO em região com mais filme, (d) 5xGO imerso em água (5xGO-A), (e) 10xGO e (f) 10xGO imerso em água (10xGO-A).	59
Figura 22 - Distribuição das nanopartículas utilizando DEHS diluído em álcool isopropílico.	60
Figura 23 - Eficiências de filtração por diâmetro de partícula (d_p) na vazão 3 L/min. ..	61
Figura 24 - Eficiências de filtração por diâmetro de partícula (d_p), na vazão 1,5 L/min.	63
Figura 25 - Eficiência de filtração dos filtros TNT-PP/GO imersos em água.	64
Figura 26 - Eficiência de filtração dos filtros produzidos pelo spray da suspensão de F127 e GO (protocolo II).	65
Figura 27 - Eficiência de filtração dos filtros produzidos pelo método da imersão na suspensão com F127 e GO.	66
Figura 28 - Comparação da eficiência de filtração para $MP_{0,3}$ em termos de fator de qualidade pelo inverso da queda de pressão (ΔP).	69
Figura 29 - Comparação da eficiência de filtração para $MP_{0,1}$ em termos de fator de qualidade pelo inverso da queda de pressão (ΔP).	70
Figura 30 - Análise de Componentes Principais (PCA) para dados dos meios filtrantes com variáveis das formas de produção e tratamentos relacionados aos filtros.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistematização dos trabalhos que utilizam Óxido de Grafeno para coleta de Material Particulado atmosférico.....	33
Tabela 2 - Principais parâmetros dos diâmetros das fibras.	47
Tabela 3 - Identificação dos filtros e resultados dos testes de eficiência para vazão 3,0 L/min.	62
Tabela 4 - Identificação dos filtros e resultados dos testes de eficiência para vazão 1,5 L/min.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- AGV – Amostrador de Grande Volume
- AMS – Espectrometria de massas de aerossóis (*Aerosol Mass Spectrometry*)
- AOS – Aerossóis orgânicos secundários
- APV – Amostrador de Pequeno Volume
- ATR-FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
- CI-MS – Espectrometria de massas por ionização química (*Chemical Ionization Mass Spectrometry*)
- CP – Componente principal
- CV – Coeficiente de variação
- DMA – Analisador de Mobilidade Diferencial (*Differential Mobility Analyzer*)
- EM – Espectrometria de Massas
- EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)
- EUA – Estados Unidos da América
- FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization*)
- FQ – Fator de Qualidade
- HEPA – *High Efficiency Particulate Air*
- HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático
- IARC – Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (*International Agency for Research on Cancer*)
- IMS – Espectrometria de mobilidade iônica (*Ion Mobility Spectrometry*)
- ISO – Organização Internacional de Normalização (*International Standardization Organization*)
- LGO – *Large-sized Graphene Oxide*
- M – *Meltblown*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MP – Material Particulado
- MPPS – Tamanho de partícula de maior penetração (*Most Penetrating Particle Size*)

mTNP – Nanopartículas de turmalina modificadas (*modified tourmaline nanoparticles*)

GO – Óxido de Grafeno

RGO – Óxido de Grafeno Reduzido

OMS – Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization - WHO*)

PAN – Poliacrilonitrila

PCA – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

PE – Poliéster

PEO-PPO-PEO – poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)

PHE – Fenantreno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PTS – Partículas Totais em Suspensão

PVA – Álcool polivinílico

PVP – Polivinilpirrolidona

Q-Q – Quantil-quantil

Ra - Rugosidade média

RSL – Revisão Sistemática da Literatura

Rq - Desvio médio quadrático da média de rugosidade

S – *Spunbond*

SCR - Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction*)

SMPS - Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (*Scanning Mobility Particle Sizer*)

SMS – *Spunbond-meltblown-spunbond*

TNT – Tecido Não Tecido

LISTA DE SÍMBOLOS

% – Símbolo percentual

< – Menor que

= – Igual

> – Maior que

≤ – Menor ou igual

® – Marca registrada

Am-241 – Amerício-241

C – Carbono

cm – Centímetro

cm⁻¹ – Centímetro recíproco

cm² – Centímetro quadrado

COOH – Ácido carboxílico

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CV – Coeficiente de variação

d_a – Diâmetro aerodinâmico

DEHS – Sebacato de bis(2-etilhexilo) (*Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat*)

d_F – Diâmetro médio das fibras

d_p – Diâmetro da partícula

g – Grama

h – Hora

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

kDa – Quilodalton

KMnO₄ – Permanganato de potássio

Kr-85 – Criptônio-85

L – Litro

m – Metro

m/v – Relação massa/volume

mg – Miligrama

mL – Mililitros

N – Nitrogênio

NaNO₃ – Nitrato de sódio
NO₃ – Nitrato
NO_x – Óxidos de nitrogênio
O – Oxigênio
O₃ – Ozônio
°C – Graus Celsius
OH – Hidroxila
P – Pressão
Pa – Pascal
Pa⁻¹ – Pascal recíproco
rpm – Rotações por minuto
s - Segundo
Si₃N₄ – Nitreto de silício
SO₂ – Dióxido de enxofre
™ - Marca comercial (*trademark*)
und – Unidade
ZnO – Óxido de zinco
δ_{as} – Deformação angular assimétrica no plano
ΔP – Diferença de pressão
δ_s – Deformação angular simétrica no plano
μg – Microgramas
μm – Micrometro
v_{as} – Deformação axial assimétrica
v_s – Deformação axial simétrica
σ – Desvio padrão
τ – Deformação simétrica fora do plano
ω – Deformação assimétrica fora do plano
η – Eficiência de filtração

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	19
1 INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO II	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	21
2.1.1 Fontes e Processos de Formação do MP	24
2.1.2 Remoção e Mecanismos de Filtração	25
2.2 FILTROS DE TECIDO-NÃO-TECIDO	29
2.3 FILTROS COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	31
CAPÍTULO III	37
3 OBJETIVOS	37
3.1 OBJETIVO GERAL.....	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
CAPÍTULO IV	38
4 METODOLOGIA	38
4.1 SÍNTESE DO GO.....	38
4.2 PROTOCOLO DE INCORPORAÇÃO DO GO NAS FIBRAS.....	38
4.3 AMOSTRAGEM DO MP	41
4.4 CARACTERIZAÇÕES	41
4.6 PARÂMETROS DE PERFORMANCE	43
CAPÍTULO V	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 MORFOLOGIA SUPERFICIAL	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS FILTRANTES	53
5.3 AMOSTRAGENS DE MP	58
5.4 PERFORMANCE DE FILTRAÇÃO	60

CAPÍTULO VI	73
6 CONCLUSÕES	73
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
CAPÍTULO VII.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
APÊNDICE A – PROTOCOLO DA RSL	86
APÊNDICE B – TESTES COM DIFERENTES MEMBRANAS	
COMERCIAIS DE PP	89

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema ambiental global que afeta a saúde humana e os ecossistemas. Um dos principais poluentes do ar é o material particulado, que consiste em partículas sólidas e líquidas presentes no ar em suspensão (Alves, 2005; Seinfeld; Pandis, 2006). Os seus efeitos estão relacionados ao aumento nas taxas de mortalidade, doenças cardiovasculares e respiratórias (Godoi *et al.*, 2021; Racherla; Adams, 2006). Além disso, a exposição frequente por longos períodos é a principal causa de problemas de saúde relacionados à poluição do ar (Areias *et al.*, 2014). Essas partículas são provenientes de diversas fontes antropogênicas e naturais, sendo uma mistura de contaminantes particulados (fumaça, fuligem, etc.), poeiras e contaminantes biológicos (pólen, alérgenos de ácaro, vírus, fungos, bactérias, etc.) (Kim; Cho; Park, 2016).

Embora haja similaridades na composição do MP ao redor do mundo, a mistura de componentes e concentrações é diversa, incluindo grupos inorgânicos, orgânicos (polares e apolares), além de uma grande quantidade de elementos traços (aqueles encontrados no ambiente em concentração menor que 100 µg/g) (Gonçalves, 2021; Seinfeld; Pandis, 2006; Shah; Balkhair, 2011). O MP pode variar em tamanho, forma e composição, sendo classificado em fração fina, com partículas de diâmetro aerodinâmico ($d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$ (MP_{2,5}), e fração inalável com $d_a \leq 10,0 \mu\text{m}$ (MP₁₀) (Freitas; Solci, 2009). Devido à sua alta área superficial, principalmente da fração MP_{2,5}, esse particulado pode adsorver compostos como metais de transição, radicais livres e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) (Guarnieri; Balmes, 2014).

A captura de partículas de aerossol por filtros é o método mais comum de amostragem e amplamente utilizado para limpeza do ar. Devido à complexidade do MP e dos seus adsorvatos, sua remoção também é dificultada. Os filtros convencionais de MP consomem altas quantidades de energia e requerem muito espaço para sua implantação, por isso vários filtros foram desenvolvidos utilizando nanomateriais (Jeong *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017), sendo energeticamente mais eficientes. Muitos tipos de polímeros nanofibrosos como poliácridonitrila (PAN), polivinilpirrolidona (PVP), poliestireno (PS), álcool polivinílico (PVA) e polipropileno (PP) vêm sendo estudados para remoção de poeiras (Liu *et al.*, 2015). Entretanto, para além das nanofibras, os nanocompósitos

também agregam qualidades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira gasosa ao desenvolvimento de novos materiais (Smith *et al.*, 2019).

Por suas características adsorptivas, o Óxido de Grafeno (GO) é um composto que se destaca em processos de filtração (Abd-Elhamid *et al.*, 2019). O GO possui inúmeros grupos funcionais ricos em oxigênio na sua superfície, como os radicais hidroxilas (OH·) e ácidos carboxílicos (-COOH) (Abd-Elhamid *et al.*, 2018). As técnicas mais comuns de incorporação de GO em substratos incluem revestimentos por imersão, rotação e pulverização (Vaqueiro-Contreras *et al.*, 2018). Essas técnicas podem ser facilmente incorporadas a uma linha de produção, o que torna sua utilização mais atrativa.

Esta dissertação está dividida em sete capítulos. Neste Capítulo I, apresenta-se a pesquisa e as motivações para realização do estudo. No Capítulo II explora-se a literatura acerca do tema por meio de revisão da bibliografia sobre do Material Particulado e processos de filtração, bem como a problemática e os avanços recentes descritos na literatura. No Capítulo III apresenta-se os objetivos geral e específicos do trabalho. No Capítulo IV elucida-se a produção do filtro nanocompósito e os processos de caracterização. No Capítulo V dedica-se à análise das caracterizações e uma investigação a respeito da qualidade do filtro para coleta de MP atmosférico a partir das observações alcançadas. No Capítulo VI sintetiza-se as conclusões do estudo e as perspectivas para futuras pesquisas. Por fim, no Capítulo VII estão listados os trabalhos que embasaram e fundamentaram toda as discussões aqui apresentadas.

Nesse sentido, é importante estudar as propriedades dos filtros de ar para melhorar a sua captura de MP, auxiliando no desenvolvimento de um filtro de ar econômico e energeticamente eficiente. Em vias gerais, o presente trabalho tem como objetivo aumentar a eficiência de captura de MP em filtros de Tecido Não Tecido (TNT) de PP por meio da incorporação do GO, um nanomaterial com propriedades adsorventes e alta área superficial específica. Para isso, serão estudadas diferentes estratégias de adição de GO por deposição física nas fibras do TNT. Busca-se assim, que GO incorporado seja resiliente ao processo de filtragem e resulte em maior eficiência de adsorção dos meios filtrantes.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA

A poluição do ar é um problema grave em muitas localidades devido ao crescimento da população, frota de veículos e indústrias, resultando na deterioração de ambientes, que afetam a qualidade ambiental e a saúde humana (Vita Oktaviana; Apriliani; Khusnul Arif, 2018). De acordo com a Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 2023), mais de 90% da população mundial vive em locais onde a poluição excede os limites recomendados, o que ameaça a saúde humana, causando doenças crônicas e mortes prematuras (Betha; Behera; Balasubramanian, 2014).

Na última década, nanopartículas tóxicas atribuídas à poluição atmosférica foram identificadas em tecidos cerebrais humanos (Maher *et al.*, 2016). Emissões de nanopartículas metálicas semelhantes, em forma de aglomerados, foram identificadas em motores de combustão interna (Liati *et al.*, 2015), demonstrando contribuição da poluição atmosférica nos danos à saúde associados, principalmente, à vida nas cidades. Outros estudos sugerem a distribuição dessas nanopartículas em múltiplos órgãos como responsáveis por falhas cardíacas agudas, associadas a patologias neurodegenerativas ou à morte seres vivos (Plascencia-Villa *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2022).

O impacto da poluição dos particulados atmosféricos tem sido objeto intenso de estudos, resultando em fortes evidências dos seus efeitos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Nesse sentido, estudar o MP tornou-se uma preocupação global e a mitigação de seus efeitos um tópico imperativo.

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O termo aerossol é definido como a suspensão de partículas sólidas ou gotículas, exceto água pura, dispersas num gás, com dimensões inferiores a 100 µm, mas tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas (Seinfeld; Pandis, 2006). O termo inclui a parte condensada e a parte gasosa que a rodeia, porém ocasionalmente é usado para representar apenas as partículas da suspensão, ou seja, o material particulado (MP) do sistema (Seigneur, 2019). Essas dispersões aéreas variam de acordo com as suas propriedades físicas, composição química, concentração, tamanho, morfologia e homogeneidade espacial da dispersão (Alves, 2005).

As partículas atmosféricas podem induzir diversos efeitos, tais como diminuição da visibilidade, alterações no pH da água em corpos hídricos, danos às estruturas urbanas, à saúde humana e das plantas, além de variações de temperatura. Por outro lado, MPs como o aerossol marinho são benéficos para a dinâmica atmosférica. Partículas pequenas podem atuar como núcleos de condensação, permitindo com que o vapor de água se condense sobre eles, e sendo essenciais para a formação das chuvas (Manahan, 2000).

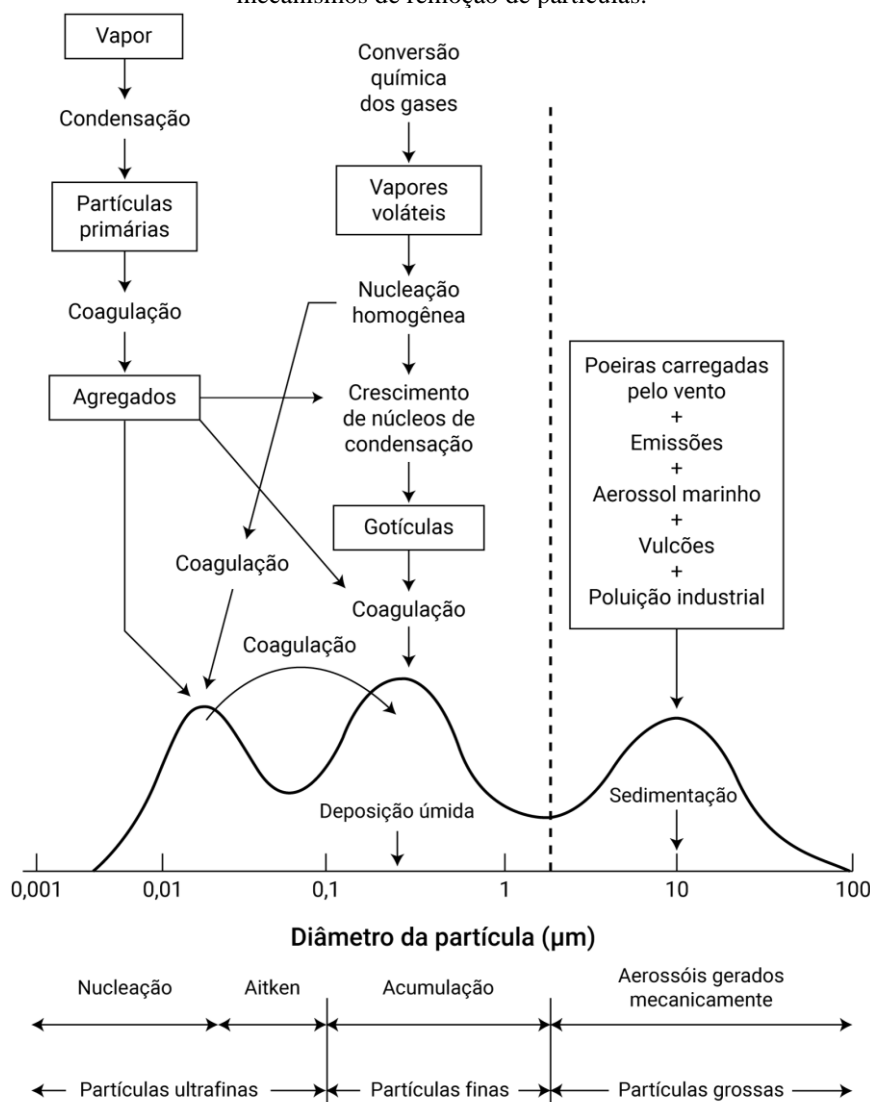
A dinâmica dessas partículas na atmosfera está intrinsicamente ligada ao seu tamanho. Ao longo do tempo, a distribuição do MP por classes de tamanhos demonstrou-se um bom parâmetro, devido às similaridades dos comportamentos das partículas nestas faixas. O diâmetro aerodinâmico (d_a) de uma partícula equivale ao diâmetro esférico de uma partícula com densidade unitária (1 g cm^{-3}) e a mesma velocidade de sedimentação que a partícula de interesse. As partículas com $d_a \leq 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) são chamadas partículas finas, enquanto aquelas com diâmetro superior são classificadas como partículas grossas ou grosseiras. O MP_{10} , composto por partículas com $d_a \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$, por vezes referido como partículas inaláveis, abrange tanto as partículas finas quanto uma fração das partículas grossas (Seigneur, 2019).

Por definição, as partículas ultrafinas possuem $d_a \leq 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ (100 nm) ($\text{MP}_{0,1}$). Nesse contexto, um nanotubo que tenha mais de 100 nm, embora classificado como nanopartícula, não atende aos critérios de partícula ultrafina. Em contrapartida, uma partícula ultrafina pode ser considerada como uma nanopartícula. Ainda, embora o $\text{MP}_{2,5}$ inclua as partículas ultrafinas, em termos de massa essa fração é irrisória (Kwon; Ryu; Carlsten, 2020; Seigneur, 2019).

As espécies químicas do MP compõem uma mistura complexa, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos como carbono elementar (CE), aerossóis sulfato, nitrato, amônio, metais tóxicos, entre outros (Huang *et al.*, 2014). Sua concentração e proporção varia em relação à localização geográfica, condições meteorológicas e fontes específicas de MP. Fatores como a estrutura geomorfológica do entorno, atividades de construção, cigarro, queimas de biomassa, rodovias e características dos veículos tornam o aerossol único em cada localidade (Chen; Hoek, 2020).

As curvas de distribuição de tamanho do aerossol, conforme Figura 1, são uma combinação de diferentes modas. Partículas submicrométricas são usualmente divididas em três modas: a moda de nucleação (partículas menores que cerca de 20-30 nm), moda dos núcleos de Aitken (partículas entre 20-30 nm até 100 nm), e moda de acumulação (partículas entre 100 nm e 2,5 μm) (Wang *et al.*, 2017).

Figura 1 - Esquema da distribuição de aerossol por tamanho. Principais modas, fontes, formação e mecanismos de remoção de partículas.



Fonte: Adaptado de Alves (2005) e Seinfeld e Pandis (2006).

No esquema, a moda de nucleação e a moda de Aitken foram simplificadas devido à representação destas frente à fração mássica, embora representem grande do número de partículas no aerossol. A nucleação é o processo de aglomeração de moléculas gasosas até atingirem estabilidade termodinâmica, originando as partículas (Shen *et al.*, 2016). A condensação de vapores durante processos de combustão e a conversão gás-partícula estão diretamente relacionados à moda da nucleação. Essas partículas são removidas da atmosfera juntamente com partículas maiores após coagularem (Paasonen *et al.*, 2016; Seinfeld; Pandis, 2006).

Já na moda de acumulação, as fontes de partículas são àquelas provenientes da moda de nucleação, e a condensação de vapores em partículas pré-existentes, causando

aumento no seu tamanho. Nessa faixa, os mecanismos de remoção são pouco eficientes, fazendo com que o particulado se acumule e possuindo maiores tempos de residência (Paasonen *et al.*, 2016; Seinfeld; Pandis, 2006).

Para além das partículas submicrométricas, a moda grossa contempla partículas maiores, com $d_a > 2,5 \mu\text{m}$. Sua formação geralmente se dá por processos mecânicos antropogênicos ou naturais. Sua velocidade de sedimentação é alta e possuem relativo baixo tempo de residência na atmosfera (Seinfeld; Pandis, 2006). Além da distribuição dos tamanhos, a composição de cada fração tende a ser diferente, dadas as interações físico-químicas às quais cada fração está sujeita.

2.1.1 Fontes e Processos de Formação do MP

As fontes naturais de MP abrangem vulcões, ventos com poeiras, aerossóis marinhos e emissões biológicas, por exemplo. Enquanto algumas fontes antropogênicas incluem emissões veiculares, de atividades industriais e queimadas (Alves, 2005; Kanakidou *et al.*, 2005). Muitas fontes externas de poluição estão associadas à poluição do ar, entretanto, também se verifica que, para muitas localidades, a infiltração ou ventilação de MP para os ambientes internos agrava de forma severa a saúde humana (Chen *et al.*, 2012). Além disso, atividades domésticas como preparo de alimentos, fumaça de cigarro ou incensos possuem grande influência na concentração de MP nos ambientes internos (Huang *et al.*, 2014; Kanakidou *et al.*, 2005).

Os aerossóis podem, em geral, serem divididos entre primários e secundários. As partículas podem ser emitidas diretamente da fonte para o ar (aerossol primário), como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COV), HPAs e os MPs (Guimarães, 2016). Uma vez na atmosfera, as partículas podem mudar seu tamanho e composição por condensação de vapores, evaporação, coagulação com outras partículas, reações químicas ou por supersaturação de água. A partir das reações dos poluentes primários na atmosfera, formam-se os poluentes secundários como ozônio (O_3) e aerossóis orgânicos secundários (AOS) (Cash *et al.*, 2016; Claeys *et al.*, 2004). Nesse sentido, as fontes emissoras não necessariamente emitem diretamente as partículas, mas também gases que podem reagir quimicamente e condensar como partículas (Donahue; Robinson; Pandis, 2009; Seinfeld; Pandis, 2006).

Um fator importante nos processos de transformação é a luz solar, que promove a formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), principal responsável pela oxidação dos poluentes

primários emitidos na atmosfera (Claeys *et al.*, 2004; Guimarães, 2016). As hidroxilas também têm um papel importante remoção de componentes da atmosfera, uma vez que reagem com diversos contaminantes, tornando-os solúveis em água e possibilitando a remoção por deposição úmida (Antonangeli *et al.*, 2011).

Dentre as espécies inorgânicas mais comuns estão sulfato, nitrato e amônio. O sulfato é resultante da oxidação do SO_2 em H_2SO_4 , o nitrato resultado da oxidação de NO_2 em HNO_3 e amônio se origina da associação da amônia com sulfato e nitrato (Seigneur, 2019). Espécies orgânicas, porém, representam uma parcela significativa fração mássica submicrométrica do aerossol (entre 20 e 90%), dependendo da localidade e estação do ano (Kanakidou *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007).

Esses aerossóis orgânicos possuem uma ampla variedade de volatilidades, polaridades, com diversos grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e sulfurados (Ditto *et al.*, 2018). Além disso, aerossóis orgânicos são fundamentais em muitos processos ambientais. Exercem um impacto direto no clima absorvendo e espalhando a radiação solar e indiretamente influenciando nas propriedades microfísicas e radiativas das nuvens quando atuam como agentes de nucleação (Knopf; Alpert; Wang, 2018; Mahrt *et al.*, 2021).

Embora ainda haja muitas incertezas a nível molecular, os estudos sobre a composição química dos aerossóis orgânicos avançaram consideravelmente nos últimos anos. Isso se deve à aplicação de métodos como a espectrometria de massas (EM), que possibilita por exemplo a espectrometria de massas de aerossóis (AMS) com vaporização eletrotérmica, ionização química (CI-MS) ou mobilidade iônica (IMS) (Ditto *et al.*, 2018; Jimenez *et al.*, 2009; Krechmer *et al.*, 2016). Destacando-se a cromatografia gasosa acoplada à EM (CG-EM) como uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada em amostras ambientais (Gentner *et al.*, 2012).

2.1.2 Remoção e Mecanismos de Filtração

Os efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações do MP, ascenderam preocupações acerca das formas como esse particulado poderia ser controlado. Entretanto, o desenvolvimento de estratégias de controle para sua redução é um desafio, uma vez que é necessário identificar numerosas fontes de particulados, incluindo as emissoras dos gases precursores da fração secundária.

A dispersão de poluentes é determinada por muitos parâmetros, notadamente a estabilidade atmosférica e o vento. Eventualmente, partículas são removidas da atmosfera por dois mecanismos naturais: deposição seca, e deposição úmida. A deposição seca refere-se à transferência direta de espécies particuladas da atmosfera para a superfície. Já a deposição úmida refere-se a todos os processos em que o particulado é transferido para a superfície com apoio de fase aquosa, como chuva, neblina, neve, entre outros (Pan; Wang, 2015; Seinfeld; Pandis, 2006).

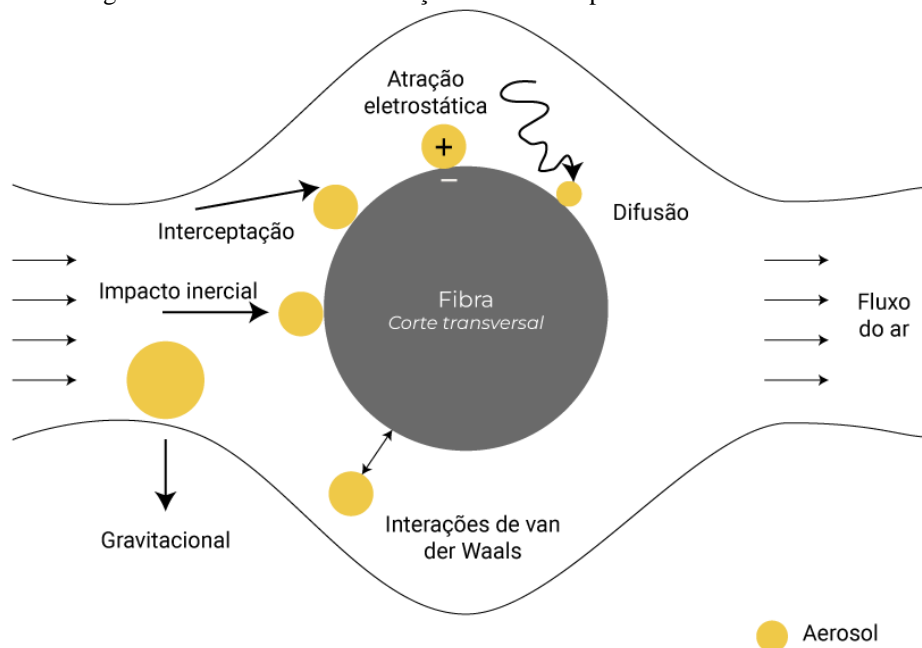
Deposição seca e úmida fazem com que o tempo de residência desses compostos na troposfera seja relativamente curto, entre poucos dias a semanas. Diferente do tempo de residência de gases traços, que podem ter um tempo de vida entre menos de um segundo a mais de um século (Seinfeld; Pandis, 2006). Nesse contexto, dada a diversidade de compostos, mesmo aqueles com menor tempo de residência podem possuir alto potencial nocivo. Assim, além dos processos naturais de remoção, a filtração apresenta-se como uma tecnologia alternativa necessária.

A filtração dos gases consiste na separação entre o fluido e a fase sólida, e para tal, é necessário que uma barreira porosa (ou pelo menos semipermeável) esteja no caminho do escoamento do ar, onde ocorre a captura dos sólidos (Sparks; Chase, 2016). As partículas não acompanham a vazão de gás porque seu momento é diferente, fazendo-as menos propícias ao desvio em relação à fase gasosa (Li *et al.*, 2014). Em geral, há dois tipos de filtros de ar: membrana porosa, feito com poros em substrato sólido (porosidade < 30%); e fibroso, que capturam poluentes por meio de espessas barreiras físicas e adesão (porosidade > 70%) (Liu *et al.*, 2015).

MPs com diâmetros maiores que os poros podem ficar depositados na superfície externa do meio filtrante, processo conhecido como filtração superficial. Conforme essas partículas bloqueiam os poros, a vazão de gás tende a diminuir. Enquanto isso, as partículas menores percorrem os caminhos tortuosos dos poros, sendo depositadas no interior do meio filtrante. Esse processo é conhecido como filtração interna (Sutherland, 2008). Como o aerossol contém diferentes tamanhos de MPs (até 100 μm), à medida que se depositam, vão aglomerando-se formando uma camada de pó conhecida como torta de filtração. As partículas menores podem migrar por entre as partículas maiores, e se depositarem nas camadas mais internas da torta filtrante, no interior dos meios filtrantes, formando os dendritos (chamados também de pontes), fechando os poros, dificultando a passagem do ar (Chen; Hsiau, 2009; Sutherland, 2008).

A filtração ainda pode ocorrer por diferentes mecanismos de coleta como: difusional, inercial, interceptação direta, gravitacional e eletrostático (Hinds, 1999), conforme ilustrado na Figura 2. O mecanismo difusional é resultante do movimento Browniano, em que partículas pequenas ($< 0,1 \mu\text{m}$) não seguem as correntes do ar devido às colisões com as moléculas do ar, o que aumenta a probabilidade de choque e deposição nas fibras. Já o mecanismo inercial afeta principalmente as partículas maiores ($> 0,2 \mu\text{m}$) em velocidades mais altas, que tem dificuldade em permanecer com a mesma velocidade do ar e se chocam com as fibras (Liu, 2010). A interceptação direta refere-se ao menor tamanho do poro em relação ao maior tamanho da partícula, bloqueando a sua passagem. Enquanto o mecanismo gravitacional é decorrente da ação da gravidade sobre partículas maiores em baixas velocidades, mudando a sua trajetória em relação à trajetória do ar. Por fim, o mecanismo eletrostático ocorre quando há interação eletrostática entre a partícula e o coletor (Coury, 1983; Liu, 2010). As interações entre diferentes materiais e aerossóis acarretam diferentes mecanismos de filtração.

Figura 2 - Mecanismos de filtração do material particulado atmosférico.

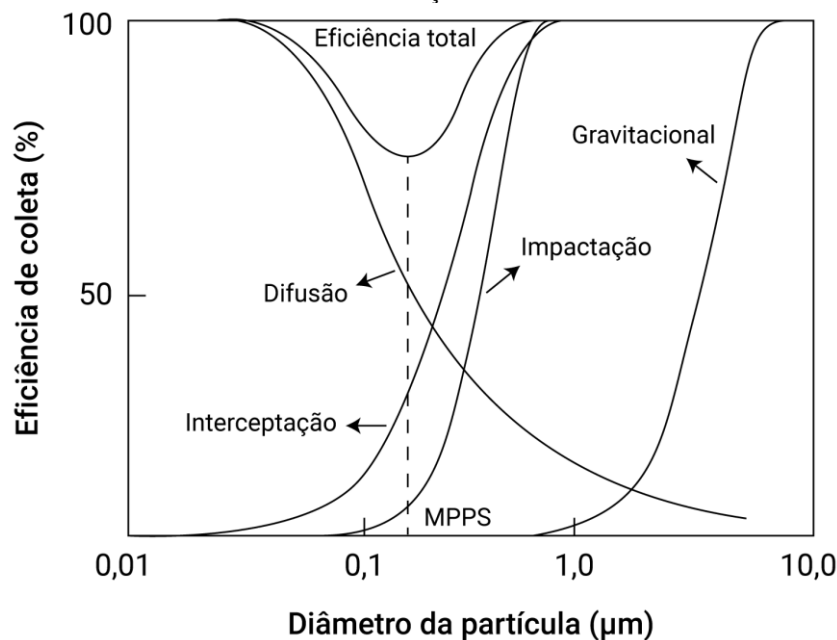


Fonte: Adaptado de Kadam, Wang e Padhye (2018).

Os mecanismos de filtração das partículas do aerossol dependem do tamanho da fibra, da velocidade do gás e do tamanho da partícula. A Figura 3 ilustra a eficiência de filtração típica para esses mecanismos e soma das contribuições de cada mecanismo. A impactação inercial e a captura é um mecanismo importante para partículas com diâmetro

maior que 300 nm, enquanto a difusão Browniana é o mecanismo predominante de filtração para as partículas menores que 100 nm (Yang, 2012). Há ainda o tamanho de partícula de maior penetração (ou *Most Penetration Particle Size* – MPPS), que é o tamanho de partícula que alcança a maior penetração no meio filtrante e ocorre a menor eficiência de filtração, em geral (Li *et al.*, 2014).

Figura 3 - Eficiência de filtração de uma única fibra e a contribuição de diferentes mecanismos de filtração.



Fonte: Adaptado de Hinds (1999).

Inicialmente, a filtração ocorre pela deposição de partículas entre as fibras, formando estruturas chamadas dendritos. As forças que mantêm as partículas aderidas aos filtros são denominadas forças de adesão. O acúmulo de partículas recobre as fibras e assim, elas formam a chamada torta filtrante. Essa camada passa então a ser responsável pela captura de outras partículas. E as forças que mantêm os particulados juntos à torta são denominadas forças de coesão (Billings, 1970; Marshall; Li, 2014; Shao; Ruan; Li, 2021).

Em geral, as nanofibras possuem as maiores eficiências de filtração na faixa MPPS, devido à sua alta área superficial, o que aumenta as interações entre as nanofibras e o MP (Hinds, 1999; Le *et al.*, 2024). Filtros fibrosos são manufacturados com fibras de diferentes diâmetros, sendo classificadas como nanofibras aquelas com diâmetro menores que 1 µm (Podgórski; Bałazy; Gradoń, 2006). Devido à alta área superficial enquanto mantém baixa resistência à passagem do ar, elas geram menor queda de pressão, o que

favorece a captura de partículas do aerossol (Kadam; Wang; Padhye, 2018; Lu *et al.*, 2021).

Considerando a ampla presença dos MP no ar e os riscos associados à sua exposição, a compreensão das dinâmicas desses compostos faz-se necessário de modo a ampliar estratégias eficientes de captura. Além disso, é importante estudar as propriedades dos filtros de ar (área superficial específica e composição química superficial), bem como novas rotas de produção ou de incorporação de nanomateriais que possam incrementar esses filtros na captura de MP, auxiliando no desenvolvimento de filtros eficientes e com pluralidade de adsorção. Assim, sistemas de filtração com mais mobilidade, de baixo custo e com menores impactos ambientais são cada vez mais necessários, dada a diversidade das fontes emissoras e dos compostos gerados.

2.2 FILTROS DE TECIDO-NÃO-TECIDO

Observa-se na literatura dificuldades na definição do que é o Tecido Não Tecido (TNT), sendo comumente encontradas definições sobre o que ele não é. A definição padrão da Organização Internacional de Normalização (em inglês *International Standardization Organization*) na ISO 9092:2019 define TNT como um “conjunto fibroso projetado, essencialmente plano, com um nível de integridade estrutural preparado por processos físicos e/ou químicos, excluindo tecelagem, tricô ou papelaria” (ISO, 2019). A EDANA, uma associação global das Indústrias de TNT e relacionados, ainda acrescenta que não tecidos são folhas de fibras, contínuos filamentos ou fios descontínuos de qualquer origem, que formam uma manta unida por seja qual for o modo (Lagemaat, 2023).

Em termos gerais, a produção de TNT pode ser dividida em duas fases: a preparação da manta que compõe a folha de fibras ou filamentos; e a ligação ou consolidação dessa manta formando uma estrutura coesa. Há diferentes formas de formar essa estrutura e cada uma delas implica em características particulares do produto final. A produção de não tecidos comumente ocorre por três vias: via seca (*drylaid*), via úmida (*wetlaid*) ou via fundida (*spunmelt*). Enquanto os processos de consolidação da manta são mecânicos (fricção), químicos (adesão) ou térmicos (coesão) (ABINT, 2023; Russell; Smith, 2016).

Os não tecidos produzidos por via fundida são compostos por processos de extrusão (*spunbond*) ou sopro (*meltblown*). Em geral, no processo *spunbond* ocorre a

extrusão dos polímeros termoplásticos em filamentos contínuos, que se depositam resfriados e estirados em forma de manta sobre uma esteira (ABINT, 2023). Já no processo *meltblown*, o polímero termoplástico é fundido em uma fieira com orifícios de pequenos diâmetros e soprado por jatos de gás quente, em alta velocidade e em regime turbulento, formando filamentos em várias orientações (Roberts; Ghosh; Pourdeyhimi, 2023).

A produção de filtros de TNT por via fundida ocorrem a partir das fibras do tipo *spunbond* (S), *meltblown* (M) e combinações entre elas. As máscaras cirúrgicas comerciais, por exemplo, são comumente compostas por três camadas, formando o compósito *spunbond-meltblown-spunbond* (SMS). Polipropileno e poliéster (PE) são os materiais mais comuns utilizados, porém poliamida, polietileno e ácido polilático também se destacam (Russell; Smith, 2016). Por seu baixo custo, os filtros *meltblown* são frequentemente combinados com outros não tecidos, tornando-se importantes em diferentes aplicações, como meio filtrante, adsorventes de óleo e produtos descartáveis de higiene.

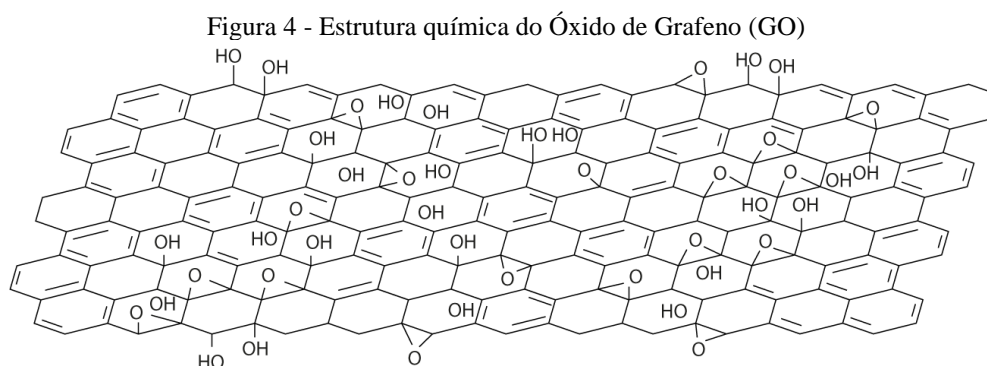
Filtros de TNT são práticos para reduzir os riscos associados ao MP, devido à sua porosidade, viabilidade produtiva e baixo-custo. Entretanto, esses filtros removem MP com relativa baixa eficiência, e são comuns camadas adicionais de materiais como filmes microporosos e carvão ativado, ou filtração eletrostática a fim de melhorar sua performance filtrante (Xu *et al.*, 2020).

Filtros TNT são amplamente utilizados em diferentes contextos. O TNT de PP, por exemplo, não absorve umidade como outras fibras sintéticas e naturais, e tornou-se dominante para máscaras de uso pessoal. Esses filtros produzidos pelo processo *meltblown* podem possuir qualidades superiores aos filtros de alta eficiência na retenção de partículas (*High Efficiency Particulate Air* – HEPA), possuindo mais de 99,95% de eficiência filtrante (Hwang; Roh; Park, 2018). Entretanto, eles possuem limitações quanto à seletividade de poluentes orgânicos (Han *et al.*, 2022; Hwang; Roh; Park, 2018). Em geral, membranas de filtros tradicionais podem filtrar algumas partículas inorgânicas no MP por interação física e compressão espacial. Entretanto, muitas partículas orgânicas com grupos funcionais apolares (C-C, C-H e C=C) são mais difíceis de serem capturadas devido à falta de interações químicas intermoleculares entre o particulado e os poluentes (Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019a, 2018a). Polímeros com maior momento dipolar têm mais eficiência na captura de MP, uma vez que grupos funcionais polares, como C-O, C=O e C-N, estão comumente presentes na superfície do MP (Liu *et al.*, 2015).

Dependendo da aplicação desejada, os filtros TNT-PP podem ser acrescidos de repelentes antimicrobianos e agentes antiestáticos a fim de garantir performance e conforto de uso (Han *et al.*, 2022; Hwang; Roh; Park, 2018). Além disso, modificações na superfície ou na blenda polimérica podem melhorar as propriedades do TNT, como possibilitar a transferência unidirecional de umidade e calor, ou melhorar a atividade antibacteriana (Han *et al.*, 2022; Miao *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2018). Entre os biocidas, compostos de prata têm se provado bons agentes antimicrobianos, além dos nanometais inorgânicos, óxidos metálicos como ZnO e cerâmicos como Si₃N₄ (Han *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2020).

2.3 FILTROS COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono, com arranjo bidimensional, organizada em uma rede hexagonal (Geim; Novoselov, 2007). Já o óxido de grafeno (GO) é um material nanoestruturado com semelhanças estruturais ao grafeno, porém difere pela existência de grupos funcionais em seus flocos (Dong *et al.*, 2017). Devido à sua ótima capacidade de adsorção, o GO também vem sendo incorporado em materiais para aumentar a captura de poluentes atmosféricos. O composto destaca-se como um importante aditivo, melhorando o desempenho de compósitos e reforço estrutural em fibras, dispositivos de armazenamento de energia e materiais ópticos de cristal líquido (Dong *et al.*, 2017). Suas capacidades adsortivas devem-se à alta área superficial e presença de grupos funcionais contendo oxigênio (como epóxis, hidroxilas e carboxilas) (Li *et al.*, 2012).



Fonte: Autoria própria.

Na última década, o óxido de grafeno e seus materiais compósitos ganharam destaque em inúmeras aplicações devido à sua alta área superficial com presença de sítios ativos, e propriedades físico-químicas únicas, como baixa densidade e forças intermoleculares que fazem deles ótimos adsorventes (Rout *et al.*, 2023). Estes adsorventes baseados em grafeno são capazes de remover poluentes orgânicos como fármacos, compostos aromáticos, pesticidas e herbicidas de matrizes aquosas (Mohammed, 2022; Rout *et al.*, 2023). Entretanto, o fenômeno é pouco investigado para poluentes atmosféricos (Jung *et al.*, 2018a, 2020; Khan *et al.*, 2020).

Como resultados de uma Revisão Sistemática da Literatura (RSL), conforme Tabela 1, investigou-se trabalhos publicados nas bases de dados Scopus (Elsevier) e Web of Science (Clarivate). Foi utilizada a *string* de busca: “Graphene Oxide” AND “Particulate Matter” OR “PM2.5” OR “PM10”. Na tabela apenas estão descritos os maiores resultados para eficiência de remoção de cada trabalho. O protocolo completo da RSL encontra-se no Apêndice A.

Tabela 1 - Sistematização dos trabalhos que utilizam Óxido de Grafeno para coleta de Material Particulado atmosférico.

Poluente estudado	Compósito filtrante*	Eficiência de Remoção	Referência
MP _{2,5}	IMA-RGO	95%	(Jung <i>et al.</i> , 2018b)
MP _{2,5}	LGO/mTNPs	95,1%	(Zhang <i>et al.</i> , 2018b)
MP _{2,5}	RGO/PAN	99,90%	(Zhang <i>et al.</i> , 2018a)
MP _{2,5}	GO/PAN	99,97%	(Li <i>et al.</i> , 2018)
MP _{2,5}	GO/PAN	99,6%	(Zhang <i>et al.</i> , 2019b)
MP ₁₀	ZIF-8/RGO	99,6%	(Mao <i>et al.</i> , 2019)
MP _{0,3}	GO/PAN	99%	(Li <i>et al.</i> , 2019)
MP _{2,5}	TNT-PP/GO	99,46%	(Zou <i>et al.</i> , 2019a)
MP _{2,5}	TNT-PP/GO	95,54%	(Zou <i>et al.</i> , 2019b)
MP _{2,5}	Nylon 6,6/GO	98,8%	(Ming; Ru; Liang, 2020)
MP	PP-g-DMAEMA/RGO	72,2%	(Tang <i>et al.</i> , 2020)
MP _{2,5}	IMA-RGO	99,90%	(Jung <i>et al.</i> , 2020)
MP _{2,5}	GO/PANi	99,7%	(Park; Johnston; KweoN, 2020)
MP ₁₀	ZIF-67/RGO	98,20%	(Mao <i>et al.</i> , 2021)
MP ₁₀	PAN-GO/AgNP	99,40%	(Sharma <i>et al.</i> , 2021)
MP _{2,5}	GO/PVDF NFM	99,31%	(Chen <i>et al.</i> , 2021a)
MP _{2,5}	PAN/GO/PI	99,5%	(Dai <i>et al.</i> , 2021)
MP _{0,3}	OS/FPU/GO-GH	99,5%	(Shao <i>et al.</i> , 2022)
MP ₁₀	H-RGO-Mn	> 99%	(Yang <i>et al.</i> , 2022)
MP ₁₀	H-RGO-Co	> 99%	(Yang <i>et al.</i> , 2022)
MP _{2,5}	PAN/MOF@GO	95,13%	(Atighi <i>et al.</i> , 2022)
MP _{0,1}	CNC/GO	98,08%	(Chantaso <i>et al.</i> , 2023)
MP _{0,3}	PVDF/GO-PDA	99,37%	(Liu <i>et al.</i> , 2023)
MP ₁₀	PVDF/GO	98,96%	(Hsieh <i>et al.</i> , 2023)
MP _{1,0}	TNT-PE/RGO	67,29%	(Zeng <i>et al.</i> , 2023)
MP ₁₀	PLC/GO	> 99%	(Zhao <i>et al.</i> , 2023)
MP ₁₀	RGO	63,1%	(Gao <i>et al.</i> , 2023)
MP _{2,5}	Ag NPs/GO/PTFE/TiO	99,25%	(Chen <i>et al.</i> , 2023a)

*Foi considerada apenas a composição do compósito adsorvente, e não sua estrutura (fibra, aerogel, etc.).

Jung *et al.* (2018b) foram os primeiros a aplicar GO para filtração de MP atmosférico. Eles calcularam uma eficiência maior que 99,9% para remoção de MP_{2,5} em uma malha de cobre revestida com óxido de grafeno reduzido (RGO). A metodologia empregada pelos autores utiliza forças de atração eletrostática para capturar o MP. Com foco em uso doméstico, após cinco ciclos de limpeza e reuso, a nanoestrutura manteve eficiência de remoção maior que 99%.

Apesar do aerogel de GO já ser reconhecido como material altamente atrativo para adsorção ou degradação de poluentes (Chen *et al.*, 2017; Jiao *et al.*, 2016), o primeiro registro encontrado desse material para adsorção de MP foi apresentado por Zhang *et al.* (2018b). Os autores apresentaram uma estratégia de fabricação de aerogel de folhas de GO com dimensões laterais > 10 µm, ou *Large-sized Graphene Oxide* (LGO) (Dong *et al.*, 2017) em formatos hexagonais estáveis.

Os grupos negativos nas folhas de GO geram forças eletrostáticas de repulsão que impedem a boa conexão entre os flocos durante a preparação do aerogel. Assim, é gerado um rearranjo aleatório e, por consequência, poros com paredes mais finas, que reduz a eficiência de captura de MP e aumenta dificuldades de reuso (Zhang *et al.*, 2018b). A fim de superar esta dificuldade, as Nanopartículas de Turmalina modificadas (mTNP) enfraquecem essas repulsões e auxiliam na formação de estruturas hexagonais, com poros maiores. O aerogel de LGO/mTNP demonstrou 95,1% de eficiência, de filtração de MP_{2,5}, podendo ser usado repetidamente e manter a alta eficiência de filtração após a limpeza (Zhang *et al.*, 2018b).

As fibras com PAN foram amplamente utilizadas devido à sua alta área superficial, resistência à oxidação, estabilidade química e preparação simples (Nie *et al.*, 2013). Zhang *et al.* (2018a) alcançaram > 99,9% de eficiência de remoção de MP_{2,5} com um compósito de RGO e PAN por eletrofiação. Houve redução no ΔP do compósito RGO/PAN em comparação ao PAN, o que sugere que o RGO reduz a resistência do ar à medida que a membrana nanofibrosa entra em contato com fluxos de ar mais intensos (Zhang *et al.*, 2018a).

Em altas concentrações, o GO aliado a outros compostos pode obstruir os poros da fibra, dificultando a passagem do ar, além de cobrir sítios ativos de adsorção e prejudicar a permeabilidade do ar, aumentando a queda de pressão (Zhang *et al.*, 2018a). Por outro lado, pode formar finas fibras por eletrofiação, que diminuem a porosidade, mas melhoram a possibilidade de captura de partículas menores (Ming; Ru; Liang, 2020).

Li *et al.* (2018) produziram uma nanofibra GO/PAN, alcançando 99,97% de eficiência e queda de pressão dez vezes menor em comparação ao compósito RGO/PAN de Zhang *et al.* (2018a). A velocidade do ar foi ultrabaixa (5,31 cm/s) e identificou-se que a presença de grânulos na fibra aumenta a distância entre elas, e melhoram o *slip flow effect*. O efeito resulta em uma baixa resistência do ar, uma vez que o fluxo do ar não é interrompido pelos grânulos de GO, mas apenas desvia e desliza sobre eles (Li *et al.*, 2018). A nanofibra GO/PAN foi posteriormente testada utilizando maior velocidade do ar (0,2 m/s) e uso por longo período (100 h), e manteve 99,1% de remoção (Zhang *et al.*, 2019a).

Em geral, os autores levantaram alguns fatores como importantes para maior eficiência de remoção de MP por GO. Entre eles, a elevada área superficial (Chen *et al.*, 2021b; Jung *et al.*, 2018b; Li *et al.*, 2018, 2019; Zou *et al.*, 2019a), presença de grupos funcionais na superfície do GO (Li *et al.*, 2018; Mao *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019a,

2018a, 2018b; Zou *et al.*, 2019a), empilhamento das folhas de GO, hidrofiliçidade (Zou *et al.*, 2019a), sítios metálicos abertos, interações eletrostáticas e sinuosidade (Mao *et al.*, 2019). Embora alguns autores não tenham encontrado relação entre a resistência mecânica e a adsorção (Zhang *et al.*, 2019a), esse foi um fator destacado por Zhang *et al.* (2018a).

O entendimento sobre o tamanho adequado dos poros difere entre os trabalhos. Para alguns autores, poros maiores permitem que o ar circule no filtro e, por consequência, haja menor queda de pressão (Jung *et al.*, 2018b). Já para outros, os poros menores conferem baixa resistência ao ar e consequente alta eficiência de remoção (Li *et al.*, 2018). Entende-se que os poros menores contribuem para maior área superficial, enquanto os maiores concedem acesso das poeiras às superfícies ativas (Mao *et al.*, 2019). Ainda assim, os autores concordam que a alta porosidade é um fator que melhora a habilidade de captura de MP. Assim, supõe-se que o tamanho adequado do poro varie com a densidade de empacotamento dos meios filtrantes (espuma, fibra simples, fibra com incrustações, etc.).

Ainda no âmbito da estrutura física, estruturalmente os cruzamentos das nanofibras possuem papel importante na adsorção do MP (Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019a, 2018a), através de forças intermoleculares dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio nessas áreas. Além disso, o seu afastamento leva ao aumento dos vazios interfibras e melhoram o *slip flow effect* (Li *et al.*, 2018).

No geral, o processo de eletrofiação foi o principal método empregado nos trabalhos avaliados. O processo envolve carregar eletricamente uma solução polimérica, sol-gel ou fundida para produzir um jato líquido que pode ser alongado e solidificado em fibras com diâmetros submicrométricos (Russell; Smith, 2016).

Os filtros produzidos por eletrofiação possuem diâmetros menores (nanofibras), e assim, maior área superficial, o que lhes confere maiores vantagens para aplicações de filtração (Zhao *et al.*, 2023). Com a porosidade e morfologia ajustáveis, e membranas com boas características mecânicas, a eletrofiação demonstrou-se uma técnica versátil e avançada, de produção escalável (Bian *et al.*, 2020).

Nota-se que para este estudo, comparações com fibras como as utilizadas por Zeng *et al.* (2023) são adequadas, visto que também são microfibras de TNT comerciais (diâmetros entre 20,01 e 34,82 μm) que foram fisicamente incorporadas com GO. Os autores encontraram melhoras significativas para os filtros, após adição de grafeno,

aumentando a eficiência em cerca de 20 – 30% para as faixas de MP_{10} , $MP_{2,5}$ e em até 46% para $MP_{1,0}$.

Nesse contexto, a partir das observações da literatura, calculou-se a média do ΔP para os filtros com GO como equivalente a 95 Pa. Esse valor será utilizado como valor máximo de referência para os filtros produzidos no presente estudo. Além disso, fatores como presença de grupos funcionais e hidrofobicidade também serão avaliados e espera-se que melhorem a coleta de MP.

CAPÍTULO III

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um filtro de TNT-PP incorporado com GO que possua alta performance na remoção de MP atmosférico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incorporar um filme de GO ao substrato de TNT-PP *meltblown*;
- Caracterizar os filtros incorporados com GO quanto a morfologia, composição e estrutura;
- Obter a eficiência de filtração para MP na faixa de 300 nm, para uma vazão máxima de 1,5 L/min, com máxima queda de pressão e 95 Pa;
- Obter um filtro com maiores eficiências de filtração de MP_{0,3} e fator de qualidade, do que o filtro sem a fase nanoestruturada.

CAPÍTULO IV

4 METODOLOGIA

A proposta deste trabalho envolve a síntese do GO, o desenvolvimento dos filtros compostos por TNT-PP/GO e a quantificação de sua eficiência na remoção de MP. Objetivando desenvolver filtros com alta performance, os próximos parágrafos descrevem detalhadamente os métodos experimentais utilizados neste estudo.

4.1 SÍNTESE DO GO

O GO foi produzido pelo método de Hummers (Becerril *et al.*, 2008; Hummers; Offeman, 1958) modificado. Foram colocados 5 g de flocos de grafite e 3,75 mg de nitrato de sódio (NaNO₃) em um frasco de fundo redondo com 370 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A dispersão foi agitada em um banho de gelo por 20 minutos. Então, 22,5 g de permanganato de potássio (KMnO₄) foram lentamente adicionados por aproximadamente 1 h. O sistema foi agitado durante 72 h, a temperatura ambiente. Em seguida, diluído em 300 mL de água ultrapura (MilliQ). Em uma segunda etapa, a mistura foi novamente agitada por 1 h a 95 °C. Após a temperatura reduzir para 60 °C, 15 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foram adicionados para reduzir o KMnO₄ residual, e o líquido deixado em repouso por algumas horas. Por fim, a dispersão foi centrifugada (6.000 rpm) por 15 minutos e lavada com 1,0 L de solução aquosa de H₂SO₄ (3%) e H₂O₂ (0,5%) para remover íons oxidantes e impurezas inorgânicas. O produto resultante foi dialisado (membrana de diálise com “cut-off” de 14.000 kDa) em água deionizada por três dias. A dispersão de GO passou por liofilização para produzir pó de GO, que foi armazenado em um recipiente selado, em temperatura ambiente (De Medeiros *et al.*, 2021). Dispersões de GO em água ultrapura foram preparadas por banho ultrassônico durante 80 min a 20 °C na concentração 1,0 mg/mL. A partir desta dispersão estoque, diluições foram preparadas nas concentrações de 0,5 e 0,1 mg/mL.

4.2 PROTOCOLO DE INCORPORAÇÃO DO GO NAS FIBRAS

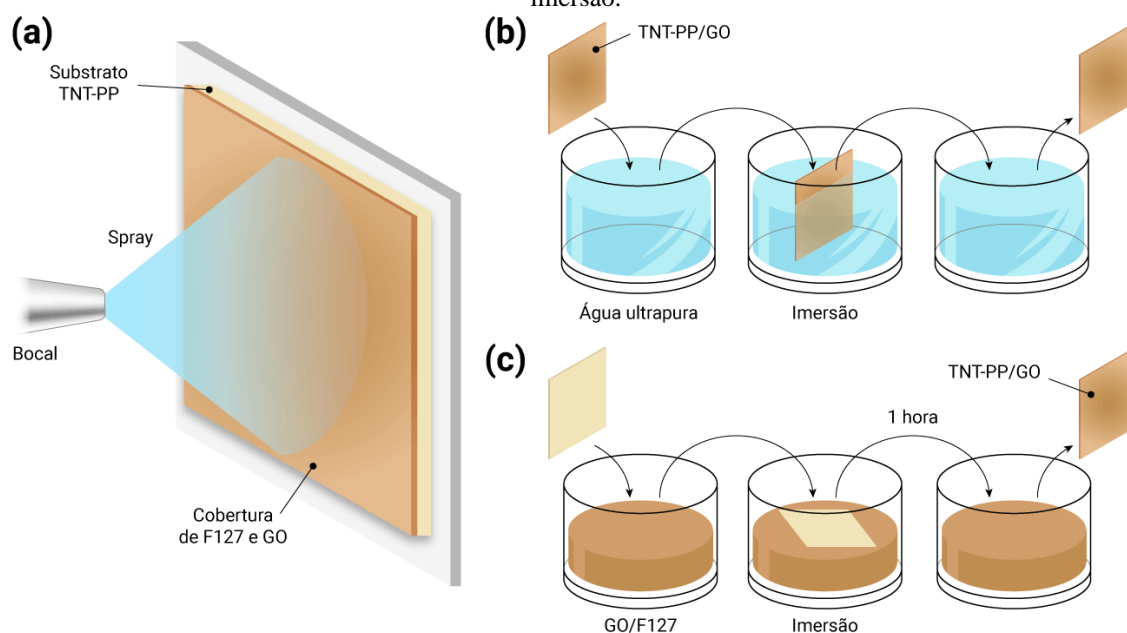
Após testes com filtros comerciais de TNT de PP de diferentes gramaturas, os quais 40 g/m², 80 g/m² e *meltblown* (máscara cirúrgica Neve[®], Lote 2212010030),

conforme Apêndice B, optou-se pelo filtro *meltblown* como padrão para análises e extrações. A gramatura do lote de *meltblown* foi verificada via secagem em estufa a vácuo e posterior pesagem em balança analítica. Foram estudadas diferentes estratégias de adição do GO nas fibras de TNT. As deposições físicas foram priorizadas em relação às modificações químicas da superfície do TNT, uma vez que utilizam menos solventes e geram menos resíduos.

Anteriormente à incorporação do GO, amostras (5 x 5 cm) dos meios filtrantes de PP foram limpas com lavagem em água corrente e água ultrapura, secas em estufa a 60 °C por 1 h e mantidas em dessecador a vácuo por 24 h. Em seguida, para *crosslinking* borrifou-se no TNT-PP uma única camada da solução 1% m/v do surfactante copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO), ou comercialmente conhecido como Pluronic® F-127. O filtro foi seco em estufa (60 °C, 1 h) e armazenado em dessecador a vácuo por 24 h. O filtro que passou por este processo será doravante referido como F127.

A incorporação do GO nos filtros F127 foi feita utilizando uma suspensão 1,0 mg mL⁻¹, que foi esguichada e seca a 60 °C por 30 min em 1, 2, 3, 5 e 10 ciclos (filtros 1xGO, 2xGO, 3xGO, 5xGO e 10xGO, respectivamente), conforme esquema ilustrado na Figura 5a. As condições de spray como distância entre borrifador e membrana e posição do filtro foram pré-definidas a fim de atingir maior área de cobertura no filtro. A distância entre o bocal do spray e a superfície do substrato foi de 25 cm e a suspensão foi borrifada em temperatura ambiente. A mesma configuração de spray foi mantida para todos os experimentos para diminuir a variabilidade entre os filtros. Este protocolo de incorporação será referido daqui por diante como protocolo I.

Figura 5 - Esquemas da (a) deposição por spray, (b) teste de imersão em água e (c) deposição de GO por imersão.



Fonte: Autoria própria.

Nesse contexto, amostras dos filtros produzidas, conforme o protocolo, foram usadas para investigar a resiliência à água da incorporação de GO. Eles foram completamente mergulhados em água ultrapura por um segundo e secos em temperatura ambiente, conforme Figura 5b. Em seguida os filtros foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia Raman e ao Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (do inglês *Scanning Mobility Particle Sizer* – SMPS) para avaliação das condições estruturais e funcionais das membranas.

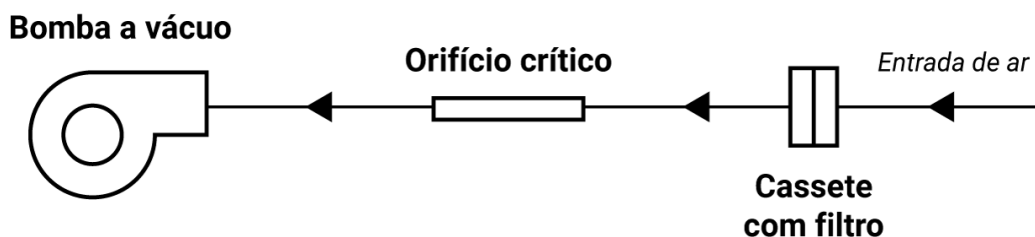
Para além do protocolo I, descrito anteriormente, outros dois modelos de incorporação foram testados. No primeiro, chamado de protocolo II, a suspensão de GO (1 mg mL^{-1}) foi misturada à solução 1% de F127 em água ultrapura. Essa mistura foi borrifada e seca nos meios filtrantes em 1, 2 e 5 ciclos (filtros 1xGO-1.0-S, 2xGO-1.0-S e 5xGO-1.0-S, respectivamente). Para efeito de comparação, uma mistura com GO $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ também foi testada em 5 ciclos (filtro 5xGO-0,5-S). Alternativamente, no segundo modelo de deposição, um lote de filtros foi deixado durante 1 h em contato com misturas de GO em diferentes concentrações (0 ; $0,1$; $0,5$; e $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) com F127 1% e secos em temperatura ambiente, conforme Figura 5c (gerando os filtros F127-I, 0.1GO-I, 0.5GO-I e 1.0GO-I).

4.3 AMOSTRAGEM DO MP

Foram realizadas amostragens para verificar o comportamento dos filtros em relação ao MP atmosférico. As amostras foram coletadas na Faculdade de Tecnologia (FT) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em Limeira – SP no Laboratório de Monitoramento Ambiental (LAMOAM).

O sistema de coleta, esquematizado na Figura 6, é composto pelo meio filtrante e uma bomba a vácuo a uma vazão de ar mantida constante durante toda a amostragem, controlada por um orifício crítico (agulha hipodérmica). O orifício foi calibrado antes de cada amostragem com auxílio de medidor de bolha de sabão (bolhometro), a uma vazão de $2,0 \pm 0,2 \text{ L min}^{-1}$. Todas as conexões da linha são em tubos de silicone (Tygon®).

Figura 6 - Diagrama do esquema de amostragem de MP.



Fonte: Autoria própria.

Como meio filtrante para a coleta do MP, foram utilizadas as membranas TNT-PP e TNT-PP/GO, inseridas em cassetes de filtragem, conforme Figura 6. As amostragens ocorreram em ambiente interno, por 24 horas, no LAMOAM da FT. O aparato capturou Partículas Totais em Suspensão (PTS), com $d_a \leq 100 \mu\text{m}$.

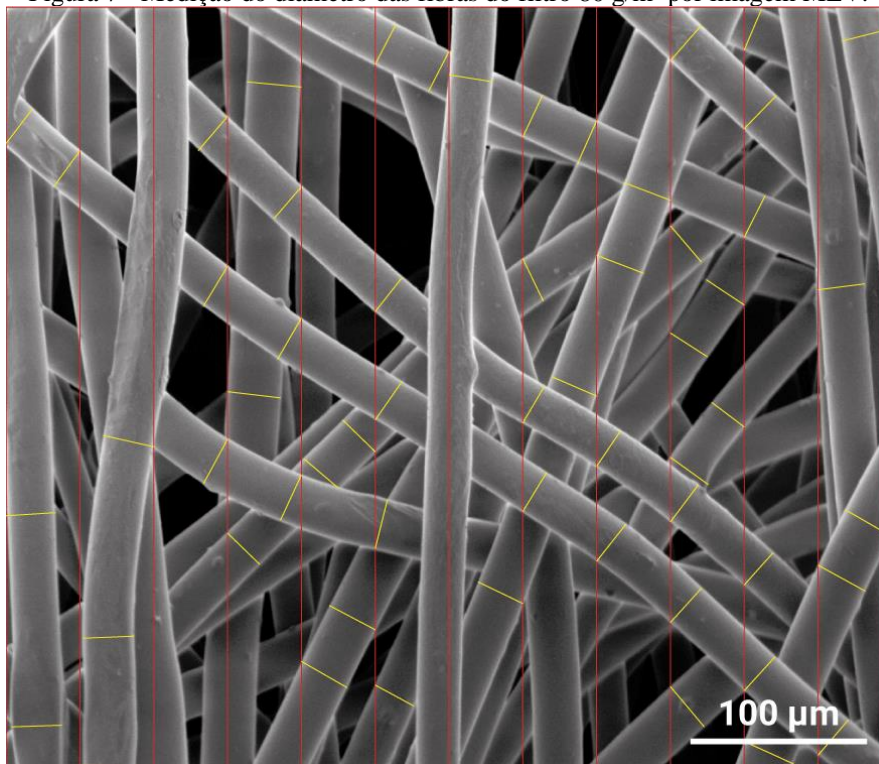
4.4 CARACTERIZAÇÕES

A morfologia superficial das fibras foi avaliada por MEV em um Thermo Fisher Scientific Helios NanoLab 660, operando em 1,0 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono antes das observações.

Para medições do diâmetro das estruturas fibrosas, as imagens obtidas pelo MEV foram utilizadas em conjunto com o *software* ImageJ. As imagens foram divididas em 12 partes iguais verticais, conforme Figura 7. O método de análise consistiu em medir os cruzamentos das fibras com as linhas verticais, através de linhas perpendiculares aos eixos

das fibras. Assim obteve-se parâmetros como diâmetro médio, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação (Bortolassi; Guerra; Aguiar, 2017; Podgórski; Bałazy; Gradoń, 2006; Vanosdell *et al.*, 1990). Para essa análise, apenas foram utilizadas as imagens dos filtros sem cobertura de GO.

Figura 7 - Medição do diâmetro das fibras do filtro 80 g/m² por imagem MEV.



Fonte: Autoria própria.

Conforme Apêndice B, descartou-se os testes com o TNT 40 g/m², portanto os dados de diâmetro não foram obtidos para esta membrana comercial. Além disso, uma vez que as fibras *meltblown* não possuem fibras homogêneas, foi utilizada a Equação 1 para o cálculo do seu diâmetro médio (\overline{D}_f) (Bortolassi; Guerra; Aguiar, 2017).

$$\overline{D}_f = \frac{\sum n_i \cdot d_{fi}}{N} \quad (1)$$

Tal que n_i é o número de fibras de determinado diâmetro, d_{fi} é o diâmetro das fibras em determinada faixa e N é o número total de fibras. Já para o filtro 80 g/m², que possui fibras mais homogêneas, foi feita uma média aritmética simples do diâmetro medido em relação ao número total de fibras. Nesse sentido, o cálculo de desvio padrão

seguiu com a nova média para o *meltblown*. Além disso, para verificar a normalidade dos diâmetros, os resultados foram submetidos ao gráfico quantil-quantil (Q-Q).

Já com relação às técnicas de espectroscopia, para investigação dos grupos funcionais, a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) permitiu a análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho. Os ensaios foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Spectrum Two (PerkimElmer), operando com 64 acumulações, na faixa 4000 a 600 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Para revelar detalhes sobre a estrutura química dos materiais, a espectroscopia Raman foi realizada usando um microscópio Raman Confocal XploRA™ PLUS (Horiba Jobin Yvon). O comprimento de onda de excitação foi de 638 nm, com dados espectrais entre 79 e 3200 cm^{-1} , com resolução espectral $> 1,4 \text{ cm}^{-1}$ e dez acumulações com tempo de contagem de 10 s. Foram realizadas análises em triplicata para cada filtro e o pico mais intenso entre eles foi escolhido como representativo da amostra. Enquanto a topografia dos flocos de grafeno foi mensurada por meio de Microscopia de Força Atômica (AFM) com um Multimode 8 (Bruker, EUA).

Para avaliar a molhabilidade das membranas, investigou-se o ângulo de contato aparente, pelo método da gota séssil (Kwok; Neumann, 1999). O instrumento de mensuração do ângulo de contato foi um tensiômetro óptico Theta Lite. No ensaio, 10 μL de água destilada foi posicionada sobre as membranas filtrantes, em temperatura ambiente, e o ângulo foi medido após 5 s de deposição da gota.

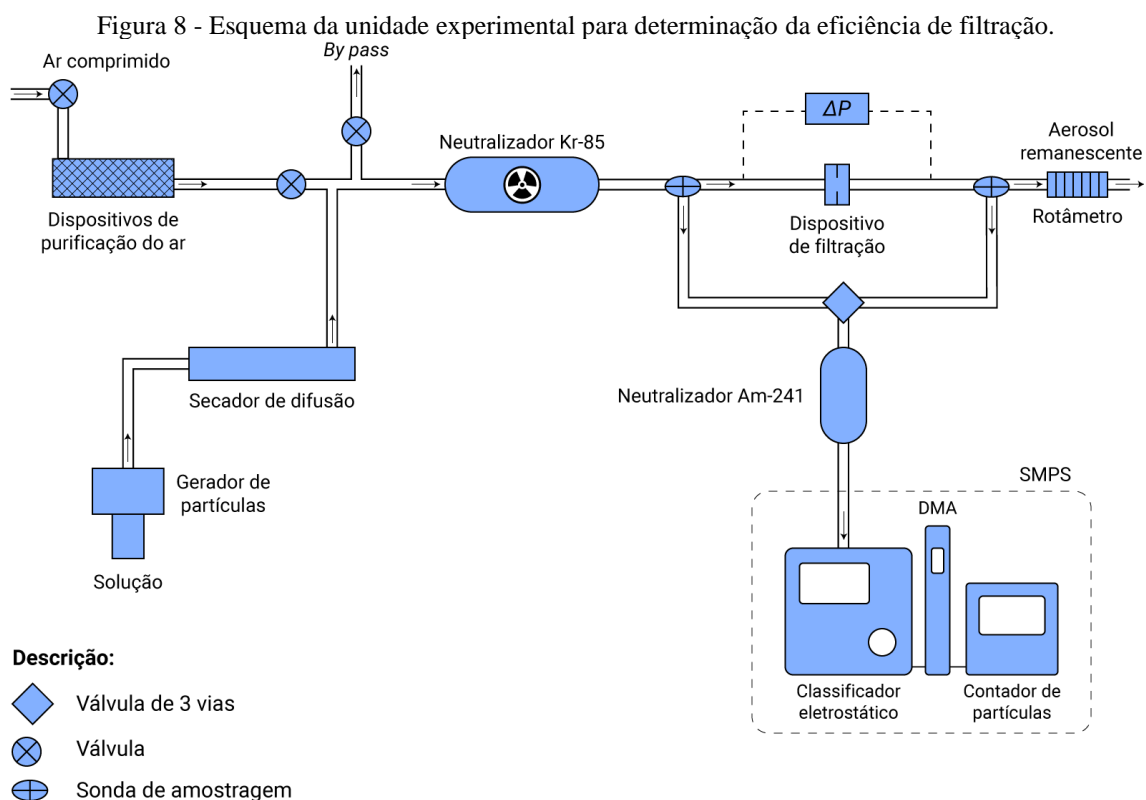
Também foi realizada uma medida de heterogeneidade dos meios filtrantes por meio de um perfilômetro de contato em que se avaliou a rugosidade média (R_a) e o desvio médio quadrático da média de rugosidade (R_q). A partir desses parâmetros, é possível verificar o preenchimento dos poros no sistema.

4.6 PARÂMETROS DE PERFORMANCE

A eficiência do meio filtrante foi medida utilizando a unidade experimental esquematizada na Figura 8. O conjunto consiste na entrada de ar comprimido por um compressor (Schulz® MSV 12/175) que é filtrado pelos filtros de ar HEPA modelos 3074B e 1602051 (TSI®). Já o aerossol é gerado a partir do sebacato de bis(2-etilhexilo) (DEHS) diluído em álcool isopropílico por um gerador de partículas 3079A (TSI), só então se mistura com o ar comprimido filtrado. Em seguida, o aerossol passa por um

secador de difusão 3062 (TSI) contendo sílica gel para remoção da umidade. Dois neutralizadores foram usados: um antes do filtro, de Criptônio-85 (Kr-85) para fornecer melhor distribuição de cargas ao sistema, e outro antes do analisador de partículas, de Amerício-241 (Am-241) para prevenir perturbações na contagem de partículas. Um rotâmetro digital (modelo 14 CP90533, Gilmont®) para mensurar a vazão de ar que circula na linha.

Para a análise das partículas, foi utilizado um dispositivo SMPS, formado pelo classificador eletrostático 3080 (TSI) acoplado a um analisador de mobilidade diferencial (DMA) 3081 (TSI) e contador de partículas ultrafinas 3776 (TSI). Foram detectadas partículas compreendidas na faixa entre 10 e 300 nm. Foram testadas vazões de 1,5 e 3,0 L/min em uma área de filtração de 5,3 cm². A contagem de partículas foi feita no tempo zero e em triplicata.



Fonte: Autoria própria.

A eficiência de filtração dos filtros foi avaliada usando a Equação 2 (Podgórski; Bałazy; Gradoń, 2006).

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad (2)$$

Em que η é a eficiência de filtração dos filtros (%), calculada a partir da concentração de MP antes da filtração (C_1) e a concentração de MP após a filtração (C_2). Para tanto, foi necessário um tratamento prévio dos dados. Não foram utilizados dados em que todos os dados da entrada ou saída tiveram seus valores nulos. Além disso, houve também tratamento de *outliers*, utilizando-se as equações 3 e 4.

$$L < Q_1 - 1,5 \cdot FIQ \quad (3)$$

$$H > Q_3 + 1,5 \cdot FIQ \quad (4)$$

Para *outliers* baixos (L) e *outliers* altos (H), a serem eliminados. Tal que Q_1 e Q_3 são os primeiro e terceiro quartis da distribuição, e FIQ é a faixa interquartil.

A queda de pressão (ΔP) dos filtros foi calculada usando a Equação 5.

$$\Delta P = P_2 - P_1 \quad (5)$$

Em que P_1 é a pressão antes da filtração (Pa) e P_2 é a pressão após a filtração (Pa).

O Fator de Qualidade (FQ) do filtro é um critério comum para comparação de filtros fibrosos. O fator correlaciona a eficiência de filtração de particulado (η) e a queda de pressão (ΔP), conforme definido por Hinds (1999).

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

Em relação à Análise de Componentes Principais (ACP ou *Principal Component Analysis* - PCA), técnica de análise multivariada aplicada à redução das dimensões dos dados, foi necessário realizar ajustes prévios à geração dos autovetores e autovalores. Os dados foram padronizados a fim de reduzir as possíveis discrepâncias de sobreposição. Além disso, variáveis categóricas como o tratamento dos filtros com imersão em água e a adição do surfactante foram simplificadas para variáveis numéricas discretas, tal que 0 (zero) representa ausência e 1 (um) representa presença. A vazão também foi fixada em

1,5 L/min, uma vez que diferentes fluxos de ar produzem diferenças significativas na variabilidade dos dados.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos em relação à caracterização das fibras, resultados das modificações dos filtros, bem como as amostragens e a avaliação da eficiência de remoção das partículas. Por fim, serão feitas as comparações entre os filtros com as devidas discussões.

5.1 MORFOLOGIA SUPERFICIAL

A fim de identificar as variáveis relacionadas à remoção de poluentes pelo filtro, alguns parâmetros físicos foram investigados. Verificou-se que o lote de filtros *meltblown* possui gramatura de $22,76 \pm 1,58 \text{ g/m}^2$. Além disso, as imagens de MEV forneceram informações importantes sobre a morfologia dos filtros. O diâmetro médio das fibras (d_F), mediana ($d_{F,med}$), coeficiente de variação (CV) e amplitude podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais parâmetros dos diâmetros das fibras.

Tipo de filtro	Diâmetro médio das fibras	Mediana	Coefficiente de variação	Amplitude dos diâmetros
	$d_F \pm \sigma$	$d_{F,med}$	$CV = \sigma/d_F$	diâmetros
	(μm)	(μm)	Adimensional	(μm)
80 g/m²	$27,30 \pm 1,87$	26,96	0,07	23,95 - 31,10
Meltblown	$2,13 \pm 1,22$	2,48	0,57	1,44 - 7,57

Fonte: Autoria própria.

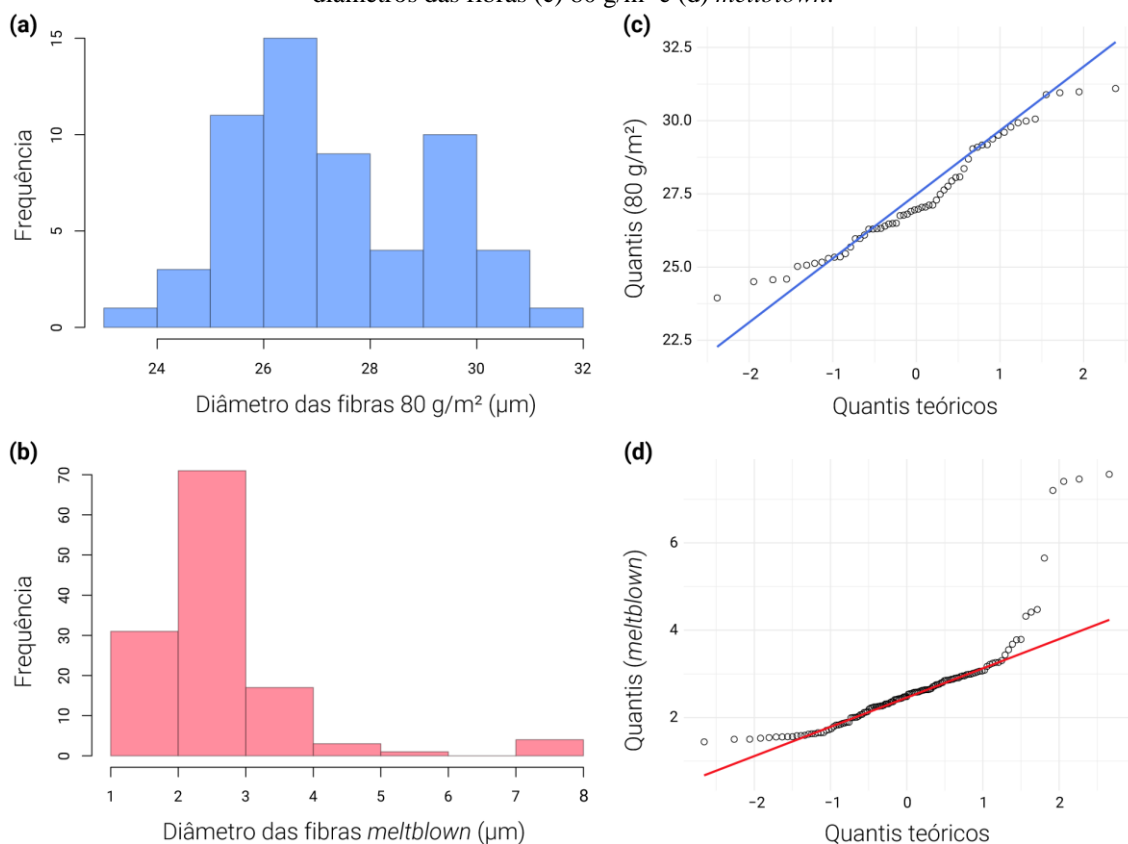
Por definição, as fibras *meltblown* utilizadas no estudo não podem ser consideradas como nanofibras por possuírem $> 100 \text{ nm}$. Diferentemente do processo de eletrofiação, que é capaz de produzir fibras com diâmetros na escala nanométrica, os filtros *meltblown* comerciais atuam em conjunto, aumentando sua eficiência na associação SMS, por exemplo. A membrana filtrante observada possui diâmetro médio de $2,13 \pm 1,22 \mu\text{m}$ em uma faixa entre $1,44 - 7,57 \mu\text{m}$.

Diferentemente da membrana mais densa, de 80 g/m^2 , que possui diâmetros de poucas dezenas de micrômetros (entre $23,95 - 31,10 \mu\text{m}$) com diâmetro médio de $27,30 \pm 1,87 \mu\text{m}$. Ademais, um grau de polidispersão importante é o coeficiente de variação

(CV), correspondente a razão entre o desvio padrão e o diâmetro médio das fibras. A partir desse parâmetro, é possível observar que o filtro 80 g/m² possui menor CV e, portanto, maior homogeneidade no diâmetro das fibras em comparação ao *meltblown*.

A fim de comparar as distribuições de probabilidade dos diâmetros dos dois meios filtrantes em relação ao modelo teórico da curva normal, utilizou-se o gráfico Q-Q. Com o apoio dos histogramas, é possível graficamente comparar medidas de tendência central, dispersão e assimetrias entre as duas distribuições, conforme Figura 9.

Figura 9 - Histogramas dos diâmetros das fibras TNT (a) 80 g/m² e (b) *meltblown*; e gráficos Q-Q para os diâmetros das fibras (c) 80 g/m² e (d) *meltblown*.

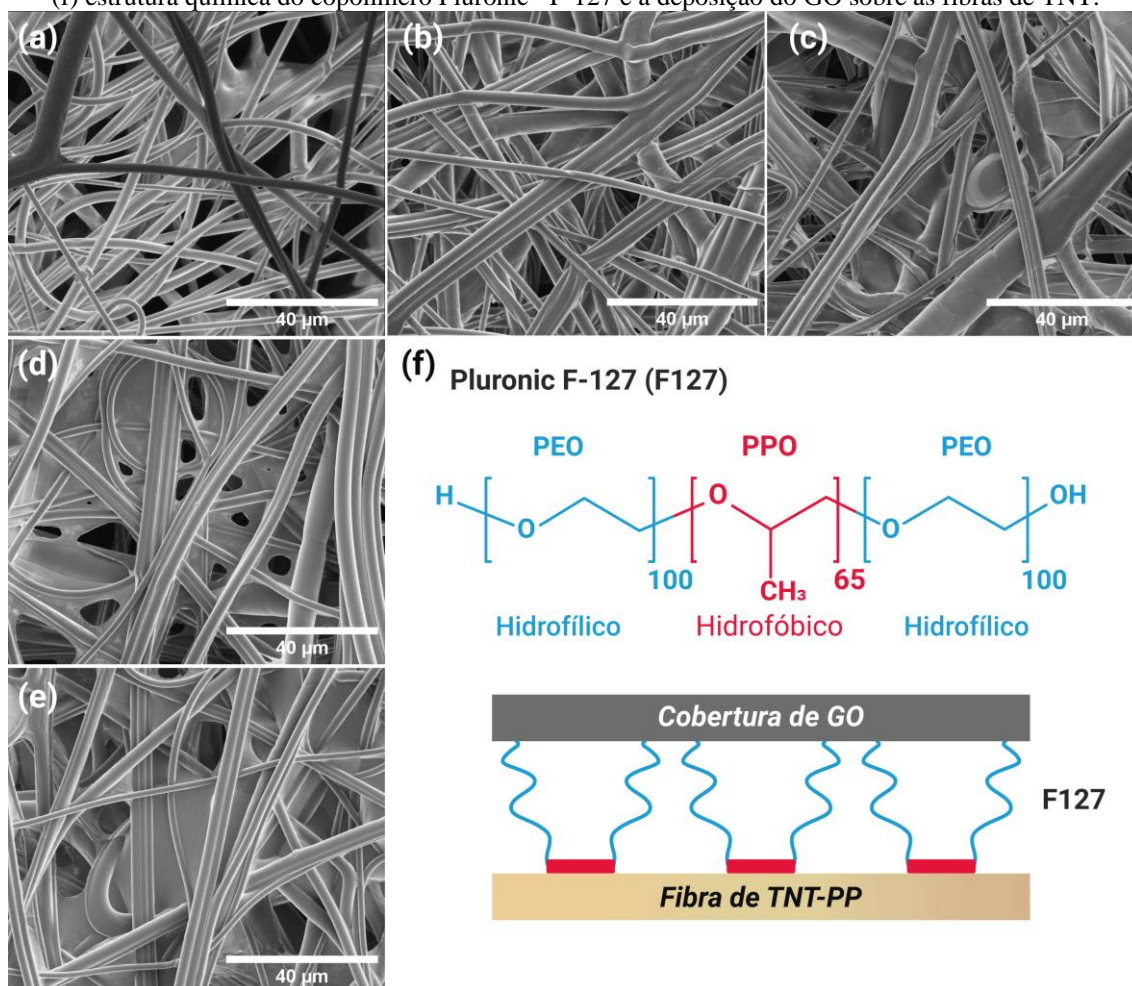


Fonte: Autoria própria.

A partir do gráfico Q-Q (Figura 9c), verifica-se que os diâmetros da fibra TNT 80 g/m² estão muito próximos de uma curva normal, repousando em torno da curva $y = x$. Por outro lado, a membrana *meltblown*, embora possua trechos dos quantis empíricos alinhados aos quantis teóricos (Figura 9d), rejeita a normalidade. Sua forma de arco sugere fuga da normalidade por assimetria, também corroborado pelo histograma ilustrado na Figura 9b. Além disso, pode-se inferir uma mistura de distribuições, devido à alteração leptocúrtica, gerando fugas nos eixos extremos.

A morfologia foi observada por MEV, conforme ilustrada na Figura 10. As imagens demonstram microfibras dispersas aleatoriamente, formando uma estrutura porosa heterogênea. A formação da camada F127/GO consistiu no spray do surfactante e do GO sobre as fibras de PP. Este processo envolve o transporte de gotículas líquidas ou suspensões em direção à superfície dos substratos. Após o impacto com o substrato, a gotícula molha uma determinada região, se espalha e o conteúdo disperso se deposita sobre a superfície das fibras, enquanto o solvente seca (Muecke *et al.*, 2009).

Figura 10 - Imagens de MEV do TNT-PP: (a) sem cobertura, (b) 1xGO, (c) 2xGO, (d) 5xGO, (e) 10xGO, (f) estrutura química do copolímero Pluronic® F-127 e a deposição do GO sobre as fibras de TNT.



Fonte: Autoria própria.

O substrato *meltblown* foi anteriormente tratado com F127, para aumentar a ligação entre as partículas, só depois a membrana recebeu o GO em diferentes ciclos, seguindo protocolo de spray. A primeira camada consistiu na aplicação do copolímero anfifílico Pluronic F-127. O composto é formado por blocos de óxido de polietileno (PEO) intercalado com óxido de etileno (PPO), arranjado como uma estrutura $PEO_mPPO_nPEO_m$,

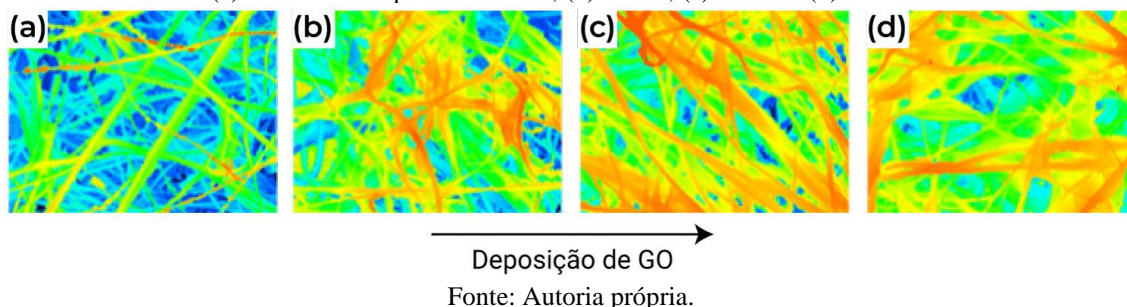
tal que para Pluronic F-127: m - 100, n - 65, com massa molecular igual a 12.600 (Figura 10f) (Shaikh *et al.*, 2017). Este polímero foi usado para funcionalizar os filtros conferindo hidrofiliabilidade às fibras de PP e foi escolhido por sua toxicidade e resposta imunológica extremamente baixas (Zhang; Chiao, 2015). As moléculas de F127 foram diretamente aderidas às fibras de PP (hidrofóbicas) por adsorção superficial do bloco PPO hidrofóbico. Isso criou uma superfície coberta por cadeias de PEO, nas quais as gotículas com GO interagiram mais fortemente. A cobertura superficial das fibras por GO aumenta gradualmente conforme a deposição pelos ciclos de spray e, eventualmente, um filme contínuo se forma entre as fibras. Observa-se na Figura 10 a evolução da formação do filme entre as fibras.

Percebe-se a cobertura GO entre fibras nos filtros 5xGO e 10xGO (Figura 10d e Figura 10e). Enquanto nas amostras 1xGO e 2xGO (Figura 10b e Figura 10c), o filme dificilmente é identificado, provavelmente devido à baixa concentração de GO depositado. Além disso, o filme torna-se mais uniforme conforme aumenta-se a deposição de GO. Destaca-se que o protocolo de spray, por si só não produz uma dispersão uniforme do revestimento sobre as fibras, entretanto ainda é um método energeticamente eficiente, economicamente viável, com poucos prejuízos ambientais e poucos processos, sendo interessante para escala industrial.

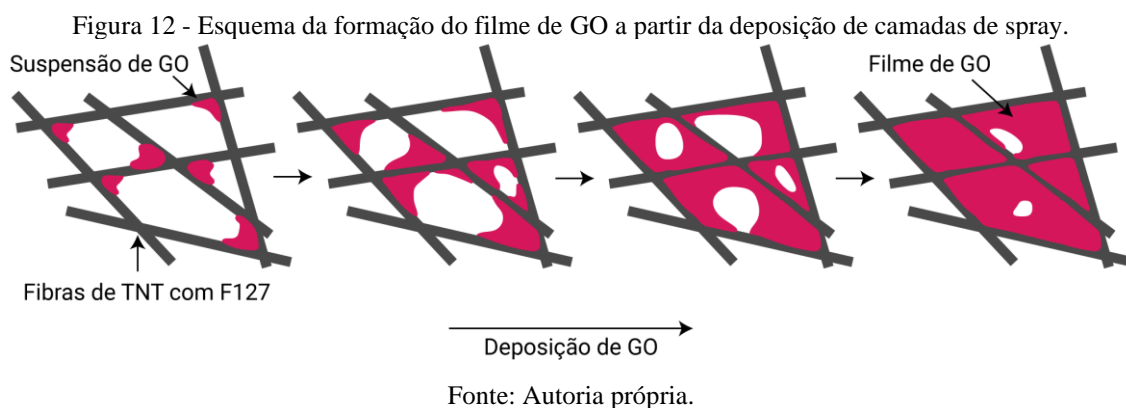
Verifica-se que com o acréscimo de camadas, o filme formado torna-se mais uniforme e homogêneo. É possível observar no filtro 10xGO, como os espaços entre fibras são densamente preenchidos pela película de GO. Este é um fator que influencia na porosidade da membrana filtrante. Em geral, a alta porosidade é desejável para filtração, permitindo a passagem do ar (Li *et al.*, 2018, 2019). Entretanto, poros muito pequenos podem acumular MP facilmente, causando a colmatação do meio (Li *et al.*, 2014). Assim, ocasionam maior resistência para passagem do ar, aumentando a queda de pressão e, consequentemente reduzem o fator de qualidade dos filtros.

A fim de conhecer o perfil de topográfico da superfície com base nas suas características macroscópicas de relevo, realizou-se o ensaio de perfilometria, conforme Figura 11. Os parâmetros Ra e Rq são úteis para avaliar o grau de heterogeneidade das superfícies. Verificou-se que o valor de Ra passou de 11,53 μm no filtro sem cobertura, para 9,66; 7,81 e 7,86 μm nos filtros 1xGO, 2xGO e 10xGO, respectivamente. Já o valor de Rq passou de 14,59 μm para 11,83; 10,05 e 9,86 μm nos filtros 1xGO, 2xGO e 10xGO, respectivamente. Nesse sentido, a queda nos valores de Ra e Rq expressam o preenchimento dos poros conforme aumenta-se a deposição de GO.

Figura 11 - Informações topográficas por perfilometria de contato demonstrando a superfície dos filtros (a) TNT-PP sem preenchimento, (b) 1xGO, (c) 2xGO e (d) 10xGO.



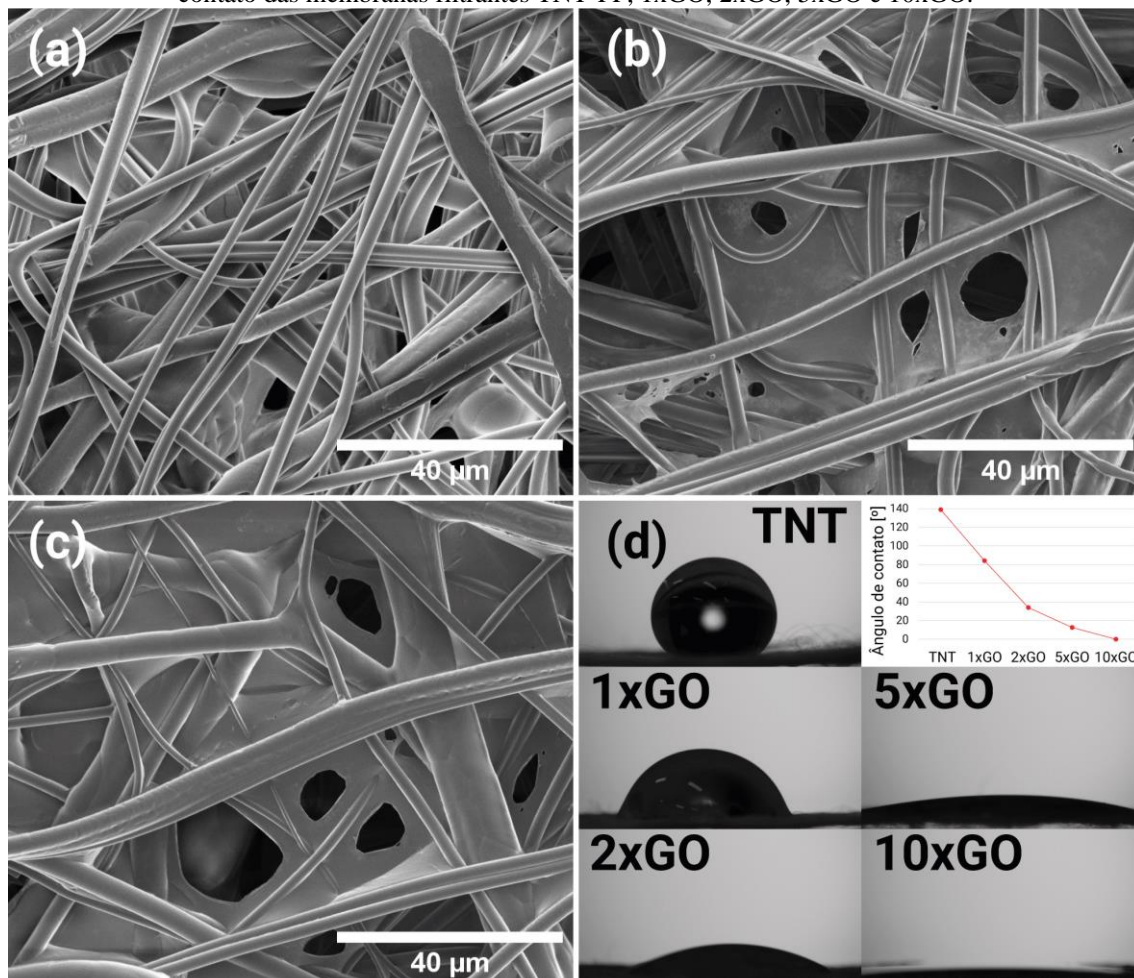
Foi possível observar a partir das imagens de microscopia que a formação do filme de GO ocorre a partir da coalescência das partículas líquidas nas regiões de intersecção das fibras. A secagem da fase líquida não degrada o GO. Contrariamente, cria uma estrutura suspensa e coesa de GO entre as fibras, que forma uma película conforme novas camadas são acrescentadas. Na Figura 12, ilustra-se o processo da formação dos filmes a partir do avanço da deposição de spray de GO.



A incorporação do GO também foi testada em termos de estabilidade em água. O teste ocorreu a partir do mergulho do filtro em água ultrapura, com posterior secagem natural. No filtro imerso em água 1xGO-A (Figura 13a), observam-se estruturas semelhantes a rasgos na película formada sobre as fibras. Já os filtros 5xGO-A e 10xGO-A, que possuíam filmes mais desenvolvidos, adquiriram mais orifícios nas regiões com filmes entre fibras. Assim, verifica-se que independente do estágio de deposição da fase nanoestruturada, a membrana formada foi afetada pela presença de água. Sugere-se que isso ocorra devido ao GO, que é altamente hidrofílico, possuindo de uma rede de

nanocapilares entre as folhas de grafeno, o que permite super-permeação de moléculas de água (Ghosh *et al.*, 2015; Nair *et al.*, 2012), desfazendo a película formada.

Figura 13 - Filtros imersos em água (a) 1xGO-A, (b) 5xGO-A e (c) 10xGO-A. (d) Avanço do ângulo de contato das membranas filtrantes TNT-PP, 1xGO, 2xGO, 5xGO e 10xGO.



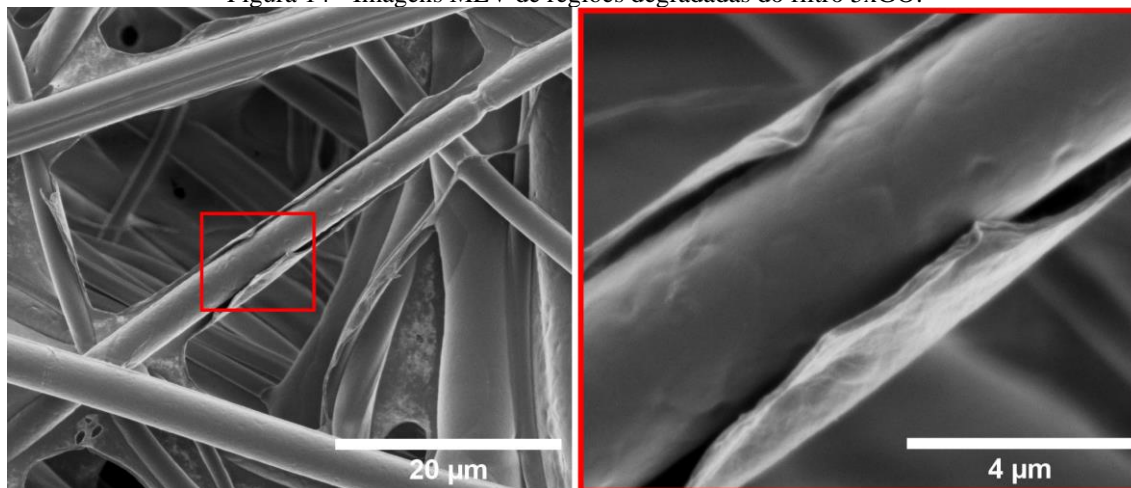
Fonte: Autoria própria.

A molhabilidade da superfície dos filtros tratados com surfactante foi avaliada pelo ângulo de contato aparente. Essa medição provém um papel importante na avaliação da hidrofobicidade dos materiais (Wu *et al.*, 2014). O ângulo de contato de todas as amostras reduz conforme aumenta-se a deposição de GO. Em 5 s após a deposição da gotícula, os ângulos variam entre 138,9° no TNT-PP até cerca de zero no filtro 10xGO. Assim, as modificações químicas e de morfologia feitas na superfície alteraram a hidrofobicidade das fibras após adição de F127 e GO. Assim, observa-se que mesmo na mais baixa deposição de GO (1xGO), a superfície passou de hidrofóbica para hidrofílica (< 90°). Diferentemente do grafeno, que é hidrofóbico, o GO é hidrofílico (Wang *et al.*, 2009). Assim, a incorporação do GO pode promover propriedades hidrofílicas às

membranas, devido à presença de grupos funcionais dessa natureza, melhorando a performance de filtração (Zinadini *et al.*, 2014).

O contato com a água fez com que o revestimento se degradasse sobre as fibras (Figura 14). Pela imagem, é possível também estimar a espessura da camada que se forma com o revestimento. Assim, para o filtro com 5 ciclos de spray, estima-se que a camada de F127/GO possua cerca de 200 nm de um filme não poroso.

Figura 14 - Imagens MEV de regiões degradadas do filtro 5xGO.

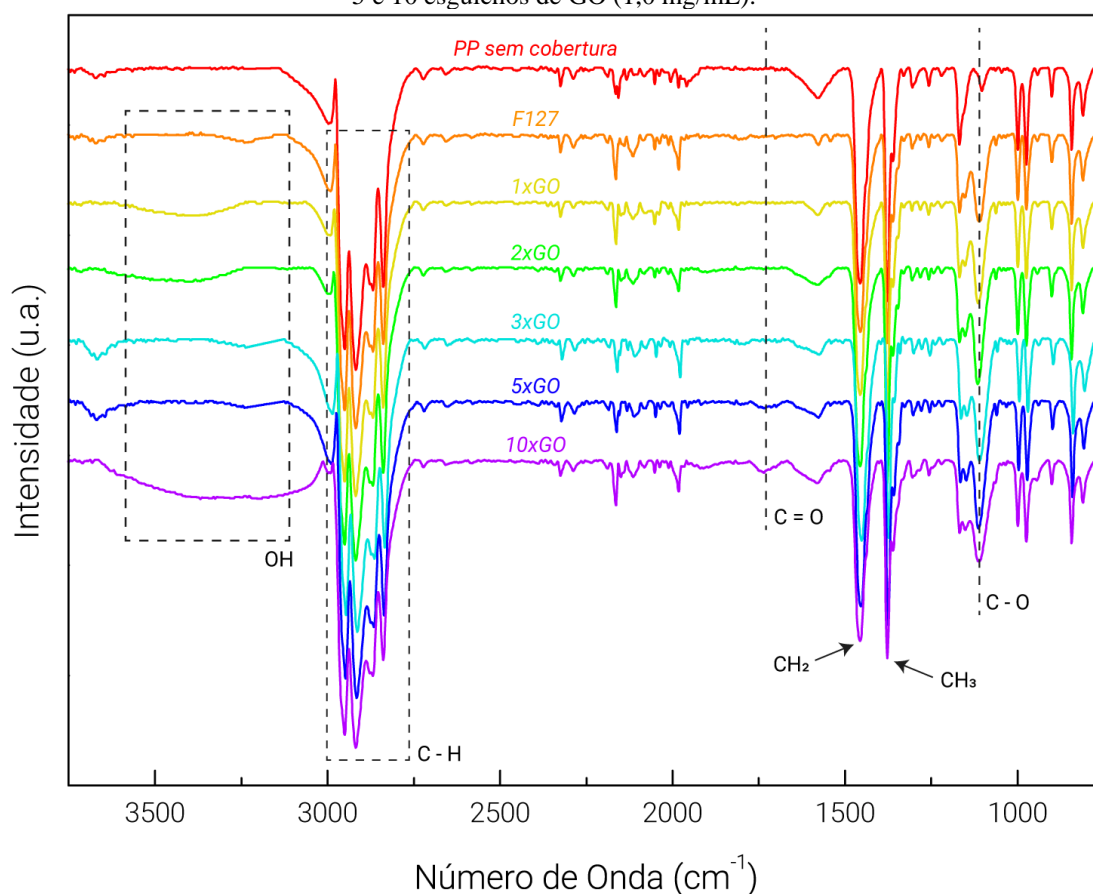


Fonte: Autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS FILTRANTES

Os resultados da caracterização FTIR forneceram informações a respeito dos espectros vibracionais, permitindo a identificação do polímero e do nanocompósito, conforme ilustrado na Figura 15.

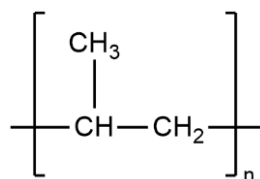
Figura 15 - Espectros FTIR do PP sem cobertura, PP com uma camada de Pluronic F-127 (1%), e 1, 2, 3, 5 e 10 esguichos de GO (1,0 mg/mL).



Fonte: Autoria própria.

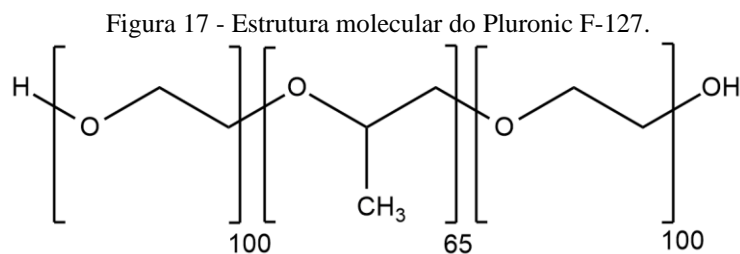
O espectro do PP sem cobertura ilustra bandas típicas deste polímero na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} relacionada a região de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) do C-H. Verificou-se estiramentos ν_{as} e ν_s do $-\text{CH}_3$ (2950 e 2870 cm^{-1}), e ν_{as} e ν_s do $-\text{CH}_2-$ (2916 e 2838 cm^{-1}). Além disso, o polímero possui flexões simétricas no plano (δ_s) e assimétricas no plano (δ_{as}) nas bandas 1455 cm^{-1} , que corresponde a δ_{as} do C-H ($-\text{CH}_2-$), e 1377 cm^{-1} , que está relacionada à δ_s do C-H ($-\text{CH}_3$) (Chércoles Asensio *et al.*, 2009; Jung *et al.*, 2018a; Noda *et al.*, 2007), corroborando com a estrutura dos seus monômeros conforme Figura 16.

Figura 16 - Estrutura molecular do polipropileno.



Fonte: Autoria própria.

Devido às baixas concentrações de surfactante e GO, os picos característicos do Pluronic F-127 e GO foram sobrepostos pelos picos proeminentes do PP. Entretanto, sinais típicos de transmitância do F127 podem ser observados como a banda 1060 cm^{-1} relacionada à δ_{as} do $-\text{CH}_2-$ e região de ν_{as} $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ entre 1060 e 1149 cm^{-1} , e 1108 cm^{-1} referente ao estiramento do $-\text{CO}$, em conformidade à estrutura molecular apresentada na Figura 17. Além da deformação simétrica fora do plano (τ) do $-\text{CH}_2-$ nas bandas 1242 e 1281 cm^{-1} , e da deformação assimétrica fora do plano (ω) referente ao $-\text{CH}_2-$ em 1344 cm^{-1} (Branca *et al.*, 2018; Noda *et al.*, 2007; Su; Wang; Liu, 2002). Destaca-se ainda a banda larga em 3200 cm^{-1} que se atribui aos terminais hidroxila ($-\text{OH}$) presentes no F127 (Mirhosseini; Haddadi-Asl; Zargarian, 2016).



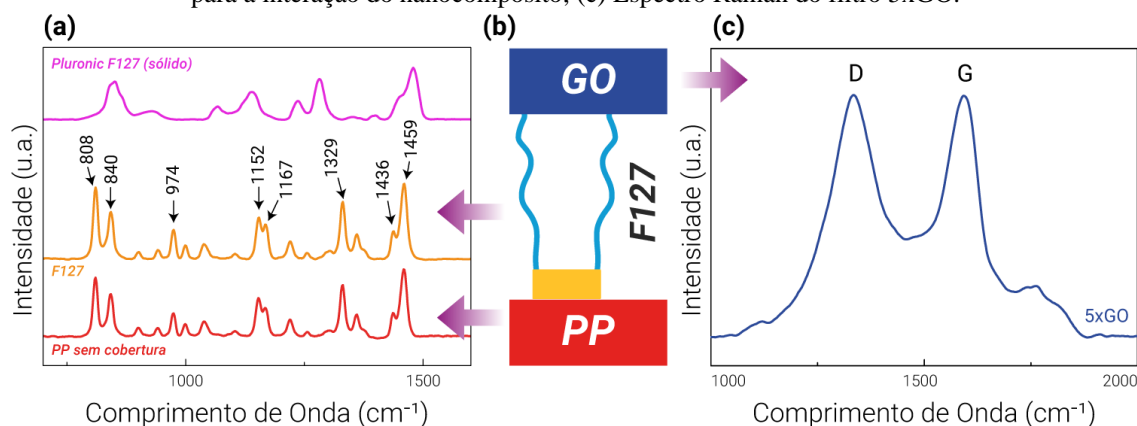
Fonte: Autoria própria.

A maioria das bandas aparentes no PP sem cobertura também ocorrem no nanocompósito modificados com GO. Com a adição das camadas de GO, alguns grupos químicos ainda se destacam como grupos vibracionais derivados de espécies oxigenadas como carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), epóxi ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) e hidroxila ($-\text{OH}$). A banda larga de transmitância em 3400 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos hidroxila na superfície do GO. À região 1733 cm^{-1} atribui-se o estiramento do $-\text{C}=\text{O}$, também esperado para o composto. Verifica-se também que a presença da banda 1243 cm^{-1} que indica o estiramento do $-\text{C}-\text{O}$ dos grupos epóxi e a vibração de estiramento do $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ em 1060 cm^{-1} (Pokharel; Lee, 2014; Surekha *et al.*, 2020). Observa-se também um deslocamento e aumento de intensidade da banda $-\text{CO}$ de 1108 cm^{-1} no F127 para 1112 cm^{-1} nas membranas com GO, o que indica a potencial interação entre o F127 e o GO.

Com o aumento de camadas de GO, houve aumento na intensidade das bandas das espécies oxigenadas, principalmente a hidroxila. Portanto, pode-se inferir que a deposição por spray aumenta a quantidade de GO no sistema e conseqüentemente a quantidade de sítios ativos. Em consequência do aparecimento desses grupos funcionais, espera-se aumento dos de sítios ativos, é esperado aumento de performance de filtração

A espectroscopia Raman é uma fonte complementar de informação ao FTIR. Ademais, a espectroscopia Raman tem sido amplamente aplicada na caracterização de materiais baseados em carbono, como materiais baseados em grafeno. Neste caso, a espectroscopia Raman foi coletada em pontos aleatórios dos filtros. Através do espectro Raman pode-se encontrar bandas características do PP, como nos comprimentos de onda 808, 1167 e 1152 cm^{-1} e nas bandas 840 e 974 cm^{-1} referentes ao estiramento do C-C e δ_{as} do $-\text{CH}_3$, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 18a. Enquanto as bandas 1459 e 1436 cm^{-1} estão associadas à flexão do $-\text{CH}_2-$, 1359 cm^{-1} à ω do $-\text{CH}_3$ e 1329 cm^{-1} à τ do $-\text{CH}_2-$ (Chen *et al.*, 2023c; Furukawa *et al.*, 2006). Observa-se também que após o spray de Pluronic F-127 sobre as membranas, formando o filtro aqui denominado F127, não houve alteração no espectro característico do PP. Assim, nenhuma banda do copolímero pode ser observada no espectro Raman.

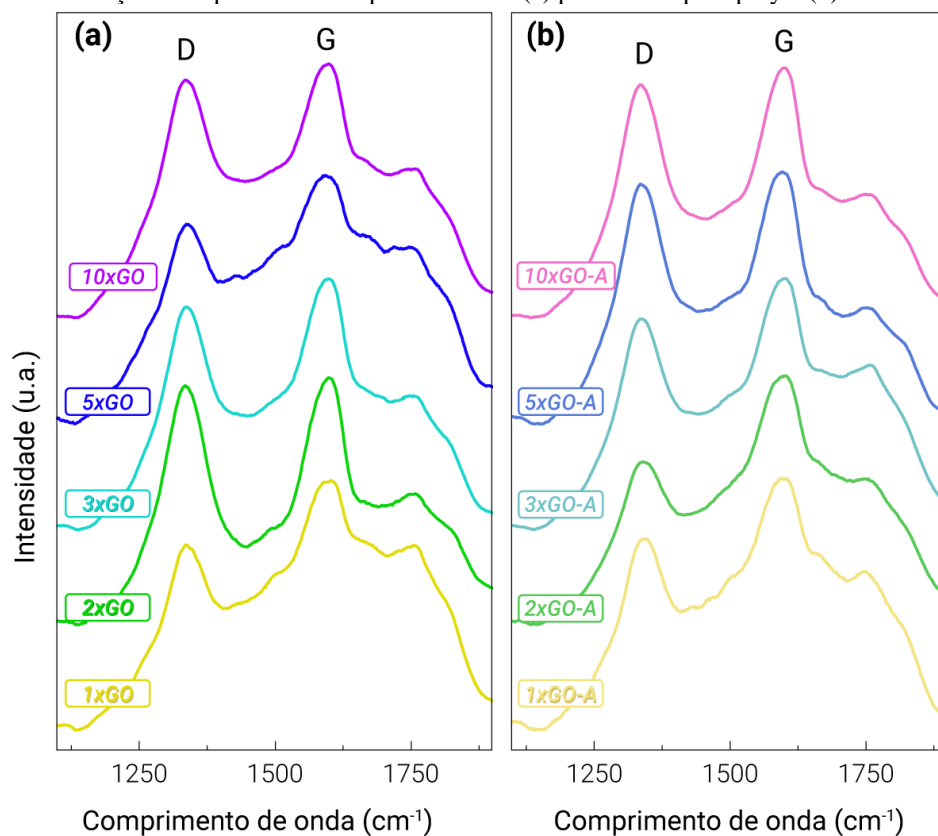
Figura 18 - (a) Espectro Raman do Pluronic F-127 (sólido), e filtros PP e F127; (b) Estrutura esperada para a interação do nanocompósito; (c) Espectro Raman do filtro 5xGO.



Fonte: Autoria própria.

A existência de GO nas fibras, conforme confirmado pela espectroscopia Raman na Figura 18c, exibe dois picos intensos, os quais correspondem às bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1598 \text{ cm}^{-1}$). A banda D, conhecida como banda de defeito, é causada por pelas bordas ou defeitos estruturais, podendo representar ligações sp^3 ou desordens nas ligações de hibridização sp^2 . A banda G, ou banda tangencial, pode ser atribuída às ligações sp^2 entre carbonos (Ferrari *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2019). Na Figura 19 está ilustrada a evolução do espectro Raman conforme ocorre a deposição de camadas por spray. Nela estão expressos os meios filtrantes produzidos pelo protocolo I (Figura 19a) e os que passaram pelo pós-tratamento de imersão em água (Figura 19b).

Figura 19 - Evolução do espectro Raman para os filtros (a) produzidos por spray e (b) imersos em água.

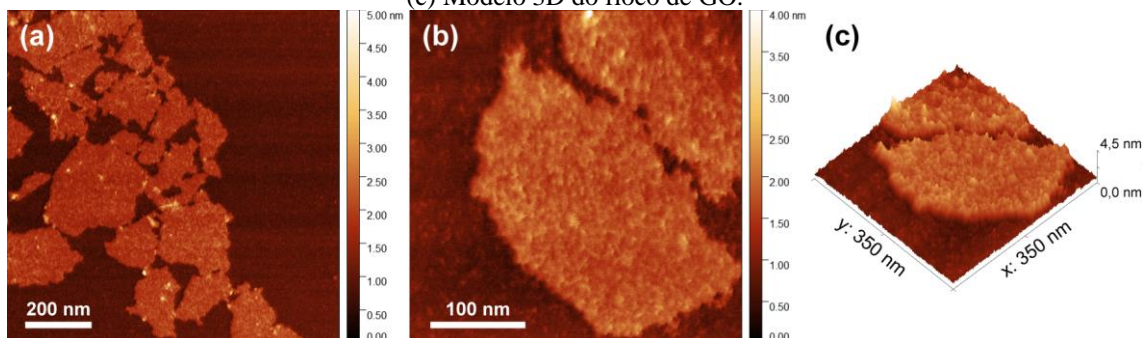


Fonte: Autoria própria.

A assinatura Raman para camadas únicas, duplas ou multicamadas refletem mudanças nas bandas eletrônicas e permitem de forma precisa e não destrutiva a identificação de camadas de grafeno (Ferrari *et al.*, 2006). Após adição do GO, as bandas do PP foram suprimidas, destacando-se as bandas D e G, características do óxido de grafeno. Isso ocorre porque a intensidade do espectro evolui com o número de camadas (Ferrari *et al.*, 2006). Em comparação entre filtros imersos em água e os não imersos, com o mesmo número de esguichos, não houve diferenças significativas nas intensidades dos espectros. Entretanto, dentro das triplicatas para o mesmo filtro, houve variações expressivas, demonstrando a heterogeneidade da presença de GO nas membranas.

Para além da caracterização dos filtros, o ensaio AFM, ilustrado na Figura 20, foi importante para verificar a topografia dos flocos de GO aplicados no material. A partir das imagens, cerca de cinquenta flocos tiveram seu maior eixo mensurado. Os diâmetros variaram entre 20 e 378 nm, com tamanho médio correspondente a 111 nm. Já em relação à espessura, a média é de 1 nm, valor consideravelmente maior que os 0,335 nm do grafeno puro. Esta diferença pode ser atribuída à presença de grupos oxigenados presentes na superfície dos flocos (Liu *et al.*, 2017).

Figura 20 - (a) Imagem da topografia do GO por AFM. (b) Zoom sobre a topografia de um floco de GO. (c) Modelo 3D do floco de GO.



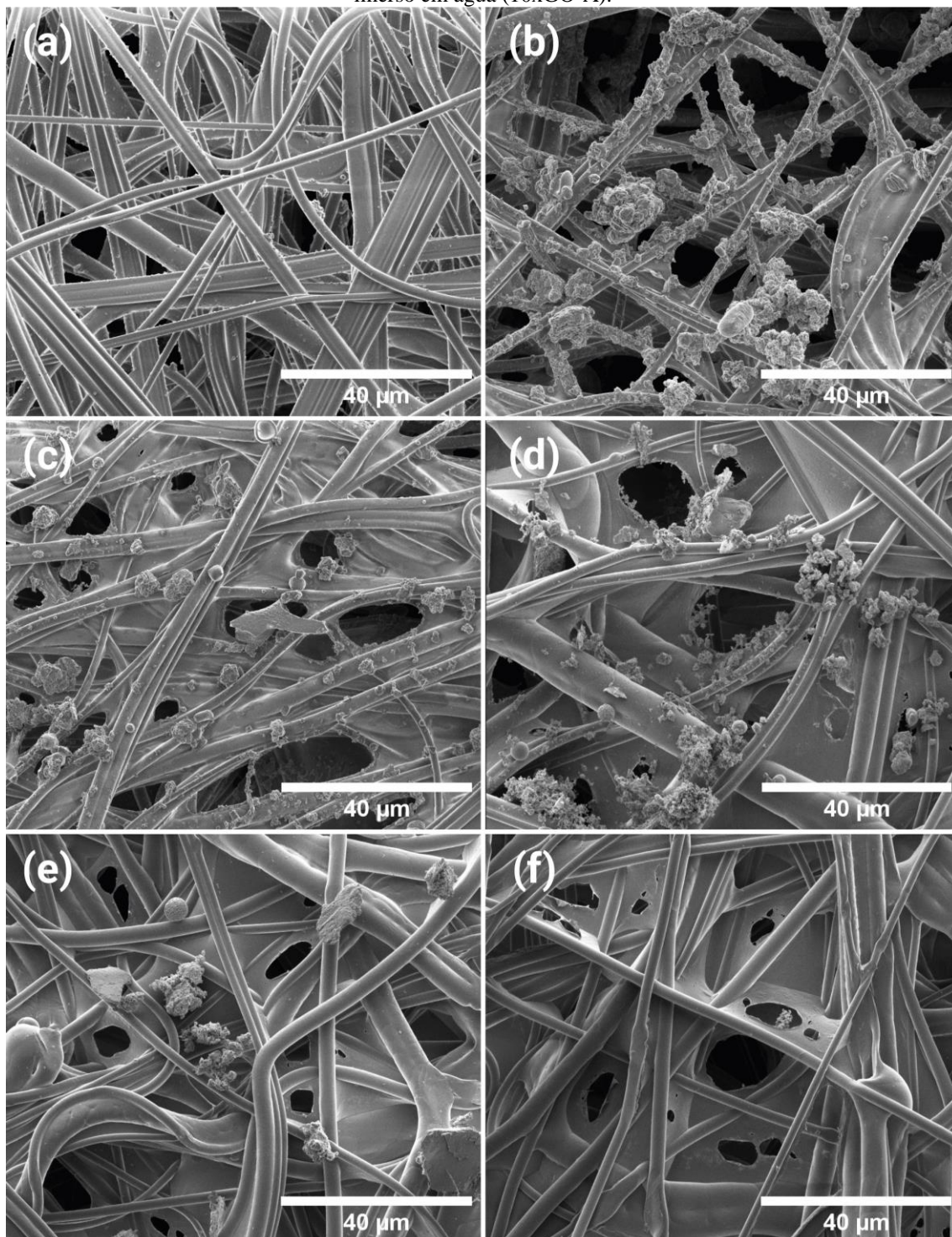
Fonte: Autoria própria.

5.3 AMOSTRAGENS DE MP

A fração PTS foi coletada utilizando o aparato mencionado na Figura 6, com os filtros submetidos à vazão de $2,0 \pm 0,2 \text{ L min}^{-1}$, durante 24 horas. Após amostragem, imagens de MEV sugerem que no filtro TNT sem revestimento (Figura 21a), os mecanismos de filtração que prevalecem estão relacionados às forças de adesão entre MP e as fibras, uma vez que não se identifica tortas filtrantes. Nesse sentido, a deposição de partículas ocorre primeiro na fibra e, posteriormente, a deposição será de partícula com partícula, formando dendritos.

A partir da análise das duas regiões do filtro 5xGO (Figura 21b e Figura 21c), identifica-se uma tendência de acúmulo de particulados no entorno das regiões onde o filtro é menos denso, ou seja, onde o espaço entre fibras não está preenchido pelo filme. A formação de dendritos nessas áreas, com formação de torta filtrante sugere atuação de forças de adesão e coesão. Outro aspecto de destaque é que o processo de imersão em água (filtro 5xGO-A, Figura 21d) aparenta não ter diferenças significativas nas capacidades adsorptivas do filtro. Este aspecto será quantificado no Tópico 5.4.

Figura 21 - Imagens MEV após filtração do TNT (a) sem cobertura, (b) 5xGO em região com menos filme, (c) 5xGO em região com mais filme, (d) 5xGO imerso em água (5xGO-A), (e) 10xGO e (f) 10xGO imerso em água (10xGO-A).



Fonte: Autoria própria.

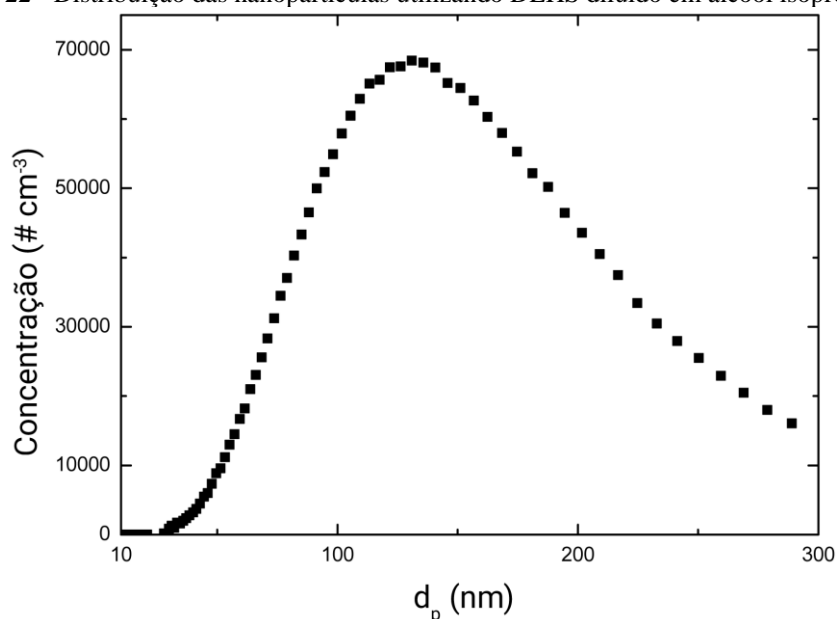
Em contrapartida, nos filtros 10xGO e 10xGO-A (Figura 21e e Figura 21f), o MP não tende a se acumular na mesma intensidade que o 5xGO. Considerando a película mais uniforme e estruturada nos filtros 10xGO, mesmo após imerso em água, não se verifica a formação de dendritos com a mesma intensidade observada nos filtros sem cobertura e

5xGO. Nesse sentido, o desenvolvimento de um filme muito denso parece inibir a formação da torta filtrante. Supõe-se que haja ricochete de partículas e baixa aderência nessas regiões. Além disso, um filme muito denso pode dificultar a passagem do ar, aumentando a queda de pressão do sistema.

5.4 PERFORMANCE DE FILTRAÇÃO

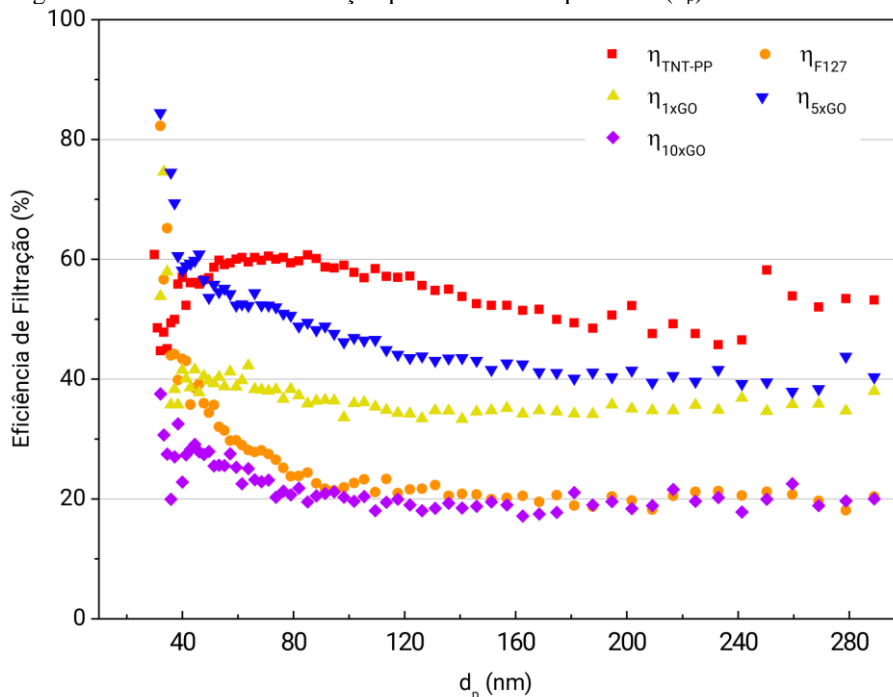
A performance dos filtros foi avaliada a partir da eficiência de filtração (η), do ΔP e do FQ. Os testes foram realizados nas mesmas condições de filtração em 5,3 cm² de meio filtrante, em SMPS acoplado à linha de filtração. A distribuição granulométrica das nanopartículas utilizadas durante o experimento e geradas a partir do DEHS diluído em álcool isopropílico está ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Distribuição das nanopartículas utilizando DEHS diluído em álcool isopropílico.



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, os filtros foram testados em uma vazão de 3,0 L/min, e suas eficiências foram descritas para cada diâmetro de partícula entre 10 e 300 nm, conforme Figura 23.

Figura 23 - Eficiências de filtração por diâmetro de partícula (d_p) na vazão 3 L/min.

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que nessa vazão o filtro TNT-PP sem cobertura demonstrou-se o mais eficiente. Sua eficiência média de remoção (η_{TNT-PP}) foi equivalente a 56%, seguido dos meios filtrantes 5xGO com $\eta_{5xGO} = 49\%$; 1xGO com $\eta_{1xGO} = 41\%$; F127 com $\eta_{F127} = 27\%$ e 10xGO com 22%. A diminuição na eficiência, observada após a introdução do surfactante, pode ser causada pela liberação de partículas do surfactante ao longo do processo de filtração. Portanto, além das partículas provenientes do DEHS, o sistema SMPS também pode estar registrando partículas do F127. Isso indica uma adesão frágil do F127 nas fibras. Por consequência, os demais filtros também podem liberar partículas do revestimento F127/GO no sistema. Ainda assim, no geral, a eficiência de filtração das membranas apresenta estabilidade para partículas entre de 80 e 300 nm.

Ademais, antecipava-se que à medida que o filme de GO se desenvolvesse, ocorreria um aumento na área de contato dos meios filtrantes. Contudo, a formação em excesso do filme entre as fibras pode diminuir a porosidade, impactando negativamente na eficiência de filtração. Uma vez que com o aumento da quantidade de esguichos, a eficiência tende a diminuir. Vale ressaltar que a porosidade dos filtros não foi examinada no presente estudo.

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros de performance dos filtros com GO avaliados na vazão 3,0 L/min. Nela duas faixas de diâmetro de partícula estão descritas, sendo $MP_{0,1}$ e $MP_{0,3}$.

Tabela 3 - Identificação dos filtros e resultados dos testes de eficiência para vazão 3,0 L/min.

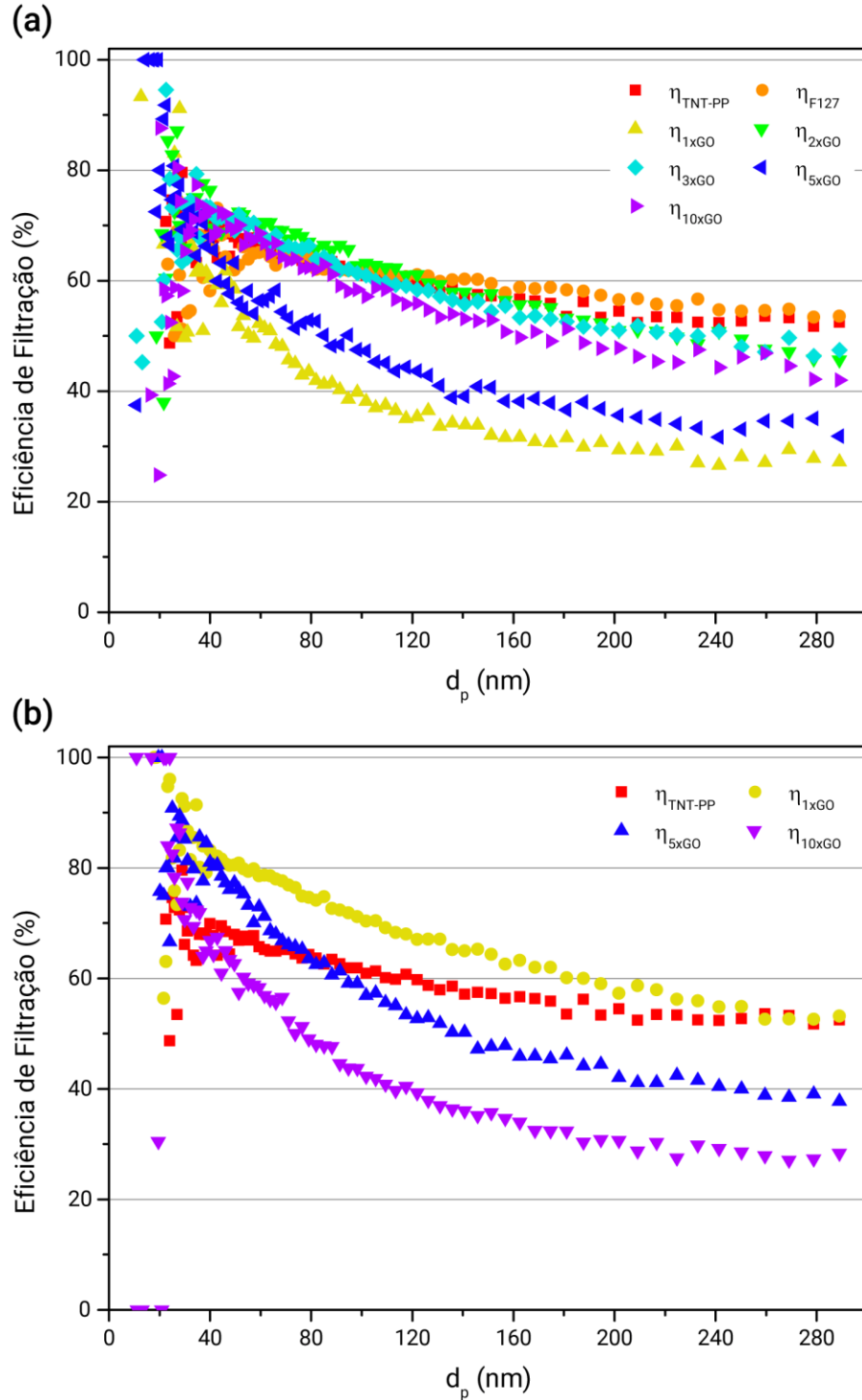
Teste	Sprays de GO und.	Eficiência de filtração (η)		Queda de Pressão (ΔP) (Pa)	Fator de Qualidade (FQ) (Pa ⁻¹)	
		MP _{0,1} (%)	MP _{0,3} (%)		MP _{0,1}	MP _{0,3}
Protocolo I						
Branco	0	58	56	64,9	0,0134	0,0118
F127	0	46	27	81,7	0,0075	0,0038
1xGO	1	46	41	81,2	0,0076	0,0065
5xGO	5	56	49	119,1	0,0069	0,0056
10xGO	10	25	22	226,7	0,0013	0,0011

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que conforme ocorre acréscimo de camadas de camadas de GO, há um aumento na queda de pressão de 64,9 Pa até 226,7 Pa no último teste com 10 ciclos de deposição. Muniz (2022) reportou para TNT-PP *meltblown* de máscara comercial, com densidade 30 g/m² similar ao utilizado neste estudo, uma queda de pressão de 26 ± 1,41 Pa sobre uma vazão de 11,5 L/min e eficiência de filtração de 70,92% para a fração MP_{0,3}. Testes recentes com diferentes filtros comerciais como máscara de TNT descartável, máscara cirúrgica, N95 e R95 demonstraram ΔP equivalentes a 290, 645, 510 e 625 Pa, respectivamente (Le *et al.*, 2024), evidenciando o aumento da queda de pressão associada ao acréscimo de camadas no sistema filtrante.

Para ambas as faixas avaliadas, o filtro sem cobertura obteve maior η e maior FQ, isso se deve ao fato de que o acréscimo do F127/GO adiciona camadas de material ao compósito, possivelmente restringindo a passagem de ar através dos poros dos meios filtrantes ou ainda liberando partículas no sistema de filtração.

Testes também foram feitos com uma vazão de filtração menor, equivalente a 1,5 L/min. Tendo em vista que o método de produção dos filtros pelo protocolo de spray não produz filtros homogêneos, um segundo lote foi produzido em condições semelhantes e também foi testado. Na Figura 24a estão ilustradas as eficiências para os filtros produzidos pelo protocolo de spray e na Figura 24b estão as eficiências médias para os filtros do segundo lote testado.

Figura 24 - Eficiências de filtração por diâmetro de partícula (d_p), na vazão 1,5 L/min.

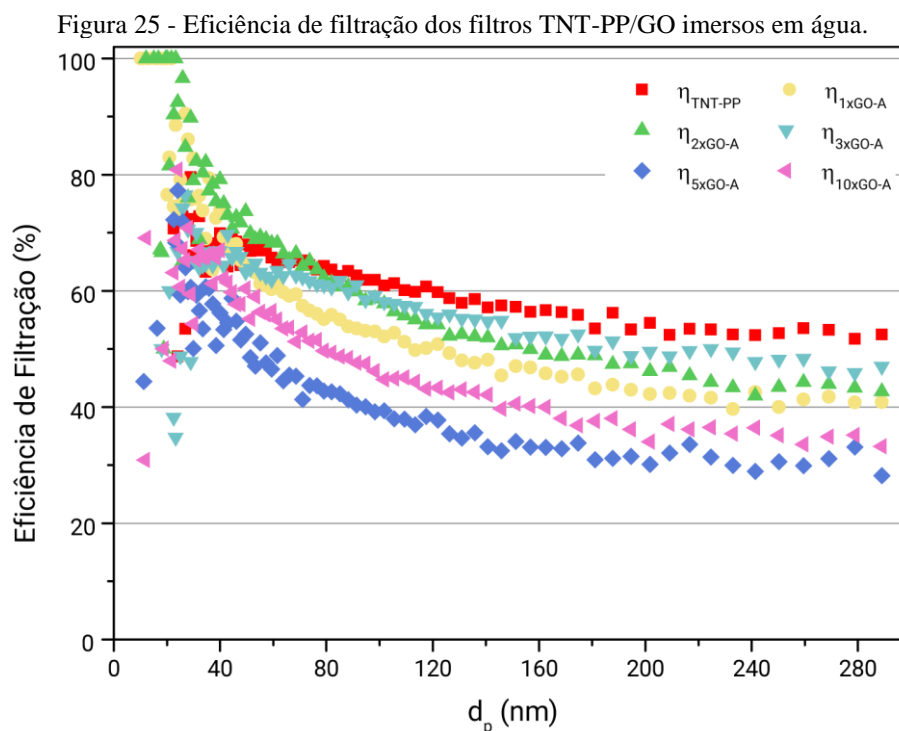
Os resultados dos testes com menor velocidade do ar revelaram padrões distintos dos anteriores. Nestes, a eficiência de filtração média do filtro com F127 ($\eta_{F127} = 61\%$) se manteve similar ao TNT sem cobertura ($\eta_{TNT-PP} = 62\%$). Exceto o filtro 1xGO ($\eta_{1xGO} = 46\%$), os demais filtros, mantiveram eficiências próximas do TNT-PP (entre 56 e 64%). Já para a duplicata dos filtros as eficiências de filtração foram equivalentes a 73%, 64%

e 51% correspondentes aos filtros 1xGO, 5xGO e 10xGO, respectivamente. Novamente, observa-se a tendência de redução da eficiência conforme aumenta-se a quantidade de esguichos da suspensão de GO.

Dessa maneira, a análise das variações nas condições operacionais revelou a influência de parâmetros específicos na eficiência de filtração. Notavelmente, variações na velocidade do ar mostraram correlações significativas com a eficiência do filtro, destacando a sensibilidade do desempenho à cinética do fluxo.

É possível verificar faixas específicas de diâmetro aerodinâmico nas quais a eficiência do filtro se destaca. Observou-se uma eficiência notável na retenção de partículas com diâmetros inferiores a 100 nm, indicando a efetividade do filtro em capturar partículas ultrafinas. Essas eficiências podem ser atribuídas principalmente aos mecanismos de filtração associados a esses tamanhos de partícula, como a difusão browniana e a interceptação. Assim, com a adição do GO, a eficiência de filtração das microfibras aumentou. Isso pode estar relacionado ao aumento de grupos funcionais expostos ao fluxo de ar, que podem contribuir para diferentes interações entre as partículas e consequente aumento da capacidade de adsorção do meio filtrante.

Os filtros também foram avaliados após a imersão em água ultrapura, conforme Figura 25.

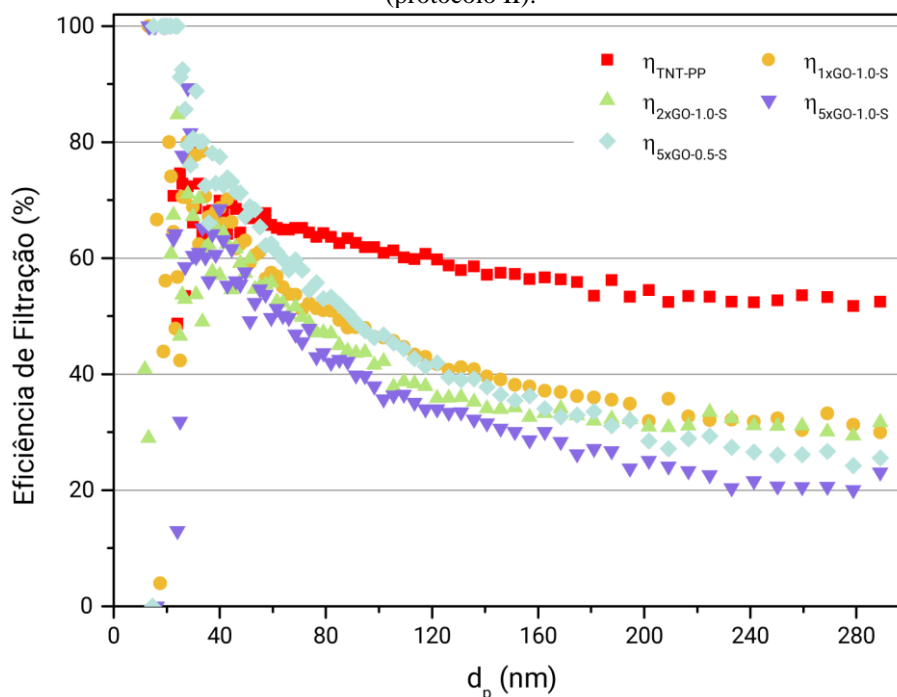


Fonte: Autoria própria.

Identifica-se que os meios filtrantes imersos em água obtiveram eficiências de filtração melhores nos filtros com menos GO e piores nos filtros com mais GO. Observando o comportamento dos filtros após a imersão em água, as imagens MEV (Figura 13 e Figura 14) demonstraram uma degradação no revestimento da fase nanoestruturada. Assim, é esperado que a imersão em água tenha aumentado a área de contato do meio filtrante, adicionando rugosidade ao compósito. O aumento da rugosidade, assim como a porosidade são aspectos que aumentam a filtração de MP (Chen *et al.*, 2023b).

Outro método avaliado foi o spray da suspensão 1% de Ploronic F-127 com GO nas concentrações 0,5 e 1,0 mg/mL. Na Figura 26 estão ilustradas as eficiências das membranas produzidas em comparação à membrana sem cobertura. A partir das observações, identifica-se que houve redução significativa da eficiência. Tal redução pode estar associada ao acúmulo de surfactante na superfície, uma vez que a suspensão acrescentou novas camadas de F127 sobre as fibras a cada novo ciclo esguichado.

Figura 26 - Eficiência de filtração dos filtros produzidos pelo spray da suspensão de F127 e GO (protocolo II).



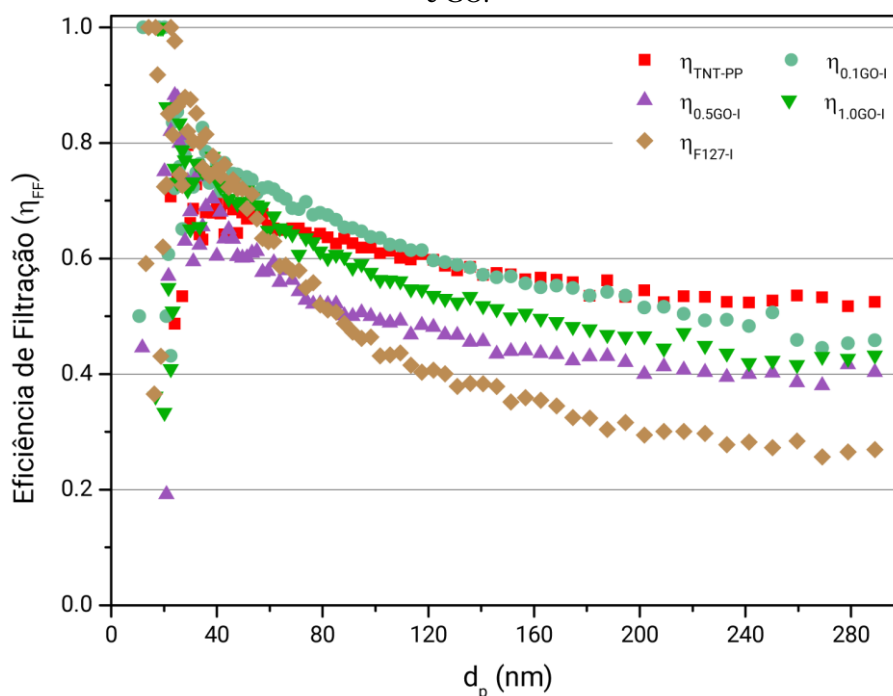
Fonte: Autoria própria.

Assim, demonstra-se que a melhoria na remoção de particulado está vinculada à quantidade de GO e não de F127. O filtro menor concentração de grafeno (5xGO-0.5-S) também exibiu eficiência superior (η) em toda a faixa de diâmetros amostrada em

comparação ao filtro com a mesma quantidade de esguichos, porém com concentração mais elevada de GO (5xGO-1.0-S). Na formação do filme, a concentração de GO está relacionada à quantidade de material depositado sobre e entre as fibras após a secagem da fase líquida. Diante disso, menores quantidades de GO resultaram em desempenho superior, tanto entre filtros com a mesma quantidade de esguichos quanto em diferentes ciclos de deposição.

Outro método de produção avaliado foi o de imersão dos filtros em uma suspensão com a mistura a ser incorporada. As misturas possuíam diferentes concentrações de GO (0,1; 0,5 e 1,0 mg/mL) e a mesma concentração de surfactante (1%). Os filtros ficaram imersos por 1 hora antes da secagem natural. Os resultados estão expressos na Figura 27.

Figura 27 - Eficiência de filtração dos filtros produzidos pelo método da imersão na suspensão com F127 e GO.



Fonte: Autoria própria.

As membranas filtrantes produzidas por imersão corroboram com a ideia de que o GO melhora eficiência de filtração em relação ao filtro apenas com surfactante. Além disso, o melhor desempenho foi do filtro 0.1GO-I para ambas as frações de particulado ($\eta_{MP_{0,1}} = 73\%$ e $\eta_{MP_{0,3}} = 66\%$), com menor concentração de GO.

Para além da eficiência filtrante na remoção do particulado do aerossol, os filtros devem assegurar uma baixa queda de pressão. Nesse sentido, na Tabela 4 sumariza-se os

filtros e as condições as quais foram submetidos para o ensaio no SMPS, organizando-os a partir do seu método de fabricação.

Tabela 4 - Identificação dos filtros e resultados dos testes de eficiência para vazão 1,5 L/min.

Teste	Sprays de GO und.	Eficiência de filtração (η)		Queda de Pressão (ΔP) (Pa)	Fator de Qualidade (FQ) (Pa ⁻¹)	
		MP _{0,1}	MP _{0,3}		MP _{0,1}	MP _{0,3}
		(%)				
Protocolo I						
Branco	0	66	62	14,0	0,0771	0,0691
F127	0	64	61	22,8	0,0448	0,0413
1xGO	1	57	46	21,9	0,0385	0,0281
2xGO	2	70	64	18,0	0,0669	0,0568
3xGO	3	68	62	26,5	0,0430	0,0365
5xGO	5	67	56	38,6	0,0287	0,0213
10xGO	10	64	59	116,6	0,0088	0,0076
Confirmação						
1xGO	1	80	73	18,6	0,0865	0,0704
5xGO	5	76	64	25,0	0,0571	0,0409
10xGO	10	62	51	66,8	0,0145	0,0107
Imersão Água						
1xGO-A	1	73	63	16,9	0,0775	0,0588
2xGO-A	2	76	66	20,5	0,0696	0,0526
3xGO-A	3	62	58	19,5	0,0496	0,0445
5xGO-A	5	52	45	50,0	0,0147	0,0120
10xGO-A	10	58	50	106,5	0,0081	0,0065
Imersão F127/GO						
F127-I	-	70	57	19,1	0,0630	0,0442
0.1GO-I	-	73	66	21,1	0,0621	0,0511
0.5GO-I	-	62	55	22,7	0,0426	0,0352
1.0GO-I	-	69	62	15,8	0,0741	0,0612
Protocolo II						
1xGO-1.0-S	1	61	52	18,2	0,0517	0,0403
2xGO-1.0-S	2	55	47	26,2	0,0305	0,0242
5xGO-1.0-S	5	57	46	33,8	0,0250	0,0182
5xGO-0.5-S	5	72	58	25,0	0,0509	0,0347

Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista que a alta área superficial e a alta porosidade são desejáveis para filtração (Islamoglu *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018, 2019), pode-se inferir que o desenvolvimento de uma película filtrante contínua ou com alta homogeneidade na superfície dos filtros, provavelmente possuirá menor eficiência filtrante. O efeito do ricochete das partículas na película é expressa-se reduzindo a eficiência de filtração. Relacionando as imagens de MEV com a eficiência mensurada, supõe-se que esta seja a causa pela qual os filtros com mais camadas de GO são menos eficientes na captura de

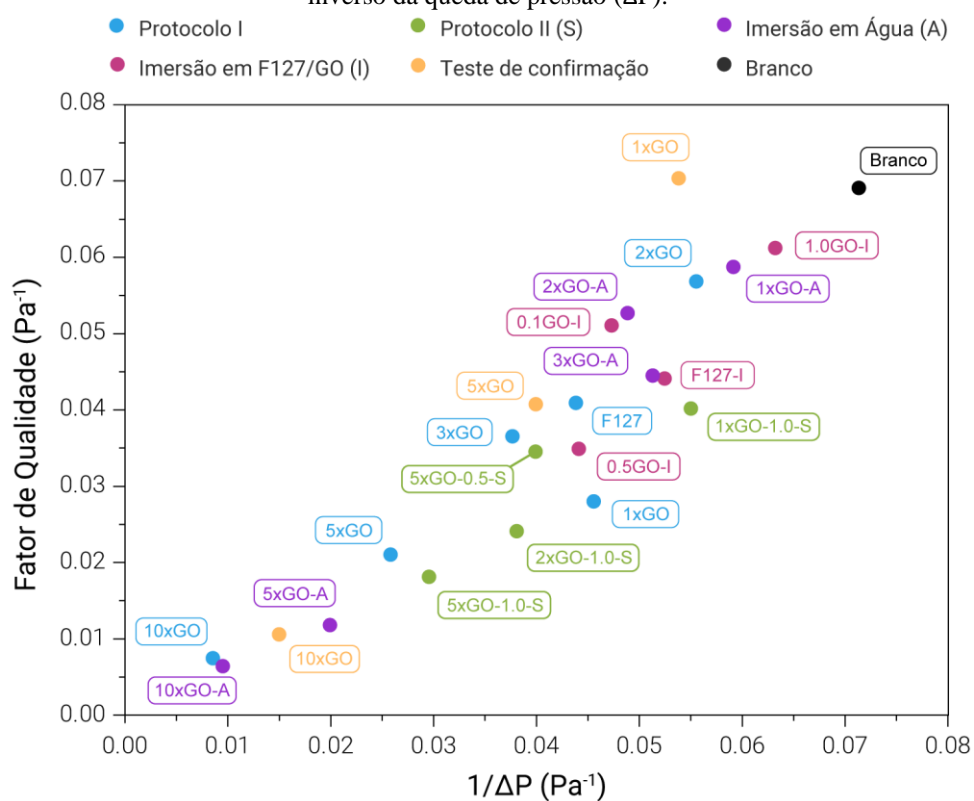
particulado. Outro aspecto que corrobora a hipótese é o aumento da ΔP , uma vez que a queda de pressão também está associada à redução da porosidade.

No que diz respeito às eficiências de filtração, 32% dos filtros analisados apresentaram resultados superiores ou equivalentes na remoção de partículas de tamanho $MP_{0,3}$ em comparação com os filtros desprovidos de revestimento. No caso das partículas $MP_{0,1}$, essa porcentagem aumenta para metade dos filtros testados, indicando uma notável eficiência do GO nessa faixa de diâmetros.

O aumento da eficiência atribuído à adição do grafeno está associado à presença de grupos funcionais em sua superfície (Li *et al.*, 2012). Grupos como hidroxila (-OH), carbonila (-C=O) e epóxi (O-C-O), identificados na superfície dos filtros, desempenham um papel crucial nesse aumento de desempenho filtrante, proporcionando uma interação eficaz com as partículas em questão.

Para a análise comparativa entre os diferentes filtros, o FQ emerge como um parâmetro relevante. No gráfico da Figura 28 estão ilustrados os fatores de qualidade em relação ao inverso da queda de pressão para os filtros, categorizados de acordo com seus métodos de fabricação. Destaca-se que o filtro TNT-PP branco exibe a menor ΔP , o que se relaciona diretamente à homogeneidade do PP utilizado nas fibras, facilitando a passagem da fase gasosa. No entanto, em termos de FQ, nota-se que o filtro sem cobertura posiciona-se como o segundo melhor. Este cenário é atribuído à eficiência de filtração do filtro 1xGO, que é suficientemente alta para superá-lo nesse parâmetro específico.

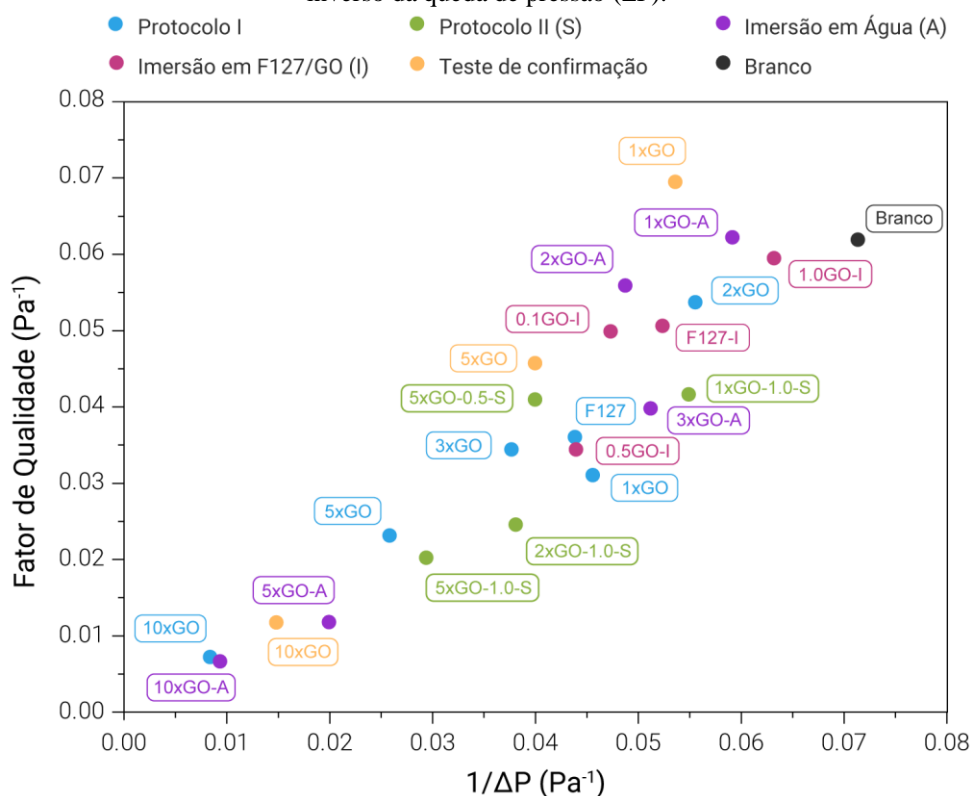
Figura 28 - Comparação da eficiência de filtração para $MP_{0,3}$ em termos de fator de qualidade pelo inverso da queda de pressão (ΔP).



Fonte: Autoria própria.

Os fatores de qualidade a partir das eficiências para $MP_{0,1}$ apresentam aumentos para a maioria dos filtros, conforme Figura 29. Destacando-se o filtro 1xGO-A que para essa fração de diâmetros também possui fator de qualidade superior ao filtro sem revestimento. Os resultados demonstram, portanto, que a película de GO superficial sobre as fibras atua principalmente na captura de partículas ultrafinas.

Figura 29 - Comparação da eficiência de filtração para $MP_{0,1}$ em termos de fator de qualidade pelo inverso da queda de pressão (ΔP).

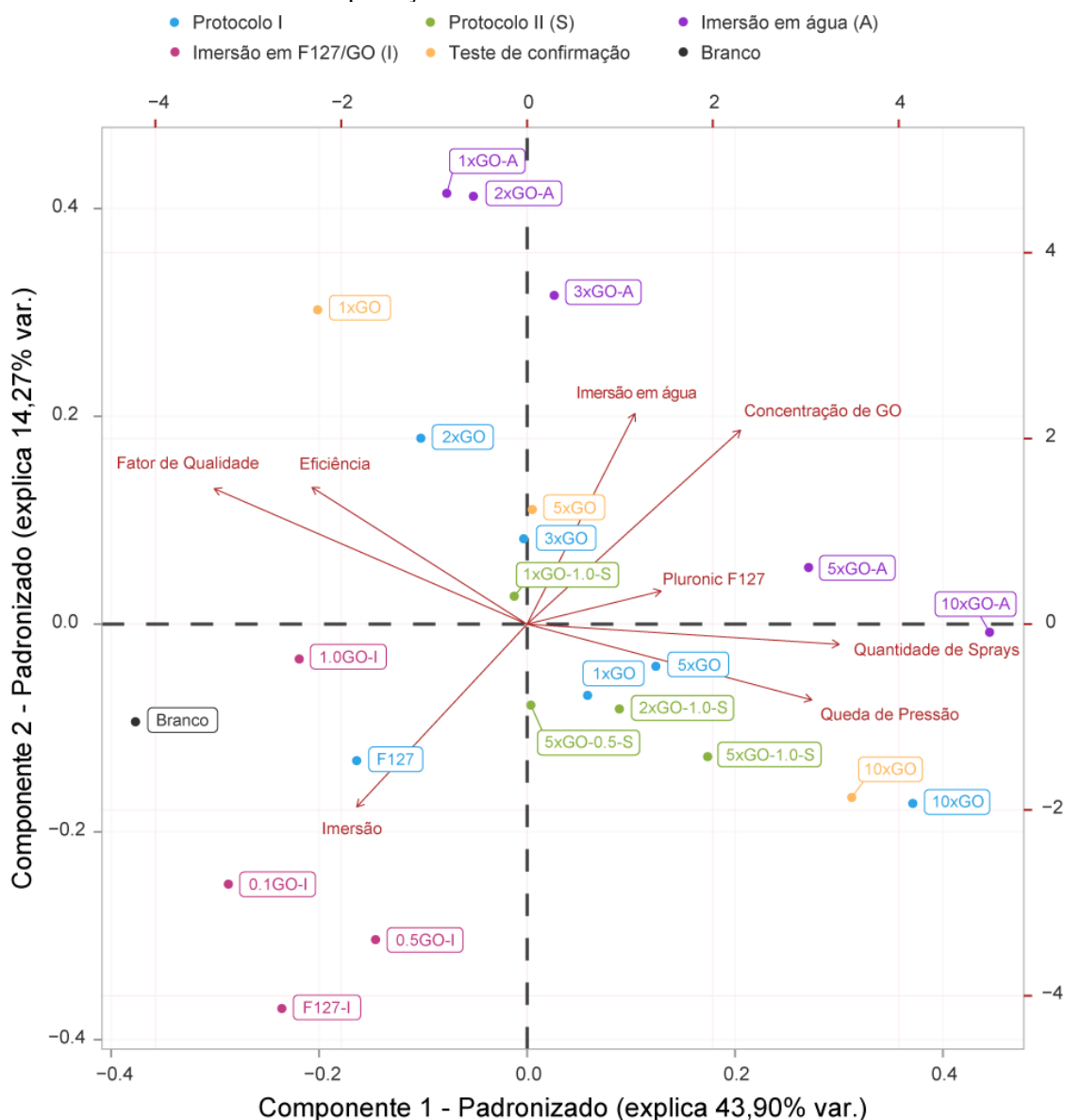


Fonte: Autoria própria.

Após os testes e mensurações, muitos dados foram gerados com ampla diversidade e variabilidade. Tal complexidade pode dificultar a análise e predição de novos materiais baseados no nanocompósito aqui desenvolvido. Assim, faz-se necessária a aplicação de um método que reduza a dimensionalidade dos dados. Um método efetivo e amplamente usado na redução das dimensões é o PCA. Em que os componentes principais gerados contêm a maior parte da variância das variáveis originais.

Na Figura 30 está ilustrado o mapa perceptual do PCA para observação de algumas variáveis do estudo como concentração de grafeno, presença do surfactante, entre outras. Em torno de dois componentes principais (CP_1 e CP_2), os filtros foram agrupados, ou clusterizados, a partir do modo como foram produzidos: spray (protocolo I e protocolo II) e teste de imersão em F127/GO; ou tratamento: spray conjugado com imersão em água. Houve ainda um conjunto de filtros por spray que foi utilizado como duplicata do protocolo I, aqui chamado Teste de confirmação.

Figura 30 - Análise de Componentes Principais (PCA) para dados dos meios filtrantes com variáveis das formas de produção e tratamentos relacionados aos filtros.



Para a presente análise, CP₁ e CP₂ contabilizam 43,90% e 14,27% da variância dos dados, somando 58,17%. Embora as duas componentes não expliquem maiores variabilidades, o gráfico é capaz de ilustrar tendências importantes dentro dos *clusters*. Um destaque é o avanço da queda de pressão conforme aumentam-se as camadas de GO através da deposição por spray, o que conseqüentemente diminui a eficiência de filtração e o FQ dos filtros. Isto demonstra como essas variáveis estão correlacionadas negativamente entre si, ao passo que o aumento de uma significa a redução da outra.

Observa-se também que o tratamento com a imersão em água gerou filtros que obtiveram uma aproximação sutil no sentido da maior eficiência. O que corrobora com o

fato de que menos GO ou maior área superficial pode contribuir para o aumento da eficiência. Além disso, percebe-se dentro dos *clusters*, que o acréscimo do Pluronic F-127 aos filtros sem cobertura diminui a eficiência de filtração. Entretanto a formação do nanocompósito a partir da adição do GO aumenta a captura do particulado, uma vez que a presença de mais sítios ativos, aliada à manutenção da permeabilidade do ar favorecem a maior eficiência de filtração.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanocompósitos de TNT-PP incorporados com filme de F127/GO foram desenvolvidos com o objetivo de aprimorar a remoção de material particulado (MP) atmosférico. Os resultados obtidos destacam a capacidade do óxido de grafeno (GO) em melhorar a eficiência de filtração das membranas microfibrosas de TNT-PP. As análises das eficiências de filtração, conduzidas pelo sistema SMPS, revelaram melhorias na remoção de partículas menores que 300 nm. Notavelmente, em relação às partículas ultrafinas MP_{0,1}, metade dos filtros testados superou o desempenho do filtro sem cobertura, que foi de 62%. Obteve-se eficiências médias entre 22 e 73% para MP_{0,3} e entre 25 e 80% para MP_{0,1}, tal que, embora com maior ΔP , dois filtros obtiveram melhores fatores de qualidade em comparação aos filtros sem F127/GO (1xGO e 1xGO-A). Os resultados estão associados à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do GO, que auxiliam na adsorção de partículas.

A investigação do processo de incorporação do GO envolveu diferentes ciclos de aplicação do spray de GO sobre fibras de PP funcionalizadas com F127 e fibras sem a deposição desse surfactante. Os resultados indicam que os maiores aumentos de eficiência ocorreram nos filtros com menores concentrações da nanoestrutura formada. No entanto, observa-se que o aumento na quantidade de sprays resultou em uma queda de pressão e, conseqüentemente, na redução do fator de qualidade.

O protocolo de deposição por spray revelou-se eficiente na incorporação do Pluronic F-127 e GO ao TNT-PP, bem como na formação do filme de GO. O surfactante atuou como modificador físico, conferindo maior hidrofiliabilidade à superfície hidrofóbica das fibras de PP. Essa modificação permitiu a aderência do grafeno sobre e entre as fibras, porém a fase nanoestruturada apresentou limitações, como baixa resistência a altas velocidades do ar e à umidade, evidenciada pela degradação após imersão dos filtros em água. Ainda assim, devido à ampla faixa de diâmetros das fibras e às características do protocolo, a aplicação gerou coberturas relativamente heterogêneas, com variações estruturais que refletiram nas performances observadas.

Os resultados obtidos demonstraram que a técnica utilizada é uma abordagem promissora e prática para o desenvolvimento de materiais adsorventes com alta capacidade de remoção de poluentes atmosféricos. No atual contexto em que a poluição

do ar se tornou uma preocupação global, e a degradação da qualidade do ar afeta a saúde ambiental e animal, com riscos severos à saúde humana, o desenvolvimento desses filtros surge como uma alternativa em potencial, especialmente no enfrentamento dos riscos associados às partículas ultrafinas. Nesse contexto, a seleção do PP como substrato filtrante apresenta-se como prova de conceito no qual, a partir das observações das interações com a superfície aqui obtidas, futuras aplicações para novos filtros (biodegradáveis) possam surgir.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao examinar os resultados obtidos, surgiram oportunidades para otimizações. Essas considerações são cruciais para aprimorar o design do filtro e potencialmente ampliar sua aplicabilidade em ambientes ou aplicações específicas. Dessa forma, sugere-se:

- Avaliar a porosidade e permeabilidade dos filtros e as implicações da deposição de grafeno nestes parâmetros;
- Testar concentrações menores de óxido de grafeno e diferentes concentrações do Pluronic F-127, a fim de encontrar as melhores concentrações para captura de MP;
- Verificar a seletividade do filtro para filtração de diferentes compostos associados ao MP, como sulfatos, nitratos, HPAs, organofosforados, entre outros;
- Verificar a filtração ao longo do tempo, observando a formação da torta filtrante.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-ELHAMID, A. I. et al. Graphene oxide: Follow the oxidation mechanism and its application in water treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 226–237, 1 set. 2018.

ABD-ELHAMID, A. I. et al. Decontamination of organic pollutants from aqueous media using cotton fiber-graphene oxide composite, utilizing batch and filter adsorption techniques: a comparative study. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5770–5785, 2019.

ABINT. **Como são fabricados os nãotecidos**. Disponível em: <<https://www.abint.org.br/naotecidos/como-sao-fabricados>>. Acesso em: 8 jan. 2024.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–870, out. 2005.

ANTONANGELI, D. et al. Spin Crossover in Ferroperricite at High Pressure: A Seismologically Transparent Transition? **Science**, v. 331, n. 6013, p. 64–67, 7 jan. 2011.

AREIAS, V. et al. Co-morbidities in patients with gold stage 4 chronic obstructive pulmonary disease. **Revista Portuguesa de Pneumologia (English Edition)**, v. 20, n. 1, p. 5–11, jan. 2014.

ATIGHI, M. et al. Metal–Organic Framework@Graphene Oxide Composite-Incorporated Polyacrylonitrile Nanofibrous Filters for Highly Efficient Particulate Matter Removal and Breath Monitoring. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 51, p. 18613–18624, 28 dez. 2022.

BECERRIL, H. A. et al. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463–470, 25 mar. 2008.

BETHA, R.; BEHERA, S. N.; BALASUBRAMANIAN, R. 2013 Southeast Asian Smoke Haze: Fractionation of Particulate-Bound Elements and Associated Health Risk. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 8, p. 4327–4335, 15 abr. 2014.

BIAN, Y. et al. Influence of fiber diameter, filter thickness, and packing density on PM_{2.5} removal efficiency of electrospun nanofiber air filters for indoor applications. **Building and Environment**, v. 170, p. 106628, mar. 2020.

BILLINGS, C. E. **Handbook of fabric filter technology**. Massachusetts: GCA Corporation, 1970. v. 1

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.

BRANCA, C. et al. Effect of intercalated chitosan/clay nanostructures on concentrated pluronic F127 solution: A FTIR-ATR, DSC and rheological study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 517, p. 221–229, maio 2018.

CASH, J. M. et al. A review of stereochemical implications in the generation of secondary organic aerosol from isoprene oxidation. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 11, p. 1369–1380, 2016.

CHANTASO, M. et al. Sugarcane leave-derived cellulose nanocrystal/graphene oxide filter membrane for efficient removal of particulate matter. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123676, abr. 2023.

CHEN, C. et al. A methodology for predicting particle penetration factor through cracks of windows and doors for actual engineering application. **Building and Environment**, v. 47, p. 339–348, jan. 2012.

CHEN, C. et al. Silver nanoparticles/graphene oxide arranged on polytetrafluoroethylene substrate hydrophilic modified with TiO₂ to construct efficient air purification material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 110848, dez. 2023a.

CHEN, J.; HOEK, G. Long-term exposure to PM and all-cause and cause-specific mortality: A systematic review and meta-analysis. **Environment International**, v. 143, p. 105974, out. 2020.

CHEN, J.-P. et al. Preparation of transparent, amphiphobic and recyclable electrospun window screen air filter for high-efficiency particulate matters capture. **Journal of Membrane Science**, v. 675, p. 121545, jun. 2023b.

CHEN, L. et al. High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 345–353, jan. 2017.

CHEN, M. et al. Graphene oxide functionalized polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes for efficient particulate matter removal. **Journal of Membrane Science**, v. 635, p. 119463, 1 out. 2021a.

CHEN, M. et al. Graphene oxide functionalized polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes for efficient particulate matter removal. **Journal of Membrane Science**, v. 635, p. 119463, 1 out. 2021b.

CHEN, Y.-S.; HSIAU, S.-S. Cake formation and growth in cake filtration. **Powder Technology**, v. 192, n. 2, p. 217–224, jun. 2009.

CHEN, Z. et al. Polarization Raman microscope based on channeled spectropolarimetry. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 168, p. 107666, set. 2023c.

CHÉRCOLES ASENSIO, R. et al. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 7, p. 2081–2096, 31 dez. 2009.

CLAEYS, M. et al. Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. **Science**, v. 303, n. 5661, p. 1173–1176, 20 fev. 2004.

COURY, J. R. **Electrostatic effects in granular bed filtration of gases**. United Kingdom: [s.n.].

DAI, H. et al. Electrospinning Polyacrylonitrile/Graphene Oxide/Polyimide nanofibrous membranes for High-efficiency PM2.5 filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119243, 1 dez. 2021.

DE MEDEIROS, A. M. Z. et al. Graphene oxide-silver nanoparticle hybrid material: an integrated nanosafety study in zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 209, p. 111776, 1 fev. 2021.

DITTO, J. C. et al. An omnipresent diversity and variability in the chemical composition of atmospheric functionalized organic aerosol. **Communications Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 75, 2 nov. 2018.

DONAHUE, N. M.; ROBINSON, A. L.; PANDIS, S. N. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 1, p. 94–106, jan. 2009.

DONG, L. et al. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 23, p. 7306–7316, 2017.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 30 out. 2006.

FREITAS, A. DE M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750–1754, 2009.

FURUKAWA, T. et al. Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry. **Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 1127–1136, 15 nov. 2006.

GAO, Y. et al. Differences in Performance and Conductivity Persistence of New Reduced Graphene Oxide Air Filter Materials before and after Eliminating Static Electricity. **Materials**, v. 16, n. 22, p. 7146, 13 nov. 2023.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007.

GENTNER, D. R. et al. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 45, p. 18318–18323, 6 nov. 2012.

GHOSH, M. et al. Confined water layers in graphene oxide probed with spectroscopic ellipsometry. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 24, p. 241902, 15 jun. 2015.

GODOI, K. DE S. P. et al. Mutagenicity in *Tradescantia pallida* as an Indicator of the Effect of Air Pollution and Human Health. **Atmosphere**, v. 12, n. 9, p. 1185, 14 set. 2021.

GONÇALVES, P. B. **Identificação de compostos polares non-targeted por espectrometria de massas de alta resolução em MP**. Limeira: Universidade Estadual de Campinas, 2021.

GUARNIERI, M.; BALMES, J. R. Outdoor air pollution and asthma. **The Lancet**, v. 383, n. 9928, p. 1581–1592, maio 2014.

GUIMARÃES, C. DE S. **Controle e Monitoramento de Poluentes Atmosféricos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

HAN, M.-C. et al. Single-Side Superhydrophobicity in Si₃N₄-Doped and SiO₂-Treated Polypropylene Nonwoven Webs with Antibacterial Activity. **Polymers**, v. 14, n. 14, p. 2952, 21 jul. 2022.

HINDS, W. C. **Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles**. 2. ed. [s.l.] Wiley Interscience, 1999.

HSIEH, C.-H. et al. Electrospun graphene oxide–polyvinylidene fluoride composite film preparation and application for air filtration. **Modern Physics Letters B**, v. 37, n. 17, 20 jun. 2023.

HUANG, R.-J. et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. **Nature**, v. 514, n. 7521, p. 218–222, 17 out. 2014.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958.

HWANG, S.; ROH, J.; PARK, W. M. Comparison of the relative performance efficiencies of melt-blown and glass fiber filter media for managing fine particles. **Aerosol Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 451–458, 3 abr. 2018.

ISLAMOGLU, T. et al. Postsynthetic Tuning of Metal-Organic Frameworks for Targeted Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 4, p. 805–813, 18 abr. 2017.

ISO. **Nonwovens - Vocabulary. ISO 9092:2019** International Organization for Standardization (ISO), , 2019.

JEONG, S. et al. High Efficiency, Transparent, Reusable, and Active PM_{2.5} Filters by Hierarchical Ag Nanowire Percolation Network. **Nano Letters**, v. 17, n. 7, p. 4339–4346, 12 jul. 2017.

JIAO, C. et al. Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength–toughness and its heavy metal adsorption study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 83, p. 133–141, fev. 2016.

JIMENEZ, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. **Science**, v. 326, n. 5959, p. 1525–1529, 11 dez. 2009.

JUNG, M. R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 704–716, fev. 2018a.

JUNG, W. et al. An efficient reduced graphene-oxide filter for PM2.5 removal. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 35, p. 16975–16982, 2018b.

JUNG, W. et al. Reduced graphene-oxide filter system for removing filterable and condensable particulate matter from source. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122223, 5 jun. 2020.

KADAM, V. V.; WANG, L.; PADHYE, R. Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 8, p. 2253–2280, 9 maio 2018.

KANAKIDOU, M. et al. Organic aerosol and global climate modelling: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, n. 4, p. 1053–1123, 30 mar. 2005.

KHAN, N. et al. Fabrication of graphene oxide coated quartz filter paper for enhanced adsorption of particulate matter. **Applied Optics**, v. 59, n. 2, p. 463, 10 jan. 2020.

KIM, K. E.; CHO, D.; PARK, H. J. Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases. **Life Sciences**, v. 152, p. 126–134, maio 2016.

KNOPF, D. A.; ALPERT, P. A.; WANG, B. The Role of Organic Aerosol in Atmospheric Ice Nucleation: A Review. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 168–202, 15 mar. 2018.

KRECHMER, J. E. et al. Ion mobility spectrometry–mass spectrometry (IMS–MS) for on- and offline analysis of atmospheric gas and aerosol species. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 9, n. 7, p. 3245–3262, 25 jul. 2016.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167–249, set. 1999.

KWON, H.-S.; RYU, M. H.; CARLSTEN, C. Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease. **Experimental & Molecular Medicine**, v. 52, n. 3, p. 318–328, 17 mar. 2020.

LAGEMAAT, M. **What are nonwovens?** Disponível em: <<https://www.edana.org/nw-related-industry/what-are-nonwovens>>. Acesso em: 8 jan. 2024.

LE, B. et al. Exploring advances in nanofiber-based face masks: a comprehensive review of mechanical, electrostatic, and antimicrobial functionality filtration for the

- removal of airborne particulate matter and pathogens. **Emergent Materials**, 16 jan. 2024.
- LI, J. et al. Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4991–5000, 26 set. 2012.
- LI, J. et al. Nanofibrous membrane of graphene oxide-in-polyacrylonitrile composite with low filtration resistance for the effective capture of PM_{2.5}. **Journal of Membrane Science**, v. 551, p. 85–92, abr. 2018.
- LI, J. et al. Nest-like multilevel structured graphene oxide-on-polyacrylonitrile membranes for highly efficient filtration of ultrafine particles. **Journal of Materiomics**, v. 5, n. 3, p. 422–427, 1 set. 2019.
- LI, P. et al. Air Filtration in the Free Molecular Flow Regime: A Review of High-Efficiency Particulate Air Filters Based on Carbon Nanotubes. **Small**, v. 10, n. 22, p. 4543–4561, 6 nov. 2014.
- LI, Q.-S. et al. Preparation and Performance of Ultra-Fine Polypropylene Antibacterial Fibers via Melt Electrospinning. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 606, 6 mar. 2020.
- LIATI, A. et al. Metal nanoparticles in diesel exhaust derived by in-cylinder melting of detached engine fragments. **Atmospheric Environment**, v. 101, p. 34–40, jan. 2015.
- LIU, C. et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6205, 16 maio 2015.
- LIU, C. et al. Development and Antibacterial Performance of Novel Polylactic Acid-Graphene Oxide-Silver Nanoparticle Hybrid Nanocomposite Mats Prepared By Electrospinning. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 3, n. 3, p. 471–486, 13 mar. 2017.
- LIU, D.-L. Particle Deposition onto Enclosure Surfaces. Em: **Developments in Surface Contamination and Cleaning**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 1–56.
- LIU, S. et al. Graphene oxide embedded polyvinylidene fluoride nanofiber membranes with biomimetic polar adsorption function for mask cartridge materials. **Composites Communications**, v. 40, p. 101627, jun. 2023.
- 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.
- MAHER, B. A. et al. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 39, p. 10797–10801, 27 set. 2016.
- MAHRT, F. et al. Phase Behavior of Hydrocarbon-like Primary Organic Aerosol and Secondary Organic Aerosol Proxies Based on Their Elemental Oxygen-to-Carbon

Ratio. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 18, p. 12202–12214, 21 set. 2021.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7. ed. [s.l.] Lewis Publishers, 2000.

MAO, J. et al. Particulate Matter Capturing via Naturally Dried ZIF-8/Graphene Aerogels under Harsh Conditions. **iScience**, v. 16, p. 133–144, jun. 2019.

MAO, J. et al. In situ recycling of particulate matter for a high-performance supercapacitor and oxygen evolution reaction. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 6, p. 2742–2748, 2021.

MARSHALL, J. S.; LI, S. **Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach**. [s.l.] Cambridge University Press, 2014.

MIAO, D. et al. Integration of Janus Wettability and Heat Conduction in Hierarchically Designed Textiles for All-Day Personal Radiative Cooling. **Nano Letters**, v. 22, n. 2, p. 680–687, 26 jan. 2022.

MING, C. W.; RU, C. G.; LIANG, C. G. Properties of Polyhexamethylenediamine/Graphene Oxide Composite Fiber Membranes Prepared by Electrospinning. **Sensors and Materials**, v. 32, n. 3, p. 909, 10 mar. 2020.

MIRHOSSEINI, M. M.; HADDADI-ASL, V.; ZARGARIAN, S. S. Fabrication and characterization of polymer–ceramic nanocomposites containing pluronic F127 immobilized on hydroxyapatite nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80564–80575, 2016.

MOHAMMED, S. Graphene oxide: A mini-review on the versatility and challenges as a membrane material for solvent-based separation. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, p. 100392, nov. 2022.

MUECKE, U. P. et al. Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis — Nickel oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1522–1529, jan. 2009.

MUNIZ, N. O. et al. Electrospun Filtering Membrane Designed as Component of Self-Decontaminating Protective Masks. **Nanomaterials**, v. 13, n. 1, p. 9, 20 dez. 2022.

NAIR, R. R. et al. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak–Tight Graphene-Based Membranes. **Science**, v. 335, n. 6067, p. 442–444, 27 jan. 2012.

NIE, G. et al. Fabrication of polyacrylonitrile/CuS composite nanofibers and their recycled application in catalysis for dye degradation. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 595–600, 1 nov. 2013.

NODA, I. et al. **Physical Properties of Polymers Handbook**. New York, NY: Springer New York, 2007.

- PAASONEN, P. et al. Continental anthropogenic primary particle number emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 11, p. 6823–6840, 6 jun. 2016.
- PAN, Y. P.; WANG, Y. S. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 2, p. 951–972, 28 jan. 2015.
- PARK, C.; JOHNSTON, A. S.; KWEON, H. Physical filtration efficiency analysis of a polyaniline hybrid composite filter with graphite oxide for particulate matter 2.5. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 38, 10 out. 2020.
- PLASCENCIA-VILLA, G. et al. High-resolution analytical imaging and electron holography of magnetite particles in amyloid cores of Alzheimer's disease. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 24873, 28 abr. 2016.
- PODGÓRSKI, A.; BAŁAZY, A.; GRADONÍ, L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 20, p. 6804–6815, out. 2006.
- POKHAREL, P.; LEE, D. S. High performance polyurethane nanocomposite films prepared from a masterbatch of graphene oxide in polyether polyol. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 356–365, out. 2014.
- RACHERLA, P. N.; ADAMS, P. J. Sensitivity of global tropospheric ozone and fine particulate matter concentrations to climate change. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, n. D24, p. D24103, 16 dez. 2006.
- ROBERTS, E.; GHOSH, S.; POURDEYHIMI, B. Process–Structure–Property relationship of roping in meltblown nonwovens. **The Journal of The Textile Institute**, v. 114, n. 2, p. 289–302, 1 fev. 2023.
- ROUT, D. R. et al. Graphene-based materials for effective adsorption of organic and inorganic pollutants: A critical and comprehensive review. **Science of The Total Environment**, v. 863, p. 160871, mar. 2023.
- RUSSELL, S. J.; SMITH, P. A. Technical fabric structures – 3. Nonwoven fabrics. Em: **Handbook of Technical Textiles**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 163–188.
- SEIGNEUR, C. **Air Pollution**. [s.l.] Cambridge University Press, 2019.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- SHAH, P. S.; BALKHAIR, T. Air pollution and birth outcomes: A systematic review. **Environment International**, v. 37, n. 2, p. 498–516, fev. 2011.
- SHAIKH, S. et al. Incorporation of Lamotrigine Drug in the PEO–PPO–PEO Triblock Copolymer (Pluronic F127) Micelles: Effect of Hydrophilic Polymers. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 3, p. 695–706, 20 maio 2017.

SHAO, W. et al. Polystyrene/Fluorinated Polyurethane Electrospinning Nanofiber Membranes Incorporated with Graphene Oxide–Halamine as Mask Filter Materials for Reusable Antibacterial Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 9, p. 13573–13582, 23 set. 2022.

SHAO, Y.; RUAN, X.; LI, S. Mechanism for clogging of microchannels by small particles with liquid cohesion. **AIChE Journal**, v. 67, n. 7, 11 jul. 2021.

SHARMA, A. et al. Graphene oxide/silver nanoparticle (GO/AgNP) impregnated polyacrylonitrile nanofibers for potential application in air filtration. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 26, 1 abr. 2021.

SHEN, X. et al. Key features of new particle formation events at background sites in China and their influence on cloud condensation nuclei. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 10, n. 5, p. 5, 9 out. 2016.

SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, mar. 2019.

SPARKS, T.; CHASE, G. **Filters and Filtration Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2016.

SU, Y.; WANG, J.; LIU, H. FTIR Spectroscopic Investigation of Effects of Temperature and Concentration on PEO–PPO–PEO Block Copolymer Properties in Aqueous Solutions. **Macromolecules**, v. 35, n. 16, p. 6426–6431, 1 jul. 2002.

SUREKHA, G. et al. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1495, n. 1, p. 012012, 1 mar. 2020.

SUTHERLAND, K. **Filters and Filtration Handbook**. 5. ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2008.

TANG, X. et al. Introduction of amino and rGO into PP nonwoven surface for removal of gaseous aromatic pollutants and particulate matter from air. **Applied Surface Science**, v. 511, p. 145631, maio 2020.

VANOSDELL, D. W. et al. Experimental Study of Submicrometer and Ultrafine Particle Penetration and Pressure Drop for High Efficiency Filters. **Aerosol Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 911–925, jan. 1990.

VAQUEIRO-CONTRERAS, M. et al. Graphene oxide films for field effect surface passivation of silicon for solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 187, p. 189–193, 1 dez. 2018.

VITA OKTAVIANA, Y.; APRILIANI, E.; KHUSNUL ARIF, D. Fractional kalman filter to estimate the concentration of air pollution. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1008, p. 012008, abr. 2018.

WANG, J. et al. Particulate matter pollution over China and the effects of control policies. **Science of The Total Environment**, v. 584–585, p. 426–447, abr. 2017.

WANG, S. et al. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 11078–11081, 15 set. 2009.

WANG, X. et al. Biomimetic Fibrous Murray Membranes with Ultrafast Water Transport and Evaporation for Smart Moisture-Wicking Fabrics. **ACS Nano**, p. acsnano.8b08242, 21 dez. 2018.

WHO. **Ambient air pollution data.**

WU, C.-N. et al. Increase in the Water Contact Angle of Composite Film Surfaces Caused by the Assembly of Hydrophilic Nanocellulose Fibrils and Nanoclay Platelets. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12707–12712, 13 ago. 2014.

WU, L. et al. Ultrasmall iron oxide nanoparticles cause significant toxicity by specifically inducing acute oxidative stress to multiple organs. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 19, n. 1, p. 24, 29 dez. 2022.

XU, K. et al. Surface fibrillation of *para*-aramid nonwoven as a multi-functional air filter with ultralow pressure drop. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 42, p. 22269–22279, 2020.

YANG, C. Aerosol Filtration Application Using Fibrous Media—An Industrial Perspective. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 1–9, fev. 2012.

YANG, L. et al. Efficient capture of airborne PM by membranes based on holey reduced graphene oxide nanosheets. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108979, dez. 2022.

ZENG, Y. et al. Comparative Filtration Performance of Composite Air Filter Materials Synthesized Using Different Impregnated Porous Media. **Materials**, v. 16, n. 13, p. 4851, 6 jul. 2023.

ZHANG, C. et al. Graphene Oxide-Modified Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes for Efficient Air Filtration. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 6, p. 3916–3924, 28 jun. 2019a.

ZHANG, C. et al. Graphene Oxide-Modified Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes for Efficient Air Filtration. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 6, p. 3916–3924, 28 jun. 2019b.

ZHANG, H.; CHIAO, M. Anti-fouling Coatings of Poly(dimethylsiloxane) Devices for Biological and Biomedical Applications. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 35, n. 2, p. 143–155, 1 abr. 2015.

ZHANG, P. et al. RGO-functionalized polymer nanofibrous membrane with exceptional surface activity and ultra-low airflow resistance for PM 2.5 filtration. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 8, p. 1813–1820, 2018a.

ZHANG, Q. et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 13, 16 jul. 2007.

ZHANG, S. et al. Large-sized graphene oxide/modified tourmaline nanoparticle aerogel with stable honeycomb-like structure for high-efficiency PM2.5 capture. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 33, p. 16139–16148, 2018b.

ZHAO, B. et al. Development of electrospun filter with high efficiency to reduce disturbance on gas detection in dusty environments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 31, 15 ago. 2023.

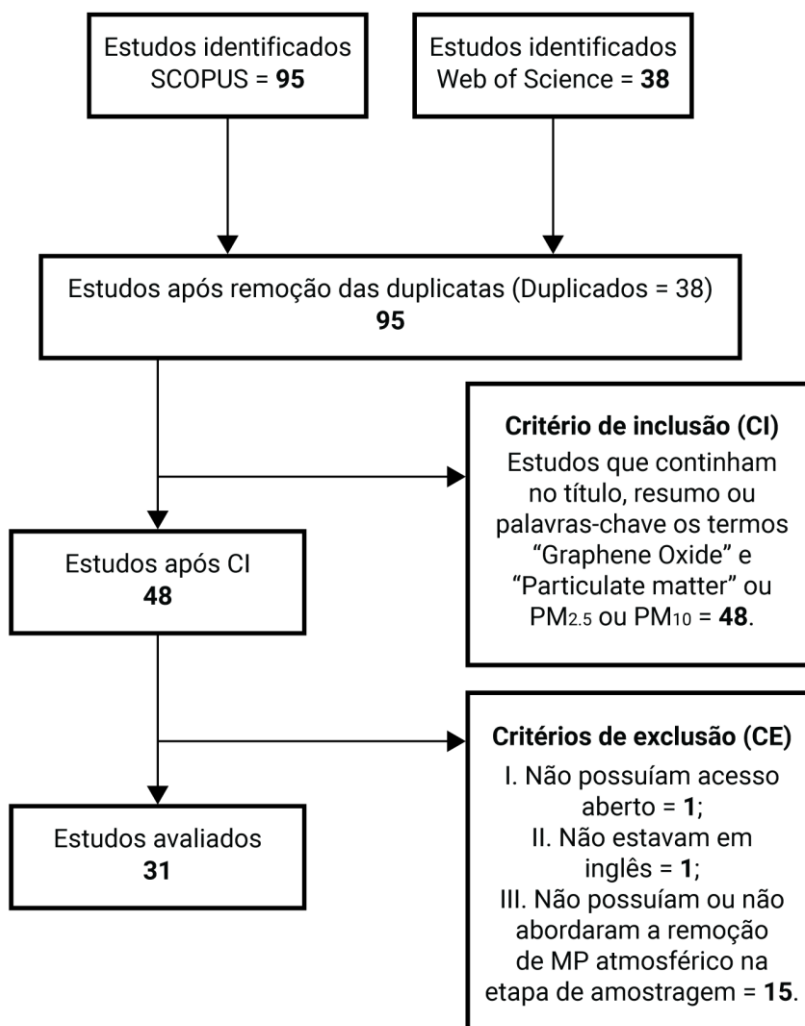
ZINADINI, S. et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292–301, mar. 2014.

ZOU, W. et al. Preparation of a graphene oxide membrane for air purification. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, 11 set. 2019a.

ZOU, W. et al. Effect of Low-Temperature Heat Treatment on PM2.5 Adsorption Properties of GO Films. **Nano**, v. 14, n. 12, p. 1950151, 30 dez. 2019b.

APÊNDICE A – PROTOCOLO DA RSL

Figura 1 – Fluxograma da seleção de artigos para revisão



Fonte: Autoria própria.

- *Necessidade para esta revisão*

Existe a necessidade de identificar e sumarizar os principais estudos disponíveis que utilizaram o Óxido de Grafeno (GO) como adsorvente de Material Particulado (MP), visto que os trabalhos que usam essa abordagem pouco se interceptam e utilizam técnicas analíticas diversas.

- *Questões de pesquisa*

Questão 1: Qual a eficiência de remoção de MP por GO?

Questão 2: Quais as principais associações GO com outros materiais para remoção de MP?

Questão 3: Quais são os *gaps* da área?

- Estratégia de pesquisa

- *String* de busca

<i>Strings de busca</i>	Resultados	
	Web of Science	Scopus
“Graphene Oxide” AND “Particulate Matter” OR PM2.5 OR PM10	38	-
TITLE-ABS-KEY(“Graphene Oxide” AND “Particulate Matter” OR PM2.5 OR PM10)	-	95

Variações como as siglas “PM” (para *Particulate Matter*) e “GO” (para *Graphene Oxide*) também foram utilizadas com o Booleano OR, mas não houve diferenças nos resultados encontrados.

- *Bases de dados*

Foram escolhidas as bases de dados digitais Scopus (Elsevier) e Web of Science (Clarivate), uma vez que são bases de ampla abrangência e difusão. A pesquisa foi limitada a estudos entre 2000 a 2023, excluindo-se os artigos de revisão, teses e livros.

- Critérios de seleção dos estudos

Foram incluídos os estudos:

- Que continham no título, abstract ou palavras-chave os termos “Graphene Oxide” e “Particulate Matter” ou “PM2.5” ou “PM10”.

Foram excluídos os estudos que:

- I. Não possuíam acesso aberto;
- II. Não estavam em inglês;
- III. Não possuíam ou não abordaram a remoção de MP atmosférico por GO na etapa de amostragem.

Base	Resultados das buscas	Eliminação de Repetições	Critério de Inclusão	Critérios de Exclusão
Scopus	95	95	48	31
Web of Science	38	0	0	0
TOTAL	133	95	48	31

Foi realizada uma busca por artigos em duplicata e as 38 repetições identificadas foram removidas. Após os critérios de inclusão e exclusão, foram encontrados 31 estudos de interesse para responder às questões da presente revisão sistemática.

- Avaliação da qualidade dos estudos

Os estudos foram avaliados quanto à capacidade de responderem às questões da pesquisa. Nenhum estudo foi excluído após avaliação da qualidade.

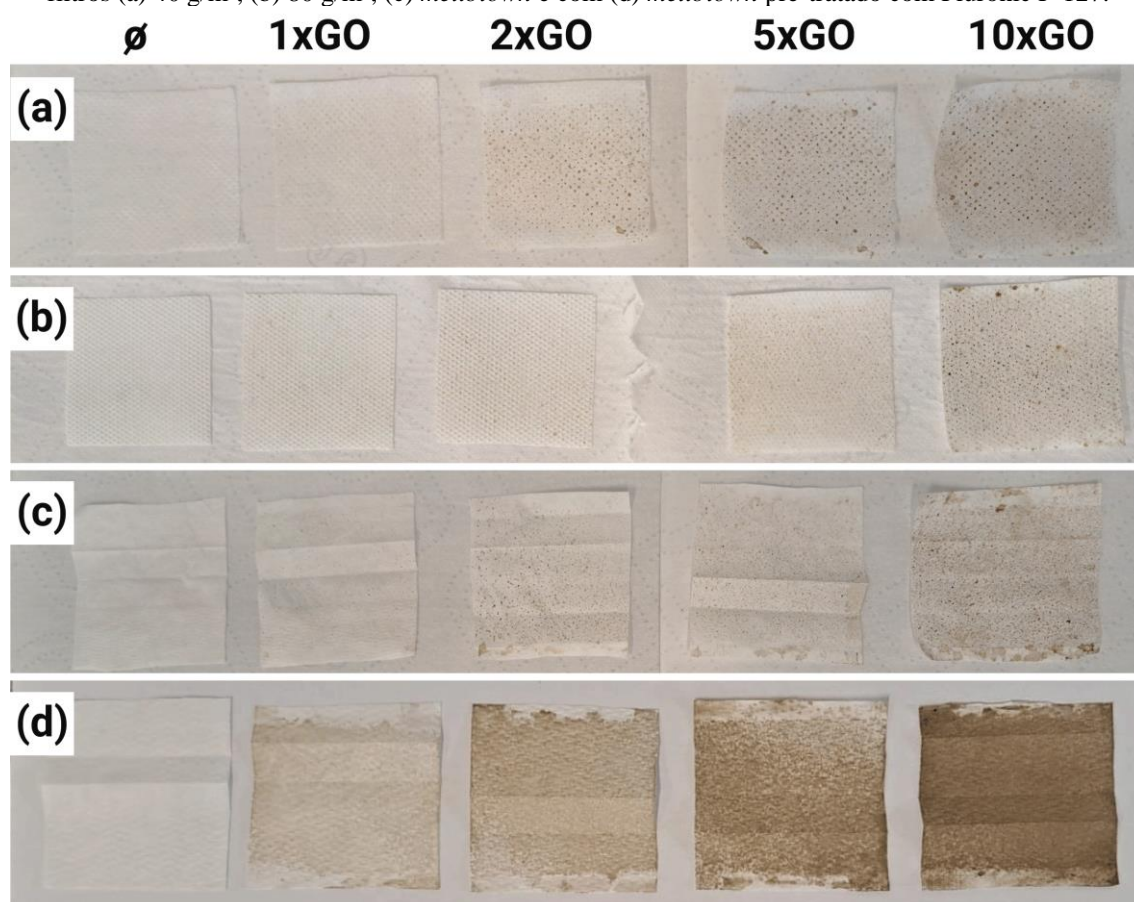
- Extração dos dados para RSL

Os dados extraídos dos estudos são: autor, ano de publicação, poluente estudado, tipo de grafeno ou compósito adsorvente, eficiência de remoção, técnicas de amostragem e análise, além da eficiência de remoção. Além disso, quando aplicável, os resultados obtidos pelos trabalhos foram extraídos e inseridos ao longo do texto.

APÊNDICE B – TESTES COM DIFERENTES MEMBRANAS COMERCIAIS DE PP

Amostras de 5 x 5 cm de filtros com TNT gramaturas 40 g/m², 80 g/m² e *meltblown* (22,76 ± 1,58 g/m²) foram avaliadas. As fibras *meltblown* foram retiradas da camada SMS da máscara cirúrgica Neve[®], Lote 2212010030. Após spray do GO direto sobre as fibras, conforme Figura 1, não houve deposição homogênea do material sobre as membranas. Entretanto, com o acréscimo do surfactante Pluronic F-127 (Figura 1d) o GO se espalhou de forma satisfatória.

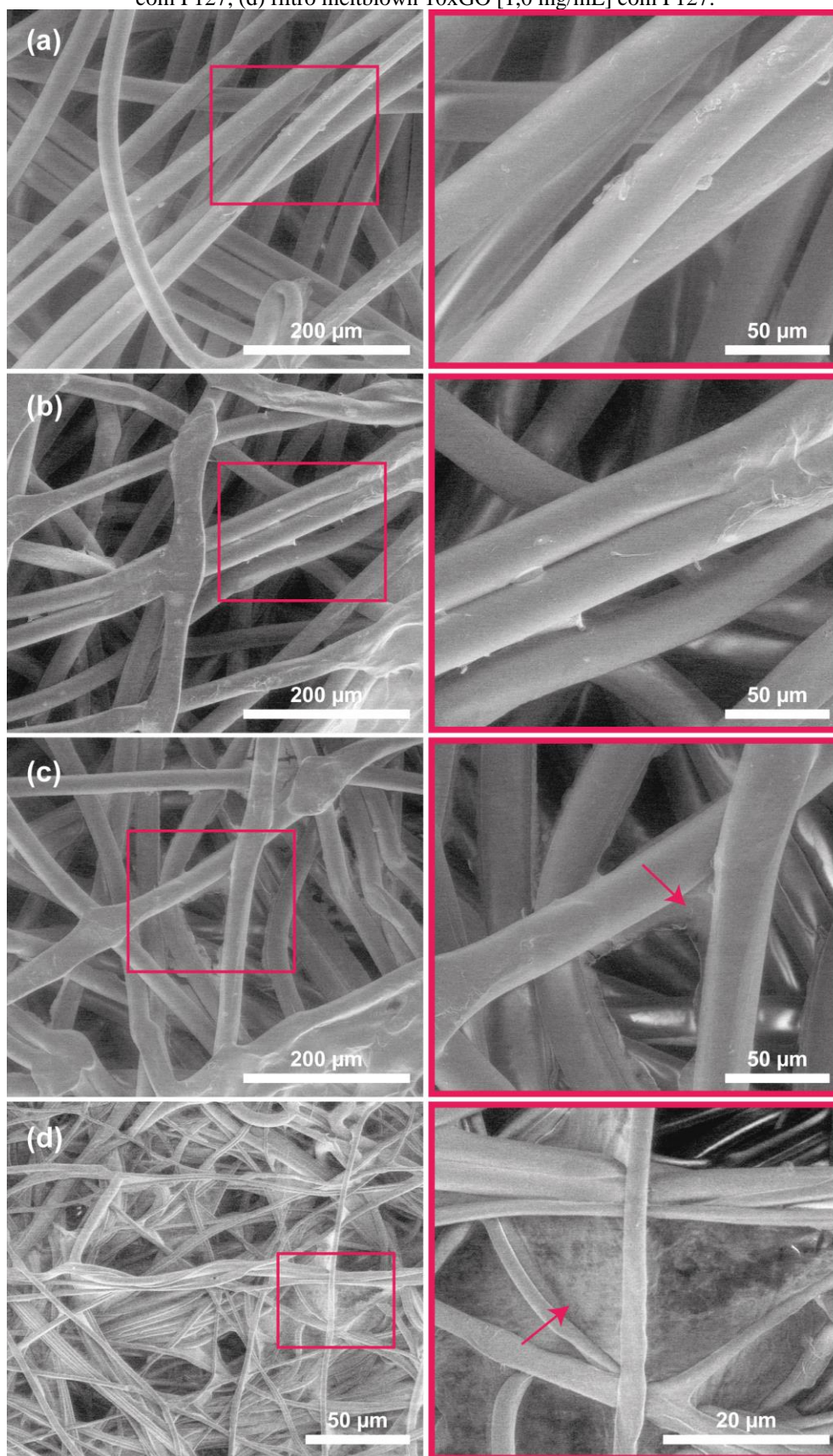
Figura 1 - Filtros sem revestimento (∅), 1xGO, 2xGO, 5xGO e 10xGO na concentração 0,5 mg/mL nos filtros (a) 40 g/m², (b) 80 g/m², (c) *meltblown* e com (d) *meltblown* pré-tratado com Pluronic F-127.



Fonte: Autoria própria.

Os testes seguiram apenas com os filtros 80 g/m² e *meltblown*, pois a baixa densidade, alta permeância e irregularidades do filtro 40 g/m² o distanciaram do objetivo da formação do filme. Assim, verifica-se a partir das imagens MEV (Figura 2) a formação da película nas membranas 80 g/m², de maior diâmetro, e no TNT-PP *meltblown*.

Figura 2 - MEV dos filtros 80 g/m² (a) sem cobertura, (b) 10xGO [0,5 mg/mL], (c) 10xGO [0,5 mg/mL] com F127, (d) filtro meltblown 10xGO [1,0 mg/mL] com F127.



Fonte: Autoria própria.

A partir das imagens obtidas por MEV, observou-se que a formação do filme de GO se deu apenas nos filtros contendo F127. Assim, o surfactante tornou as superfícies mais hidrofílicas, permitindo a homogeneidade de dispersão da suspensão de GO. A película se formou independente da concentração de GO (0,5 ou 1,0 mg/mL).