

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUCIANA GAMPERT MIRANDA

**COMPÓSITOS À BASE DE POLÍMEROS E ZEÓLITAS PARA ADSORÇÃO E
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

Porto Alegre
2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**COMPÓSITOS À BASE DE POLÍMEROS E ZEÓLITAS PARA
ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS**

LUCIANA GAMPERT MIRANDA
QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Agosto, 2019



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**COMPÓSITOS À BASE DE POLÍMEROS E ZEÓLITAS PARA
ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS**

LUCIANA GAMPERT MIRANDA

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Profa. Dra. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2019**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

COMPÓSITOS A BASE DE POLÍMEROS E ZEÓLITAS PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

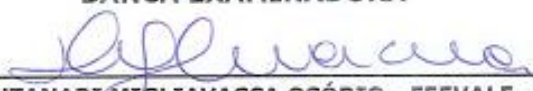
CANDIDATA: LUCIANA GAMPERT MIRANDA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

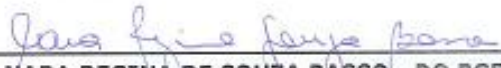

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR


DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA


DRA. DANIELA MONTANARI MIGLIAVACCA OSÓRIO - FEEVALE - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL


DR. NILSON ROMEU MARCILIO - UFRGS


DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 91519-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3825
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

M672c Miranda, Luciana Gampert

Compósitos à base de polímeros e zeólitas para adsorção e fotodegradação de compostos orgânicos voláteis / Luciana Gampert Miranda . – 2019.

63 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

Co-orientadora: Profa. Dra. Suzana Frighetto Ferrarini.

1. Poli(ácido láctico). 2. Zeólita 13X. 3. TiO_2 . 4. Fotodegradação. 5. Compostos Orgânicos Voláteis. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Ferrarini, Suzana Frighetto. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363

*Todo grande progresso da ciência
resultou de uma nova audácia da
imaginação
(John Dewey)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à pessoa mais importante da minha vida, minha mãe, a qual sempre me incentivou a estudar, me apoiou nas minhas decisões e tem me dado todo o suporte familiar para que este trabalho seja desempenhado com êxito.

Também não poderia deixar de dedicar este trabalho à minha amiga Suzana, que foi muito além de uma co-orientadora, pois não me deixou desistir nos momentos de dificuldade com o trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela inspiração e também pela motivação. Sei que nas horas difíceis foi meu amparo.

À minha mãe por todo carinho, suporte e incentivo, sem a sua ajuda tudo teria sido muito mais difícil. Assim, como o apoio de toda família.

Ao professor Marçal pela orientação, à Suzana pela co-orientação, dedicação e apoio de ambos que foi fundamental para a realização deste trabalho.

Agradeço especialmente à CAPES pela bolsa concedida, sem a qual seria impossível realizar o mestrado.

Às bolsistas de iniciação científica Carolina, Nicole, Victória e Geórgia pelo suporte na execução dos testes e ensaios realizados, e pelos alegres momentos de convívio.

A todos os meus amigos e familiares que me incentivaram a realizar o mestrado, e pela compreensão nos momentos de ausência que foram necessários para execução do presente trabalho.

Agradeço em especial aos meus colegas de trabalho que sempre foram solícitos e compreensivos, principalmente em se tratando da escala de trabalho.

E por último, mas não menos importante, agradeço ao Anderson, meu namorado, que entrou na minha vida no final do mestrado, mas me deu apoio e motivação para finalizá-lo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	11
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Poluição Atmosférica.....	18
3.1.1. Compostos Orgânicos Voláteis	18
3.2. Processos Oxidativos Avançados	21
3.2.1. Dióxido de Titânio	22
3.3. Compósitos Poliméricos de PLA com zeólitas e TiO₂	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	27
5. CONCLUSÕES	54
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
ANEXOS	63
APÊNDICE A – ILUSTRAÇÃO DA METODOLOGIA	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea. BV: banda de valência, BC: banda de condução, $h\nu$: radiação, e^- : elétron promovido, h^+ : lacuna gerada. Adaptado de Pandoli et al, 2015.22

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
UV	Ultravioleta
PLA	Poli(ácido láctico)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POAs	Processos Oxidativos Avançados
e^-	Elétron Promovido
h^+	Lacuna gerada
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência

RESUMO

MIRANDA, Luciana Gampert. **Compósitos à Base de Polímeros e Zeólitas para Adsorção e Fotodegradação de Compostos Orgânicos Voláteis**. Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) estão entre os principais poluentes atmosféricos, conferindo ao meio ambiente e à saúde humana vários problemas devido à sua alta toxicidade. Adsorção e fotodegradação são amplamente utilizadas na remoção de COVs do ar, uma vez que são processos de alta eficiência e baixo custo. O uso de filmes poliméricos incorporados com compostos de zeólita-TiO₂ associados à radiação UV é uma alternativa na remoção desses poluentes através de processos de adsorção e fotodegradação. O presente trabalho visa produzir filmes de Poli(ácido láctico) - PLA incorporados com zeólita 13X, TiO₂ e compósito zeólita 13X-TiO₂ (ZT) pela técnica de *solvent casting*, para remover o n-butanol (molécula modelo de COV) do ar. Portanto, os filmes foram preparados utilizando zeólita (8%), TiO₂ (2%) e compósito ZT em diferentes porcentagens (0, 5, 10 e 25%) adicionados à matriz de PLA. Os resultados demonstraram que a Zeólita 13X e o TiO₂ adicionados individualmente ou em forma de compósito ao PLA conferem à matriz polimérica um aumento na capacidade de remoção de n-butanol, com um melhor desempenho do compósito ZT do que as cargas individuais, sugerindo um efeito sinérgico. Os testes de fotodegradação do n-butanol resultaram na formação de CO, CO₂ e vários subprodutos orgânicos oxigenados, sendo o butanal o intermediário mais significativo formado. A presença da zeólita 13X parece inibir a formação de subprodutos indesejáveis e contribuir para a remoção do n-butanol, indicando sua aplicação na remoção de COVs nos ambientes de ar interno, com menor risco de fotodegradação da matriz polimérica do que a observada nos filmes contendo TiO₂.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico), Zeólita 13X, TiO₂, Fotodegradação, Compostos Orgânicos Voláteis.

ABSTRACT

MIRANDA, Luciana Gampert. **Composites Based on Polymers and Zeolites for Adsorption and Photodegradation of Volatile Organic Compounds.** Porto Alegre. 2019. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Volatile Organic Compounds (VOCs) are among the principal air pollutants, giving the environment and human health several problems due to its high toxicity. Adsorption and photodegradation are widely used in the removal of VOCs from the air since they are high efficiency and low-cost processes. The use of polymer films incorporated with zeolite-TiO₂ composites associated with UV radiation is an alternative in the removal of these pollutants through adsorption and photodegradation processes. The present study aims to produce PLA (Poly(lactic acid)) films incorporated with zeolite 13X, TiO₂ and zeolite 13X-TiO₂ composite (ZT) by the solvent casting technique, to remove n-butanol (VOC model molecule) from the air. Therefore, films were prepared using zeolite (8%), TiO₂ (2%) and composite ZT in different percentages (0, 5, 10, and 25%) added to the PLA matrix. The results showed that Zeolite 13X and TiO₂ added individually or in a composite form in PLA give the polymer matrix an increase in the removal capacity of n-butanol, with a better performance of the ZT composite than the individual fillers, suggesting a synergistic effect. The photodegradation tests of n-butanol resulted in the formation of CO, CO₂, and several oxygenated organic byproducts, with butanal as the most significant intermediate formed. The presence of the zeolite 13X seems to inhibit the formation of undesirable by-products and contribute to the removal of n-butanol, indicating its application in the removal of VOCs in the indoor air environments, with a lower risk of photodegradation of the polymer matrix observed in the films containing TiO₂.

Key-words: Poly(lactic acid), Zeolite 13X, TiO₂, Photodegradation, Volatile Organic Compounds.

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da poluição atmosférica provém dos compostos orgânicos voláteis (COVs), substâncias que evaporam facilmente em temperatura ambiente. Exemplos de COVs são os hidrocarbonetos halogenados, álcoois, aldeídos, compostos aromáticos, cetonas e ésteres. O efeito causado na atmosfera e na saúde humana depende de cada COV, no entanto, geralmente eles são responsáveis pela depleção do ozônio estratosférico, efeito estufa, doenças respiratórias, entre outros (Kamal, Razzak e Hossain, 2016; Zhang et al., 2017). Os COVs são emitidos tanto de fontes naturais como de fontes antropogênicas, sendo crescente a preocupação em diminuir sua presença na atmosfera. O mais adequado seria que estas substâncias pudessem ser eliminadas antes mesmo de sua emissão, por outro lado, existem diferentes métodos e técnicas para minimizar a presença destes compostos, como a combustão térmica, catálise, biofiltração, absorção, separação por membranas, condensação, adsorção e fotodegradação (Kamal, Razzak e Hossain, 2016; Zhang et al., 2017; Zhang, Jiang e Shangguan, 2016).

A adsorção é um método que consiste na transferência de massa entre um material, geralmente sólido e poroso, e uma substância na fase líquida ou gasosa (Nascimento et al., 2014), sendo um dos processos físico-químicos empregados na remoção de poluentes, inclusive dos COVs. Entre as vantagens relacionadas estão o baixo custo e a alta eficiência (Kim e Ahn, 2012). No entanto, para melhorar a eficiência de adsorção, a utilização por diversos ciclos torna-se fundamental, surgindo assim, a necessidade de não só transferir de fase os COVs, mas também de eliminá-los (MiarAlipour et al., 2018). Dessa forma, a fotodegradação surge como técnica para a eliminação destes compostos, através de reações foto-oxidativas, destacando-se pela eficiência, baixo custo e degradação de uma ampla gama de compostos (Gaya e Abdullah, 2008).

A fotodegradação faz parte dos processos oxidativos avançados (POAs), empregando semicondutores como catalisadores das reações oxidativas, atualmente o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), pois possui diversas propriedades como forte poder oxidativo, estável quimicamente e de baixo custo (Gaya e Abdullah, 2008; Hori et al., 2016). Em contrapartida, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens, pois é produzido na forma de pó, o que faz com que ele se agregue facilmente e seja de difícil recuperação (Zhang et al., 2018). Uma alternativa para estas desvantagens é utilizar o TiO_2 suportado em um adsorvente, aumentando a área específica de superfície e promovendo os sítios de adsorção (Gomez et al., 2013).

Os materiais comumente utilizados como suporte para o TiO_2 são carvão ativado, sílicas, argilas, alumina e zeólitas (Liu, Lim e Amal, 2014). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, possuindo poros e canais uniformes com estrutura única, elevada área superficial e capacidade de adsorção, o que as tornam um excelente suporte para o TiO_2 (Setthaya et al., 2017). Na literatura existem trabalhos que utilizam tanto as zeólitas naturais como as sintéticas para imobilização do TiO_2 e formação de compósitos para a fotodegradação de poluentes (Gomez et al., 2013; Jansson et al., 2015; Sun et al., 2015). O emprego deste compósito ainda pode ser melhorado quando o mesmo atua como carga em matriz polimérica, surgindo novos materiais para a remoção de poluentes.

Materiais que possuam menor impacto ambiental estão ganhando destaque nos dias de hoje, no campo dos polímeros, os de base biológica são uma alternativa aos polímeros de base fóssil (Castro-Aguirre et al., 2016). O Poli(ácido láctico) - PLA é um polímero biodegradável, derivado de fontes renováveis (Lim, Auras e Rubino, 2008) com uma ampla área de aplicação (Castro-Aguirre et al., 2016). A introdução de cargas em matriz polimérica também tem sido crescente, com o objetivo de incrementar propriedades ao polímero dependendo da aplicação de interesse (Murariu e Dubois, 2016). As zeólitas e o TiO_2 são cargas já utilizadas em trabalhos na literatura para melhorar diferentes propriedades do PLA (da Silva et al., 2015; Fan et al., 2015; Pillai et al., 2013; Yuzay et al., 2010).

Dentre os COVs, o n-butanol tem sido utilizado em experimentos de adsorção em diferentes materiais, como carvão ativado (Cao et al., 2017) e zeólitas (Gao et al., 2017). Alguns estudos empregam n-butanol em experimentos de fotodegradação com TiO_2 (Kirchnerova et al., 2005; Mo et al., 2009). Cabe destacar que o n-butanol é uma molécula odorífera, empregada em ensaios de olfatométrica. No entanto, existem poucos relatos da adsorção e fotodegradação do n-butanol com compósitos zeólita- TiO_2 suportados em matriz polimérica de PLA.

Diante do exposto, o presente estudo teve como proposta desenvolver filmes poliméricos biodegradáveis de PLA incorporados com diferentes porcentagens do compósito zeólita- TiO_2 para atuar na adsorção e fotodegradação do n-butanol. Além de avaliar a formação dos subprodutos da fotocatalise e a possível fotodegradação da matriz polimérica de PLA com o intuito de verificar a potencial aplicação do material desenvolvido em processos de remoção de COVs.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a remoção do n-butanol através da adsorção e fotodegradação com o uso do compósito zeólita-TiO₂ incorporado em matriz polimérica de PLA.

2.1. Objetivos Específicos

Desenvolver filmes poliméricos biodegradáveis de PLA incorporados com diferentes porcentagens do compósito zeólita-TiO₂.

Avaliar a remoção, por adsorção e fotodegradação, do n-butanol pelos filmes de PLA contendo zeólita 13X, TiO₂ e compósito zeólita-TiO₂

Avaliar a formação dos subprodutos resultantes do processo de fotodegradação do n-butanol.

Verificar a possível fotodegradação do PLA pela ação do TiO₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição Atmosférica

A poluição é definida como qualquer alteração das propriedades naturais do meio ambiente, prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população (Derísio, 2012). Conforme a Resolução CONAMA 491, de 19/11/2018, considera-se poluente atmosférico: qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A alteração na composição do ar atmosférico pode ser causada pela ação antropogênica, principalmente na combustão de combustíveis fósseis, utilizados para geração de energia e transporte, liberando na atmosfera, em diferentes composições, materiais particulados, óxidos, dioxinas, metais pesados e compostos orgânicos voláteis. Sendo esses últimos, a maior classe de poluentes gerados na queima de combustíveis fósseis (Kampa e Castanas, 2008).

3.1.1. Compostos Orgânicos Voláteis

Dentre os principais poluentes atmosféricos, os compostos orgânicos voláteis (COVs) se destacam pela sua ampla gama de espécies. Se caracterizam por possuírem baixo ponto de ebulição ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), alta pressão de vapor ($> 1\text{mm Hg}$ a 25°C) e forte reatividade, especialmente em reações fotoquímicas. São comumente hidrocarbonetos halogenados, álcoois, aldeídos, compostos aromáticos, cetonas e ésteres (Zhang et al., 2017).

A maioria das emissões de COVs é de origem antropogênica, como por exemplo, a exploração, armazenamento, refino, transporte e uso de combustíveis fósseis. Também podem ser emitidos de outras fontes denominadas externas, internas e naturais. Como exemplo de fontes externas pode-se citar indústrias químicas, produção de papel, processamento de alimentos, secagem de tinta, transporte, fabricantes de automóveis, desengorduramento de metais, fabricantes de têxteis, plantas de componentes eletrônicos, solventes e produtos de limpeza (Kamal, Razzak e Hossain, 2016). Já as fontes internas incluem produtos para uso doméstico, material de escritório, impressoras, sistemas de permutadores de calor, materiais isolantes, madeiras prensadas, fogões a lenha e vazamentos de tubulações de gás (Kamal, Razzak e Hossain, 2016). As emissões de COVs de origem natural (biogênicas) incluem principalmente a vegetação, solo (ação microbiológica), queima de biomassa (como os incêndios florestais de origem humana não-intencional) e geogênica (vulcões e reservatórios subterrâneos de gás natural). Dessas fontes, a vegetação, de modo geral, constitui-se a principal fonte de compostos orgânicos voláteis (Schirmer e Quadros, 2010).

O meio ambiente e a saúde humana são gravemente afetados pela presença dos compostos orgânicos voláteis, pois a maioria deles é tóxica e pode causar sérios problemas ambientais, como o efeito estufa, a poluição fotoquímica, a depleção de ozônio estratosférico além de problemas de saúde, como irritação de olhos e garganta, falta de ar, ou até mesmo intoxicação aguda, dependendo da exposição (Zhang et al., 2017).

Combustão térmica, catálise, biofiltração, condensação, separação por membranas, absorção, adsorção, fotodegradação são os métodos empregados para reduzir os COVs presentes na atmosfera (Zhang, Jiang e Shangguan, 2016). Dentre esses métodos, a adsorção se mostra um método competitivo, principalmente pelo seu baixo custo e alta eficiência (Zhang et al., 2017). A adsorção é um processo de transferência de massa entre o adsorvente, geralmente um sólido, que possui a habilidade de armazenar na sua superfície determinada substância, o adsorvato, presente em fluidos líquidos ou gasosos, promovendo a separação destes do meio em que se encontram. Entre os materiais que possuem capacidade de adsorção e costumam ser empregados, destacam-se: argilas, carvão ativado, materiais

lignocelulósicos e zeólitas com ou sem processos de modificação (Nascimento et al., 2014).

O carvão ativado ainda é o material mais empregado na remoção dos COVs, pois apresenta uma excelente capacidade de adsorção, no entanto, algumas desvantagens também estão presentes como higroscopicidade, bloqueio dos poros e risco de incêndio (Wang et al., 2014). As zeólitas, assim como o carvão ativado, são materiais comumente empregados na remoção dos COVs, pois apresentam excelente capacidade de adsorção, alta área superficial específica, poros e canais com estrutura única (Kim e Ahn, 2012; Setthaya et al., 2017). Kim e Ahn (2012) utilizaram diversas zeólitas comerciais na adsorção e dessorção de uma ampla gama de COVs, os autores indicaram que a zeólita Y foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção entre as estudadas, devido ao seu maior volume de poros. Por outro lado, a zeólita 13X seria a mais adequada na dessorção com o método desenvolvido no estudo, por possuir uma estrutura cilíndrica de poros (Kim e Ahn, 2012).

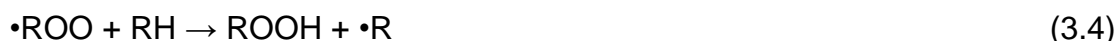
A adsorção é um importante processo físico-químico na remoção de poluentes, mas para se tornar economicamente viável, uma etapa de regeneração se torna necessária para sua reutilização. Neste sentido, existem estratégias para regenerar os adsorventes, sendo a regeneração térmica a mais usual, entretanto há alternativas emergentes, como o fotocatalise que emprega semicondutores nas reações oxidativas (MiarAlipour et al., 2018). A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, a qual será melhor discutida no próximo tópico.

Entre os COVs empregados em estudos de adsorção ou fotodegradação, o n-butanol tem sido utilizado, a principal justificativa dos autores que fazem uso deste COV é a sua liberação por diversos produtos domésticos (Cao et al., 2017; Kirchnerova et al., 2005). O n-butanol apresenta como principal característica seu odor intenso, sendo utilizado como padrão em ensaios de olfatométrica (ASTM, 2013). É produzido em diversos processos fermentativos (Ndaba, Chiyanzu e Marx, 2015), seu uso também tem sido sugerido como biocombustível, com vantagens em relação ao etanol (Lampe et al., 2018; Qureshi et al., 2010).

3.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) se caracterizam por transformar a grande maioria dos compostos orgânicos em CO₂, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, os quais são gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, semicondutores e irradiação ultravioleta. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (Teixeira e Jardim, 2004).

O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pode ser descrito pelas equações 3.1 a 3.4 (de Amorim, Leão e Moreira, 2009):



Esses radicais podem ser gerados pela presença de oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), associados ou não à presença de radiação UV (Teixeira e Jardim, 2004).

Em sistemas homogêneos, ou seja, sem a presença de catalisadores na forma sólida, existem dois mecanismos para a degradação dos compostos orgânicos: um deles utiliza apenas a radiação UV para a degradação dos compostos (fotólise); já, no outro mecanismo, a degradação ocorre pela ação dos radicais hidroxila, os quais podem ser gerados não só pela presença de oxidantes, mas também através de oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma (Teixeira e Jardim, 2004).

Os sistemas heterogêneos, ao contrário dos homogêneos, possuem a presença de catalisadores na forma sólida, substâncias que aumentam a velocidade de reação. Os catalisadores neste contexto são semicondutores que quando irradiados promovem um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando uma lacuna (h^+) na banda de valência do semiconductor. A região entre as bandas denomina-se *band gap*. Com o elétron promovido para BC e com lacuna gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar as reações químicas responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos (Freire et al., 2000), como esquematizado na Figura 3.1.



Figura 3.1. Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogenea. BV: banda de valência, BC: banda de condução, hv: radiação, e^- : elétron promovido, h^+ : lacuna gerada. Adaptado de Pandoli et al., 2015.

Os semicondutores utilizados nas reações de fotocatalise heterogenea são geralmente substâncias inorgânicas, cristalinas e com condutividade intermediária, a maioria das substâncias empregadas são óxidos como o TiO_2 , o ZnO , o Fe_2O_3 , entre outros (de Amorim, Leão e Moreira, 2009; Freire et al., 2000; Teixeira e Jardim, 2004). O mais utilizado atualmente é o dióxido de titânio, pois apresenta diversas vantagens que serão discutidas a seguir.

3.2.1. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos mais importantes pigmentos brancos utilizados mundialmente, sua produção chega em torno de 4,5 milhões de toneladas ao ano. Seus principais usos comerciais estão em tintas e revestimentos, plásticos, papéis, tintas de impressão, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos (Feltrin et al., 2013). Também existem outras aplicações para o TiO₂ como na geração de energia elétrica em células solares e em revestimentos anticorrosivos, sendo atualmente um dos principais semicondutores em processos de fotocatalise heterogênea (Pandoli et al., 2015).

Características como: insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, ativação por luz solar, além do baixo custo, fazem com que o TiO₂ seja amplamente empregado em fotocatalise heterogênea (Anpo e Takeuchi, 2003; Freire et al., 2000; Gomez et al., 2013). Existem três fases para o TiO₂, brokita, rutilo e anatase, no entanto a fase anatase é a mais utilizada como fotocatalisador, pois é a forma que apresenta a melhor combinação entre fotoatividade e fotoestabilidade (Gaya e Abdullah, 2008).

A formação dos agentes oxidantes no semicondutor TiO₂, responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos, quando irradiado por luz UV, pode ser descrita pelas equações 3.5 a 3.8 (Pandoli et al., 2015):



O TiO₂ pode ser empregado de diversas maneiras, em suspensão em meio líquido, ou suportado em materiais sólidos. Quando em forma de suspensão, a principal desvantagem é separá-lo do meio reacional, pois seria necessária uma etapa de separação por meio de centrifugação, filtração ou coagulação, diminuindo a

viabilidade econômica (Teixeira e Jardim, 2004). Para contornar essas desvantagens, o TiO_2 suportado em um adsorvente é uma alternativa atraente, fornecendo uma área de superfície específica maior e sítios de adsorção mais eficazes (Liu, Lim e Amal, 2014).

Pesquisas vêm sendo realizadas na busca por diferentes tipos de suporte para a dispersão do fotocatalisador, como sílica, alumina, carvão ativado, argilas e zeólitas (Gomez et al., 2013; Teixeira e Jardim, 2004). Diversos estudos empregaram zeólitas como suportes potenciais para sistemas fotocatalíticos, devido a suas propriedades já mencionadas anteriormente (Jansson et al., 2015; Yamashita e Anpo, 2003). Gomez et al. (2013) sintetizaram a zeólita HZSM-11, com tamanho médio de poros, como suporte para o TiO_2 , com o objetivo de fotodegradar o pesticida Dichlorvos. Esses autores obtiveram excelentes resultados na eliminação do poluente, o qual se encontrava em fase líquida. Os autores salientaram que a principal vantagem de utilizar o TiO_2 em um suporte como a zeólita é a sua fácil recuperação e reutilização.

O TiO_2 suportado em zeólita também atua na remoção de poluentes na fase gasosa, como Jansson et al. (2015) que utilizaram o compósito zeólita- TiO_2 na fotodegradação de acetaldeído, formaldeído e tricloroetileno. Zhang et al. (2018) também utilizaram a combinação zeólita- TiO_2 para remoção de formaldeído. Monneyron et al. (2003) avaliaram a eficiência do compósito zeólita- TiO_2 desenvolvido por eles utilizando o n-butanol em fase gasosa nos seus ensaios de fotodegradação. Ambos autores obtiveram resultados satisfatórios, salientando que o material compósito é promissor no abatimento de poluentes orgânicos.

3.3. Compósitos Poliméricos de PLA com zeólitas e TiO_2

Os polímeros convencionais são amplamente utilizados para fabricar inúmeros produtos plásticos, os quais já se tornaram indispensáveis para a vida humana. Atualmente são produzidos 300 milhões de toneladas por ano de diversos tipos de polímeros. No entanto, são facilmente descartados, o que gera um grande impacto ambiental, pois a maioria desses plásticos não são tratados/dispostos

corretamente e acabam contaminando tanto solos como mares (Zalasiewicz et al., 2016).

É crescente o interesse pela utilização de bioplásticos, tanto pela demanda dos consumidores por produtos mais sustentáveis do ponto de vista ambiental, como pelo desenvolvimento de novas matérias-primas provenientes de fontes renováveis, principalmente em aplicações nos setores de embalagens, automotivo, elétrico e eletrônico (Murariu e Dubois, 2016).

Os polímeros denominados biodegradáveis, são aqueles que sofrem a ação de micro-organismos, como fungos e bactérias, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Já os biopolímeros são produzidos a partir de fontes renováveis, como cana-de-açúcar, milho, celulose, quitina e outras (Correia, 2015).

Um dos biopolímeros mais utilizados é o Poli(ácido láctico) ou PLA (do inglês *Poly lactic acid*), um poliéster alifático derivado de fontes renováveis, biodegradável, biocompatível, atóxico, de baixo custo e ainda apresenta propriedades mecânicas semelhantes a alguns polímeros convencionais (Castro-Aguirre et al., 2016). Um dos principais usos do PLA até a última década foi em aplicações médicas, como implantes e suturas internas, porém com o desenvolvimento de novas tecnologias para o seu processamento, atualmente tem sido utilizado para embalagens de alimentos e outros bens de consumo (Lim, Auras e Rubino, 2008).

O PLA tem boas propriedades mecânicas, como alta resistência à tração e boa resistência à flexão, algumas até melhores que as do poliestireno, polipropileno, polietileno ou outros polímeros convencionais. No entanto, o PLA é muito frágil, com menos de 10% de alongamento à ruptura e baixa tenacidade, o que limita seu uso em aplicações que precisam de deformação plástica (Murariu e Dubois, 2016). Neste contexto, é crescente a busca por soluções que melhorem as suas propriedades, com combinações de PLA com outras resinas biodegradáveis ou não biodegradáveis, utilização de cargas com fibras de reforço, micro ou nanopartículas (Castro-Aguirre et al., 2016).

Dentre as cargas utilizadas, destacam-se as zeólitas, que são aluminossilicatos formados por unidades tetraédricas de TO_4 , onde T pode ser silício ou alumínio, que estão interligados através dos átomos de oxigênio. Estas interligações formam estruturas tridimensionais, contendo uma grande fração de cavidades internas de dimensão molecular. Há ainda cátions presentes para contrabalançar a carga negativa criada pela presença de átomos de alumínio. Além disso, os cátions são hidratados. A presença dessas cavidades constitui o principal fator estrutural que diferencia as zeólitas de outros materiais tridimensionais (Garcia-Martinez, Li e Davis, 2015).

Essas propriedades das zeólitas geraram interesse em utilizá-las como cargas em matriz polimérica para formar compósitos. Hao et al. (2016) incorporaram a zeólita ZSM-5 em matriz polimérica de PLA (Xiu et al., 2017). O estudo demonstrou um aumento na estabilidade térmica do polímero. Yuzay et al. (2010) incorporaram uma zeólita natural, a chabazita, verificando que não houve mudança na transição vítrea e na temperatura de fusão se comparado ao PLA puro (Yuzay et al., 2010). Bendahou et al. (2015) investigaram a formação de compósitos de PLA com zeólitas buscando propriedades antibacterianas para embalagens de alimentos.

Assim como as zeólitas, o TiO_2 também pode ser incorporado como carga em matriz polimérica de PLA, desempenhando diferentes funções, Xiu et al. (2017) o utilizaram com o propósito de proteger o PLA da radiação UV, obtendo resultados satisfatórios em relação à fotoestabilidade do polímero, atribuindo o efeito à absorção da radiação UV pelo TiO_2 . Por outro lado, Pillai et al. (2013) e da Silva et al. (2015) relataram o aceleração da degradação do PLA pela ação de fotocatalise do TiO_2 quando este foi incorporado na matriz polimérica.

Diante do exposto, a incorporação de zeólitas e TiO_2 em matriz polimérica de PLA é um fato promissor para o desenvolvimento de novos compósitos. No entanto, não há muitos relatos na literatura da incorporação do compósito zeólita- TiO_2 em matriz polimérica de PLA, possibilitando novos materiais no abatimento de poluentes como os COVs.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Procedimento experimental e resultados são apresentados neste capítulo em forma de artigo, o qual foi submetido à revista Journal of Materials Science, conforme Anexo.

PLA-ZEOLITE-TIO₂ COMPOSITES FOR N-BUTANOL VAPOR REMOVAL / PHOTODEGRADATION

Luciana Gampert Miranda^{1*} (lucianagampert@gmail.com)

Carolina Pereira Peglow² (carolina.peglow@acad.pucrs.br)

Victória Cardoso Deorristt² (victoriadeorristt_@hotmail.com)

Geórgia Campos Sales Neto² (georgia.seidler@acad.pucrs.br)

Ariela Milbrath Cardoso¹ (lclamc2611@hotmail.com)

Suzana Frighetto Ferrarini³ (suzana.ferrarini@gmail.com)

Marçal José Rodrigues Pires¹ (mpires@pucrs.br)

1 – Graduate Program in Materials Engineering and Technology – Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

2 – School of Technology – Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

3 – State University of Rio Grande do Sul – UERGS, Unidade Hortênsias, São Francisco de Paula, RS

Mailing Address: Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 12B, Zip Code 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil.

ABSTRACT: Volatile Organic Compounds (VOCs) are among the principal air pollutants, giving the environment and human health several problems due to its high toxicity. Adsorption and photodegradation are widely used in the removal of VOCs from the air since they are high efficiency and low-cost processes. The use of polymer films incorporated with zeolite-TiO₂ composites associated with UV radiation is an alternative in the removal of these

pollutants through adsorption and photodegradation processes. The present study aims to produce PLA (Poly(lactic acid)) films incorporated with zeolite 13X, TiO₂ and zeolite 13X-TiO₂ composite (ZT) by the solvent casting technique, to remove n-butanol (VOC model molecule) from the air. Therefore, films were prepared using zeolite (8%), TiO₂ (2%) and composite ZT in different percentages (0, 5, 10, and 25%) added to the PLA matrix. Zeolite 13X and TiO₂ added individually or in a composite form in PLA give the polymer matrix an increase in the removal capacity of n-butanol, with a better performance of the ZT composite than the individual fillers, suggesting a synergistic effect. The photodegradation tests of n-butanol resulted in the formation of CO, CO₂, and several oxygenated organic byproducts, with butanal as the most significant intermediate formed. The presence of the zeolite 13X seems to inhibit the formation of undesirable by-products and contribute to the removal of n-butanol, suggesting its application in the removal of VOCs in the indoor air environments, with a lower risk of photodegradation of the polymer matrix observed in the films containing TiO₂.

KEYWORDS: Poly(lactic acid), Zeolite 13X, TiO₂, Photodegradation, Volatile organic compounds.

INTRODUCTION

Volatile Organic Compounds (VOCs) are among the principal air pollutants and are characterized by low boiling point and high vapor pressure [1]. VOCs derives from both anthropogenic sources and natural sources [1, 2]. Human health is severely affected by the presence of VOCs, as most of these compounds are toxic, as well as causing serious environmental problems such as the greenhouse effect and depletion of stratospheric ozone [2]. VOCs present in the atmosphere can be removed by thermal combustion, catalysis, biofiltration, absorption, adsorption, and photodegradation [2, 3]. Among these treatment processes, adsorption and photodegradation stand out because of its high efficiency and low cost [2, 4].

Adsorption is one of the most relevant physicochemical process used to control the emission of VOCs, however, it requires a regeneration step to be economically viable [4]. Photodegradation is part of the advanced oxidation processes (AOPs), where the destruction of contaminants occurs through oxidative reactions [5]. Usually, photodegradation employs semiconductors as catalysts of oxidative reactions, with titanium dioxide (TiO₂) being the most widely used for various properties such as strong oxidative power, chemically stable and inexpensive material [6]. However, TiO₂ is produced in powder form, which is difficult to

recover and easily aggregated, besides having low adsorption capacity [7]. To overcome these disadvantages, TiO₂ supported on an adsorbent is an attractive alternative, providing a larger specific surface area, favoring the adsorption sites [8].

Active carbon, alumina, silica, and zeolite are the materials commonly used as support for TiO₂ [4]. Zeolite acts as both electron donors and acceptors of moderate strength to the guest species based on the adsorption site, with excellent absorption ability, high specific surface area and uniform pores and channels with unique structures [9, 10]. The combination of adsorbents with photocatalysts form materials with great potential for the removal of pollutants because when the properties of both materials are combined a synergistic effect can occur that increases the speed of the photodegradation [11].

The use of zeolite-TiO₂ composites for photodegradation of pollutants has been increasing in recent years, where both natural and synthetic zeolites are used as adsorbents and support for TiO₂ [11, 12]. The use of the zeolite-TiO₂ composite can be further improved by incorporating it into the polymer matrix, thus resulting in new materials for the removal and photodegradation of VOCs.

Currently, there is a growing demand for materials that have a less environmental impact, for example, in the field of polymers, biobased is an alternative to fossil-based polymers [13]. Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer derived from renewable sources [14] and has been studied by many authors in several application areas [13], as well as the formation of composites with the introduction of loads [15]. The introduction of the fillers in the polymer matrix has the objective of increasing properties to the polymer depending on the application of interest [15]. Some works already use the zeolites as loading in the PLA matrix [16, 17] improving different properties such as thermal stability.

The TiO₂ incorporated in PLA has different functions, Xiu et al. [18] used TiO₂ as a filler in the polymer matrix to protect the PLA from UV radiation, obtaining satisfactory results concerning the polymer's photostability, attributing the effect to the absorption of UV radiation by TiO₂. On the other hand, Pillai et al. [19] and da Silva et al. [20] reported the acceleration of PLA degradation by the photocatalysis action of TiO₂ when it was incorporated into the polymer matrix.

In this study, n-butanol was chosen as the representative molecule of VOCs, as it is present in many household products and is also used as an odorant standard in olfactometry tests [21-23]. The n-butanol is used in adsorption experiments on different materials, such as active

carbon [24] and zeolites [25]. Some authors have used n-butanol in TiO₂ photodegradation studies [21, 26, 27], such as Benoit-Marquié et al. [27], which suggested a photodegradation mechanism supported by the formation of by-products. Nonetheless, there are still no reports of adsorption and photodegradation of n-butanol with zeolite-TiO₂ composites supported on PLA polymer matrix.

This work aimed to develop biodegradable polymeric films (PLA) incorporated with zeolite-TiO₂, capable of promoting the adsorption and photodegradation of n-butanol. Also, to evaluate the formation of photocatalysis by-products and the possible photodegradation of the polymeric matrix of PLA to verify the potential application of the developed material in VOC removal processes.

MATERIALS AND METHODS

Composite

The zeolite-TiO₂ composite (ZT) was prepared in previous studies [28] following the sol-gel method in an alcoholic medium with pH correction. In this process, the titanium isopropoxide is added to the isopropyl alcohol and hydrochloric acid, then the pH is corrected to 6.0 with ammonium hydroxide, and finally, 13X zeolite (IQE, Spain) is added. Subsequently, the blend is calcined at 500 °C for the formation of the composite, remaining at a ratio of 80% zeolite and 20% TiO₂. Likewise, TiO₂ was synthesized without the presence of zeolite.

Films Preparation by Solvent Casting

The Poly(acid lactic) utilized was the PLA (NatureWorks LLC, grade 4032D) with $M_n=133,000$; dispersity ($M_w/M_n = 1.94$); D isomer content = 1.4%; relative viscosity = 3.94; residual monomer = 0.14%. In this procedure, firstly PLA pellets (0.8-1.5g) were dissolved in 30 mL chloroform (Merck, 99%) under magnetic agitation (2h) and the load only zeolite (8%); only TiO₂ (2%) and ZT in different percentages (0, 5, 10, and 25% wt) were added to the PLA solution. This step was followed by sonication in US probe (Eco-Sonics, 70 W, 20 kHz, 13 mm diameter ultrasonic probe) using a sonication program (2 min sonication time, power 20%, a maximum temperature of 30°C). Suspensions were put in Petri glasses and solvent was evaporated at ambient temperature during 12h. Residual solvent was eliminated from films (thickness ~ 100µm) in a circulating air-drying oven at the temperature of 60°C during 12h. The description and identification of each film used in this study are presented in Table 1.

Table 1. Description and identification of the polymer films used in the adsorption and photodegradation experiments.

ID	Description
NP	Neat PLA
PT	PLA with 2% TiO ₂
PZ	PLA with 8% Zeolite
P5ZT	PLA with 5% composite ZT ^a
P10ZT	PLA with 10% composite ZT
P25ZT	PLA with 25% composite ZT

^aComposite ZT is constituted of 20% wt TiO₂ on zeolite 13X.

Generation of n-butanol vapor

The vapor of n-butanol, with concentrations between 2,500 and 3,000 ppm, was obtained by the passage of a synthetic air (N₂/O₂, 80/20, Air Products) flow of 1.0 L s⁻¹ (flowmeter Omega) through a glass flask containing 50 ml of liquid n-butanol (Merck, 99.5%), kept at room temperature (25 ± 2°C). The n-butanol airflow mixtures were transferred to a collector flask (250 mL) with a septum sampling port through which samples are taken for GC-FID analysis until a stable concentration is reached. The initial vapor concentration of n-butanol corresponding to a level of intensity 5 (very strong) in the scale used for olfactometry tests (ASTM E544-10). A high concentration was chosen due to the lack of studies in the literature at these levels, as well as to allow the verification of the adsorption capacity of the films produced.

Reactor for Photodegradation

A borosilicate glass flask with a plastic screw cap (Bereich Aqualytic, Germany) and a volume of 12 mL was used as a reactor. The plastic caps were punctured to allow the entry of needles through the septa, installed between the cap and the body of the borosilicate flask. The double septa (Supelco, Blue Ø 13 mm, PTFE/Silicone and Red Ø 13 mm, Butyl rubber/PTFE) were employed either as protective caps or an impermeable barrier to the gases of interest. The sampling protocol using the flask was previously validated by Abruzzi et al [29].

The irradiation source used was a 250 W mercury vapor lamp (FLC), whose glass shield was removed leaving the bulb exposed [30]. However, UV-light radiation with wavelengths below

300 nm is filtered out by the glass wall of the reactor, as seen in UV-VIS spectra of Fig. S1 (Suppl. Mat.) This configuration was used in accelerated photo-aging tests [31].

Adsorption / Photodegradation Tests

Adsorption and photodegradation experiments were performed using polymer composites films with dimensions of 1.5x6.0 cm, totalizing an area of 9.0 cm² and with 100±20 µm thickness. The films were arranged in the reactor so that the contact surface with the n-butanol vapor molecules was the one where the fillers became more concentrated. The reactor was purged with nitrogen (99.9992% purity) and evacuated for 15 minutes using a pumping system (1x10⁻⁴ mbar, Edwards, T-Station75) immediately before the adsorption/photodegradation tests. The n-butanol air mixture is introduced into the reactor from the collector flask utilizing a gastight syringe and after the adsorption process reaches equilibrium (50 minutes in the dark); the reactor is placed in a closed hood at a distance of 10 cm from the mercury-vapor lamp. A thermometer was placed in this space (between the reactor and the lamp) to monitor the temperature, and a ventilation system was coupled to avoid heating, and then the system was irradiated. At determined time intervals, aliquots were removed and analyzed by gas chromatography to monitor the concentration of n-butanol and by-products resulting from adsorption and photodegradation steps.

Besides, the photolysis of n-butanol was also carried out, and an alternative matrix (Copper Conductive Tape, 3M™) was used as support for the ZT composite in the adsorption and photodegradation experiments. Photodegradation blank tests indicated that alternative matrix does not contribute to the formation of CO₂ or other by-products.

Characterization

Diffuse reflectance spectra (DRS) were obtained using a UV-Vis spectrometer (Jasco, V-560), which allows spectra to be obtained at wavelengths in the region between 200 and 850 nm. The XRD patterns were recorded at room temperature on Panalytical Empyrean using Cu K α (45 kV and 40 mA). The crystalline phases present in the samples were identified using the HighScore Plus 3.0 software with the integrated ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF4 + (2014) database. Scanning Electron Microscope (Hitachi, SU-70) fitted with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) unit was employed to analyze the surface morphology and composition of the synthesized composites and films.

Quantification of n-butanol and degradation byproducts

The n-butanol concentration and by-product formation were monitored on a Gas Chromatograph with FID detector (Shimadzu, GC-2014), using an external calibration curve with liquid standards of n-butanol in isopropanol [32]. The formation of CO and CO₂ were monitored in a second Gas Chromatograph with FID detector equipped with methanator (PerkinElmer, Clarus 580). For identification of by-products, a third Gas Chromatograph equipped with a mass detector was used (Agilent Technologies, 7890A). The operational parameters of the three chromatographs are in the supplementary material.

RESULTS AND DISCUSSION

Composites Characterization

The X-ray diffractograms obtained for the zeolite, TiO₂, and zeolite-TiO₂ composite (ZT) are shown in Fig. 1. For the samples containing TiO₂, the characteristic peaks of the anatase phase are present at 25.2°, 37.7° and 48.4°, relative to the crystalline planes (101), (004) and (200), respectively. It is also verified the presence of crystalline planes characteristic of zeolite 13X of higher relative intensity (111), (533) and (642) at different angles (2θ) on pure zeolite and in a composite. The incorporation of TiO₂ into the zeolite does not modify its crystalline structure, and it is possible to verify the peak located at 25.2°, referring to the crystalline plane (101) characteristic of the anatase phase. This result suggests that TiO₂ particles are deposited on the surface of the zeolites.

UV-Vis diffuse reflectance spectrum obtained from the synthesized TiO₂ (results not shown) is characteristic of this material, with maximum absorption of 300 to 400 nm. The calculated band gap, obtained by extrapolating the tangent to the absorbance curve to the x-axis, presented values of 3.22 eV, following the literature [33].

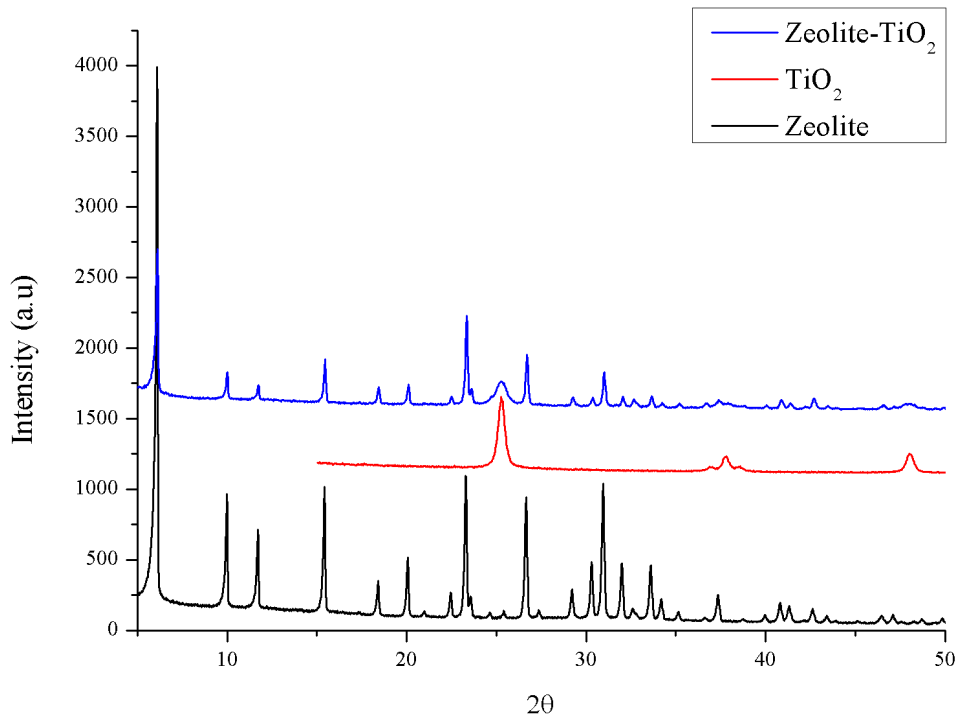


Fig. 1 X-ray diffractograms of zeolite 13X, TiO_2 and zeolite- TiO_2 composite.

The distribution of TiO_2 on the zeolite surface was evaluated by Scanning Electron Microscopy images, and it is possible to observe in Fig. 2a that TiO_2 uniformly covered the zeolite surface as expected. The analysis by EDS (Fig. 2b) confirmed the presence of Ti, as well as the other elements present in the zeolite (Al, Si, and Na). The presence of C and Cl comes from the compounds used in the synthesis of the ZT composite. Fig. 2c shows the surface of the unfilled PLA film and Fig. 2d shows the change in the surface of the polymer with the incorporation of 10% of the ZT composite (P10ZT film). The images obtained for the other films presented similar characteristics, except for the film P5ZT that is more porous than the other ones. A more in-depth evaluation of the distribution of the composite in the polymer film was performed through the inspection of the cross-sectional images of the films (with cryogenic rupture). Figures 2e and 2f show that the composite is concentrated on the lower surface of the film, probably due to the higher density of zeolite compared to PLA. Therefore, in the adsorption/photodegradation experiments, the films were exposed to the n-butanol vapor side of the film with the highest amount of composite.

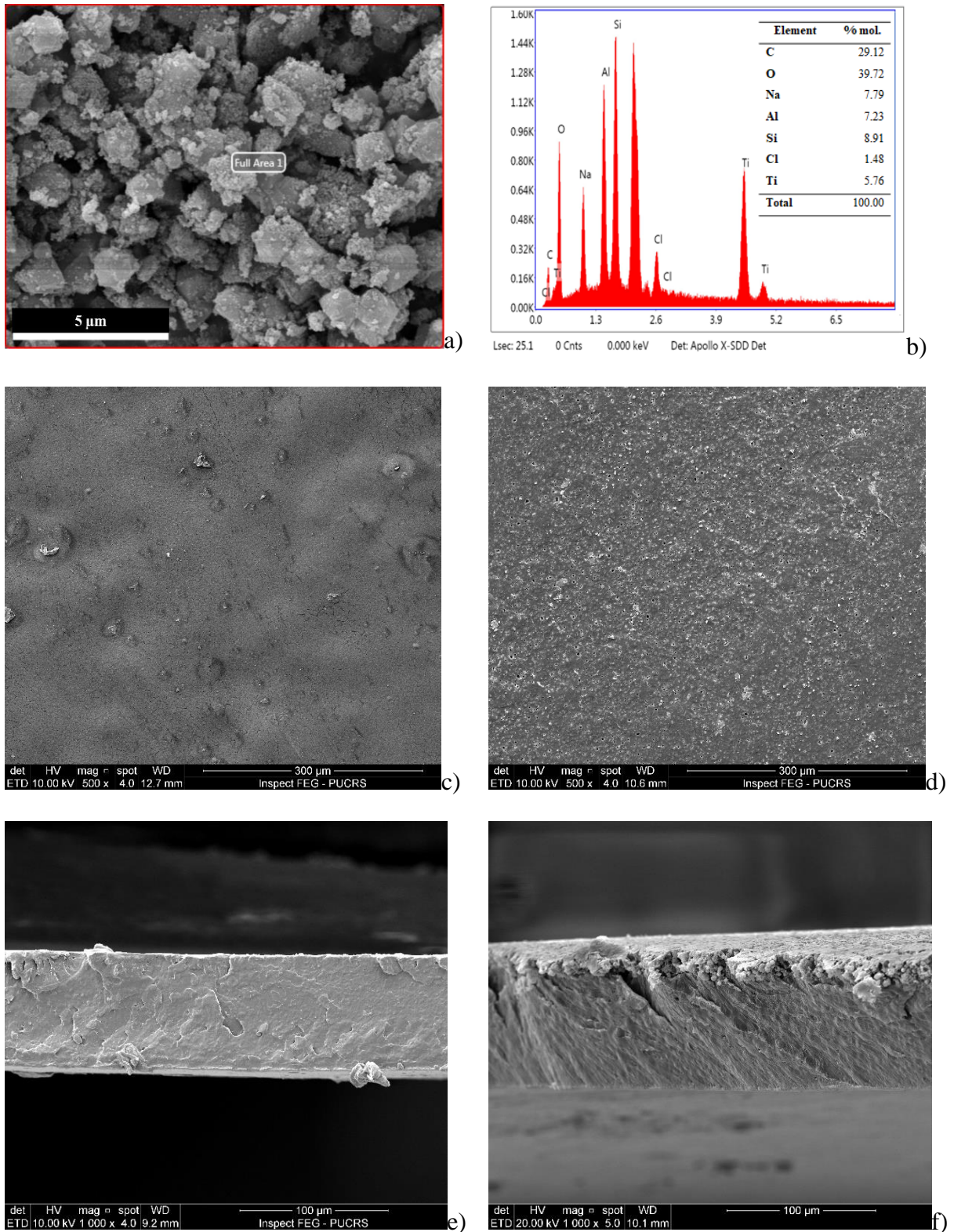


Fig. 2 Scanning electron microscopy images of a) zeolite-TiO₂ composite, b) EDS of zeolite-TiO₂ composite, c) NP film surface, d) P10ZT film surface, e) NP film cross section and f) P10ZT cross section.

Adsorption and Photodegradation of n-butanol

The results of photolysis and adsorption and photodegradation of n-butanol in the presence of neat PLA (NP), 8% zeolite (PZ), 2% TiO₂ (PT) films and 10% of the zeolite-TiO₂ composite (P10ZT) are shown in Fig. 3. The photolysis (without the presence of the films) of n-butanol is slow, with a decrease of only 10% after 120 minutes of reaction, extending to 30% in 240 minutes (results not shown). The n-butanol presents higher and faster (20 min) removal in the presence of the P10ZT film (54%) followed by zeolite containing film (PZ, 51%) and lower adsorption for the film containing the photocatalyst (PT, 43%). This result suggests a synergistic effect of the simultaneous presence of zeolite and TiO₂ and a significant increase (~ 2x) of n-butanol adsorption capacity compared to the neat film-PLA (30% removal).

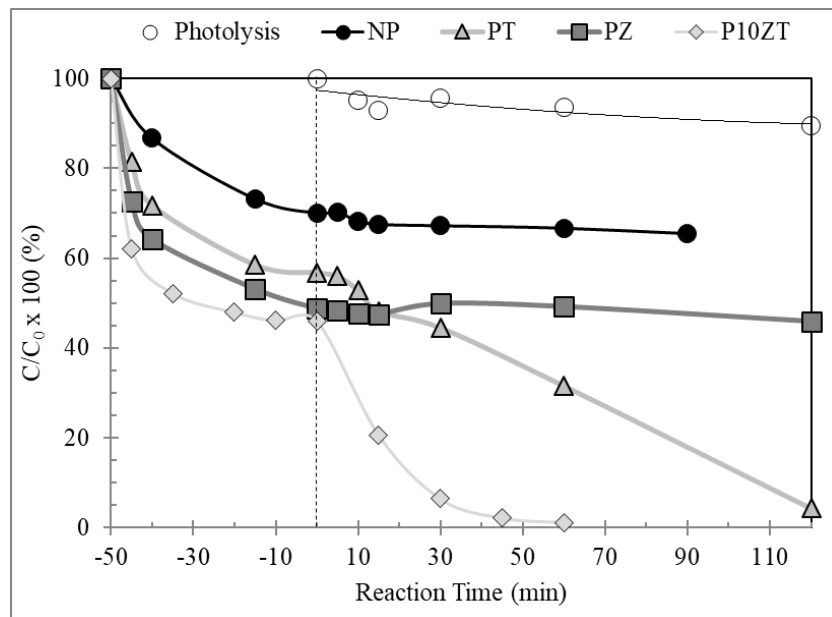


Fig. 3 Photolysis and adsorption/photodegradation of n-butanol in the presence of the NP, PT, PZ and P10ZT films.

Three different loadings of the ZT composite were investigated in the PLA polymer matrix. The adsorption and photodegradation experiments presented different results for each loading, as can be observed in Fig. 4. The adsorption step was very similar for the 5 and 10% composite loads, with 54% and 56% removals, respectively (Table 2). This result can be explained by the P5ZT film having an unexpected higher porosity than the P10ZT film, as suggested by SEM analysis. However, n-butanol photodegradation was faster in the presence of the P10ZT film, suggesting that the catalyst content plays an important role at this stage of the removal process. The results with the 25% loading film were different from the others. The adsorption of n-butanol by P25ZT film was quickly, and the removal was higher than 95% of the initial concentration at the end of the adsorption step (50 minutes). After 10 minutes of the lamp activation, n-butanol concentration showed a slight increase (2%),

indicating possible desorption of the adsorbed vapor from the film matrix. This behavior can be justified by the low increase in temperature that occurs in the photodegradation step. The n-butanol concentration decreased slowly over the first 60 min (270 to 240 ppm). As a result, this test was extended up to 240 minutes, observing a slow drop in n-butanol concentration, which reached 40 ppm at the end of the experiment.

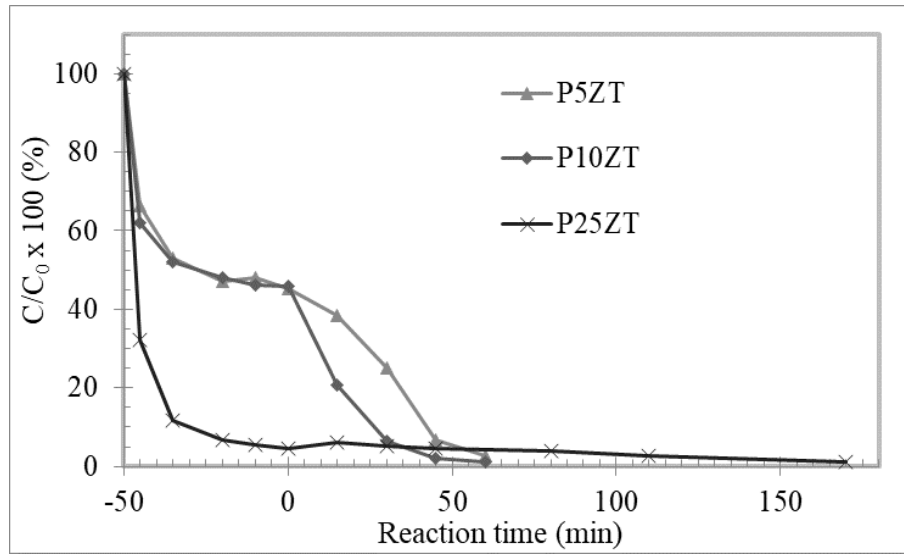


Fig. 4 Adsorption and photodegradation of n-butanol in the presence of the P5ZT, P10ZT and P25ZT films.

Photodegradation kinetics

Usually, the heterogeneous reactions of photodegradation of organic compounds follow the model of Langmuir-Hinshelwood (L-H) [5]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

Where r is the initial rate of the photodegradation reaction, C is the gas phase reagent concentration, t is the irradiation time, k is the constant rate of the reaction and K is the reagent adsorption coefficient. At low concentrations (on a molar basis), $KC \ll 1$, one can use the simplified form of the L-H equation:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = K_{app}t \quad (2)$$

Where K_{app} is the apparent constant rate of pseudo-first-order, obtained by the interpolation of $\ln C_0/C$ versus t , C_0 , and C being the reagent concentrations in the gas phase at time zero and time t of the r .

Figure 5 shows the photodegradation kinetics of n-butanol in the presence of the PZ, PT, P5ZT, and P10ZT films. It can be observed that the P10ZT film has the fastest kinetics with K_{app} 0.064 min^{-1} (Table 2), followed by the P5ZT (0.049 min^{-1}), and the PT (0.010 min^{-1}) films. On the other hand, PZ and NP films showed very slow photodegradation kinetics (0.002 min^{-1}). As previously reported, the P25ZT film showed a distinct behavior, in the first 10 minutes of UV exposure, it was observed desorption of n-butanol (<2%) probably the light increase in the temperature of the reactor. With the extension of exposure time, a decrease in n-butanol concentration was observed, and a kinetic constant was calculated ($K_{app}= 0.005 \text{ min}^{-1}$).

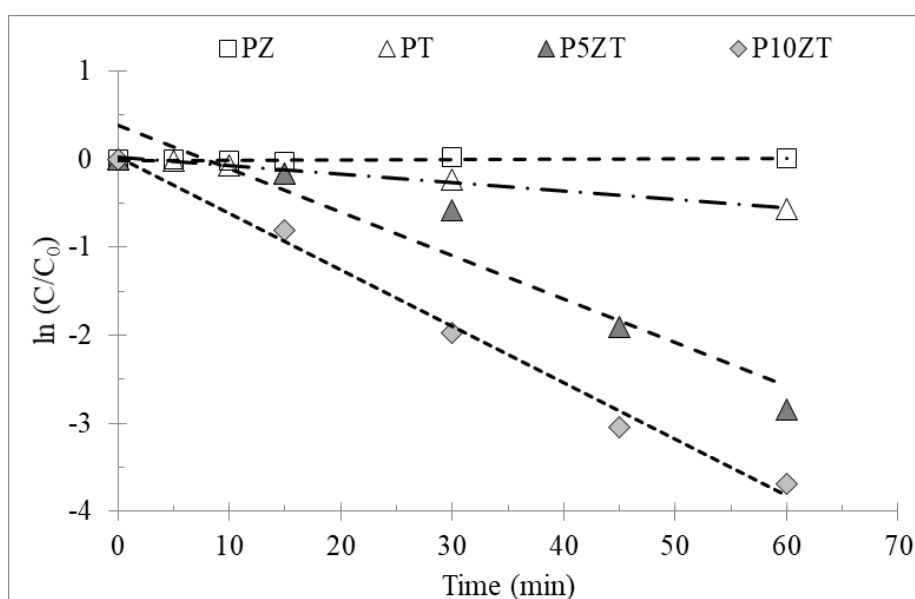


Fig. 5 Kinetics of n-butanol photodegradation in the presence of the PZ, PT, P5ZT and P10ZT films.

Adsorption/photodegradation cycles

Experiments were carried out to verify the reusability of the polymer composite. In this study, five cycles were performed with the P10ZT film, which presented the best performance in n-butanol adsorption/photodegradation. The obtained results can be observed in Fig. 6, indicating potential reuse of the film. However, by inspection of the kinetic constants obtained for each cycle, a linear decrease over n-butanol photodegradation was observed (from 0.064 min^{-1} to 0.033 min^{-1}). On the other hand, the removal of n-butanol during the 50 minutes in which the system remains in the dark showed an increase from the 3rd (59%) and 4th (69%) cycles compared to the 1st cycle (54%). However, a significant decrease was observed in the 5th cycle (47%), suggesting that exposure to UV radiation also affects the adsorption equilibrium in addition to the photodegradation kinetics. According to Mo et al. [22], there are

several factors that interfere with the activity of the photocatalyst, as regards its surface, such as photopolymerization of some substances, the presence of particulate material, which may block the pores, in addition to the intermediate by-products which may also deposit on the surface of the photocatalyst. Sauer et al. [34] emphasize the deactivation of the active sites by the by-products generated, this phenomenon occurs in both batch and flows reactors, regardless of the VOC understudy or the photocatalyst used.

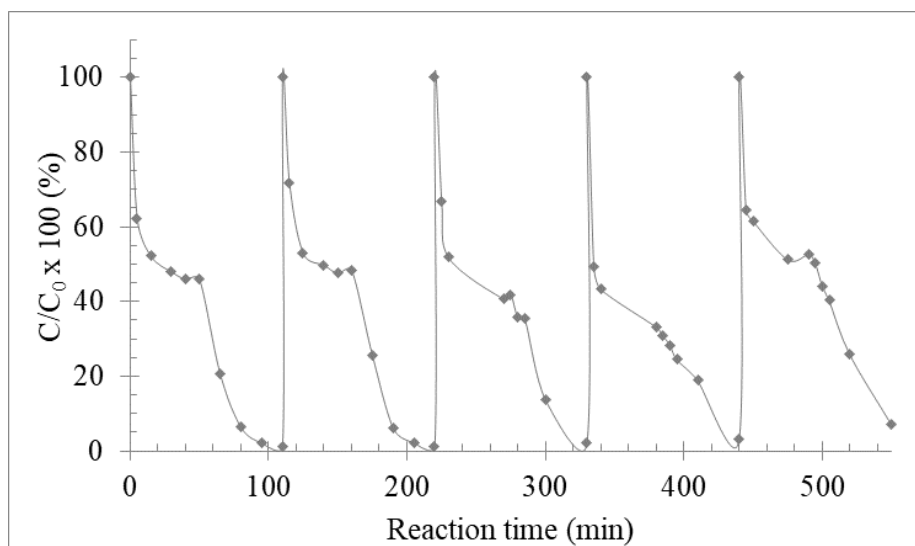


Fig. 6 Adsorption and photodegradation of n-butanol in 5 cycles with the P10ZT film.

By-products generated

Photodegradation of PLA Films

A preliminary test was done with the neat PLA film exposed to UV radiation (120 min) in the presence of synthetic air. Acetaldehyde, acetone, and chloroform were detected as gaseous by-products but at low concentrations (3.9 ppm, 3.0 ppm, and 11 ppm, respectively), at the end of the reaction. The presence of chloroform is due to its use as a solvent in the films' preparation, even though it was evaporated in the preparation, a small amount was retained, being released with radiation exposure. To eliminate residual chloroform, the drying time was extended (up to 48h) to all other films prepared. On the other hand, acetaldehyde and acetone could be associated with degradation of the polymer matrix. PLA photodegrade under UV and sunlight exposure through the mechanism of Norrish II reaction, whereby chain scission occurs and the formation of C=C double bonds takes place along with carboxyl end groups [13]. According to this mechanism a diversity of by-products, including acetaldehyde and acetone, could be formed resulting from the cleavage of the polymer chain. In addition to the organic by-products, PLA photodegradation also generates CO (27 ppm) and CO₂ (179 ppm).

Despite the low concentrations, the presence of these compounds, especially acetaldehyde and CO, should be carefully considered given their higher toxicity. For instance, Lyulyukin et al. [37] indicated limit values of 25, 20 and 200 ppm for CO, acetaldehyde, and acetone, respectively, for a calculation of a total hazard index during the photocatalytic oxidation of VOCs by zeolite-TiO₂. These values are based on vapors and gas exposure limits in the workplaces from industrial standards [37]. It should be noted that in the indoor air of non-occupational environments, the exposure limits for these pollutants should be more restrictive.

Table 2. n-Butanol removal by adsorption and photodegradation, in the presence of neat PLA and PLA composites.

Film Code	Cycle	Dark	UV-lamp on		Total Removal ^c	
		Adsorption	Photodegradation			
		Removal %	K _{app} min ⁻¹	R ²	Removal %	
NP		30	0.002	0.859	2	32
PZ		51	0.002	0.974	1	52
PT		43	0.029 ^a	0.965	52	96 ^a
P5ZT		56	0.049	0.913	42	98
P10ZT		54	0.064	0.991	45	99
P25ZT		95	0.005 ^b	0.988	4	99 ^b
P10ZT	1 st	54	0.064	0.991	45	99
	2 nd	52	0.060	0.990	47	99
	3 th	59	0.051	0.962	38	98
	4 th	67	0.038	0.934	30	97
	5 th	47	0.033	0.976	45	93

^a Data calculated at time interval from 0 to 60 min; ^b Data calculated at time interval from 10 to 120 min (K_{app});

^c Total removal considering adsorption and photodegradation steps.

The PT and P10ZT films, that presented the best performance in n-butanol photodegradation, were also exposed to UV radiation in synthetic air. The CO₂ and CO concentration profiles observed during these experiments, in addition to the neat PLA (NP) data, are shown in Fig. 7a and 7b. A significant linear increase in CO₂ concentration with a time of exposure (up to 120 min) was observed for both films containing TiO₂, with concentrations reaching 5,500 and 7,300 ppm for the film P10ZT and PT, respectively. These values are 30 and 40 times greater than the concentration observed in the experiment with NP film. Similar behavior was observed for CO, but with higher concentrations (900 ppm) in the presence of P10ZT

compared to PT (800 ppm) at the end of the reaction. These results evidenced a significant photodegradation of the polymer matrix induced by the action of TiO_2 . The acetone and acetaldehyde were also observed as by-products but at low levels, and only in the presence of PT film, reached maximum concentrations of 7 and 8 ppm, respectively, after 60 minutes of reaction. However, increasing the reaction time the concentration of both compounds decreased, reaching values close to zero after 120 min of UV exposure. No oxygenated by-products were observed during the test with the P10ZT film, suggesting that the presence of zeolite in the polymeric matrix inhibits the formation of such by-products and/or they do not desorb from the film.

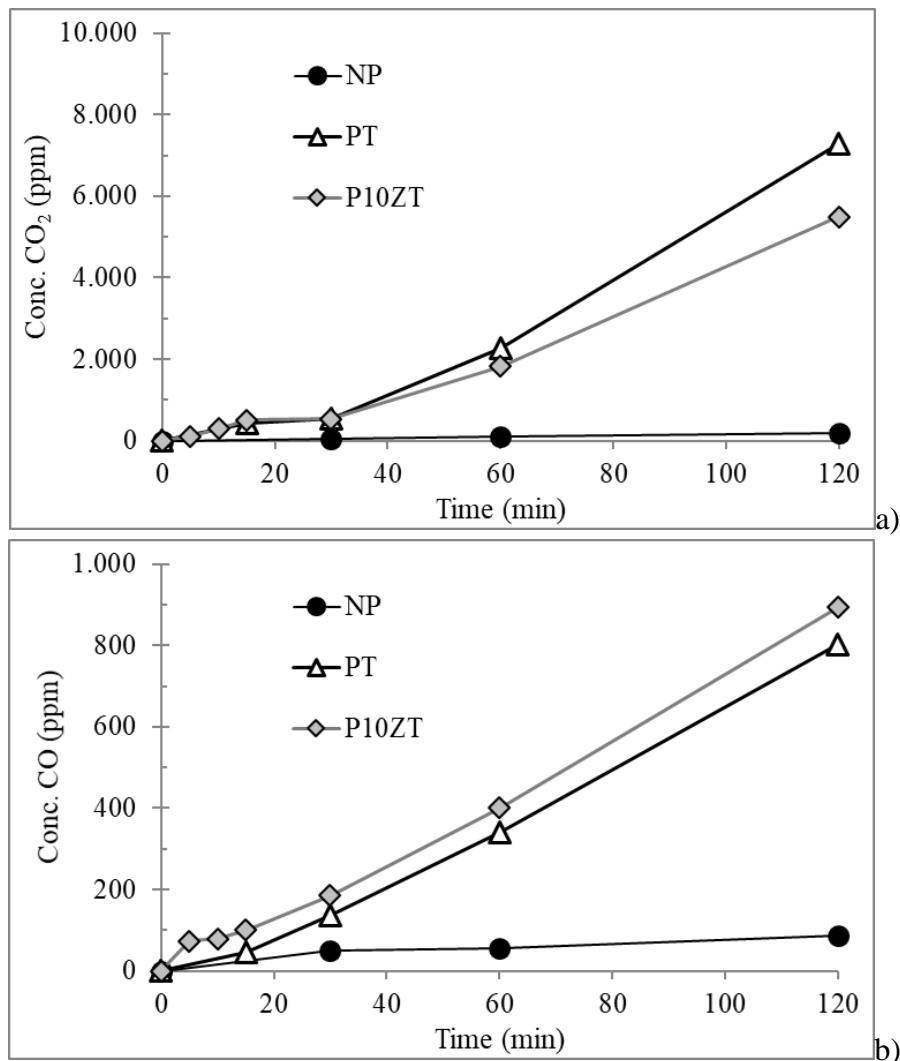


Fig. 7 Concentrations profiles of a) CO_2 and b) CO in the photodegradation experiments of NP, Pt and P10ZT films in synthetic air.

As previously mentioned, the degradation of PLA by TiO_2 was reported by some authors [19, 20], but for much longer irradiation time (several days) and without the identification of the generated by-products. TiO_2 , when irradiated by UV light in the presence of oxygen,

generates reactive radicals such as $O_2\bullet$, $HOO\bullet$, and $HO\bullet$, which initiate the PLA photodegradation, generating other radicals ($CH_2\bullet$, $CHCH_2\bullet$, among others) which are introduced into the polymer chain and results in their cleavage, volatile compounds such as CO and CO_2 dissolve, while others by-products with low volatility become attached to the polymer matrix [20, 36].

Although no by-product formation, other than CO_2 and CO, has been observed in the photolysis of film P10ZT, its use should be evaluated with caution. The presence of n-butanol in the gas phase may influence the photodegradation and adsorption/desorption mechanisms involving PLA composites, which are discussed below.

Photodegradation of the n-butanol

In the presence of the NP film the photodegradation of n-butanol results only in the formation of CO_2 , at the maximum concentration of 480 ppm. The CO_2 generation corresponds to 4% of n-butanol, considering its initial concentration expressed in C ppm. These results suggest that the removal of n-butanol from the gas phase occurs mainly by adsorption on the polymer film. Butanol adsorption on NP film seems to decrease the generation of photodegradation by-products of the polymeric matrix since no organic by-products were generated.

The presence of the zeolite in the polymeric film (PZ) favored the formation of CO_2 and CO at more significant concentrations (1,300 and 180 ppm, respectively) compared to the NP film after 120 minutes of photolysis. It was observed the formation acetaldehyde (45 ppm), acetone (7 ppm) and butanal (65 ppm), as well as higher adsorption of n-butanol (51%), compared to NP film (32%), as reported in Table 2. The presence of zeolite increases not only the adsorption of n-butanol but also its photodegradation. This finding is supported by the formation of butanal, which is undoubtedly a specific byproduct to the n-butanol photodegradation [21, 27, 38].

Films with TiO_2

Figure 8 shows the GC-FID chromatograms (Method 1) obtained at different reaction times of n-butanol in the presence of the P10ZT film. It is observed the significant formation of butanal, and in smaller proportions of acetone and acetaldehyde, already from 10 minutes of exposure to UV radiation, with the rapid and concomitant removal of n-butanol from the gas phase. As the reaction progresses, the butanal concentration decreases while other by-products (acetone; acetaldehyde; formic acid, butyl ester) are generated.

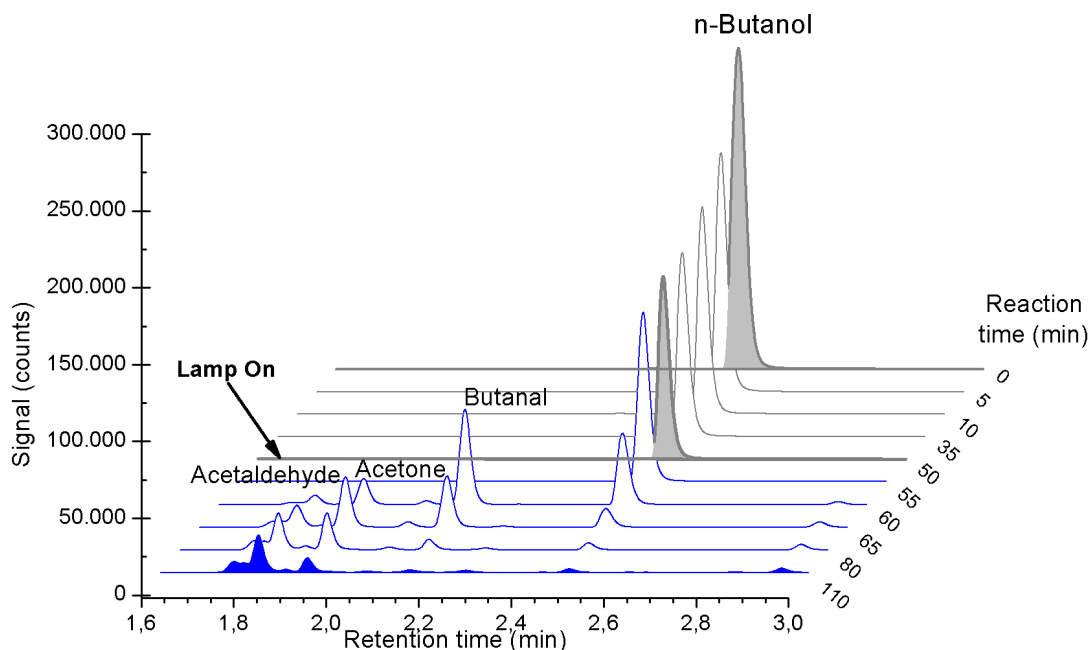


Fig. 8 Chromatograms of n-butanol photodegradation by-products with P10ZT film at different adsorption (0 to 50 min) and photodegradation (50 to 110 min) times.

The concentration profile of the main by-products generated, including CO_2 and CO , are shown in Fig 9. It is verified that CO_2 and CO generation already occurs from the beginning of the photolysis, increasing continuously and reaching high concentrations (16,600 and 850 ppm, respectively) at the final time of the experiment (120 min). Similar results were obtained in the photodegradation of n-butanol with PT film, with the formation of acetaldehyde, acetone, propanol, butanal and formic acid, butyl ester, as shown in Fig. 10a. However, the by-product levels are lower, and the maximum concentrations arrive in longer reaction times when compared to composite film, despite the same TiO_2 loading (2%) for both films. This result confirms the best photodegradation performance of composite film compared to PT film.

The results obtained in n-butanol photodegradation in the presence of the PZ film were also indicated in Fig. 10b for comparison. In the presence of zeolite, the photodegradation by-products generated are the same those observed for other films (P10ZT and PT). Despite the slower formation and lower concentrations of by-products, the generation of butanal confirms the role of zeolite (PZ) in the photodegradation of n-butanol.

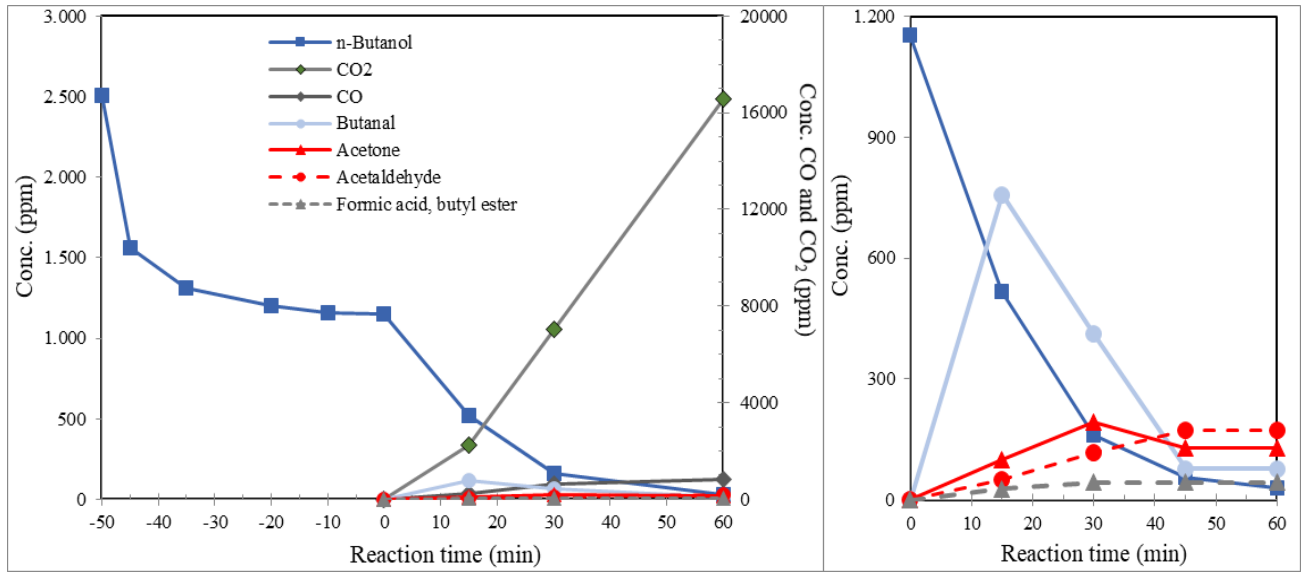


Fig. 9 Removal of n-butanol and generation of by-products profiles in the presence of P10ZT film. In detail profiles of concentration in the photodegradation step.

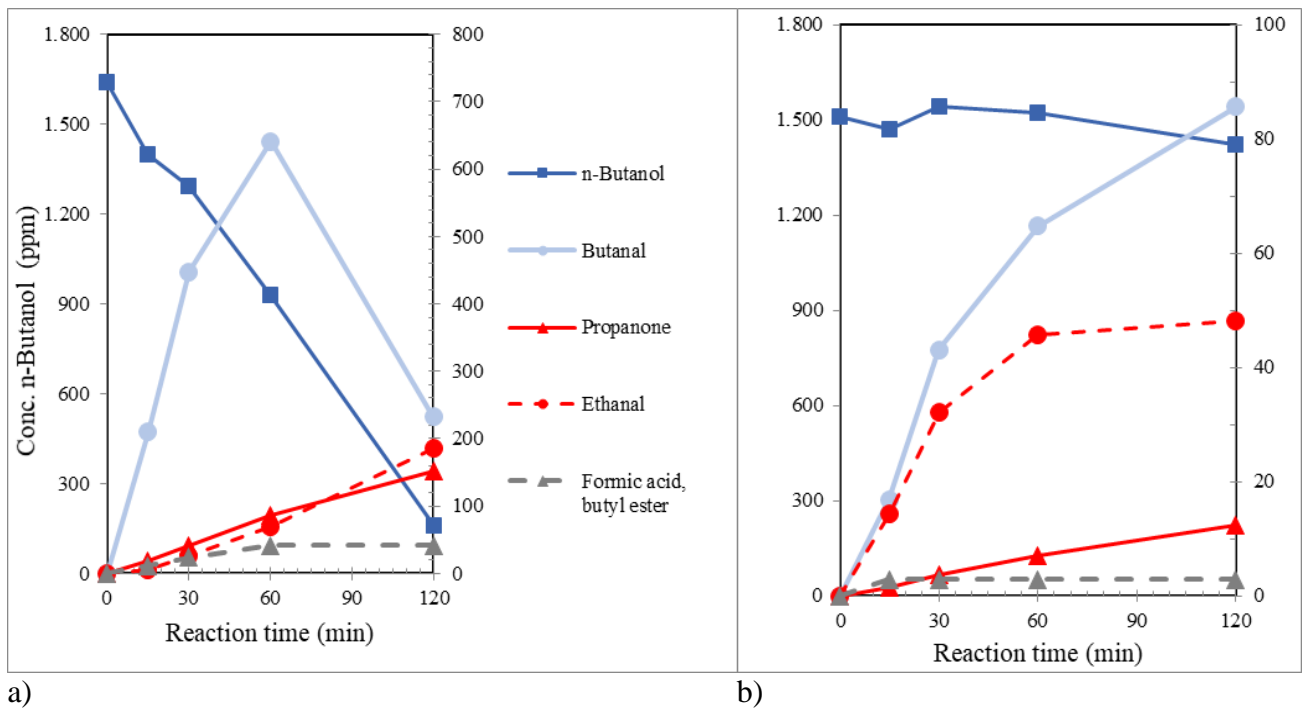


Fig. 10 Removal of n-butanol photodegradation concentration and generation of by-products profiles in the presence of: a) PT and b) PZ films

In Fig. 11 the mass balances, expressed in carbon basis (C ppm), are shown for the experiments in the presence of PT, P10ZT, and PZ films for comparison. The concentrations of CO₂ and CO found in the experiments with the PT and P10ZT films were higher than the stoichiometric concentration according to the initial concentration of n-butanol. In contrast, for the film containing only the zeolite (PZ), the carbon balance is not exceeded. As

previously discussed, these results suggest the photodegradation of the polymer matrix in the presence of TiO_2 , with essentially CO and CO_2 generation.

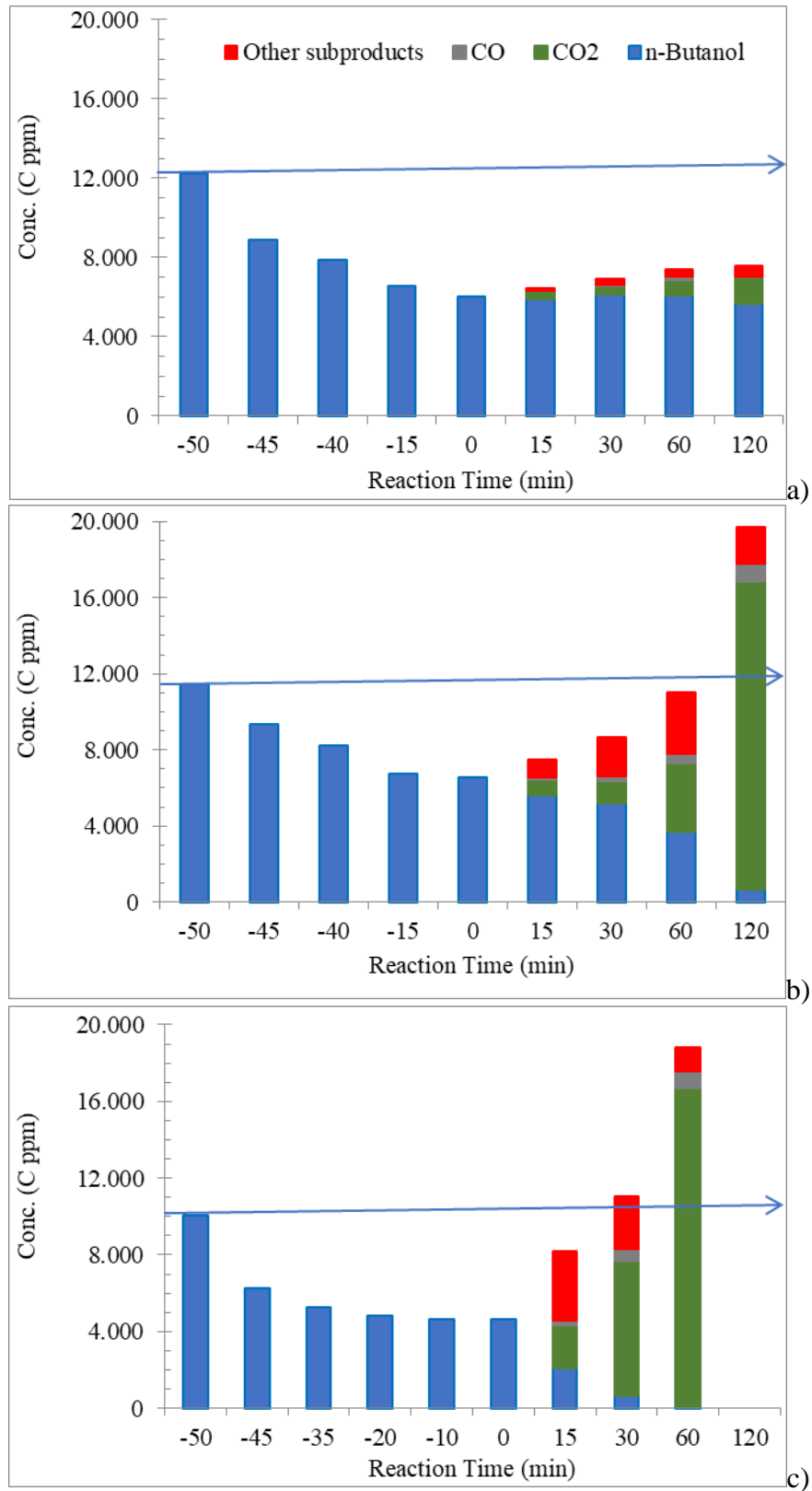


Fig. 11 Carbon balance of n-butanol photodegradation by-products in the presence of the films: a) PZ b) PT and c) P10ZT

All by-products identified in this study are reported in the literature as the intermediate or end-products of the n-butanol photodegradation [21, 27, 38], except for formic acid, butyl ester. The structure of this by-product was suggested in several samples analyzed by GC-MS. However, the confirmation of its formation as end-product should be observed with caution, since the formation of this compound as end by-product implies in mechanisms not yet reported in the literature for the n-butanol photodegradation.

On the other hand, Benoit-Marquié et al. [27] found butyric acid as a byproduct of n-butanol photodegradation, in addition to the other by-products previously mentioned. However, butyric acid has not been identified in any tests, neither by GC-FID nor by GC-MS. Kirchenova et al. [21] found crotonaldehyde, in addition to the other by-products already reported, the authors state that there was an aldolization of the butanal formed from n-butanol photodegradation. These authors related their findings with the particular characteristics of the TiO₂ employed. All authors confirm butanal as a major by-product of photodegradation of n-butanol, which in turn is photodegraded resulting in the other minor chain by-products. The photodegradation reaction could proceed until complete mineralization resulting in H₂O and CO₂.

A complementary experiment was carried out to verify the action of the zeolite- TiO₂ composite on photodegradation of n-butanol without the interference of the polymer matrix since it contributed to the by-product formation. The composite was placed on an adhesive surface (copper adhesive tape) for fixation, and introduction into the glass reactor, previously it was found that the material used was inert and would not interfere with the results obtained. Figure 12a shows the decay of the n-butanol concentration, as well as the formation of CO and CO₂. The other by-products generated are the same, acetaldehyde, acetone, propanol, butanal and acid formic, butyl ester. The results obtained confirmed that the presence of acetaldehyde and acetone are not only by-products of photodegradation of PLA, but are part of the photodegradation mechanism of n-butanol. It should also be noted that the carbon balance was within the expected range, as can be seen in Fig. 12b.

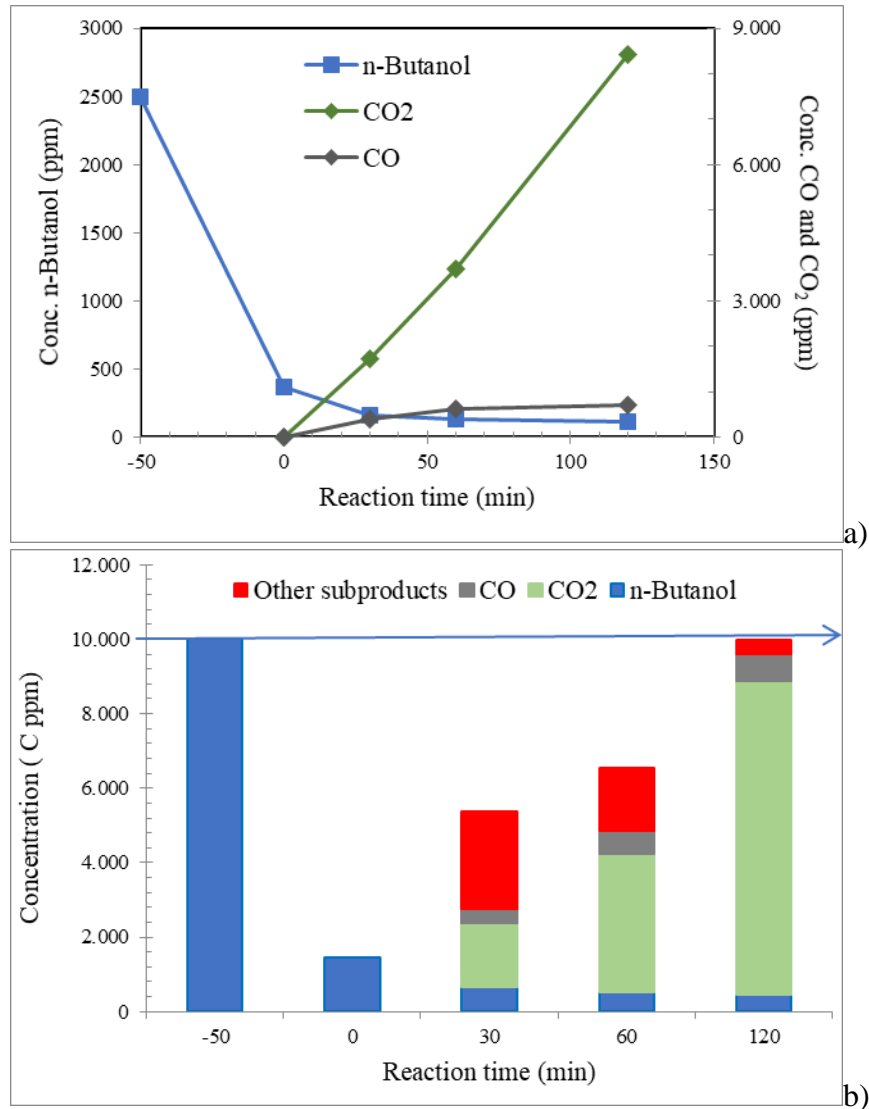


Fig. 12 (a) Removal of n-butanol photodegradation concentration and generation of by-products profiles and (b) carbon balance n-butanol and by-products in the presence of ZT composite impregnated in the alternative matrix.

CONCLUSION

Zeolite 13X and TiO₂ added individually or in PLA composite form give the polymer matrix an increased n-butanol adsorption capacity, with better Zeolite-TiO₂ composite performance than the individual fillers, suggesting an important synergistic effect. The n-butanol photodegradation capacity is also improved with the use of the Zeolite-TiO₂ composite compared to the other films evaluated.

Pseudo-first order kinetics were obtained with K_{app} proportional to the added loading (0 to 10%) and differentiated behavior for higher loading tested (25%). The reuse of the TiO₂-containing composite films (up to 5 cycles) indicated an increase in the adsorption capacity of

butanol, but with a decrease in its photodegradation. This behavior is related to the probable surface modification of the polymer matrix induced by its photodegradation by TiO₂.

The n-butanol photodegradation tests resulted in the formation of CO, CO₂ and several oxygenated organic by-products, with butanal as the most relevant intermediate formed. The carbon mass balance during the photodegradation reaction evidenced the significant attack of the polymer matrix by TiO₂, with values much higher than expected for the photodegradation of n-butanol.

Tests with polymeric films in the presence of synthetic air evidenced the susceptibility of PLA to the photodegradation, intensified by the presence of TiO₂. Despite the absence or low concentrations of organic by-products (acetone and acetaldehyde), the generation of high concentrations of CO, due to its high toxicity, indicate that the use of PLA composites with TiO₂ in VOC photodegradation should be evaluated with caution.

The presence of the zeolite 13X seems to inhibit the formation of undesirable by-products and to increase the photodegradation of n-butanol. These results suggest a possible application of PZ film in the removal and photodegradation of n-butanol in indoor air, with lower risks of photodegradation degradation of the polymer matrix, as observed in films containing TiO₂.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded, in part, by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - Brazil (CAPES) – Finance Code 001. Authors thank CNPq for financial support and grants (312489/2018-8), to LabSolar/PUCRS by irradiance analysis and to LOPE/PUCRS by GC-MS analysis.

REFERENCES

1. Kamal MS, Razzak SA, Hossain MM (2016) Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmos Environ* 140:117–134.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>
2. Zhang X, Gao B, Creamer AE, et al (2017) Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *J Hazard Mater* 338:102–123.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
3. Zhang Z, Jiang Z, Shangguan W (2016) Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catal Today* 264:270–278.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.040>
4. MiarAlipour S, Friedmann D, Scott J, Amal R (2018) TiO₂/porous adsorbents: Recent

advances and novel applications. *J Hazard Mater* 341:404–423.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>

5. Gaya UI, Abdullah AH (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 9:1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

6. Hori H, Ohtani B, Kobayashi K, et al (2016) Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC. *Catal Today* 287:22–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.041>

7. Zhang G, Song A, Duan Y, Zheng S (2018) Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous Mesoporous Mater* 255:61–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.028>

8. Liu S, Lim M, Amal R (2014) TiO₂-coated natural zeolite: Rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration. *Chem Eng Sci* 105:46–52.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.10.041>

9. Setthaya N, Chindaprasirt P, Yin S, Pimraksa K (2017) TiO₂-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye. *Powder Technol* 313:417–426. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.014>

10. Gomez S, Marchena CL, Pizzio L, Pierella L (2013) Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. *J Hazard Mater* 258–259:19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.030>

11. Jansson I, Suárez S, Garcia-Garcia FJ, Sánchez B (2015) Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase. *Appl Catal B Environ* 178:100–107.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.022>

12. Sun Q, Hu X, Zheng S, et al (2015) Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. *Powder Technol* 274:88–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.052>

13. Castro-Aguirre E, Iñiguez-Franco F, Samsudin H, et al (2016) Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv Drug Deliv Rev* 107:333–366. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>

14. Lim LT, Auras R, Rubino M (2008) Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* 33:820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>

15. Murariu M, Dubois P (2016) PLA composites: From production to properties. *Adv Drug Deliv Rev* 107:17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>

16. Fan X, Yang X, Peng Y, et al (2015) Improved thermal stability of poly (l-lactide) with the incorporation of zeolite ZSM-5. *Polym Test* 49:46–56.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.010>
17. Yuzay IE, Auras R, Soto-Valdez H, Selke S (2010) Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites. *Polym Degrad Stab* 95:1769–1777. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.011>
18. Xiu H, Qi X, Bai H, et al (2017) Simultaneously improving toughness and UV-resistance of polylactide / titanium dioxide nanocomposites by adding poly (ether) urethane. *Polym Degrad Stab* 143:136–144. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.002>
19. Pillai SK, Ray SS, Scriba M, et al (2013) Morphological and Thermal Properties of Photodegradable Biocomposite Films. 362–370. <https://doi.org/10.1002/app.38763>
20. da Silva KIM, Fernandes JA, Kohlhrausch EC, et al (2014) Structural stability of photodegradable poly(L-lactic acid)/PE/TiO₂ nanocomposites through TiO₂ nanospheres and TiO₂ nanotubes incorporation. *Polym Bull* 71:1205–1217. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1119-0>
21. Kirchnerova J, Herrera Cohen ML, Guy C, Klvana D (2005) Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). *Appl Catal A Gen* 282:321–332. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.045>
22. Mo J, Zhang Y, Xu Q, et al (2009) Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmos Environ* 43:2229–2246. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
23. Chapuis Y, Klvana D, Guy C, et al (2011) Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Fluorescent Visible Light. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 52:845–854. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470816>
24. Cao Y, Wang K, Wang X, et al (2017) Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption. *J Energy Chem* 26:35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.08.009>
25. Gao C, Wu J, Shi Q, et al (2017) Adsorption breakthrough behavior of 1-butanol from an ABE model solution with high-silica zeolite: Comparison with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8). *Microporous Mesoporous Mater* 243:119–129.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.009>
26. Farhanian D, Haghghat F (2014) Photocatalytic oxidation air cleaner: Identification and quantification of by-products. *Build Environ* 72:34–43.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.10.014>

27. Benoit-Marquié F, Wilkenhöner U, Simon V, et al (2000) VOC photodegradation at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem* 132:225–232. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00196-9)
28. Cardoso AM (2016) Desenvolvimento de novos compósitos de bioplástico e Zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ para remoção de poluentes ambientais. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
29. Abruzzi RC, Bonetti B, Pires MJR, et al (2019) Artifacts in the analysis and assessment of low-cost containers for sampling and storing greenhouse gases. *Quim Nova* 42:84–94. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170299>
30. da Silva SW, Klauck CR, Siqueira MA, Bernardes AM (2015) Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* 282:241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>
31. Salač J, Šerá J, Jurča M, et al (2019) Photodegradation and Biodegradation of Poly(Lactic) Acid Containing Orotic Acid as a Nucleation Agent. *Materials (Basel)* 12:481–492. <https://doi.org/10.3390/ma12030481>
32. Cao Y, Wang K, Wang X, et al (2015) Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal. *Appl Surf Sci* 349:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.005>
33. Nakata K, Fujishima A (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13:169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
34. Sauer ML, Ollis DF (1996) Catalyst Deactivation in Gas – Solid Photocatalysis. *J. Catal.* 217:215–217.
35. Bocchini S, Fukushima K, Blasio A Di, et al (2010) Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation. *Biomacromolecules* 11;2919–2926.
36. Mucha M, Bialas S, Kaczmarek H (2014) Effect of Nanosilver on the Photodegradation of Poly (lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 40144:1–8. <https://doi.org/10.1002/app.40144>
37. Lyulyukin MN, Kolinko PA, Selishchev DS, Kozlov D V (2018) Environmental Hygienic aspects of TiO₂ -mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Air purification analysis using a total hazard index. *Applied Catal B, Environ* 220:386–396. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.020>
38. Mamaghani AH, Haghghat F, Lee C (2017) Environmental Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catal B,*

SUPPLEMENTARY MATERIAL

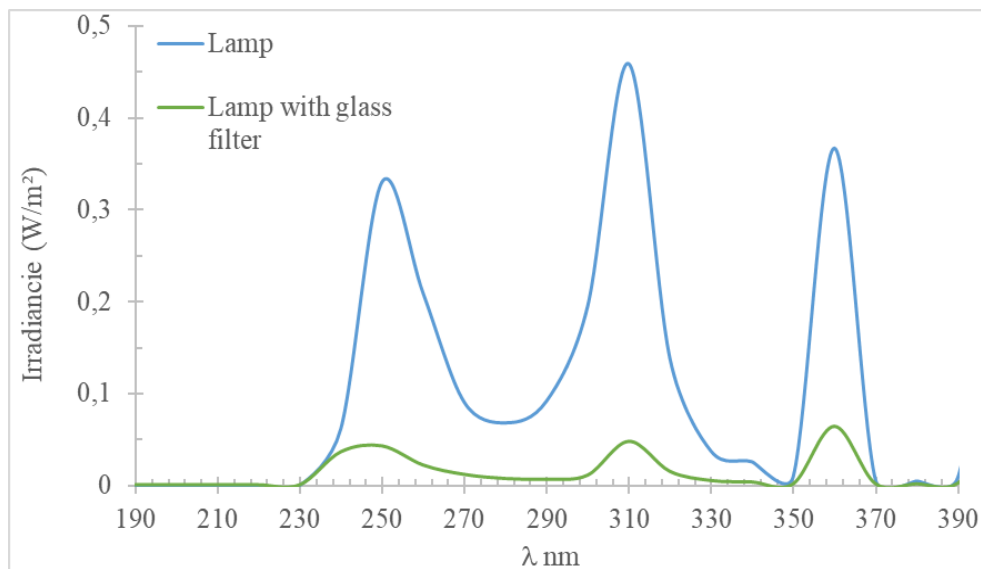


Fig. S1 Irradiance UV spectra of the modified mercury lamp without and with glass filter (Photodegradation wall reactor). The spectra were measured placed 10 cm using a spectroradiometer (Spectro 320 (D) R5, Instrument Systems GmbH).

*Calibration Procedures**Method GC 1*

The equipment used for quantification of n-butanol and photodegradation oxygenated by-products was a Gas Chromatograph (Shimadzu, GC-2014) equipped with an FID (Flame Ionization Detector) detector. Chromatographic conditions are summarized in Table S1.

A calibration curve of n-butanol was prepared in isopropanol medium in a concentration range of 32.4 a 3,240 mg L⁻¹. The liquid samples were injected using a microsyringe (10 µL, Hamilton). These standards were analyzed under the same conditions used for vapor phase n-butanol analysis and generated areas within the range expected for photodegradation tests. The method described above allowed the identification of the photodegradation reaction by-products of n-butanol, as well as of compounds generated by photodegradation of the polymer matrix. The air samples were injected using a gastight microsyringe (500 µL, Supelco). The estimation of oxygenate by-products concentrations was made using FID response factor for homologous series based on n-butanol.

Method GC 2

The generation of CO₂ and CO gases by the photodegradation processes were monitored using a PerkinElmer Clarus 580 gas chromatograph coupled with an FID (flame ionization detector) and a methanator positioned between the column and detector, containing Ni (Catalyst 9000 Methanizer, PerkinElmer). Chromatographic conditions are given in Table S1. Helium was used as carrier gas (He; 99.9997%). Hydrogen (H₂; 99.9992%) was used in the methanator to reduce CO and CO₂ to CH₄. The air samples and calibration standard were injected using gastight microsyringes (500 µL, Supelco). The calibration curves were constructed by diluting CO and CO₂ gas standard describe by Abruzzi et al [1].

Method GC 3

The identification of by-products of photodegradation of n-butanol and composites polymeric matrix were also performed in a third gas chromatography (Agilent Technologies, 7890A) with MS detection and chromatographic conditions are also presented in Table S1.

Table S1. Summary of the chromatographic methods used in the identification and quantification of n-butanol and by-products of degradation.

Parameters	Method GC 1	Method GC 2	Method GC 3
Equipment	Shimadzu GC-2014	Perkin Elmer Clarus 580	Agilent Technologies 7890A
Detector	Flame Ionization (<i>FID</i>)	Flame Ionization (<i>FID</i>)	Mass Spectrometry (<i>MS</i>)
Implement	-	Methanator	-
Column	RTX-1 (capillary, 30m, 0.25 mm, 0.25 µm)	Elite Plot Q (megabore 0.53 mm i.d., 30m)	HP-5MS (capillary, 30m, 0.25 mm, 0.25 µm)
Injector Temperature	250 °C	200 °C	150 °C
Detector Temperature	330 °C	350 °C	280 °C
Column Temperature	60 °C Isothermal	50 °C Isothermal	35 °C, 2° min ⁻¹ / 39 °C, 10° min ⁻¹ / 60 °C
Carrier Gas	Helium	Helium	Helium
Injection mode	Split 50:1	Split 10:1	Split 20:1

1. Abruzzi RC, Bonetti B, Pires MJR, et al (2019) Artifacts in the analysis and assessment of low-cost containers for sampling and storing greenhouse gases. *Quim Nova* 42:84–94. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170299>

5. CONCLUSÕES

A zeólita 13X e o TiO_2 adicionados individualmente ou em forma de compósito em PLA conferem à matriz polimérica um aumento da capacidade de adsorção de n-butanol, com um melhor desempenho do compósito zeólita- TiO_2 que as cargas individuais, sugerindo um efeito sinérgico importante. A capacidade de fotodegradação desses filmes também é melhorada com o uso do compósito em relação aos demais filmes avaliados.

Cinética de pseudo-primeira ordem foram obtidas com K_{app} proporcionais ao carregamento adicionado de 0 a 10% e apresentando um comportamento diferenciado para o maior carregamento testado, 25%. A reutilização dos filmes compósitos contendo TiO_2 por até cinco ciclos indicaram um aumento na capacidade de adsorção do n-butanol, porém com uma diminuição da sua fotodegradação, relacionados a provável modificação da superfície da matriz polimérica induzida pela ação degradativa do TiO_2 .

Testes com filmes poliméricos em presença de ar sintético evidenciaram a suscetibilidade do PLA à fotodegradação, intensificada pela presença do TiO_2 . Apesar da ausência ou de baixas concentrações de subprodutos orgânicos (acetona e acetaldeído), a geração de elevadas concentrações de CO_2 , e principalmente de CO, em função da alta toxicidade, indica que o uso de compósitos de PLA com TiO_2 na fotodegradação de COVs não é adequada.

Os testes de fotodegradação do n-butanol resultaram na formação, além de CO e CO_2 , de diversos subprodutos orgânicos oxigenados, sendo o butanal o primeiro e mais importante intermediário formado. O balanço de massa em carbono ao longo da reação de fotodegradação evidenciou o ataque significativo da matriz

polimérica pelo TiO_2 , com valores muito superiores aos esperados para a fotodegradação do n-butanol.

A presença da zeólita 13X parece diminuir a formação de subprodutos indesejáveis e facilitar a fotodegradação do n-butanol, resultados que sugerem a possibilidade das aplicações do filme contendo somente a zeólita na remoção e fotodegradação de COVs no ar de ambientes internos, sem os eventuais riscos de degradação da matriz polimérica observada nos filmes contendo TiO_2 .

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar alternativas para evitar a degradação sofrida pelo PLA com a ação do TiO_2 , minimizando a formação dos subprodutos indesejados. Buscar outros polímeros biodegradáveis que atendam as propriedades necessárias para a formação dos filmes contendo o compósito zeólita- TiO_2 , assim como também a aplicação do compósito na remoção de outros COVs.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANPO, M.; Takeuchi, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 505–516, 2003.

ASTM. **Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity** United States, 2013.

BENDAHO, D. et al. New nanocomposite design from zeolite and poly(lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 107–118, 2015.

BRASIL. CONAMA. Resolução nº 491/2018. Dispões sobre padrões de qualidade do ar. Publicada no Diário Oficial da União em 21/11/2018, Brasília, DF.

CAO, Y. et al. Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 35–41, 2017.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid) — Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016.

CORREIA, C. M. **Obtenção e Caracterização de PLA Reforçado com Nanocelulose**. São Paulo. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, Brasil.

DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.

282, n. 23, p. 241–248, 2015.

DE AMORIM, C. C.; Leão, M. M. D.; Moreira, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 4^a ed. atual. São Paulo: Oficina de textos, 2012. 226p.

FAN, X. et al. Improved thermal stability of poly (l-lactide) with the incorporation of zeolite ZSM-5. **Polymer Testing**, v. 49, p. 46–56, 2015.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620–632, 2013.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GAO, C. et al. Adsorption breakthrough behavior of 1-butanol from an ABE model solution with high-silica zeolite: Comparison with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 119–129, 2017.

GARCIA-MARTINEZ, J.; Li, K.; Davis, M. E. **Mesoporous zeolites: preparation, characterization and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. 608p.

GAYA, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GOMEZ, S. et al. Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258–259, p. 19–26, 2013.

HORI, H. et al. Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC. **Catalysis Today**, v. 287, p. 22–29, 2016.

JANSSON, I. et al. Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 100–107, 2015.

KAMAL, M. S.; Razzak, S. A.; Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016.

KAMPA, M.; Castanas, E. Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 362–367, jan. 2008.

KIM, K. J.; Ahn, H. G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 78–83, 2012.

KIRCHNEROVA, J. et al. Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). **Applied Catalysis A: General**, v. 282, n. 1–2, p. 321–332, 2005.

LAMPE, A. I. et al. Butanol as a potential biofuel: A spectroscopic study of its blends with n-decane and diesel. **Fuel**, v. 222, n. February, p. 312–318, 2018.

LIM, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 8, p. 820–852, 2008.

LIU, S.; Lim, M.; Amal, R. TiO₂-coated natural zeolite: Rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration. **Chemical Engineering Science**, v. 105, p. 46–52, 2014.

LYULYUKIN, M. N. et al. Applied Catalysis B: Environmental Hygienic aspects of

TiO₂ - mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Air purification analysis using a total hazard index. "**Applied Catalysis B, Environmental**", v. 220, p. 386–396, 2018.

MIARALIPOUR, S. et al. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 404–423, 2018.

MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009.

MONNEYRON, P. et al. Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone-characterization of catalyst and dynamic study. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3–6, p. 971–978, 2003.

MURARIU, M.; Dubois, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, 2016.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos Emitidos a Partir De Vegetação E Seu Papel No Ozônio Troposférico Urbano. **Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v. 5, n. 1, p. 25, 2019.

NASCIMENTO, R. F. do; et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NDABA, B.; Chiyanzu, I.; Marx, S. N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. **Biotechnology Reports**, v. 8, p. 1–9, 2015.

PANDOLI, O. et al. Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Quimica Nova**, v. 38, n. 6, p. 859–863, 2015.

PILLAI, S. K. et al. Morphological and Thermal Properties of Photodegradable Biocomposite Films. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 362–370, 2013.

QURESHI, N. et al. Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part I - Use of barley straw hydrolysate. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 559–565, 2010.

SETTHAYA, N. et al. TiO₂-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye. **Powder Technology**, v. 313, p. 417–426, 2017.

SUN, Q. et al. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. **Powder Technology**, v. 274, p. 88–97, 2015.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; Jardim, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático. Campinas, UNICAMP, 2004.

WANG, S. et al. Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 185–190, 2014.

XIU, H. et al. Simultaneously improving toughness and UV-resistance of polylactide / titanium dioxide nanocomposites by adding poly (ether) urethane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 143, p. 136–144, 2017.

YAMASHITA, H.; Anpo, M. Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 6, p. 471–481, 2003.

YUZAY, I. E. et al. Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1769–1777, 2010.

ZALASIEWICZ, J. et al. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. **Anthropocene**, v. 13, p. 4–17, 2016.

ZHANG, G. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 61–68, 2018.

ZHANG, X. et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102–123, 2017.

ZHANG, Z.; Jiang, Z.; Shanguan, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. **Catalysis Today**, v. 264, p. 270–278, 2016.

ANEXOS

Journal of
Materials Science

em
Editorial
Manager™

HOME • LOGOUT • HELP • REGISTER • UPDATE MY INFORMATION • JOURNAL OVERVIEW
MAIN MENU • CONTACT US • SUBMIT A MANUSCRIPT • INSTRUCTIONS FOR AUTHORS • PRIVACY

Role: **Author** Username: Luciana Gampert Miranda

Author's Decision

Thank you for approving "PLA-ZEOLITE-TiO₂ COMPOSITES FOR N-BUTANOL VAPOR
REMOVAL/PHOTODEGRADATION".

[View Reference Checking Results](#)
[Main Menu](#)

APÊNDICE A – ILUSTRAÇÃO DA METODOLOGIA

Imagens dos materiais utilizados na metodologia da geração de vapor de n-butanol e reator empregado nos ensaios de adsorção e fotodegradação.



Figura A1. Frasco lavador contendo n-butanol, borbulhado com ar sintético ($1,0 \text{ L min}^{-1}$) conectado à cápsula coletora.

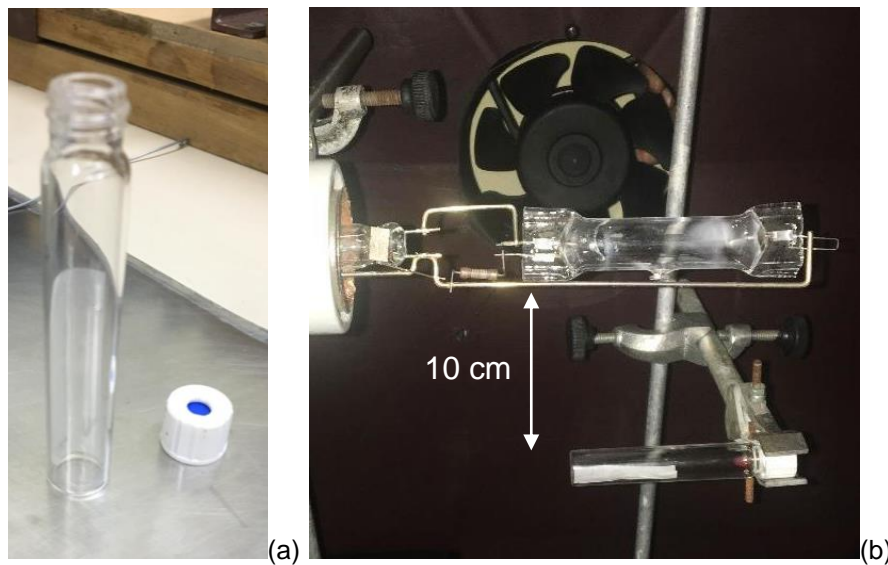


Figura A2. (a) Reator com filme inserido e (b) reator exposto à lâmpada adaptada.