



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPÓSITOS DE BIOPLÁSTICO E
ZEÓLITA/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ PARA REMOÇÃO DE POLUENTES
AMBIENTAIS**

ARIELA MILBRATH CARDOSO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPÓSITOS DE BIOPLÁSTICO E
ZEÓLITA/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ PARA REMOÇÃO DE POLUENTES
AMBIENTAIS**

ARIELA MILBRATH CARDOSO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES.

CO-ORIENTADORA: Prof(a). Dr(a) NARA REGINA DE SOUZA BASSO.

Tese 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 Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPÓSITOS DE BIOPLÁSTICO E ZEÓLITA/TIO₂-TIO₂-FE+3 PARA REMOÇÃO DE POLUENTES AMBIENTAIS

CANDIDATA: ARIELA MILBRATH CARDOSO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA



DR. DILSON CARDOSO - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - UFSCAR



**DR. JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÂNICA - UFRGS**



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@puhrs.br

www.puhrs.br/feng

Temos de fazer o melhor que podemos. Esta é nossa sagrada responsabilidade humana.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Acredito que ninguém é capaz de realizar qualquer trabalho, pesquisa ou estudo sozinho, e por isso devo agradecer a todos que estiveram ao meu lado nestes quatro anos de doutorado, todos que percorreram comigo este longo, turbulento, mas com certeza, gratificante caminho. Alguns um pouco mais de longe, outros mais próximos, mas de algum jeito, cada um contribuiu à sua maneira para que hoje eu possa estar realizando este sonho e, mais este objetivo de vida, que é me tornar Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Primeiramente agradeço a força e a garra que Deus tem me concedido, sem ele nada seria possível, nas horas difíceis e de incertezas creio que ele iluminou meu caminho e me ajudou a seguir.

Agradeço imensamente o amor incondicional do meu namorado Daniel Henrique Lunkes, sem sombra de dúvidas é a pessoa que mais acredita em mim, que mais me fortalece e me dá suporte emocional para continuar, aquele que em nenhum momento cobrou e somente apoiou. Agradeço também aos meus pais e irmãs, minha família, que sempre me incentivou a estudar e correr atrás dos meus objetivos.

Ao meu orientador professor Dr. Marçal José Rodrigues Pires, que além de um orientador fantástico, é um amigo paciente e sempre disposto a ajudar, a ouvir, tirar dúvidas e a auxiliar nas situações difíceis. À minha co-orientadora professora Dra Nara Basso pela colaboração possível no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu supervisor em Aveiro - Portugal no período sanduíche, professor catedrático João Rocha pela disponibilidade de trabalhar junto à sua equipe, bem como pelos inúmeros conhecimentos compartilhados.

Aos amigos e companheiros que Portugal me deu de presente no período de 12 meses que lá estive, realizando parte da minha pesquisa, em especial à doutora em Química da Universidade Federal de Pernambuco Cintya d' Angeles do Espírito

Santo Barbosa, que dividiu comigo tantos momentos de discussão sobre a tese, ajudou e ouviu sempre que precisei, e além de amiga se tornou uma irmã de alma.

A todos os professores e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental – LQAmb da PUCRS pelo companheirismo e ajuda.

Aos colaboradores do Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCEMM), por todas as informações, auxílios e orientações nas realizações das análises.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Poluição ambiental	23
3.1.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)	25
3.1.2. Corantes sintéticos	27
3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	29
3.3. Fotocatálise heterogênea.....	31
3.4. Compósitos: TiO ₂ e TiO ₂ -Fe ⁺³ suportado em zeólita	35
3.5. Compósitos de bioplásticos	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais e reagentes.....	43
4.2. Sínteses	44
4.2.1. Zeólita FAU	44
4.2.2. TiO ₂ e TiO ₂ -Fe ⁺³	45
4.2.2.1. Sol-gel em meio aquoso	45
4.2.2.2. Sol-gel em meio alcoólico	46
4.2.3. Compósitos: zeólita FAU/TiO ₂ e zeólita FAU/TiO ₂ -Fe ⁺³	46
4.2.3.1. Compósitos via mistura mecânica	46
4.2.3.2. Compósitos via sol-gel.....	47
4.2.4. Compósitos de bioplástico - PLA	51
4.3. Técnicas de caracterização.....	51

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)	51
4.3.2. Análises microestrutural de FEG-MEV e EDS	52
4.3.3. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	53
4.3.5. Espectroscopia de Raman	54
4.3.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível em modo de Refletância Difusa (UV-Vis).....	54
4.3.7. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.3.8. Adsorção física de nitrogênio - Área superficial, tamanho de poro e volume de poro	55
4.3.9. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	55
4.3.10. Análise termogravimétrica (TGA)	56
4.3.11. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	56
4.4. Avaliação da fotodegradação do corante azul de metileno	57
4.5. Testes de adsorção e fotodegradação de vapor n-butanol em compósitos de bioplástico	59
4.5.1. Geração vapor de n-butanol: método estático	60
4.5.2. Geração vapor de n-butanol: método dinâmico	61
4.5.3. Ensaio de adsorção de vapor de n-butanol.....	62
4.5.4. Ensaio de fotodegradação de vapor de n-butanol.....	63
5. RESULTADOS	65
5.1. Caracterização da zeólita FAU	65
5.2. Caracterização das amostras: TiO₂ e TiO₂ - Fe⁺³	76
5.3. Caracterização dos compósitos: zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe⁺³	88
5.4. Caracterização dos compósitos de bioplástico	103
5.5. Avaliação da degradação do corante azul de metileno	116
5.5.1. Estudo cinético dos testes de fotodegradação do corante azul de metileno na região do visível	123
5.6. Avaliação da adsorção e fotodegradação de vapor de n-butanol	125
5.6.1. Geração vapor de n-butanol: método estático	125
5.6.2. Geração vapor de n-butanol: método dinâmico	126
5.6.3. Ensaio de adsorção e fotodegradação.....	127
6. CONCLUSÕES.....	134

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
ANEXOS	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Imagens tridimensionais das células unitárias das fases. A) anatase, B) rutilo, C) brookita	32
Figura 3.2. Esquema representativo de um semicondutor durante o processo de fotocatalise. BV : banda de valência; BC : bandade condução.....	35
Figura 3.3. Estruturas químicas: A) D,D-Lactato, B) L,L-Lactato, C) D,L-Lactato (meso-LA).....	39
Figura 4.1. Estrutura do corante azul de metileno.....	44
Figura 4.2. Esquema de síntese dos compósitos zeólita FAU/TiO ₂ e zeólita FAU/TiO ₂ -Fe ⁺³ , pelo método da mistura mecânica	47
Figura 4.3. Esquema de síntese dos compósitos zeólita FAU/TiO ₂ e zeólita FAU/TiO ₂ -Fe ⁺³ , pelo método sol-gel.....	48
Figura 4.4. Esquema de síntese do TiO ₂ e TiO ₂ -Fe ⁺³ , síntese alcoólica com ajuste de pH.....	49
Figura 4.5. Fluxograma das amostras de TiO ₂ e TiO ₂ -Fe ⁺³ , com respectivos códigos de identificação	50
Figura 4.6. Fluxograma das amostras dos compósitos zeólita FAU/TiO ₂ e zeólita FAU/TiO ₂ -Fe ⁺³ , com respectivos códigos de identificação	50
Figura 4.7. Exemplo de cálculo da cristalinidade (%) das amostras utilizadas neste trabalho	52
Figura 4.8. Sistema utilizado nos testes de fotodegradação do corante azul de metileno.....	58
Figura 4.9. Sistema utilizado no processo estático de geração de vapor de n-butanol	61
Figura 4.10. Sistema utilizado no processo dinâmico de geração de vapor de n-butanol	62
Figura 4.11. Cápsula coletora de vapor de n-butanol gerado no processo dinâmico	62
Figura 4.12. Reator adaptado para ensaios de adsorção de vapor de n-butanol.....	63

Figura 4.13. Sistema adaptado para ensaios de fotodegradação de vapor de n-butanol. 1) válvulas e septos; 2) compósito de bioplástico; 3) lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (encapsulada com tubo de vidro); 4) suporte universal de metal; 5) agarrador metálico e 6) termômetro	64
Figura 5.1. Espectros de absorção de infravermelho das zeólitas utilizadas neste trabalho	66
Figura 5.2. Espectros de absorção de infravermelho - FTIR. A) banda mais intensa das zeólitas, B) banda mais intensa das zeólitas com aumento	67
Figura 5.3. Difratogramas de raios X das zeólitas FAU utilizadas neste trabalho	68
Figura 5.4. Difratogramas de raios X da zeólita sintética A e amostra CRM 8850, com principais planos cristalinos identificados	69
Figura 5.5. Espectros de RMN de ^{29}Si das zeólitas FAU-X (Si/Al = 1,37); FAU-Y (Si/Al = 2,24); sintética A (Si/Al = 1,57); sintética B (Si/Al = 1,69)	72
Figura 5.6. Espectros de RMN de ^{29}Si deconvolucionados. A) sintética A, B) sintética B.....	73
Figura 5.7. Espectros de RMN de ^{27}Al das zeólitas utilizadas neste trabalho	74
Figura 5.8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das zeólitas FAU. (A) FAU-X 5.000 x; (B) FAU-Y 5.000x; (C) Sintética A 20.000x; (D) Sintética B 20.000x	75
Figura 5.9. Difratogramas de raios X das amostras sintéticas de TiO_2 (T1B) meio aquoso, (T2B) meio alcoólico e (T3B) meio alcoólico com ajuste de pH77	
Figura 5.10. Difratogramas de raios X das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico	78
Figura 5.11. Difratogramas de raios X das amostras sintéticas de TiO_2 (T3B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.....	78
Figura 5.12. Espectros de Raman das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B), TiO_2 (T3B), $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A)	80
Figura 5.13. Espectros no infravermelho - FTIR das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico	81
Figura 5.14. Espectros no infravermelho - FTIR das amostras sintéticas de TiO_2 (T3B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.....	81

Figura 5.15. Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico e TiO_2 (T3B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.....	82
Figura 5.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sintética TiO_2 (T2B) método sol-gel meio alcoólico	84
Figura 5.17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS da amostra sintética $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel meio alcoólico	85
Figura 5.18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) da amostra sintética TiO_2 (T3B) método sol-gel meio alcoólico com ajuste de pH ...	85
Figura 5.19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e EDS da amostra sintética $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel meio alcoólico com ajuste de pH.	86
Figura 5.20. Imagens de MET das amostras sintéticas. A) $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) e B) TiO_2 (T3B). Magnificação de 130.000x.....	86
Figura 5.21. Difratogramas de raios X dos compósitos: C1B, C1A, C2B e C2A	89
Figura 5.22. Espectros de RMN de ^{29}Si . A) compósito C1A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C1B em comparação com zeólita sintética A.....	90
Figura 5.23. Espectros de RMN de ^{27}Al . A) compósito C1A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C1B em comparação com zeólita sintética A.....	91
Figura 5.24. Espectros de RMN de ^{29}Si . A) compósito C2A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C2B em comparação com zeólita sintética A.....	92
Figura 5.25. Espectros de RMN de ^{27}Al . A) compósito C2A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C2B em comparação com zeólita sintética A.....	93
Figura 5.26. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C1B obtido via mistura mecânica.....	94
Figura 5.27. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C1A obtido via mistura mecânica.....	95
Figura 5.28. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C2B obtido via sol-gel	96

Figura 5.29. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C2A obtido via sol-gel	97
Figura 5.30. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para as amostras: A) zeólita sintética A; B) C1A; C) C1B, D) C2A e E) C2B	99
Figura 5.31. Curva de espalhamento de SAXS das amostras sintetizadas neste trabalho	100
Figura 5.32. Estruturas de partículas segundo valor de P	101
Figura 5.33. Fluxograma com resumo das caracterizações dos compósitos: zeólita FAU/TiO ₂ e zeólita FAU/TiO ₂ -Fe ⁺³ sintetizados via mistura mecânica e via sol-gel	103
Figura 5.34. Difrátogramas de raios X. A) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+T2A e PLA+T2B, B) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+T3A e PLA+T3B.....	104
Figura 5.35. Difrátogramas de raios X. A) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+C1A e PLA+C1B, B) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+C2A e PLA+C2B.....	105
Figura 5.36. Curvas de TGA do PLA puro e dos compósitos de bioplástico. A) PLA+zeólita sintética A, PLA+T2A, PLA+T2B, PLA+T3A e PLA+T3B. B) PLA+C1A, PLA+C1B, PLA+C2A e PLA+C2B	107
Figura 5.37. Curvas de DSC do PLA puro e dos compósitos de bioplástico sintetizadas neste trabalho com as respectivas Tg e Tm.....	109
Figura 5.38. Curvas de DSC do PLA puro e dos compósitos de bioplástico sintetizadas neste trabalho com os picos referente a Tc.....	110
Figura 5.39. Imagens de FEG-MEV, superfície longitudinal. A) PLA puro; B) PLA+zeólita; C) PLA+C1A; D) PLA+C1B; D) PLA+C2A e E) PLA+C2B. Magnificação de 1.000x	112
Figura 5.40. Imagens de FEG-MEV, área transversal. A) PLA puro; B) PLA+zeólita; C) PLA+C1A; D) PLA+C1B; E) PLA+C2A e F) PLA+C2B. Magnificação de 200, 400, 500 e 1.600x	114
Figura 5.41. Imagens de FEG-MEV e EDS da área transversal do compósito PLA+C2A em 3 pontos diferentes ao longo da espessura do material. A) Imagem com magnificação de 500x, B) EDS superfície inferior, C) EDS superfície superior e D) EDS parte interna.....	116

Figura 5.42. Espectros de absorvância região UV-Vis da solução de concentração 10 mg L ⁻¹ do corante azul de metileno em diferentes tempos de reação, em minutos, usando (A) tubo de quartzo (B) tudo de vidro (filtro da radiação UV).....	117
Figura 5.43. Degradação fotocatalítica e fotólise (sob radiação UV-Vis, tubo de quartzo) do corante azul de metileno (10 mg L ⁻¹) com amostras sintéticas comerciais, razão S/L = 125 mg L ⁻¹ , T = 28 °C. 1: fotólise; 2: FAU-Y (IQE); 3: TiO ₂ anatase comercial; 4: 50% FAU-Y (IQE)/50% TiO ₂ anatase comercial	118
Figura 5.44. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob radiação UV-Vis. C1B (compósito via mistura mecânica) e C2B (compósito via sol-gel)..	120
Figura 5.45. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno com uso do tubo de vidro. A) compósitos via mistura mecânica: C1A e C1B. B) compósitos via sol-gel: C2A e C2B ..	121
Figura 5.46. Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para de $\ln(C_0/C)$ de azul de metileno versus tempo de irradiação. Dados teste: radiação visível e compósitos via mistura mecânica.....	124
Figura 5.47. Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para de $\ln(C_0/C)$ de azul de metileno versus tempo de irradiação. Dados teste: radiação visível e compósitos via sol-gel.	124
Figura 5.48. Remoção percentual de vapor de n-butanol pelos materiais utilizados neste trabalho.....	128
Figura 5.49. Fotólise de vapor de n-butanol (luz visível) e sua fotodegradação em presença dos compósitos de bioplástico (PLA+C2A e PLA+C2B). T = 55 °C.	130
Figura 5.50. Cromatograma com intermediários da reação de fotodegradação heterogênea de n-butanol após 75 min de iluminação do sistema. A) PLA+C2A, B) PLA+C2B ..	131
Figura 5.51. Cromatograma com a quantificação de CO e CO ₂ após 75 min de iluminação do sistema. Compósito de bioplástico PLA+C2A..	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Amostras utilizadas nos testes de fotodegradação da solução aquosa do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}).....	59
Tabela 4.2. Condições otimizadas do método utilizado nas análises cromatográficas de n-butanol.	60
Tabela 5.1 Resumo das caracterizações das zeólitas utilizadas neste trabalho.....	65
Tabela 5.2. Propriedades texturais das amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ sintetizados pelo método sol-gel em meio alcoólico com e sem ajuste de pH.....	87
Tabela 5.3. Propriedades texturais das amostras de compósitos: C1A, C1B, C2A e C2B sintetizados neste trabalho.....	98
Tabela 5.4. Dados de SAXS das amostras de compósitos: C1A, C1B, C2A, C2B e zeólita sintética A	102
Tabela 5.5. Temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c), transição vítrea (T_g), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) obtidos para os compósitos de bioplástico incorporados com 5% de cargas no PLA.....	111
Tabela 5.6. Valores de fotodegradação percentual do corante azul de metileno em função do tempo.....	122
Tabela 5.7 Concentrações de vapor de n-butanol obtidas nos testes pelo método dinâmico.....	126

LISTA DE SÍMBOLOS

Ci	Concentração inicial
Dp	Diâmetro de poro
g	Gramas
g L ⁻¹	Gramas por litro
L kg ⁻¹	Litro por quilograma
L/S	Líquido/Sólido
m	Massa
mg	Miligrama
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
mL	Mililitro
mL g ⁻¹	Mililitro por grama
nm	Nanômetro
nm min ⁻¹	Nanômetro por minuto
•OH	Radical hidroxila
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
ppmv	Parte por milhão volumétrico
S _{BET}	Área específica
Vp	Volume de poro
λ	Comprimento de onda
μm	Micrômetro
μS cm ⁻¹	Micro siemens por centímetro

RESUMO

CARDOSO, Ariela M. **Desenvolvimento de novos compósitos de bioplásticos e zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ para remoção de poluentes ambientais.** Porto Alegre, 2016. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O desenvolvimento de novos materiais compósitos com capacidade de adsorção e fotodegradação se torna uma necessidade cada vez maior para o controle da poluição ambiental. Este trabalho relata o desenvolvimento de compósitos do tipo zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ e compósitos de bioplástico, para aplicação em fotodegradação de azul de metileno e adsorção/fotodegradação de vapor de n-butanol. A síntese dos compósitos zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ foi realizada por duas rotas distintas: mistura mecânica e sol-gel. Para a síntese dos compósitos de bioplástico foi utilizado o biopolímero poli ácido láctico (PLA) via técnica de evaporação de solvente. Os materiais foram caracterizados através de diversas técnicas: DRX, FEG-MEV-EDS, MET, RMN, FTIR, TGA, DSC, Fisissorção de N₂, SAXS, Raman. Resultados de FEG-MEV e RMN dos compósitos zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ indicam uma pequena desaluminização da zeólita, e alto grau de recobrimento de sua superfície pelas nanopartículas de TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ através do método de síntese sol-gel. A fotodegradação do azul de metileno obtida pelos compósitos zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ foi superior a 95% com radiação ultravioleta, a dopagem com íons Fe⁺³ permitiu a ativação do semicondutor com radiação visível. Os compósitos de bioplástico apresentaram grau de cristalinidade inferior ao PLA puro, devido à incorporação de cargas. O equilíbrio de adsorção de n-butanol (C_i = 3500 ppmv, odor nível 5) nos compósitos de bioplástico foi atingido entre 40-50 min para as amostras testadas, com um percentual de remoção entre 54-72%. A fotodegradação com radiação visível foi observada após 45 min de iluminação do sistema, a formação de CO, CO₂ e oxigenados de cadeia curta foi confirmado por cromatografia gasosa. Estes resultados sugerem que os compósitos sintetizados neste trabalho, apresentam potencial para as aplicações testadas.

Palavras-Chaves: compósitos, PLA, zeólita, TiO₂/TiO₂-Fe⁺³, n-butanol.

ABSTRACT

CARDOSO, Ariela M. **Development new composites of bioplastics and zeolite/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ for the removal of environmental pollutants.** Porto Alegre. 2016. PhD Thesis, Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The development of new composite materials with adsorption capacity and photodegradation become an increasing need for environmental pollution control. This thesis describes the development of composite type zeolite /TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ and bioplastic composites, for use in the photodegradation of methylene blue and adsorption with n-butanol vapor photodegradation. The synthesis of composite type zeolite/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ was carried out by two distinct routes: mechanical mixing and sol-gel. For the synthesis of bioplastic composite was used biopolymer polylactic acid (PLA) via the solvent evaporation technique. The materials were characterized by various techniques: XRD, FEG-SEM-EDS, TEM, NMR, FTIR, TGA, DSC, N₂ physisorption, SAXS, Raman. FEG-SEM results and NMR composite type zeolite/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ indicate a small dealumination of zeolite, and high degree of coverage of the surface by nanoparticle TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ through the synthesis method sol-gel. The photodegradation of methylene blue by composite zeolite/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ was more than 95% in ultraviolet radiation, ion doping with Fe⁺³ semiconductor allowed activation with visible radiation. The bioplastic composites had lower crystallinity degree of the pure PLA. Equilibrium adsorption of n-butanol (Ci = 3500 ppmv, odor level 5) in the bioplastic composite was achieved between 40-50 min for all samples tested, with a removal percentage of between 54-72%. The photodegradation with visible radiation was observed after 45 min illumination system, the formation of CO, CO₂ and short chain oxygenates was confirmed by gas chromatography. These results suggest that the compounds synthesized in this work have potential applications for the tested.

Key-words: composite, PLA, zeolite, TiO₂/TiO₂-Fe⁺³, n-butanol.

1. INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente vem crescendo cada vez mais em nosso planeta, sendo muitas vezes associada a uma perda de qualidade ou deterioração. Um de seus principais elementos causadores é a poluição ambiental, caracterizada como toda ação ou omissão do homem que, pelo descarte de matéria ou energia atuando sobre as águas, o solo e o ar, causa um desequilíbrio nocivo ao meio ambiente, resultando em efeitos que possam pôr em risco a saúde humana e causar danos aos seres vivos. Dependendo do elemento atingido, a poluição poderá ser denominada de: hídrica, atmosférica, do solo, sonora, visual, dentre outras (Sanchez, 2015).

Poluição hídrica é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas da água, que possa causar detrimento à saúde, à segurança e ao bem-estar das populações, danificando flora e fauna, ou comprometendo o seu uso para fins sociais e econômicos. Uma das principais fontes de poluição das águas são os resíduos industriais, como exemplo, pode-se destacar os corantes sintéticos que são amplamente utilizados na indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, cosmética, de papel, de couro, entre outras (González et al., 2015).

Poluição atmosférica pode ser definida como a modificação da composição química do ar, seja pelo desequilíbrio dos seus elementos constitutivos, seja pela presença de elemento químico, que venha causar prejuízo ao meio ambiente e aos seres vivos. Sabe-se que uma das causas do deterioramento da qualidade do ar é devido à emissão de substâncias químicas, principalmente compostos orgânicos voláteis (COVs), através da queima da gasolina, do óleo diesel, e de biomassa, bem como no uso de ceras, tintas, vernizes, etc (Cançado et al., 2006; Cunha, Do Nascimento e Miguel, 2012; Zhang et al., 2013; Wang et al., 2014).

A fotocatalise heterogênea apresenta-se como tecnologia adequada para degradação destes poluentes ambientais, o princípio envolve a ativação de um material semicondutor, geralmente TiO_2 , por uma fonte de luz solar ou artificial (Nogueira e Jardim, 1998; Cervantes, Zaia e Santana, 2009; Salgado et al., 2009; Rodriguez et al., 2002; Sarria et al., 2002). Semicondutores, como TiO_2 , podem decompor cataliticamente um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos e, a maioria das investigações estão focadas na preparação de catalisadores que possam ser ativados por luz visível. Para isso, a dopagem com diferentes íons metálicos ou não metálicos tem sido considerada visando estender a absorção para faixas de comprimentos de onda dentro da gama do visível (Wang et al., 2008; Zhang et al., 2009; Xu et al., 2010; Ben ali et al., 2016).

Trabalhos têm sido realizados à procura de substratos adequados para suportar nanopartículas de TiO_2 , a fim de sintetizar compósitos capazes de melhorar aspectos como agregação das partículas de TiO_2 , visando aumentar a eficiência do processo (Lafjah et al., 2011; Gomez et al., 2013). Entre os vários substratos investigados, as zeólitas têm apresentado resultados favoráveis devido à sua estabilidade fotoquímica e térmica, elevada área superficial específica, transparência à radiação UV-Visível acima de 240 nm de comprimento de onda, e por possuírem microporos uniformes que facilitam a adsorção dos poluentes para posterior fotodegradação pela ação do semicondutor (Kuwahara et al., 2012; Shao et al., 2013; Guesh et al., 2016).

A incorporação destes compósitos do tipo zeólita/ TiO_2 em diferentes matrizes poliméricas tem sido explorada para produzir compósitos de plásticos ou bioplásticos, para fins de separação de gás e de líquido. Recentemente, compósitos de zeólita natural/ TiO_2 foram imobilizados sobre películas poliméricas com o objetivo de aumentar a estabilidade e a praticidade na decomposição de contaminantes orgânicos recalcitrantes em água e corantes reativos. As zeólitas também estão sendo utilizadas como enchimentos funcionais para melhorar as propriedades dos polímeros além de facilitar a capacidade de reciclagem da matéria-prima (Kim e Kim, 2008; Yuzay et al., 2010; Eskandarian et al., 2016).

O uso de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, visando à substituição de materiais à base de petróleo, e uma maior abrangência nas aplicações dos mesmos com propriedades controladas em diversas áreas da ciência e tecnologia, vêm crescendo e cada vez mais sendo estudada (Ray e Bousmina, 2005; Perez-Mateos et al., 2009; Chu e Wang, 2011; Liu et al., 2016b). Em busca de uma abordagem mais sustentável e que resulte em menores danos possíveis ao meio ambiente, neste trabalho a matriz polimérica escolhida foi o biopolímero poli ácido láctico (PLA).

Diante do exposto, o escopo deste trabalho é o desenvolvimento de novos compósitos potencialmente ativos para remoção de corantes e compostos orgânicos voláteis (COVs). Para o representante da classe dos corantes a molécula escolhida foi o azul de metileno, devido a ser muito utilizado na literatura como composto modelo em testes de fotocatalise heterogênea além de ser um corante não tóxico, tornando mais segura sua manipulação em laboratório (Longhinotti et al., 1996; Nagarjuna et al., 2015). Foi selecionado o n-butanol como um representante dos COVs, uma vez que ele é liberado por muitos produtos de uso doméstico e amplamente utilizado em testes padrões de olfatometria (Kirchnerova et al., 2005; Chapuis et al., 2011).

Outro ponto importante é o fato de existirem poucos estudos de adsorção de vapores de n-butanol mesmo com a constatação da liberação deste composto em ambientes internos, sendo que não foi encontrado na literatura nenhum referencial de compósitos de bioplástico para esta aplicação.

2. OBJETIVOS

O objetivo da presente tese de doutorado é desenvolver compósitos de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ suportados em zeólita faujasita (FAU), com elevada eficiência na fotodegradação de corantes, bem como incorporá-los em matriz biopolimérica, dando origem aos novos compósitos de bioplástico para adsorção e fotodegradação de compostos orgânicos voláteis (COVs) em fase gasosa.

2.1. Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar as zeólitas FAU, a partir de reagentes puros;

Avaliar o tipo de solvente (água, álcool e álcool com ajuste de pH) mais adequado para a obtenção das nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ via processo sol-gel;

Investigar dois métodos de síntese dos compósitos zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, via mistura mecânica e via sol-gel, avaliando o grau de recobrimento da superfície da zeólita e a preservação dos ambientes químicos de sua estrutura;

Avaliar a capacidade fotocatalítica dos compósitos sintetizados (zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$), frente a fotodegradação do corante azul de metileno na região do UV-Vis;

Avaliar a influência da incorporação de cargas (zeólita FAU, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, compósitos zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$) nas propriedades do biopolímero;

Testar a capacidade de adsorção e fotodegradação, com radiação visível, dos compósitos de bioplástico quando em contato com o vapor de n-butanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição ambiental

A partir da Revolução Industrial deu-se o início de uma degradação ambiental, como consequência do crescimento da sociedade para a geração de conforto e progresso. Desde então o homem não consegue se desvincular da tecnologia que criou e desenvolveu, que aliada à exploração dos recursos naturais de um modo desordenado vem promovendo um colapso da natureza e da economia.

No entanto, até pouco tempo atrás, as questões relacionadas com a poluição e os impactos ambientais deste desenvolvimento eram visíveis, mas os benefícios proporcionados pelo progresso os justificavam, e eram motivos de tímidas preocupações tanto dos cientistas quanto de grupos ligados a governos. A preocupação com o meio ambiente aumentou desde meados do século XX, quando o homem passou a compreender melhor sobre a sua relação com o ambiente em que vive. No caso do Brasil, a política ambiental nasceu e se desenvolveu nos últimos quarenta anos como resultado da ação de movimentos sociais locais e de acordos internacionais (Gurluku, 2009; Sanchez, 2015).

Basicamente pode-se definir a poluição como uma condição ao entorno dos seres vivos (ar, água, solo) que lhes possa ser danosa. As causas da poluição são atividades humanas que, no sentido etimológico, "sujam" o ambiente. Esta poluição pode ocorrer com a liberação de resíduo orgânico, industrial, gases poluentes, elementos químicos, entre outros, atuando sobre as águas, o solo e o ar, causando um desequilíbrio nocivo de curto ou longo prazo nos ecossistemas, chegando a extinguir várias espécies de animais e vegetais (Sanchez, 2015).

Sabe-se que a poluição pode ser dividida em várias categorias de acordo com a fonte de emissão, dentre elas pode-se destacar: a poluição sonora, visual, hídrica, do solo, atmosférica, etc. A poluição hídrica é ocasionada pela contaminação da água por meio de qualquer elemento que possa causar prejuízos aos organismos vivos (Cunha, Do Nascimento e Miguel, 2012).

O descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um exemplo de poluição hídrica e um grande problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias no nosso país. Devido às taxas de fixação no tecido serem relativamente baixas, principalmente em indústrias têxteis, variando entre 60 e 90% e à baixa eficiência dos processos biológicos normalmente usados para o tratamento destes efluentes cerca de 20% dos corantes não fixados são descartados no meio ambiente (Kunz et al., 2002).

A poluição atmosférica é caracterizada pela presença de gases tóxicos e partículas, tanto líquidas quanto sólidas, que são liberadas no ar, como o dióxido de carbono, óxidos de enxofre, compostos orgânicos voláteis e materiais particulados que são liberados por indústrias, automotores e até mesmo pela fumaça de cigarros (Cançado et al., 2006).

A exposição à compostos orgânicos voláteis tem sido associada a uma série de efeitos adversos para a saúde, como por exemplo, irritação nos olhos e nariz, alergias, danos neurológicos e câncer (Kim e Bernstein, 2009; Su et al., 2013). Fontes de emissão de COVs são numerosas e generalizadas, e incluem fontes ao ar livre, como os veículos (queima de gasolina, óleo diesel), postos de abastecimento, indústria petroquímica, uso de pesticidas, plantas de tratamento de águas residuais e indústrias de processamento de alimentos para animais (Kim et al., 2006a; Liu et al., 2008; Ling et al., 2011; Zhang et al., 2013; Wang et al., 2014).

Por outro lado sabe-se há muitas décadas que uma das causas do deterioramento da qualidade do ar de interiores são fontes internas de compostos orgânicos voláteis, presentes em materiais de construção, produtos de uso pessoal, produtos de limpeza, móveis, adesivos, repelentes, uso de tintas, vernizes,

máquinas fotocópias e ceras (Brown, 2002; Singler et al., 2006; Cançado et al., 2006; He et al., 2015).

Pesquisas realizadas nos Estados Unidos apontam que a exposição a compostos orgânicos voláteis ocorre principalmente em ambientes fechados e pelo uso de produtos comuns como perfumes por exemplo, que tem sido associada a problemas de saúde, tais como asma, dores de cabeça, sintomas da mucosa e alergia (Steinemann et al., 2011; Edwards et al., 2006).

3.1.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)

Compostos orgânicos voláteis constituem uma vasta gama de substâncias que incluem hidrocarbonetos olefínicos, aromáticos e substâncias que contêm átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios (Hunter e Oyama, 2000a). Estes compostos apresentam como característica um valor de pressão de vapor maior que 0,01 kPa e ponto de ebulição abaixo de 150 °C (Keith, 1996). Todos compostos do carbono, excluindo-se monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos metálicos e carbonatos, que participem de reações fotoquímicas atmosféricas são considerados COVs. Já foram identificados na atmosfera mais de 600 compostos orgânicos voláteis (Corrêa, 2003).

Quando esses compostos orgânicos voláteis são liberados para a atmosfera se tornam um dos principais contribuintes de formação de *smog* (nevoeiro contaminado por fumaças, onde o principal composto é o ozônio troposférico). Na atmosfera podem sofrer reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), na presença de luz solar, produzindo substâncias ainda mais perigosos, como o ozônio troposférico em concentrações nocivas (Atkinson, 2000; Diaz et al., 2004; Chen et al., 2009; Bathia et al., 2009). Diante do alto potencial poluidor dos COVs, pois muitos têm provado ser cancerígenos e/ou mutagênicos, várias opções vêm sendo estudadas para sua remoção da atmosfera, incluindo a adsorção (Jarraya et al., 2010; Subramanian et al., 2013) e a fotodegradação catalítica (Azalim et al., 2011; Quiroz-Torres et al., 2013).

Além de poluente, o ozônio também pode ser produzido e utilizado em muitos produtos de limpeza de ar doméstico, visando à melhoria da qualidade do ar pela redução dos COVs destacando-se também, seu uso na degradação de pesticidas, devido ao seu elevado potencial oxidante (Alcántara-Garduño et al., 2008; Meng et al., 2010; Pflieger et al., 2011; Strokova et al., 2013; Chen et al., 2016). As substâncias poluentes são decompostas à formas moleculares mais simples, pela oxidação em presença do ozônio. Porém, este tipo de tratamento sempre acaba produzindo quantidades muito elevadas de ozônio que podem ser liberados ao ambiente e causar problemas de saúde aos seres humanos (Levy et al., 2001).

Outra opção para remoção de COVs é o carvão ativado, que é comumente aplicado como adsorvente, catalisador e suporte catalítico. Fabricado como grãos ou material em pó, é particularmente adequado para adsorção e remoção de gases e odores presentes no ar (Navarri et al., 2002; Law et al., 2004; Gil et al., 2014). Conforme literatura, o carvão ativado pode ser utilizado para a adsorção de uma vasta gama de compostos orgânicos voláteis, incluindo gases ou vapores tais como tolueno, formaldeído, metil terc-butil éter (MTBE), benzeno, bem como as misturas de compostos orgânicos voláteis (Anfruns, Martin e Montes-Morán, 2011; Gironi e Piemonti, 2011; Martínez et al., 2013). Porém, observa-se uma competição entre o vapor de água e os compostos orgânicos, o que ocasiona uma diminuição da eficiência do adsorvente, além da regeneração ser muito difícil devido à sua instabilidade térmica e química (Baek et al., 2004; Tao et al., 2004).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos construídos por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio (O) (Auerbach, 2003) e têm sido amplamente utilizadas como adsorventes para COVs (Vinh-Thang et al., 2005; Cosseron et al., 2013; Zaitan et al., 2015). Quando comparadas ao carvão ativado, exibem adsorção seletiva de compostos orgânicos voláteis, dependendo de suas características estruturais. Além disso, possuem propriedades de adsorção apropriadas, elevada porosidade e área superficial específica, além da possibilidade de modificar as propriedades de adsorção de acordo com a proporção de silício para alumínio e os diferentes cátions de compensação da estrutura (Nigar et al., 2015).

Law e Chao (2001) em seus estudos compararam o uso de zeólitas sintéticas do tipo Na-P1 com o carvão ativado para a adsorção de COVs e formaldeído, e constataram que a eficiência da zeólita é 15-20 % superior à do carvão ativado. Ao analisar a adsorção de diferentes hidrocarbonetos cíclicos, aromáticos e compostos clorados em zeólitas 13X e 5A, observou-se uma alta capacidade de adsorção da 13X devido, provavelmente, ao fato de seus poros serem maiores do que os poros da 5A (Diaz et al., 2004). A zeólita Na-P1 sintetizada a partir de cinza de carvão através de tratamento hidrotérmico com NaOH (8.0 mol L^{-1}) removeu 69,2 % de vapor de benzeno (típico COV) (Zhou et al., 2014).

Visando não somente a remoção dos poluentes, mas sim a posterior degradação do mesmo, verifica-se cada vez mais a necessidade de tecnologias para o tratamento de poluentes ambientais (resíduos industriais, compostos orgânicos) que sejam ambientalmente sustentáveis. Entre as opções disponíveis, cabe destacar a remoção por adsorção seguido da degradação do poluente por ação fotoquímica, ou seja, fotocatalise, que pertence à classe dos processos oxidativos avançados (POAs), intermediados pelo radical ($\bullet\text{OH}$) (Biomorgi et al., 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou Foto-fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatalise heterogênea) (Ziulli et al., 1998). Nos próximos capítulos estes processos serão abordados mais detalhadamente.

3.1.2. Corantes sintéticos

Corantes naturais foram utilizados até 1850 para alcançar todas as cores importantes existentes até aquela década. Poucos anos depois, em 1856 William Perkin sintetizou o primeiro corante artificial, que se chamou mauveína também conhecido como anilina (De Oliveira e Szczerbowski, 2009). Com isso surgiu um novo ramo da química que cresceu rapidamente e, após 50 anos já se conheciam mais de 500 corantes sintéticos. Os corantes sintéticos podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, triarilmetano, etc). Corantes

azo são os corantes orgânicos sintéticos, caracterizados por grupos azo ($-N=N-$) como parte da sua estrutura. Estes corantes oferecem cores vivas e são utilizados para coloração de uma variedade de produtos alimentares (Guaratini e Zanoni, 2000; Antunes e Araújo, 2000; Yamjala et al., 2016).

Dentre os corantes catiônicos pode-se destacar o azul de metileno, que possui uma variedade de aplicações sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos e outros materiais como poliésteres e nylons. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (Longhinotti, et al., 1996).

De lá para cá devido ao avanço tecnológico, os corantes sintéticos foram sendo cada vez mais utilizados na indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, cosméticas, papel, couro, entre outras. Como consequência a poluição do meio ambiente, principalmente a poluição hídrica por efluentes industriais contendo estes corantes, aumentaram significativamente nos últimos anos (González et al., 2015).

A produção mundial de corantes é de aproximadamente 700.000 toneladas/ano, desta quantidade cerca de 10 - 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos, sendo a indústria têxtil responsável pela maior parte dos dejetos de águas residuais, contendo corantes, em cursos d'água em todo o mundo. Essas substâncias dificultam a penetração de raios solares nos corpos hídricos prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, além disso, apresentam-se como moléculas potencialmente cancerígenas (Yagub e Sen, 2012).

Os corantes podem atingir estações de captação e tratamento de água, comprometendo assim o abastecimento populacional, além de contaminar o solo próximo ao manancial. Algumas bactérias presentes no solo ajudam a degradar o corante, porém podem produzir compostos carcinogênicos. Estes, por sua vez, ao atingirem a água e o solo, representam um grande problema para as culturas agrícolas, uma das bases alimentares de homens e animais (Cervantes, Zaia e Santana, 2009). Diante desta grande ameaça, faz-se necessário o desenvolvimento

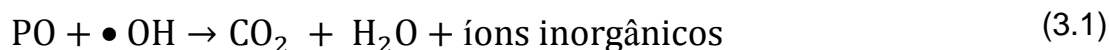
de novos métodos de tratamento destes efluentes, visando sua remoção e posterior degradação segura.

Assim como já mencionado no item referente aos COVs, os POAs se apresentam como tecnologias capazes de reduzir os problemas ambientais gerados por estes efluentes (Cervantes, Zaia e Santana, 2009; Salgado et al., 2009).

Particularmente, sobre a oxidação de corantes aquosos, a literatura é vasta e, em muitos trabalhos se relata a elevada eficiência dos processos oxidativos na degradação de moléculas, como os corantes reativos red 120, yellow 84, black 5 (Neamtu et al., 2002), índigo carmim (Vautier et al., 2001), ácido orange 7 (Azam e Hamid, 2006), reativo orange 16 (Bilgi e Demir, 2005; Calsing et al., 2007) e azul de metileno (Dariani et al., 2016; Kalaivani e Suja, 2016; Yang et al., 2016).

3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O termo “POAs” é usado para descrever tecnologias que visam a mineralização de poluentes orgânicos (PO) de modo a transformá-los em substâncias menos tóxicas ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. Estes métodos promovem a modificação estrutural química dos poluentes pela atuação de espécies altamente oxidantes, normalmente na forma de radicais como ($\bullet\text{OH}$) (Rodriguez et al., 2002; Sarria et al., 2002).



Diversas metodologias empregam os POAs para a remoção de poluentes orgânicos. Muitas delas são aplicadas separadamente ou em combinação de dois ou mais POAs. Abaixo, estão brevemente descritas as metodologias mais utilizadas na literatura:

UV (fotólise): este processo envolve a interação da luz com soluções aquosas ou gasosas do contaminante, o que induz uma série de reações fotoquímicas que pode conduzir à direta degradação do substrato em produtos

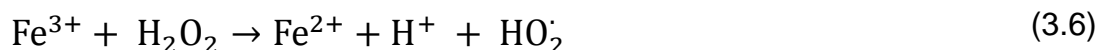
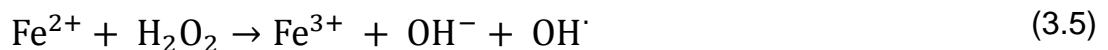
intermediários e eventualmente em minerais (Marmitt et al., 2010). A fragmentação da molécula poluente se dá conforme o esquema abaixo:



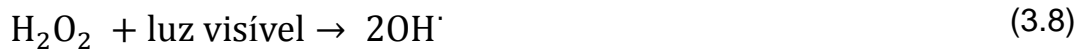
UV/H₂O₂: fotólise combinada com peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxila altamente reativos e não seletivos (Marmitt et al., 2010). Estes radicais destroem as moléculas de poluentes e dão origem à produtos de oxidação menos complexos e/ou inertes (Schrank et al., 2007). Geralmente, este tipo de reação requer uma dose relativamente alta de H₂O₂ e/ou um tempo de exposição à luz muito maior.



Processo Fenton: os radicais hidroxila são formados pela reação entre Fe⁺² e H₂O₂, conhecida como reação Fenton, esta reação é mais eficiente em pH ácido, sendo que sua eficácia decai rapidamente em pH > 6 pela precipitação do óxido de ferro(III) (De Angelis e Cartalezzi, 2016). O reagente de Fenton tem sido aplicado com bastante êxito na degradação de diversos tipos de efluentes, como surfactantes, clorofenóis e corantes (Aguiar et al., 2007; Cortez et al., 2011). O processo é descrito através das reações a seguir:



Processo Foto-fenton: reações deste tipo utilizam fótons com comprimento de onda próximos de 400 nm, o que se torna interessante pois permite o uso de luz solar e resulta em baixo custo associado ao processo. A fotólise de complexos de Fe^{3+} permite a regeneração de Fe^{+2} e a ocorrência de reações de Fenton, devido à presença de H_2O_2 , que aumenta a concentração de radicais hidroxilas (Rodriguez et al., 2002; Nogueira et al., 2007).



Simultaneamente com as reações de Fenton e foto-Fenton, pode ocorrer a fotólise do H_2O_2 , neste caso, uma cisão homolítica. Nesta reação são gerados radicais ($\bullet\text{OH}$), porém, a baixa absorvidade molar do H_2O_2 ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que esse processo tenha um papel pouco expressivo comparado ao processo foto-Fenton (Trovó, Silva e Nogueira, 2005; Nogueira et al., 2007).

Fotocatálise heterogênea: este é um tipo de método bastante utilizado e eficiente para a decomposição de poluentes orgânicos na água ou no ar. Geralmente, o processo emprega um material semicondutor e uma fonte de luz artificial (Nogueira e Jardim, 1998). Devido à importância deste processo e, ao mesmo ser bastante explorado neste trabalho, este será descrito com mais detalhes no próximo item.

3.3. Fotocatálise heterogênea

Semicondutores inorgânicos são os compostos mais utilizados em fotocatalise heterogênea. Estes materiais são sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária quando comparados a materiais condutores e isolantes. Sendo que os mais utilizados são óxidos e sulfetos: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , SrTiO_3 e SnO_2 (Choi et al., 2006; Yasmina et al., 2014).

O dióxido de titânio, TiO_2 , apresenta características muito interessantes, que o classificam como um dos materiais semicondutores mais utilizados como fotocatalisador. Dentre essas propriedades cabe destacar, baixo custo, estabilidade química em ampla faixa de pH, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos, baixa toxicidade, durabilidade, elevada atividade na fotodegradação de compostos orgânicos, resistência à corrosão (Fujishima et al., 2007; Yamaguchi et al., 2009; Fuchs et al., 2009; Jańczyk et al., 2006; Yamaguchi et al., 2009; Fuchs et al., 2009; Nakata et al., 2012).

Segundo a literatura, existem três principais tipos de estrutura do TiO_2 : brookita, rutilo e anatase (Figura 3.1). A fase anatase mostra-se mais eficiente nos processos fotocatalíticos, quando comparada as outras, devido a maior estabilidade apresentada pelas partículas em escala nanométrica (abaixo de 11 nm), e também, ao fato de sua energia de Fermi (é a energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto) ser superior por cerca de 0,1 eV (Porkodi e Arokiamary, 2007; Fujishima et al., 2008) às demais estruturas alotrópicas.

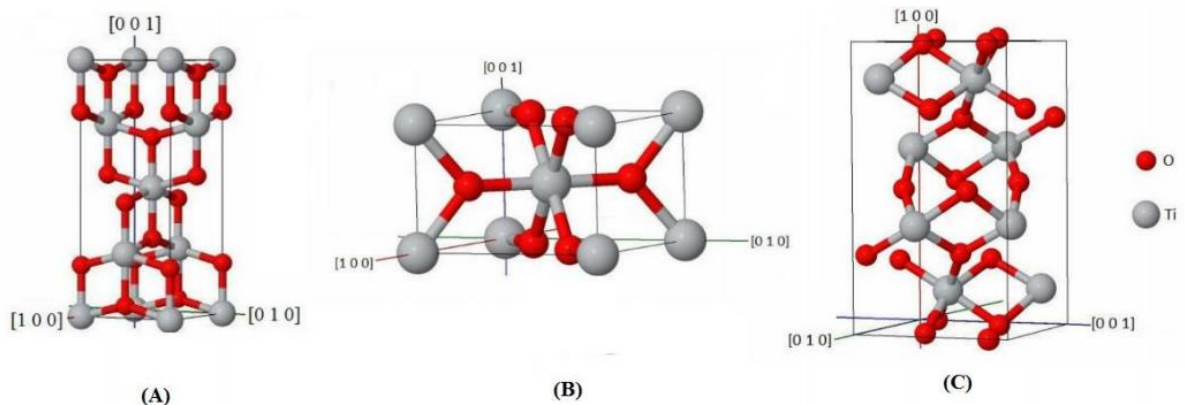


Figura 3.1. Imagens tridimensionais das células unitárias das fases. A) anatase, B) rutilo, C) brookita. (Anton e Braga, 2015).

Vários trabalhos na literatura buscam aumentar a taxa fotocatalítica do TiO_2 pela dopagem dos nanocristais com diversos íons metálicos. Autores relatam que este tipo de estrutura dopada com íons auxilia na dinâmica de recombinação de cargas fotogeradas (Paola et al., 2002; Addamo et al., 2005; Barick et al., 2015).

Dopagem com íons metálicos também pode melhorar o aproveitamento da luz solar como fonte de irradiação. Sabe-se que semicondutores como TiO_2 necessitam ser excitados com radiação de comprimento de onda de aproximadamente 365 nm para serem fotoativos. Apenas 7% da radiação solar possui um comprimento abaixo de 400 nm (Wang et al., 2008; Zhang et al., 2009; Xu et al., 2010).

Diversos pesquisadores obtiveram resultados satisfatórios na atividade fotocatalítica ao utilizar diferentes metais para dopar diferentes semicondutores, estendendo a absorção para faixas de comprimentos de onda dentro da gama do visível (Barick et al., 2010; Han et al., 2012; Zhao et al., 2011; Ben ali et al., 2016).

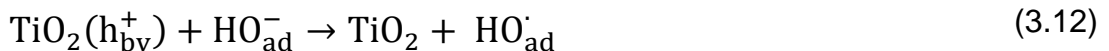
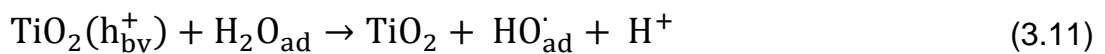
Matsuoka et al. (2007) relataram em seu estudo o uso de elementos como La, Ni, Mn e Fe para a dopagem do dióxido de titânio e obtiveram um maior aproveitamento da luz solar na faixa do visível, dependendo da quantidade e do tipo de íon utilizado. Estes resultados foram relacionados com o número de elétrons contidos na camada de valência dos elementos implantados no TiO_2 , sendo que quanto maior o número de elétrons menor é o comprimento de onda necessário para excitar o elétron da banda de valência.

Também foi possível observar um aumento na absorção na região do visível quando se dopou TiO_2 com elementos não metálicos como C, N e S. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 ampliam a banda de absorção deste material para comprimentos de onda maiores, ocasionando maior atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas (Khan et al., 2002; Irie et al., 2003). Entretanto, a recombinação de cargas fotogeradas (elétron e buraco) diminuem a eficiência fotocatalítica e para aumentar a sobrevivência destas cargas, metais como Ag, Pt e Pd são incorporados à estrutura do semicondutor (Anpo e Takeuchi, 2003).

A fotocatalise heterogênea é um processo que usa a luz para ativar uma substância que modifica o mecanismo de uma reação química sem participar em si e por isso a relevância em estudos que visam o aproveitamento da luz solar, resultando em um processo com menor custo. O fotocatalisador é a substância que pode alterar a velocidade da reação química com a luz. De acordo com Ziolli e

Jardim (1998), desde 1983 quando foi evidenciada tecnologicamente a aplicação da técnica como remediação ambiental, pela mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO_2 , vem crescendo os estudos e o interesse por esta técnica. Pode-se citar diversas aplicações, que vêm sendo atribuídas à fotocatalise heterogênea, nomeadamente degradação de poluentes, efeito desodorizante, efeito esterilizante, etc.

Os semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores por possuírem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). A fotoativação do semicondutor ocorre quando ele é iluminado por um fóton que possui energia igual ou maior que a energia da diferença entre a banda de valência e a banda de condução. Esta diferença conhecida como energia da banda proibida (E_g), é o que possibilita a formação de pares elétron-buraco. Assim, há a migração de elétrons (e^-) para a banda de condução e formação de buracos (h_{bv}^+) na banda de valência do semicondutor. Buracos (h_{bv}^+) possuem um alto poder oxidativo e são capazes de oxidar moléculas de água ou íons hidroxilas adsorvidos na superfície do semicondutor, formando os radicais hidroxilas pelo mecanismo abaixo, ou ainda podendo se recombinar, dissipando a energia absorvida em poucos nanosegundos (Wu e Chang, 2006; Paulino, 2011).



Por outro lado, como pode-se ver na Figura 3.2, elétrons fotogerados podem reduzir oxigênio adsorvido no catalisador formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$).

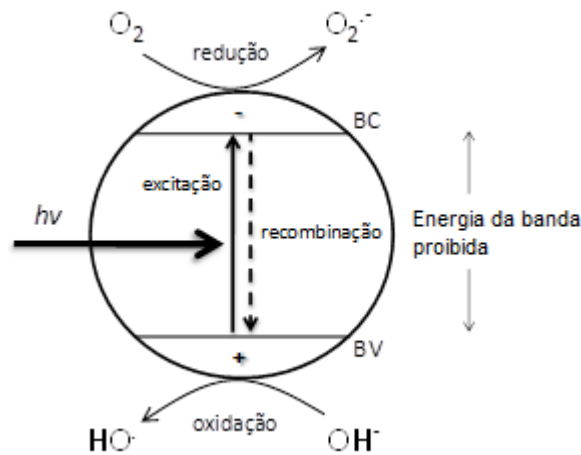


Figura 3.2. Esquema representativo de um semicondutor durante o processo de fotocatalise. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução (Nogueira e Jardim, 1998).

Poluentes orgânicos adsorvidos sobre o catalisador podem então ser degradados, por sucessivas reações, em espécies minerais não tóxicas. A capacidade de degradação do semicondutor está relacionada com diversos parâmetros característicos de cada material (Yasmina et al., 2014).

Trabalhos têm sido realizados à procura de substratos adequados para apoiar nanopartículas TiO_2 , a fim de melhorar aspectos como agregação das partículas de TiO_2 , o que resultaria na perda da área superficial do material e redução na sua eficiência catalítica (Gomez et al., 2013).

Entre os vários substratos investigados cita-se como exemplo, o aço inoxidável, o carvão ativado, a fibra de vidro, as argilas, etc. As zeólitas têm apresentado resultados favoráveis, devido à sua estabilidade fotoquímica, transparência à radiação UV-Visível acima de 240 nm comprimento de onda e por possuírem poros uniformes (Kuwahara et al., 2012).

3.4. **Compósitos: TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ suportado em zeólita**

Dentre as zeólitas utilizadas como suportes no desenvolvimento de materiais compósitos para posterior aplicação em fotodegradação de poluentes, pode-se citar 13X, 4A, Y, ZSM-5, HZSM-5, NaP1, MCM41 (Herrmann et al., 1999; Yoneyama e Torimoto, 2000; Gomez et al., 2013).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em zeólitas do tipo ZSM-5 e do tipo A foi investigada por Xu e Langford (1995), utilizando a oxidação do 4-clorofenol e acetofenona. Verificou-se que a atividade fotocatalítica do semiconductor foi superior quando o mesmo se encontrava suportado nas zeólitas. Foi também observado que $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ apresentou maior fotoatividade a baixos teores de Ti^{+4} , tendo elevada adsorvidade para os substratos orgânicos. Pode-se constatar que uma diminuição da cristalinidade da zeólita A resultou em um decréscimo na fotoatividade, quando se utilizou TiO_2/A , o que indica uma forte relação entre a estrutura da zeólita e capacidade de adsorção com a atividade fotocatalítica. Cabe destacar que a estrutura do semiconductor predominantemente se apresentava na fase anatase.

As zeólitas microporosas X ($\text{Si}/\text{Al} = 1,4$) e Y ($\text{Si}/\text{Al} = 2,4$) e a peneira molecular mesoporosa MCM41 (diâmetros de poro de 1,6 a 10 nm) também foram estudadas como suportes para o TiO_2 . Xu e Langford (1997) concluíram que a fotodegradação da acetofenona é fortemente influenciada pela maneira como o titânio é carregado no suporte, sendo a temperatura de calcinação um fator com pequena influência. A maior fotoatividade foi observada para um suporte que possua uma menor razão Si/Al e tamanhos de poros relativamente grandes.

Zhu et al. (2000) compararam a performance de três zeólitas utilizadas como suporte para o TiO_2 . As zeólitas de estudo foram 13X, Na-Y e 4A. O estudo dos pesquisadores revelou que a atividade fotocatalítica foi superior na degradação de dois tipos de corante azo (*direct fast scarlet 4BS* e *acid red 3B*) quando se utilizou a 13X como suporte, sendo que a zeólita 4A apresentou o pior desempenho dentre as três.

Fukahori et al. (2003) utilizaram o TiO_2 suportado em zeólitas do tipo Y para a remoção e fotodegradação de moléculas de bisfenol A em meio aquoso. Em geral, vários compostos intermediários podem ser formados pela fotodegradação de compostos orgânicos, sendo potencialmente perigosos e poluidores, tanto quanto ou até mais do que a molécula que inicialmente se deseja degradar. Porém os resultados obtidos neste estudo mostraram que com o uso de TiO_2/Y não originou nenhuma molécula intermediária após a fotodegradação do bisfenol A.

Ananda e Minjoong (2003) também investigaram os progressos da capacidade fotocatalítica do TiO_2 suportado em zeólitas tipo Y. A partir de seus estudos concluíram que a preparação de nanopartículas de TiO_2 pode facilmente ser realizada sob a superfície das zeólitas, por meio de permutação de íons. Em geral, observa-se uma melhora significativa na atividade fotocatalítica do semiconductor quando suportado em zeólita tipo Y. Huang et al. (2008) constataram uma melhoria na eficiência fotocatalítica quando foram utilizadas zeólitas naturais como suporte para TiO_2 dopado com Pt.

Por meio do processo sol-gel, Lafjah e colaboradores (2011) prepararam dióxido de titânio suportado em zeólitas tipo β e investigaram a atividade fotocatalítica deste material frente ao metanol em fase gasosa. A máxima degradação do metanol foi atingida com 40% m/m. TiO_2 e temperaturas de calcinação entre 500 e 600°C. Cabe salientar que o processo sol-gel permite a ancoragem de grandes quantidades de nanopartículas de TiO_2 na superfície externa das zeólitas.

Zeólita natural foi utilizada como suporte para TiO_2 e íons de Fe^{+3} nas pesquisas realizadas por Wang e colaboradores (2011), onde pode-se concluir que a presença da zeólita inibiu o crescimento das partículas de titânio que se apresentaram em escala nanométricas. As possíveis ligações formadas Fe-O-Ti no material com 6% de íons Fe^{+3} (Fe/ TiO_2 /Zeólita) reduziram a energia da banda proibida de 2,86 eV para 2,49 eV em comparação com o material que não foi incorporado íons Fe^{+3} (TiO_2 /Zeólita).

Nagarjuna et al. (2015) relataram resultados satisfatórios na fotodegradação de azul de metileno, por meio do uso de compósitos TiO_2 /Zeólita, no presente estudo investigaram o percentual de TiO_2 frente à zeólita 4A e o pH ideal para a funcionalidade do catalisador. Os resultados encontrados indicaram que a taxa de degradação aumenta quando o pH do meio é alcalino, bem como quando foi usada a relação de 20% TiO_2 /Zeólita 4A.

3.5. Compósitos de bioplásticos

O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo grandes quantidades de resíduo, que se acumulam pelos aterros gerando um imenso problema ambiental. Os plásticos ou polímeros não biodegradáveis possuem elevada resistência à degradação, demorando anos para se decompor. Portanto, pesquisadores e indústria vêm buscando alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com plásticos. Dentre as alternativas mais tradicionais estão a incineração e a reciclagem (Kumar et al., 2010).

A incineração dos resíduos de plástico produz sempre uma grande quantidade de dióxido de carbono o que agrava o problema do aquecimento global, e algumas vezes produz gases tóxicos, que por sua vez contribuem para a poluição atmosférica. Por outro lado, a reciclagem de alguma forma resolve o problema, porém exige despesas consideráveis de mão de obra e energia para: a remoção de resíduos plásticos, a separação de acordo com os tipos de plásticos, a lavagem, a secagem e a moagem, para somente então ser reprocessado a produto final. Portanto, este processo torna os produtos mais caros e a qualidade do plástico reciclado também é inferior ao do material produzido diretamente pelo processo primário (Ray e Bousmina, 2005).

Recentemente, a utilização de polímeros biodegradáveis surge como uma alternativa para substituir os polímeros não biodegradáveis e minimizar o impacto causado pelo descarte dos mesmos. Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. As fontes renováveis possuem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis que levam milhares de anos para se formar. Alguns fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço (Ray e Okamoto, 2003).

Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações. Para isso, blendas, compósitos, nanocompósitos, têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação (Wong et al., 2004; Coats et al., 2008; Fukushima et al., 2009; Lemmouchi et al., 2009; Li et al., 2009; Rhim et al., 2009).

O poli(ácido láctico) também conhecido como PLA é atualmente um dos biopolímeros mais promissores nesta área, por apresentar características biodegradáveis, biocompatíveis, atóxicas, hidrolisáveis, custo relativamente baixo, além de possuir alto desempenho mecânico quando comparado com poliestireno e polipropileno. O PLA é um biopolímero semicristalino de alta massa molar, com temperatura de transição vítrea (T_g) por volta de 57 °C, temperatura de fusão cristalina (T_m) em torno de 175 °C, grande resistência mecânica e pouca deformabilidade à tensão (Simões, 2007).

Devido à presença de centros quirais, o PLA apresenta dois isômeros ópticos: D,D-lactato (D-LA) e L,L-lactato (L-LA). Dois PLA opticamente inativos também estão disponíveis: *meso*-LA, bem como a mistura racêmica de L-LA e D-LA, chamado *rac*-LA (Auras et al., 2004; Raquez et al., 2013) (Figura 3.3).

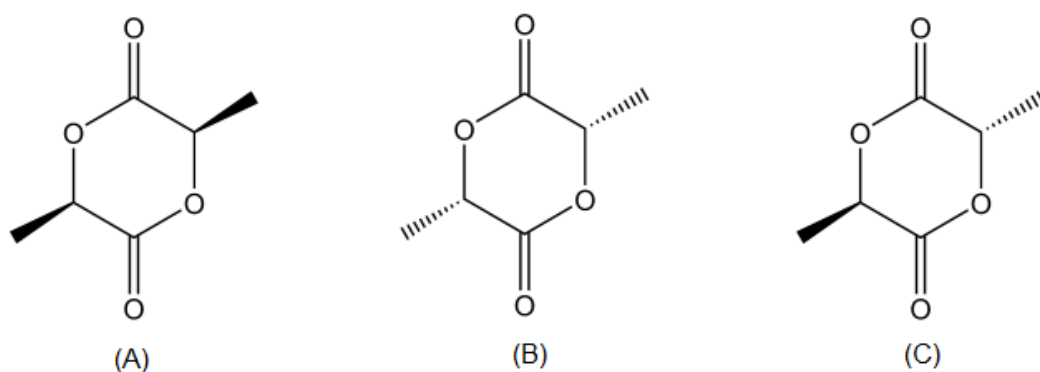


Figura 3.3. Estruturas químicas: A) D,D-Lactato, B) L,L-Lactato, C) D,L-Lactato (*meso*-LA) (Raquez et al., 2013).

Chuapradit et al. (2005) investigaram o uso de zeólitas LTA, bem como quantidade e tamanho de poro da mesma, na resposta à condutividade elétrica de polianilina para CO. Observaram que compósitos de 4A e 5A apresentam maiores valores de sensibilidade quando comparados à polianilina pura, para uma faixa de concentração de CO de 16 a 1.000 ppm. Devido ao tamanho do poro da zeólita 5A ser maior que as zeólitas 3A e 4A, a mesma se mostrou mais eficaz na promoção da interação polianilina-CO.

Kim e colaboradores (2008) avaliaram o uso de zeólitas, naturais e sintéticas como enchimentos inorgânicos porosos em polímeros termoplásticos, mais especificamente o polipropileno, para reduzir os compostos orgânicos voláteis e aumentar as propriedades térmicas destes compósitos de polipropileno/amido natural. Nesse estudo concluiu-se que a adição de zeólitas, tanto sintéticas quanto naturais, no processo de fabricação dos compósitos é um método eficaz de remoção dos COVs oriundos da degradação térmica da farinha natural e da matriz polimérica.

Segundo Azeredo (2009) sólidos inorgânicos, argilas e silicatos são os aditivos mais interessantes atualmente para melhorar o desempenho de polímeros, devido à disponibilidade, baixo custo e processabilidade relativamente simples. Estes compósitos apresentam melhoras significativas em propriedades térmicas, ópticas e físico-químicas quando comparados com o polímero puro.

Yuzay et al. (2010) acompanharam o comportamento de algumas propriedades do PLA puro comparado com compósitos PLA/zeólitas. Em seu estudo, foi possível verificar que os compósitos de PLA contendo 5% de zeólitas 4A não apresentam mudanças significativas nos valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, o mesmo comportamento foi observado quando se usou zeólita natural chabazita. No entanto, quando o compósito apresentava ambas as zeólitas, observou-se um aumento na cristalinidade do polímero. Através dos resultados de TGA verificou-se que para temperaturas acima de 300 °C o compósito PLA/zeólita 4A apresentou decomposição térmica mais facilmente que PLA e PLA/zeólita chabazita.

Pires et al. (2013) estudaram compósitos de PLA/zeólita frente à incorporação de cargas: zeólita 4A, zeólita 13X e zeólita 13X-Ag onde se realizou troca iônica do sódio por prata na estrutura do aluminossilicato. Após avaliação dos resultados, observou-se que as zeólitas 13X e 13X-Ag mostraram-se entre as cargas mais interessantes para a produção de compósitos PLA/zeólita. A adição de 13X-Ag diminuiu a degradação do PLA, provavelmente devido à sua baixa alcalinidade livre (devido as excessivas etapas de lavagem realizadas durante o processo de troca iônica dos íons Na^+ por Ag^+), enquanto que a zeólita 13X não afetou as propriedades térmicas do PLA, pelo menos, com uma carga máxima utilizada de 5% em massa. Por outro lado, a zeólita 4A, mesmo em baixa carga (2,5%), comprometeu as propriedades térmicas do PLA.

Outra aplicação muito estudada é o uso de compósitos de bioplásticos em embalagens alimentícias. A maioria dos filmes, usados para preservar comida, foram produzidos a partir de polímeros sintéticos. No entanto, por razões ambientais, a atenção tem sido focada em polímeros biodegradáveis, para a preparação de películas de embalagem de alimentos. Estes filmes são geralmente carregados com agentes antimicrobianos que entram em contato com material de alimento, agindo sobre os microrganismos que podem vir a aparecer nos alimentos e inibindo o seu crescimento (Kim et al., 2006; Perez-Mateos et al., 2009).

Zeólita natural e nanopartículas de TiO_2 comercial foram imobilizados sobre uma película de polietileno de baixa densidade (PEBD) com o objetivo de aumentar estabilidade e praticidade na aplicação, posteriormente a reatividade dos nanocompósitos zeólita/ TiO_2 apoiados em filme polimérico foi avaliada, através da decomposição de contaminantes orgânicos recalcitrantes em água, corantes reativos e farmacêuticos. Neste estudo foi utilizado persulfato como oxidante forte para acelerar a reação e, UV-LED alimentado pela radiação solar como fonte para ativar o semicondutor. Resultados mostraram que o uso dos nanocompósitos zeólita/ TiO_2 contribuiu para a decomposição de moléculas alvo de forma mais significativa do que qualquer outro fator investigado (Eskandarian et al., 2016).

Diante do exposto surge a hipótese de desenvolver compósitos de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ suportados em zeólitas sintéticas do tipo faujasita Y que possuam

adequadas propriedades fotocatalíticas na região UV-Vis para fotodegradação de poluentes orgânicos, e posteriormente incorporá-los em matriz biopolimérica para obtenção de novos compósitos de bioplástico com elevada capacidade de adsorção e fotodegradação de COVs, que possam ser utilizados para o controle de poluentes atmosféricos em ambientes internos por exemplo. Desta forma obtendo novos materiais que possam ser descartados, ao final de sua vida útil, com menores impactos possíveis ao meio ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e reagentes

Para síntese das zeólitas foram utilizados os seguintes reagentes: aluminato de sódio (56% Al_2O_3 : 41% Na_2O : 3% H_2O , Sigma-Aldrich), sílica pirogênica (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (99%, Merck) e água deionizada. Amostras de zeólita sintéticas comerciais do tipo faujasita (X e Y), fornecidas pela Indústria Química del Ebro (IQE) na Espanha e amostras de material de referência certificado CRM8850 (zeólita Y), do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (ANEXO 1), foram recebidas, secas em estufa (105 °C, 2 h), armazenadas em frascos de vidro, e utilizadas para fins de comparação com as zeólitas sintetizadas no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb) da PUCRS.

Isopropóxido de titânio (97% $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich), álcool isopropílico (99,5%, Vetec) e ácido clorídrico P.A (37%, Merck) foram utilizados para síntese do TiO_2 . TiO_2 dopado com íon Fe^{+3} , foi sintetizado com uso do sal cloreto de ferro (III) (99%, Synth). Amostra comercial de nanopartículas de TiO_2 na fase anatase (97%, Sigma-Aldrich) foi utilizada como referência.

No processo de preparação dos compósitos zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ TiO_2 - Fe^{+3} via sol-gel, a adição de uma solução aquosa de hidróxido de amônio 25% foi necessária para ajustar o pH.

Para preparação dos filmes poliméricos foi utilizado o biopolímero PLA (4032D) de Mw/Mn 133,5 contendo 1,4% isômero D, obtido a partir da NatureWorks (EUA), e clorofórmio (99%, Merck) como solvente para dissolução.

O corante azul de metileno, apresentado na Figura 4.1, possui estrutura química aromática e heterocíclica, elevada solubilidade em água e álcool, sendo muito utilizado como indicador químico e como molécula modelo em estudos de remoção de contaminantes orgânicos e corantes (Abou-Gamra e Ahmed, 2016).

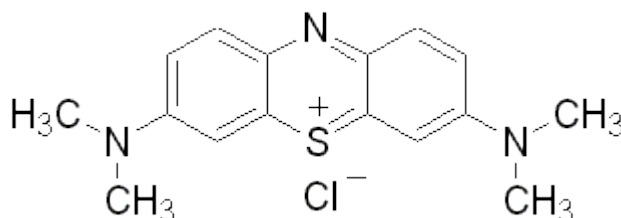


Figura 4.1. Estrutura do corante azul de metileno (Longhinotti et al., 1996).

Para os estudos de fotodegradação do corante azul de metileno foi utilizado um reator aberto, cilíndrico e de vidro, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W encapsulada por tubo de quartzo e/ou vidro, de acordo com objetivo de cada teste. Soluções aquosa do corante azul de metileno foram preparadas para os testes de fotodegradação a partir do reagente comercial (99%, Vetec).

Vapores de n-butanol foram gerados através do líquido puro (Merck) para os testes de adsorção nos compósitos de bioplástico. Todas as soluções e as amostras foram preparadas com água deionizada de elevada pureza (resistividade de 18,2 MΩ cm obtidos a partir de um sistema Milli-Q, Millipore).

4.2. Sínteses

4.2.1. Zeólita FAU

As zeólitas tipo faujasita foram sintetizadas com base em metodologias já reportadas na literatura (Hu et al., 2008; Chaves et al., 2012). O processo de síntese consiste em três etapas: dissolução dos reagentes, maturação e tratamento hidrotérmico. Determinadas quantidades de água e hidróxido de sódio foram misturados e agitados, em reator aberto, até total dissolução da base. Aluminato de sódio foi então incorporado à solução alcalina, na sequência a fonte de sílica foi

adicionada, sob agitação magnética até obtenção de um gel homogêneo. A composição molar do gel obtido foi: $8.5 Na_2O:Al_2O_3 : 10SiO_2 : 360H_2O$. A mistura foi então transferida para o reator onde permaneceu em maturação por 3 dias à temperatura ambiente, na sequência foi realizado o tratamento hidrotérmico em estufa pré-aquecida à 100 °C por 6 h. O produto final foi então filtrado e lavado até pH 9,0, posteriormente seco por 2 h à 60 °C. Neste procedimento de síntese da zeólita FAU foi avaliado dois tipos de reatores, denominados reator (A) e (B). Reator A consiste numa autoclave de aço inoxidável tipo Parr com copo interno móvel de teflon, e o reator B consiste em um frasco de borossilicato tipo Schott.

4.2.2. TiO_2 e TiO_2-Fe^{+3}

As amostras do semicondutor (TiO_2) foram dopadas com íons Fe^{+3} visando o aumento da capacidade de absorção da luz visível. Como descrito anteriormente na revisão bibliográfica diversos elementos químicos como íons metálicos podem ser aplicados para estender a absorção para comprimentos de onda maiores, autores relataram que este tipo de estrutura dopada auxilia na dinâmica de recombinação de cargas fotogeradas. Para este trabalho foi escolhido o íon ferro por ser amplamente utilizado na literatura e também devido a fonte do metal (sal cloreto de ferro III) ser de baixo custo.

4.2.2.1. Sol-gel em meio aquoso

As amostras de TiO_2 e TiO_2-Fe^{+3} foram sintetizadas pelo método sol-gel, adaptado da literatura (Izadyar et al., 2013). Determinada quantidade de cloreto de ferro (III), necessária para relação mássica de 5% de Fe^{+3}/Ti^{+4} , foi adicionada em 150 mL de água destilada à temperatura ambiente sob agitação magnética. Após dissolução do sal, 11 mL de isopropóxido de titânio foi adicionado gota a gota ao meio. A suspensão final foi agitada durante 16 h à 35 °C sob sistema de refluxo, em seguida o sistema foi desligado e o material obtido permaneceu em maturação durante 24 h. A suspensão final foi seca à 80 °C por 10 h para remover a água. O pó obtido foi então calcinado à 500 °C por 2 h. Para a síntese do TiO_2 , mesmo procedimento foi realizado, porém sem etapa de dissolução do sal.

4.2.2.2. Sol-gel em meio alcoólico

As amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ em meio reacional alcoólico, foram sintetizadas pelo método sol-gel adaptado (Brinker e Scherer, 1990). Sob agitação constante em béquer 5 mL de isopropóxido de titânio foi adicionado à 50 mL de álcool isopropílico, em seguida 2 mL de ácido clorídrico P.A foi adicionado ao sistema, e, imediatamente o mesmo foi fechado, a solução permaneceu em agitação magnética por 2 h. Após, o líquido obtido foi vertido em placas de petri e colocados em estufa pré-aquecida à 80 °C onde permaneceu por 2 h. O pó resultante foi então transferido para cadinhos de porcelana e calcinado à 500 °C por 2 h. Para obtenção do TiO_2 dopado, determinada quantidade de cloreto de ferro (III), necessária para relação mássica de 5% de $\text{Fe}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$, foi dissolvida em propanol antes da adição dos demais reagentes.

4.2.3. **Compósitos: zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$**

Este capítulo descreve dois métodos de síntese dos compósitos FAU/ TiO_2 e FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$. O primeiro método abordado foi o método de mistura mecânica e, o segundo e mais amplamente utilizado foi o sol-gel. Cabe destacar que poucos estudos na literatura avaliam e comparam alguns aspectos dos compósitos formados através destes dois métodos, como por exemplo o grau de recobrimento, homogeneidade do recobrimento e preservação da estrutura da zeólita após a formação do compósito. Sendo que estas características são de grande relevância para posteriores aplicações dos materiais.

4.2.3.1. Compósitos via mistura mecânica

Neste método de síntese, o TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (20% m/m) anteriormente sintetizado (item 4.2.2.2) e a zeólita FAU (80% m/m) são colocadas em suspensão em aproximadamente 30 mL de água destilada, sob agitação magnética por 3 h. Finalmente, a suspensão é seca em estufa por 2 h a 105 °C e obtém-se o compósito (Figura 4.2).

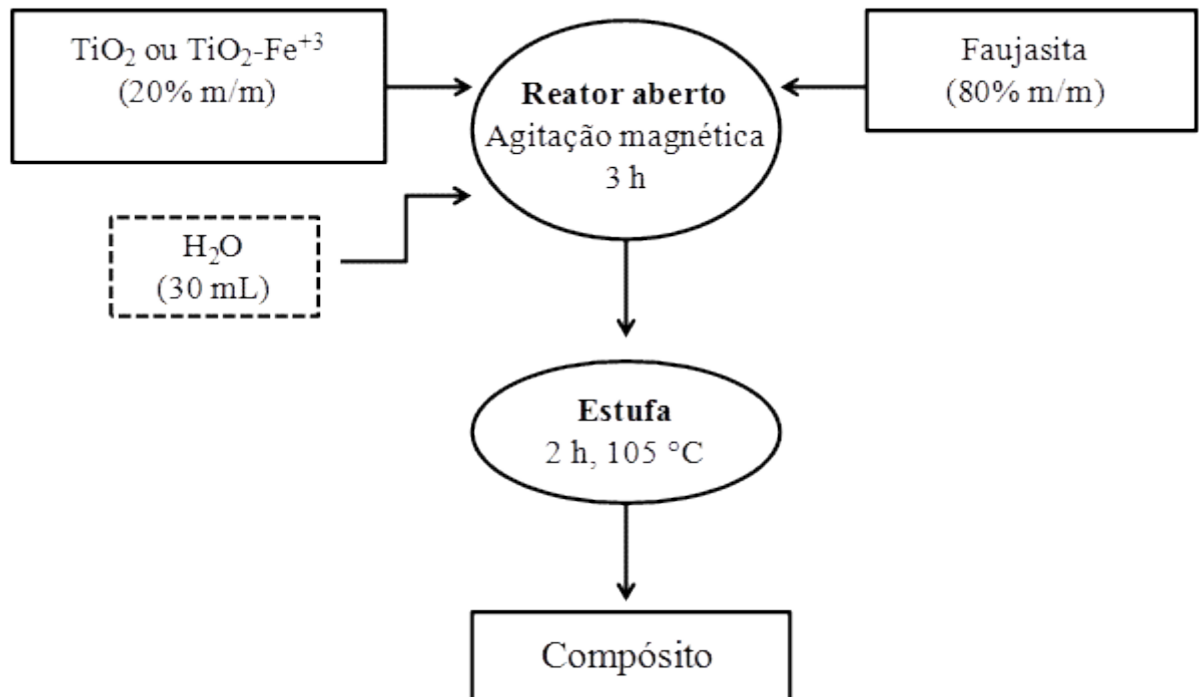


Figura 4.2. Esquema de síntese dos compósitos zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe⁺³, pelo método da mistura mecânica.

4.2.3.2. Compósitos via sol-gel

O procedimento sol-gel é usado na síntese do compósito zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe⁺³ com a presença "in situ" da zeólita durante todo o processo, de acordo com a Figura 4.3. Para que a estrutura da zeólita não se degrade no meio reacional que é ácido, o uso de uma solução alcalina é necessária para ajuste do pH, sendo que neste trabalho optou-se pelo uso de uma solução de hidróxido de amônio 25% (Sun et al., 2015). Para compósito dopado com Fe⁺³, determinada quantidade de cloreto de ferro (III) é dissolvida em álcool antes da adição dos outros reagentes.

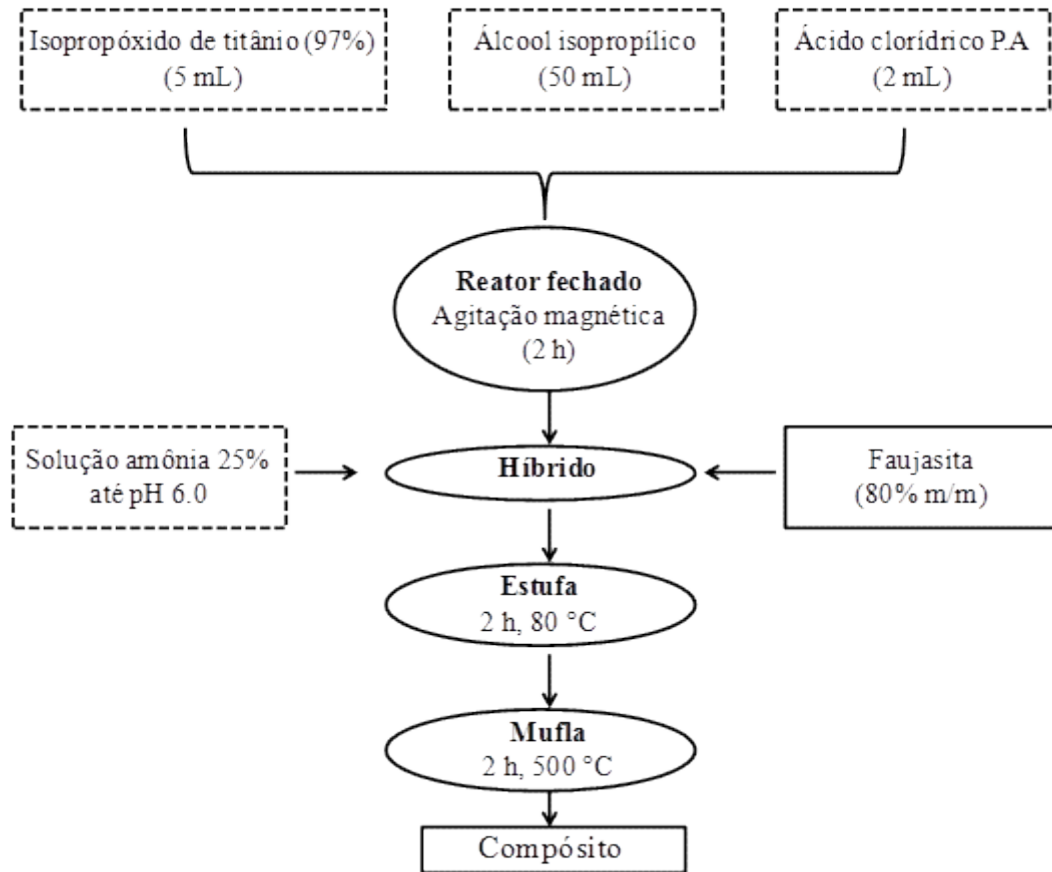


Figura 4.3. Esquema de síntese dos compósitos zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe⁺³, pelo método sol-gel.

Cabe destacar que para fins de comparação, TiO₂ e TiO₂-Fe⁺³ também foram sintetizados conforme item 4.2.2.2, porém com adição de solução de hidróxido de amônio 25% (Figura 4.4). Para TiO₂ dopado com íons Fe⁺³, determinada quantidade de cloreto de ferro (III) é dissolvida em álcool antes da adição dos outros reagentes.

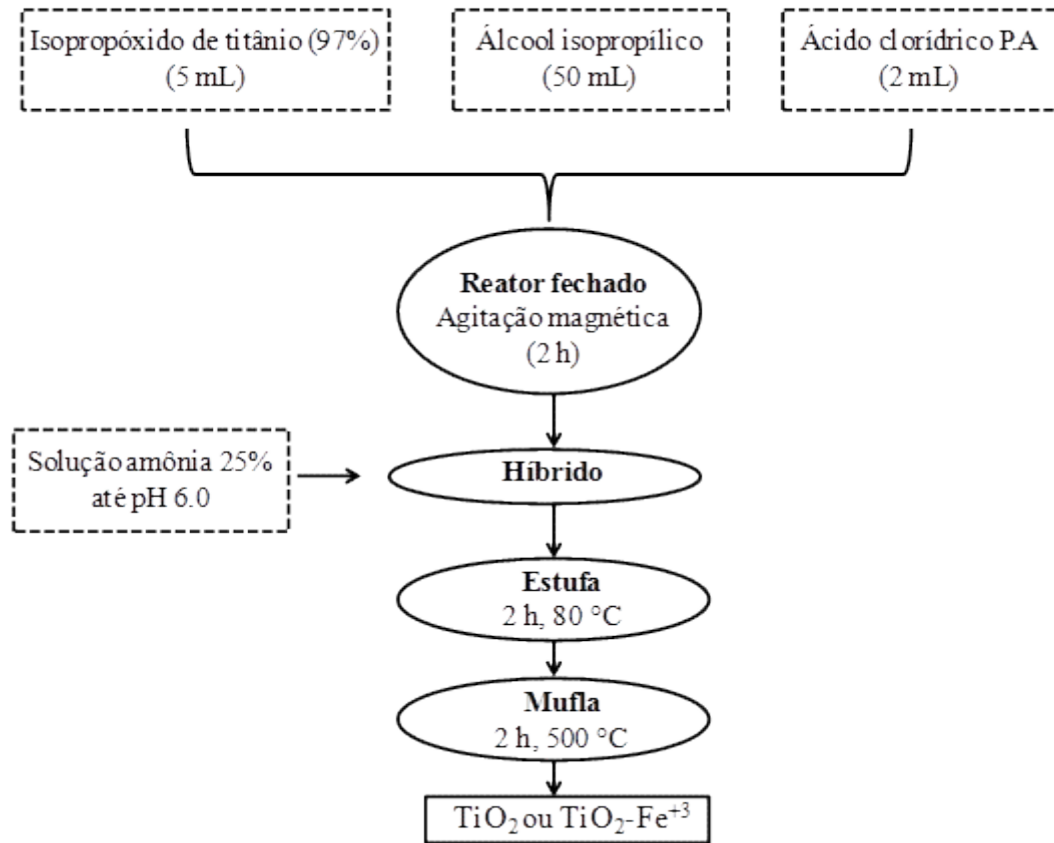


Figura 4.4. Esquema de síntese do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, síntese alcoólica com ajuste de pH.

Para melhor compreensão das amostras sintetizadas e utilizadas neste trabalho, as mesmas foram organizadas em dois fluxogramas (Figuras 4.5 e 4.6) que apresentam um resumo das condições utilizadas nos processos de síntese do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ e dos compósitos zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, bem como os respectivos códigos utilizados para identificação de cada amostra.

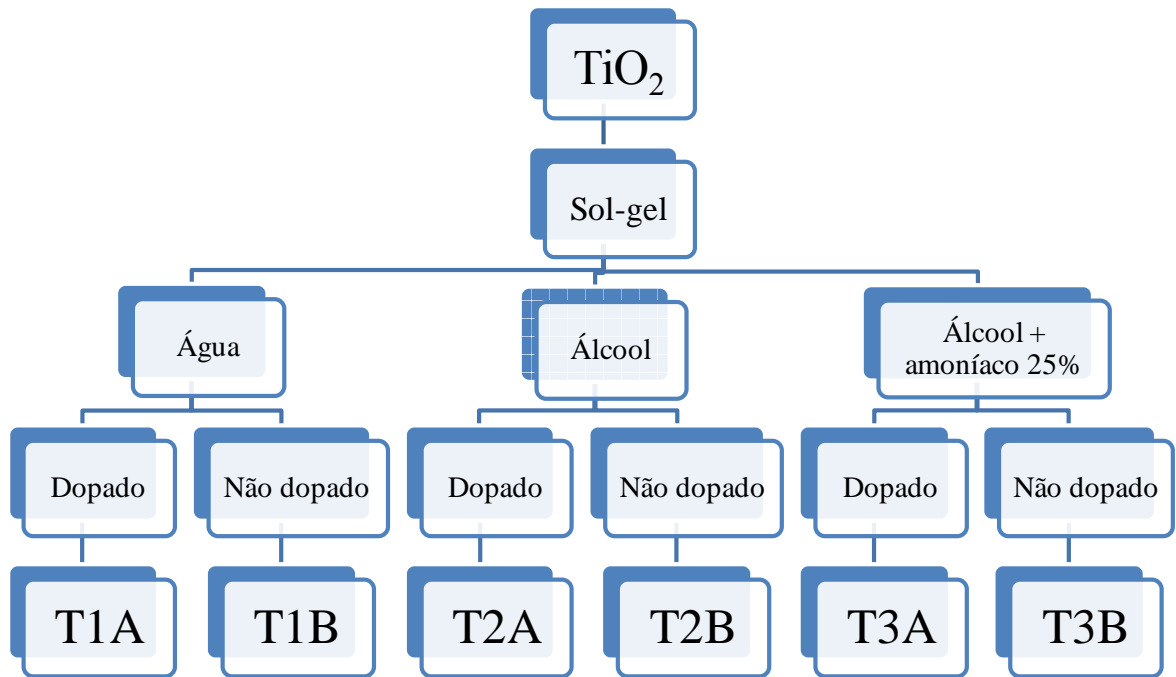


Figura 4.5. Fluxograma das amostras de TiO₂ e TiO₂-Fe⁺³, com respectivos códigos de identificação.

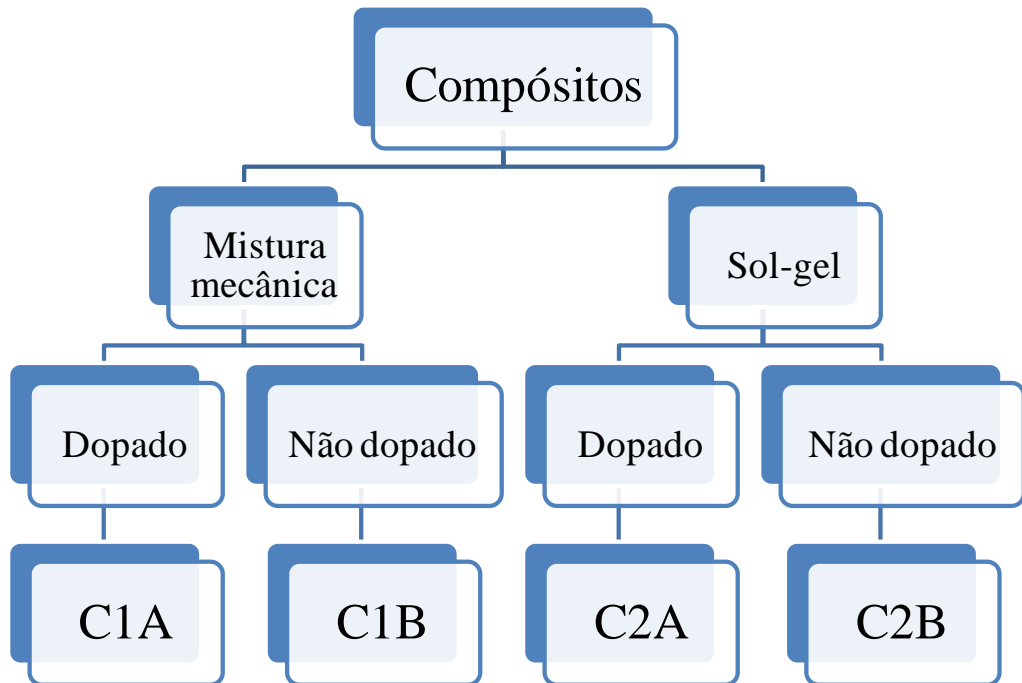


Figura 4.6. Fluxograma das amostras dos compósitos zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe⁺³, com respectivos códigos de identificação.

4.2.4. Compósitos de bioplástico - PLA

Os compósitos de bioplástico (PLA) foram preparados pela técnica de evaporação de solvente. Aproximadamente 3,4 g de pellets de PLA foram dissolvidos em 50,0 mL de clorofórmio sob agitação magnética por 2 h, ou, até total dissolução dos pellets. Posteriormente foi adicionado 5% em massa de cargas à suspensão (teor escolhido devido à estudos anteriores do grupo de pesquisa onde o presente trabalho foi desenvolvido - LQAmb), que permaneceu em agitação por mais 1 h, estas cargas são os materiais sólidos em estudo neste trabalho (zeólitas FAU, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, compósito zeólita FAU/ TiO_2 e compósito zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$). A suspensão foi então colocada em sistema de ultrassom com sonda imersa, por aproximadamente 5 min à uma potência de 20 W, na sequência a suspensão é vertida em placas de petri com 154 cm² de área, para a evaporação do solvente à temperatura ambiente. Após 24 h, o filme é retirado da placa com auxílio de uma pinça, prensado em chapas de vidro e cuidadosamente colocado em estufa pré-aquecida por aproximadamente 12 h à 70 °C.

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os materiais em estudo foram caracterizados por DRX usando um difratômetro de raios X (Panalytical modelo Empyrean) com radiação $\text{K}\alpha$ em tubo de cobre (45 kV e 40 mA). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas utilizando o software HighScore Plus 3.0 com a base de dados integrada PDF4+ (2014) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Esse tratamento dos dados é feito através do método de mínimos quadrados, onde o difratograma teórico, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Este refinamento foi realizado em programa do próprio equipamento, onde são acrescentados os arquivos experimentais e as cartas cristalográficas apropriadas para cada amostra.

O tamanho de cristalito foi calculado através da Equação de Scherrer (Carvalho e Urquieta-Gonzales, 2015). A cristalinidade (%) das amostras foi obtida através da Equação 4.1.

$$\text{Cristalinidade (\%)} = 100 \times \sum I_d / (\sum I_t - \sum I_{\text{const.bgr}}) \quad (4.1)$$

Onde:

I_d = intensidade dos picos difratados;

I_t = intensidade total dos picos mensurados (difratados e amorfos);

$I_{\text{const.bgr}}$ = intensidade da constante de background.

A Figura 4.7 ilustra o cálculo da cristalinidade das amostras utilizadas neste trabalho, com os dados de intensidades obtidos nos espectros de raios X.

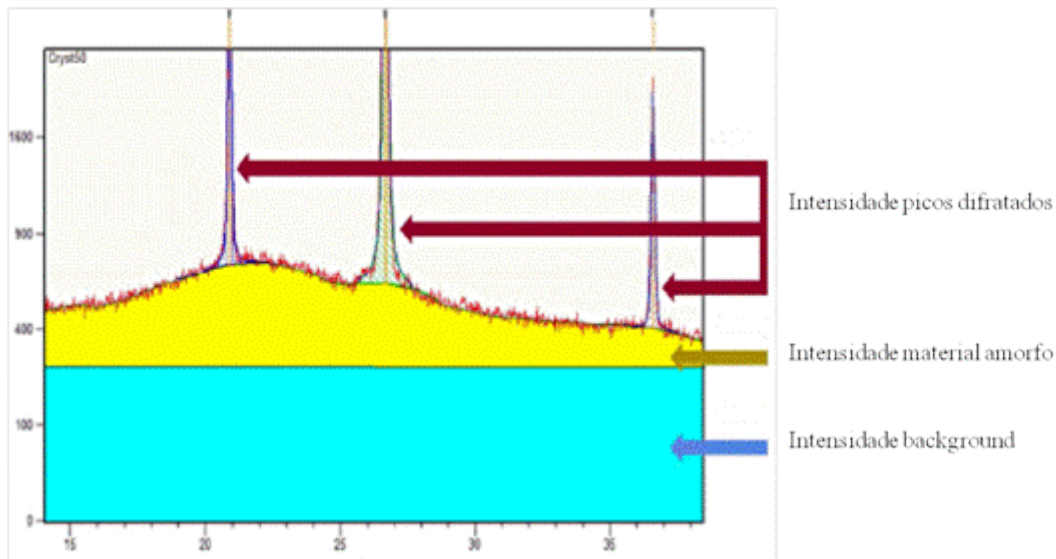


Figura 4.7. Exemplo de cálculo da cristalinidade (%) das amostras utilizadas neste trabalho (imagem do *software* do equipamento).

4.3.2. Análises microestrutural de FEG-MEV e EDS

As análises morfológicas e a avaliação do recobrimento das amostras foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), HITACHI modelo SU-70 com resolução de 1,0 nm a 15 kV e faixa de aumentos de 6.000 a 30.000 vezes, tensão de aceleração de 15 kV e sistema EDS acoplado. Para análise

microestrutural de alta resolução (FEG-MEV) foi utilizado um microscópio Inspect 50 FEI. Para ambas as técnicas, as amostras foram acondicionadas sob vácuo, fixadas sobre suporte metálico e, em seguida, submetidas ao processo de metalização com Au, realizado para aumentar a condução elétrica da amostra. A avaliação da morfologia dos compósitos de bioplásticos e do biopolímero puro foi realizada sobre a superfície longitudinal e na área transversal de ruptura, após fratura criogênica utilizando nitrogênio líquido, posteriormente os mesmos procedimentos já descritos foram adotadas para a realização da análise.

4.3.3. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram efetuadas em um microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI modelo Tecnai G2T20, para as análises as amostras foram dispersas (diluição de 10000x) em etanol (0,001 g amostra + 10 mL etanol) posteriormente foram agitadas e ultrassonificadas (25 kHz) por 3 h. Em seguida as amostras foram depositadas nos *grids* de cobre para realização das análises.

4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ^{29}Si e ^{27}Al foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução em sólidos de 9.39 T (Bruker - 400). Para ^{29}Si foi utilizado uma sonda de 7 mm, potência de pulso de 56 kHz e uma velocidade de rotação de 5 kHz. Para ^{27}Al a sonda foi a de 4 mm, potência de pulso de 45 kHz e velocidade de rotação de 14 kHz. A relação Si/Al das zeólitas e compósitos foi calculada através da Equação 4.2. (Engelhardt e Michel, 1987). A intensidade dos picos foi calculada com auxílio do software DMFIT.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}} \quad (4.2)$$

4.3.5. Espectroscopia de Raman

As medidas de espalhamento Raman foram feitas a temperatura ambiente, usando um espectrômetro BRUKER modelo RFS 100, equipado com detector CCD de Ge refrigerado por N₂, laser de Nd⁺³/YAG com potência de 350 mW. As fendas do espectrômetro foram configuradas para se obter uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

4.3.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível em modo de Refletância Difusa (UV-Vis)

Espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da JASCO modelo V-560 operando no modo refletância difusa, que permite obter espectros nos comprimentos de onda na região entre 200 e 850 nm. A varredura foi realizada com uma velocidade de 100 nm min⁻¹ e uma largura de banda de 5 nm. A banda proibida de energia foi calculada pela Equação 4.3 (Ibanezet al., 1991; Li et al., 2011).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

Os valores para h (constante de Plank = $6,026 \times 10^{-34}$ Js) e c (velocidade da luz = $2,988 \times 10^8$ ms⁻¹) são substituídos na Equação 4.3 para se obter a expressão simplificada para determinação da banda proibida ou mais comumente utilizado Energia da banda proibida (E_g) (onde eV = $1,6 \times 10^{-19}$ J).

$$E_g = \frac{1237,5}{\lambda} \quad (4.4)$$

Onde:

E_g = energia da banda proibida (eV);

λ = comprimento de onda (nm) obtido por extrapolação da tangente à curva de absorbância até ao eixo x.

4.3.7. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro FTIR (MATTSON 7000) pelo método de transmitância e técnica de pastilhas com KBr, foram adquiridos 128 scans com 4 cm^{-1} de resolução.

4.3.8. Adsorção física de nitrogênio - Área superficial, tamanho de poro e volume de poro

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram obtidas mediante uso do Equipamento Micromeritics Gemini V2.00. A degaseificação dos sólidos foi realizada sob vácuo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a noite. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), e a distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram calculados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H).

4.3.9. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), utilizando um comprimento de onda (λ) de 1,488 nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um sistema com geometria do tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas diferentes distâncias amostra-detector (491 mm e 1605 mm) para aumentar a faixa do vetor de espalhamento ($q = (4\pi / \lambda) \sin \theta$; $2\theta =$ ângulo de espalhamento) coletada. As amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta amostra de aço inoxidável.

Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. Behenato de prata em pó foi utilizado como padrão de calibração para a distância amostra-detector, para a inclinação e também posição do feixe direto. A transmissão e correção da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem

2D antes do processamento seguinte de dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi realizada radialmente.

A análise de dados de SAXS foi realizada utilizando a rotina de avaliação Irena implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, EUA) (Ilavsky e Jemian, 2009). O ajuste unificado de múltiplos níveis foi usado para descrever os níveis de organização estrutural revelado nos dados de espalhamento. Neste método, a dispersão fornecida por cada nível estrutural é a soma de uma forma exponencial de Guinier e uma cauda de lei de potência estruturalmente limitada. (Beaucage, 1995; Beaucage, 1996).

4.3.10. **Análise termogravimétrica (TGA)**

Para avaliar a decomposição térmica do PLA puro e dos compósitos de bioplástico foi utilizado um aparelho de TGA Shimadzu, modelo 50. Os ensaios foram realizados com uma rampa de aquecimento de 10 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera oxidante e utilizando porta-amostra de platina. Para as análises termogravimétricas foi utilizado uma massa de aproximadamente 4,0 mg de amostra.

4.3.11. **Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PLA e dos compósitos de bioplástico foram determinados em um equipamento DSC Shimadzu, modelo 50, em um intervalo de temperatura de -10 °C a 240 °C sob atmosfera inerte de nitrogênio. As análises de DSC foram realizadas em ciclos de aquecimento com taxa de 10 °C min⁻¹ e, resfriamento com taxa de 5 °C min⁻¹. Pesou-se aproximadamente 5,0 mg de amostra em panela hermética de alumínio. As T_g, T_m, T_c foram obtidas no 2º ciclo de aquecimento e T_c em relação a etapa de resfriamento. O grau de cristalinidade foi calculado através da Equação 4.5 (Arrieta et al., 2013):

$$X_c (\%) = 100 \times \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_p} \frac{1}{1 - mf} \quad (4.5)$$

Onde:

ΔH_m = entalpia de fusão ($J g^{-1}$);

ΔH_c = entalpia de cristalização ($J g^{-1}$);

ΔH_p = entalpia de fusão do PLA puramente cristalino ($93 J g^{-1}$) (Fortunati et al., 2012);

1- mf = fração em massa do PLA na amostra.

4.4. Avaliação da fotodegradação do corante azul de metileno

Os testes de fotodegradação foram realizados em reator cilíndrico de borossilicato com capacidade de 300 mL, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W encapsulada por um tubo de quartzo e/ou vidro, de acordo com objetivo de cada teste. O sistema foi apoiado em chapa de agitação magnética, e envolvido externamente por uma mangueira, para água refrigerada ($5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) circular e manter a temperatura interna mais próxima possível da temperatura ambiente ($28,0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Todos os testes ocorreram em sistema aberto que foi apropriadamente acondicionado dentro de uma capela equipada com lona preta para impedir a entrada de luz, oriunda de outra fonte que não fosse a lâmpada de vapor de mercúrio utilizada (Figura 4.8) (Rodrigues, 2016).

Em todos os ensaios de fotodegradação foi utilizado 200 mL da solução do corante azul de metileno com concentração $10\text{ (mg L}^{-1}\text{)}$, a razão sólido/líquido foi mantida em 125 mg L^{-1} . Foram realizados testes com os seguintes materiais: TiO_2 anatase comercial, zeólita sintética FAU-Y comercial (IQE), e compósitos (C1A, C1B, C2A e C2B), conforme indicado na Tabela 4.1.



Figura 4.8. Sistema utilizado nos testes de fotodegradação do corante azul de metileno.

Durante a irradiação aproximadamente 3 mL da suspensão foram retirados do sistema em intervalos de tempo regulares, centrifugados por 2 min e, imediatamente analisados em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. Também foi realizado uma varredura espectral (190 a 1100 nm) para um melhor monitoramento da fotodegradação. Testes de fotólise também foram realizados nas mesmas condições descritas anteriormente.

Cabe destacar que em alguns testes foi utilizado o tubo de vidro para encapsular a lâmpada de vapor de mercúrio, o que permite avaliar a influência da dopagem com íons Fe^{+3} nos compósitos. O tubo de vidro absorve a radiação UV (Silverstein, Bassler e Morril, 1994), desta maneira a radiação na faixa do visível se torna a única fonte de ativação do semicondutor, e a capacidade de estender a faixa de absorção de alguns metais, como por exemplo o ferro, pode ser avaliada pelo grau de degradação do corante quando se compara materiais não dopados com materiais dopados. Esta avaliação foi feita nos compósitos oriundos dos dois métodos de síntese (mistura mecânica e sol-gel).

Tabela 4.1. Amostras utilizadas nos testes de fotodegradação da solução aquosa do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}).

Testes	Amostra	Tubo ^a	Quantidade de adsorvente (g)
1	FAU - Y (IQE)	quartzo	0,0251
2	TiO ₂ - anatase (comercial)	quartzo	0,0248
3	50% FAU - Y (IQE)/50% TiO ₂ - anatase (comercial)	quartzo	0,0253
4	C1B (mistura mecânica não dopado)	quartzo	0,0249
5	C2B (sol-gel não dopado)	quartzo	0,0252
6	C1A (mistura mecânica dopado)	vidro	0,0254
7	C1B (mistura mecânica não dopado)	vidro	0,0250
8	C2A (sol-gel dopado)	vidro	0,0248
9	C2B (sol-gel não dopado)	vidro	0,0251

^a = material do tubo utilizado para encapsular a lâmpada de vapor de mercúrio.

4.5. Testes de adsorção e fotodegradação de vapor n-butanol em compósitos de bioplástico

Para a geração do vapor de n-butanol foram testados dois métodos de acordo com a ASTM - E544/10, o método dinâmico e o estático, que serão abordados na sequência deste item. Para posteriores cálculos da quantidade adsorvida de vapor de n-butanol nos compósitos de bioplástico foi necessário construir uma curva de calibração. A curva foi preparada em balões volumétricos de 10 mL e o solvente indicado pelo fabricante foi o isopropanol.

As análises de n-butanol foram realizadas em cromatógrafo à gás SHIMADZU, modelo GC-2014, com detector tipo FID (*flame ionization detector*). A coluna capilar utilizada foi uma RTX-1 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do revestimento interno. Foi utilizado hélio como gás de arraste, devido à sua alta condutividade térmica, o que resulta num alto fator de resposta, associado com ar sintético e gás hidrogênio para a geração da chama do FID. As principais condições da análise cromatográfica (injeção (*split*), temperatura do forno, temperatura do detector, fluxo na coluna, etc) foram

otimizadas, visando estabelecer o melhor método para análise de n-butanol, estas condições estão listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condições otimizadas do método utilizado nas análises cromatográficas de n-butanol.

Parâmetros	Condições utilizadas
Detector	Detector de ionização de chama (FID)
Coluna	RTX-1 (capilar 0,25 mm e 0,25 μm)
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	330 °C
Temperatura do forno	60 °C por 4 min, 10 °C min^{-1} até 130 °C
Gás de arraste	Hélio
Volume injetado (curva de calibração)	1,0 μL
Modo de injeção	Split 10:1
Volume injetado (amostras vapor)	100,0 μL

Os intermediários de reação foram identificados por GC-MS, modelo 5977A MSD (coluna DB-WAX UI 122-7032UI), através das seguintes condições cromatográficas (Injetor à 200 °C; temperatura da coluna de 40 a 150 °C com rampa de aquecimento de 15 °C min^{-1} e *split* 15:1). As concentrações de CO e CO₂ foram quantificadas por um cromatógrafo a gás PerkinElmer, modelo Clarus 580 com FID (*flame ionization detector*) equipado com metanador e uma coluna capilar Elite Plot Q com um range de temperatura variando entre 40 a 250 °C. Foi utilizado hélio como gás de arraste, devido à sua alta condutividade térmica, o que resulta num alto fator de resposta.

4.5.1. Geração vapor de n-butanol: método estático

Os testes de geração de vapor através do método estático foram realizados à temperatura ambiente sob agitação magnética constante. Neste processo 15 mL de n-butanol líquido foi adicionado em um frasco de vidro de 30 mL, o frasco foi fechado e permaneceu em agitação (Figura 4.9). A cada 15 min uma alíquota de 100 μL do *headspace* foi coletado do sistema e imediatamente injetado no cromatógrafo gasoso. Todo composto volátil após determinado tempo, estabelece um equilíbrio,

entre as fases líquido-vapor, quando em recipiente fechado. O espaço sobre o líquido que não foi preenchido com n-butanol, aproximadamente metade do volume total do frasco, é chamado de *headspace* e é rico em n-butanol na fase vapor.

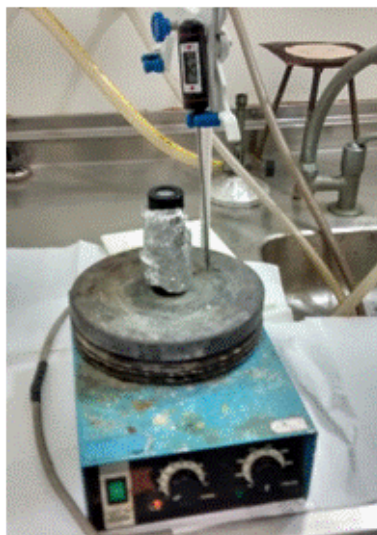


Figura 4.9. Sistema utilizado no processo estático de geração de vapor de n-butanol.

4.5.2. Geração vapor de n-butanol: método dinâmico

Da mesma maneira que o método estático, os testes para geração de vapor de n-butanol pelo método dinâmico, também conhecido como *purge-and-trap*, foram realizados à temperatura ambiente, porém sem agitação. O sistema consiste em um fluxo de gás inerte, no presente trabalho foi utilizado ar sintético, sendo borbulhado constantemente sob fluxo controlado em determinada quantidade de analito (n-butanol líquido), este borbulhamento acelera a geração do vapor de n-butanol, este vapor é então arrastado para um frasco de coleta.

Neste método 50 mL de n-butanol líquido foi adicionado em frascos cilíndrico, adaptados com mangueiras que permitiram as conexões entre a linha de gás inerte (ar sintético) e o frasco coletor do vapor, conforme ilustra a Figura 4.10. O frasco coletor utilizado foi uma cápsula de vidro de 100 mL (Figura 4.11). Após início do borbulhamento do gás inerte no analito, a cada 15 min uma alíquota de 100 μ L de vapor era retirado do frasco e imediatamente injetado no cromatógrafo gasoso.

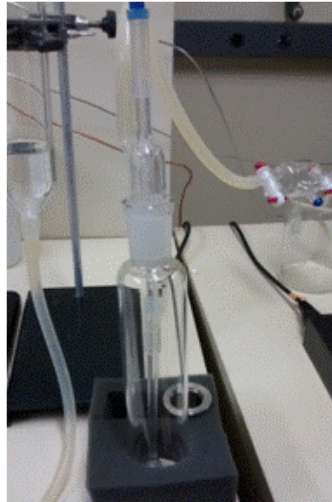


Figura 4.10. Sistema utilizado no processo dinâmico de geração de vapor de n-butanol.



Figura 4.11. Cápsula coletora de vapor de n-butanol gerado no processo dinâmico.

4.5.3. Ensaio de adsorção de vapor de n-butanol

Após a geração de vapor de n-butanol pelo método dinâmico foram realizados os ensaios de adsorção com as seguintes amostras: PLA puro, PLA incorporado com zeólita sintética A e compósitos de bioplástico: PLA+C1A, PLA+C1B, PLA+C2A e PLA+C2B. Os ensaios foram feitos em um reator de borossilicato com capacidade máxima de 100 mL, adaptado com uma tampa de teflon onde foi introduzido válvulas e septos que permitem a injeção e a coleta do analito (n-butanol). Para os ensaios foi utilizado 2 pedaços retangulares das amostras, com as seguintes dimensões: 6,0 x 3,0 x 0,02 cm (largura, comprimento e espessura), dispostos verticalmente no reator, para obter uma maior superfície de contato com as moléculas de vapor de n-butanol, conforme Figura 4.12.

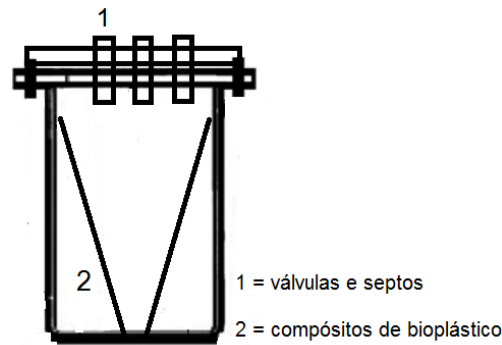


Figura 4.12. Reator adaptado para ensaios de adsorção de vapor de n-butanol.

Após introduzir as amostras dentro do reator, foi realizado vácuo no sistema por aproximadamente 30 min para evitar a diluição do vapor de n-butanol que seria injetado na sequência, e para facilitar a dispersão do mesmo por todo o reator. Na sequência o sistema foi preenchido com vapor de n-butanol, retirado da cápsula coletora, através das válvulas adaptadas, sendo a concentração inicial de 3.500 ppmv. Após determinação da concentração inicial, alíquotas de 100 μL foram retiradas do sistema de adsorção em intervalos de tempo determinados e foram analisadas em cromatógrafo gasoso para acompanhar a redução da concentração do analito.

Cabe destacar que a concentração inicial de vapor de n-butanol correspondendo a um nível de intensidade 5 (muito forte) na escala utilizada para testes de olfatométrica (ASTM E544/10; EN: 13.725/03). Optou-se por uma concentração elevada devido a falta de estudos na literatura referente a cinética de adsorção de n-butanol em compósitos de bioplástico, e de acordo com o método otimizado para o analito em cromatografia gasosa, cada análise leva 11 min de corrida, caso a adsorção ocorresse rapidamente a quantificação seria dificultada com uma concentração muito baixa de n-butanol.

4.5.4. Ensaios de fotodegradação de vapor de n-butanol

Para estes ensaios foram utilizados os compósitos de bioplástico incorporados com os compósitos preparados via sol-gel: C2A e C2B. Os critérios para a escolha das amostras de compósitos de bioplástico foram baseados nos resultados de adsorção de vapor de n-butanol e de fotodegradação do corante azul

de metileno, bem como a maior uniformidade na deposição das nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ na superfície da zeólita. Também foi realizado um teste com o reator preenchido somente com vapor de n-butanol, visando avaliar a possibilidade da ocorrência de fotólise do analito.

Após o processo de adsorção atingir o equilíbrio, o reator foi colocado em capela fechada à uma distância de 10 cm da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W encapsulada com tubo de vidro (um termômetro foi colocado neste espaço entre o reator e a lâmpada), sendo então iniciada a irradiação do sistema, conforme ilustra a Figura 4.13, em intervalos de tempo determinados amostras de 100 μL foram retiradas e injetadas para avaliar a fotodegradação.

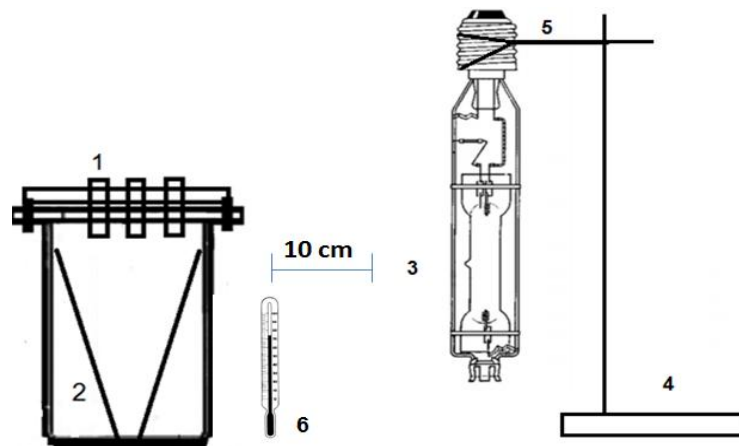


Figura 4.13. Sistema adaptado para ensaios de fotodegradação de vapor de n-butanol. 1) válvulas e septos; 2) compósito de bioplástico; 3) lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (encapsulada com tubo de vidro); 4) suporte universal de metal; 5) agarrador metálico e 6) termômetro.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização da zeólita FAU

Neste item é apresentado os principais resultados das caracterizações realizadas nas zeólitas FAU utilizadas neste trabalho. A Tabela 5.1 apresenta um resumo destes resultados, que ao longo da discussão serão mencionados e relacionados, para melhor compreensão dos dados abordados.

Tabela 5.1. Resumo das caracterizações das zeólitas utilizadas neste trabalho.

Amostra	DRX		MEV	RMN		S_{BET} m ² g ⁻¹	Tamanho poro nm	Volume poro cm ³ g ⁻¹
	CT	CRT	PT	Razão	Zeólita			
	nm	%	nm	Si/Al***	tipologia			
CRM 8850 (Y)	66	100	1-3**	2,71	Y	684	3,1	0,21
FAU-Y (IQE)	73	100	1-2*	2,24	Y	747	3,3	0,50
FAU-X (IQE)	75	100	1-2*	1,37	X	670	2,8	0,34
Sintética A	39	100	429	1,57	Y	730	4,0	0,58
Sintética B	73	100	576	1,69	Y	711	3,6	0,52

CT = tamanho cristalito; CRT = cristalinidade; PT = tamanho partícula, * tamanho de partícula em (µm); **tamanho partícula em (µm) obtido através das imagens de MEV da ficha técnica do padrão certificado pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), *** calculado através da equação 4.2.

Na Figura 5.1 pode-se observar as vibrações das zeólitas A e B sintetizadas no laboratório (LQAmb), sintéticas comerciais FAU-Y e FAU-X (IQE) e do padrão certificado CRM 8850 (Y). Para fins de simplificação na denominação das amostras, as mesmas serão abordadas daqui para frente como: sintética A, sintética B, FAU-Y, FAU-X e CRM 8850, respectivamente.

Em todos os espectros pode-se observar bandas em torno de 3.400 e 1.640 cm⁻¹, devido à vibrações de estiramento e flexão, respectivamente, do grupo

funcional hidroxila das moléculas de água adsorvida nas zeólitas. A banda de vibração bastante intensa, na região entre $900-1.250\text{ cm}^{-1}$ está associada com o estiramento assimétrico das ligações T-O-T bem característica das zeólitas, onde T representa os átomos de silício e alumínio coordenados tetraedricamente. Esta vibração é sensível à quantidade de átomos de Al presentes na estrutura da zeólita, quanto maior for esta quantidade, ou seja, quanto menor a razão Si/Al, mais deslocado para a direita é a banda (Zhou et al, 2013; Phung et al., 2014, Liu et al, 2016a).

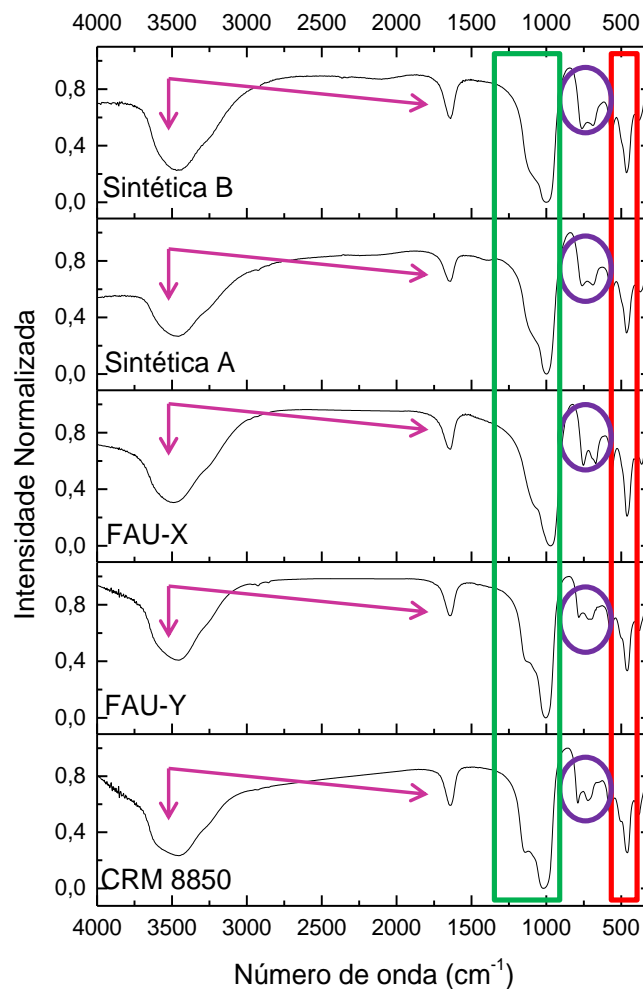


Figura 5.1. Espectros de absorção de infravermelho das zeólitas utilizadas neste trabalho.

É possível constatar esta sensibilidade à quantidade de átomos de Al, ao comparar a banda de vibração na região de $900-1250\text{ cm}^{-1}$ da zeólita sintética comercial FAU-X com as demais, conforme dados obtidos por RMN (Tabela 5.1). A razão Si/Al desta zeólita é a menor dentre todas as amostras (1,37). A Figura 5.2

ilustra com maior detalhe o deslocamento da banda de maior intensidade na zeólita sintética comercial FAU-X. Estes resultados estão de acordo com o esperado, visto que a banda do padrão certificado CRM 8850, amostra com maior razão Si/Al (2,27) encontra-se deslocada à esquerda quando comparada com as demais amostras.

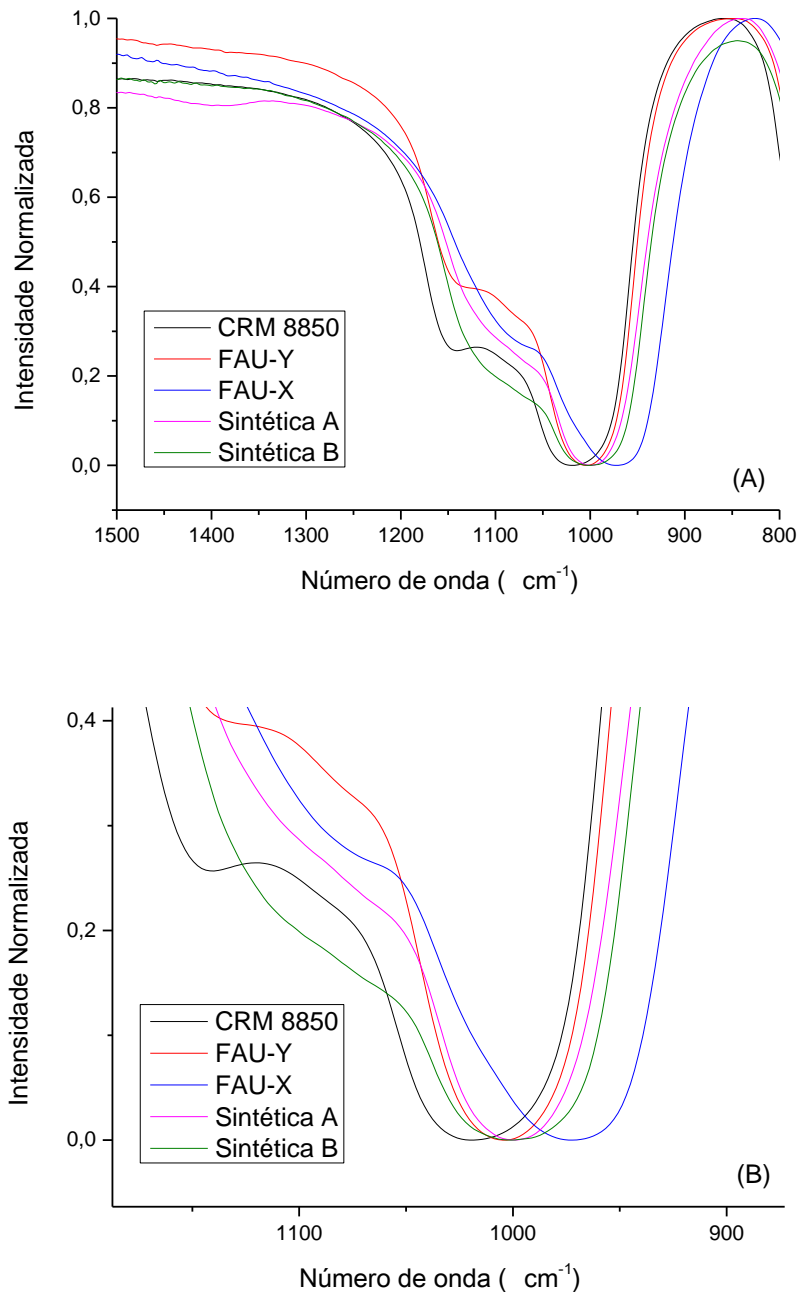


Figura 5.2. Espectros de absorção de infravermelho - FTIR. A) banda mais intensa das zeólitas, B) banda mais intensa das zeólitas com aumento.

Picos na região 500-650 cm⁻¹ indicam a zeólita do tipo faujasita (FAU), esta região é característica dos anéis (D6R) presentes na estrutura básica da mesma. As

vibrações próximas de 435 cm^{-1} também são atribuídas a estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Al (Phung et al., 2014; Oliveira et al., 2014).

As medidas de DRX nas zeólitas permitiram comprovar que os materiais sintetizados neste trabalho são altamente cristalinos, assim como as zeólitas sintéticas comerciais (IQE) e o padrão certificado CRM 8850, evidenciado na Figura 5.3. Estes resultados estão em concordância com outros estudos já reportados na literatura (Nibou et al., 2009; Chaves, Pastore e Cardoso, 2012).

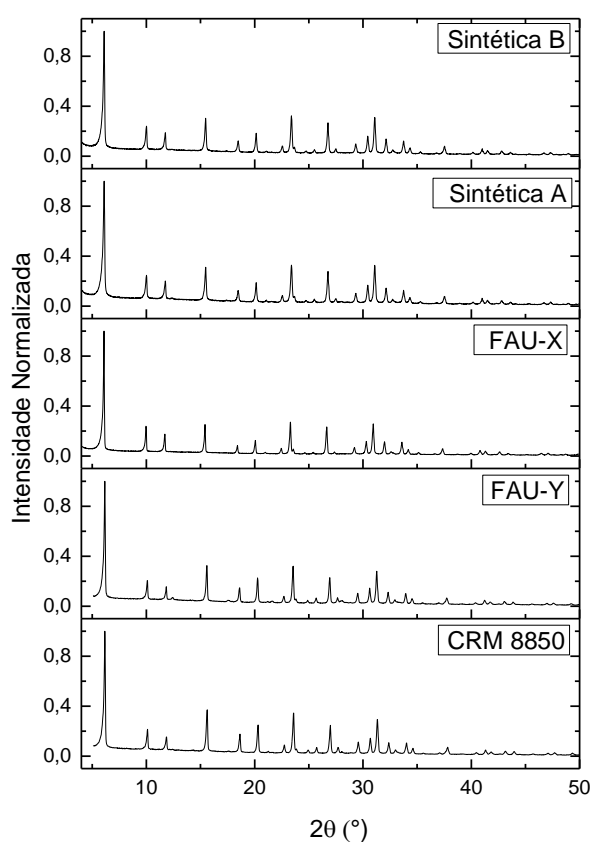


Figura 5.3. Difratogramas de raios X das zeólitas FAU utilizadas neste trabalho.

A Figura 5.4 apresenta com mais detalhes os difratogramas correspondentes à amostra CRM 8850 em comparação com a zeólita sintética A. Pode-se observar que os planos cristalinos de maior intensidade relativa (111), (220), (311), (331), (440), (533), (642) e (555) em diferentes ângulos (2θ), são equivalentes. Estes picos de difração foram identificados como zeólita faujasita a partir de ICSD usando powd-12^{++} e padrão COD 01-073-1214. Não foram identificados picos de outras fases

relacionados a impurezas ou mistura de fases em nenhuma amostra utilizada neste trabalho. Este resultado indica que ambos reatores (aço e vidro) mostraram-se eficientes para a síntese da zeólita faujasita, no que diz respeito a pureza.

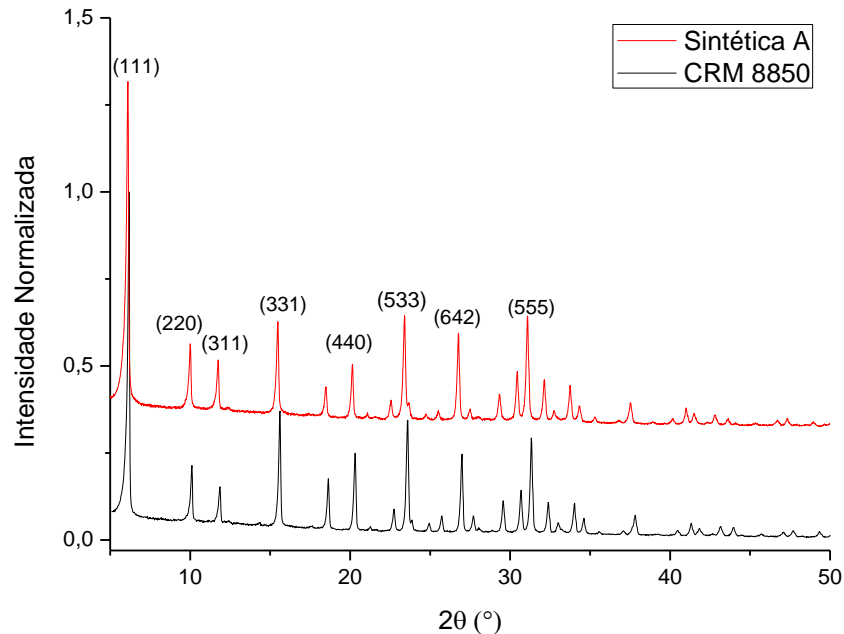


Figura 5.4. Difratogramas de raios X da zeólita sintética A e amostra CRM 8850, com principais planos cristalinos identificados. O difratograma da zeólita sintética A foi deslocado para melhor visualização.

Além da cristalinidade e da identificação dos planos cristalinos, a interpretação dos difratogramas de raio X permite calcular o tamanho do cristalito da amostra, através da largura a meia altura do pico de maior intensidade relativa. De acordo com a Tabela 5.1 as zeólitas apresentaram tamanho médio de cristalito entre 66-75 nm, com exceção da amostra sintética A com cristalito médio de 39 nm. Estes resultados são importantes pois possuem relação direta com o tamanho da partícula.

Cabe destacar que através dos resultados obtidos, por difração de raios X, não é possível afirmar que a zeólita FAU é do tipo Y, a equivalência nos picos difratados está relacionado com a rede cristalina da amostra. As zeólitas faujasita tipo X e Y apresentam estruturas cristalinas idênticas (isoestruturais), porém possuem características diferentes, tanto na sua composição química quanto nas suas propriedades. Estas diferenças estão relacionadas principalmente com a relação Si/Al, a qual varia de 1 a 1,5 para a zeólita X e 1,5 a 3 para Y. Esta maior

quantidade de alumínio na estrutura da zeólita X, confere uma maior capacidade de troca catiônica, já a maior quantidade de silício na zeólita Y, reflete uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (Junior, Angélica e Neves, 2015).

Para auxiliar na identificação correta do tipo de zeólita FAU alguns autores relatam o uso de diversas técnicas de caracterização simultaneamente, como por exemplo, análise térmica, análise química, capacidade de adsorção, espectroscopia de infravermelho, troca iônica, análise MEV-EDS, ressonância magnética nuclear, entre outras (Kennedy et al., 2008; Kim, Komarneni e Heo, 2011; Ferreira et al., 2012; Junior, Angélica e Neves, 2015).

A espectroscopia de RMN é muito importante na caracterização de zeólitas, pois permite a identificação dos diferentes ambientes químicos de um dado núcleo existente na estrutura do material. A identificação da substituição de grupos (O-Si-O) por grupos (O-Al-O), e com isso a quantificação das diferentes unidades de construção dos tetraedros presentes na estrutura das zeólitas permite determinar a razão Si/Al intrarreticular. Isso porque o deslocamento químico dos átomos de silício está diretamente ligado com a distância existente entre eles. Desta forma, cinco ambientes químicos podem ser quantificados por espectroscopia de RMN de ^{29}Si para zeólitas, de acordo com o número de átomos de alumínio que substituírem os átomos de silício na segunda esfera de coordenação (Lippmaa et al., 1981; Giannetto, 1990).

De acordo com Engelhardt e Michel (1987), os cinco ambientes químicos das zeólitas são: Si(4Al) que representa $(\text{SiOAl})_4$; Si(3Al) que representa $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$; Si(2Al) que representa $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$; Si(1Al) que representa $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$ e Si(0Al) que representa $\text{Si}(\text{OSi})_4$.

A Tabela 5.1 apresenta os valores da razão Si/Al das zeólitas FAU, calculados através dos espectros de ^{29}Si RMN segundo o ângulo mágico (MAS), o que permite classificar a zeólita em X ou Y, como mencionado anteriormente. As zeólitas sintéticas A e B apresentaram razão Si/Al maior que 1,5, sendo assim denominadas como zeólitas Y, como esperado a FAU-X (IQE) apresentou razão Si/Al menor que 1,5. Cabe destacar que as zeólitas sintetizadas neste trabalho (A e

B) foram preparadas utilizando a mesma metodologia e quantidade de reagentes, porém a zeólita sintética B apresentou um teor de Si superior quando comparada a zeólita sintética A. Este resultado pode estar relacionado com o tipo de reator utilizado, como na síntese da zeólita B foi utilizado reator de borossilicato, que apresenta percentual elevado de (SiO_2) em sua composição química, átomos de silício (Si) podem ter sido lixiviados do reator durante o processo que se dá em meio alcalino e sob temperatura elevada, cabe destacar que átomos como boro (B) também podem ter sido lixiviados e análises complementares devem ser realizadas para confirmação.

Os espectros de RMN de ^{29}Si das principais amostras de zeólitas FAU (Figura 5.5) apresentam uma variação na intensidade dos cinco ambientes químicos, ou seja, uma variação na quantidade de átomos de silício e alumínio nos tetraedros de sua estrutura. Estes espectros são característicos das zeólitas em estudo e já foram reportados na literatura por outros autores (Gaare e Akporiaye, 1997; Huang et al., 2007). Após deconvolução com auxílio do programa DMFIT (Figura 5.6), foi possível identificar os ambientes típicos deste tipo de material, correspondente a unidades do tipo $\text{Si}(n\text{Al})$, com n variando de 0 à 4, mencionado anteriormente: $\text{Si}(0\text{Al})$ de -102 à 116 ppm; $\text{Si}(1\text{Al})$ de -97 à 107 ppm; $\text{Si}(2\text{Al})$ de -92 à 100 ppm; $\text{Si}(3\text{Al})$ de -85 à 94 ppm; $\text{Si}(4\text{Al})$ de -82 à 92 ppm (Fyfe et al., 1984; Engelhardt e Michel, 1987).

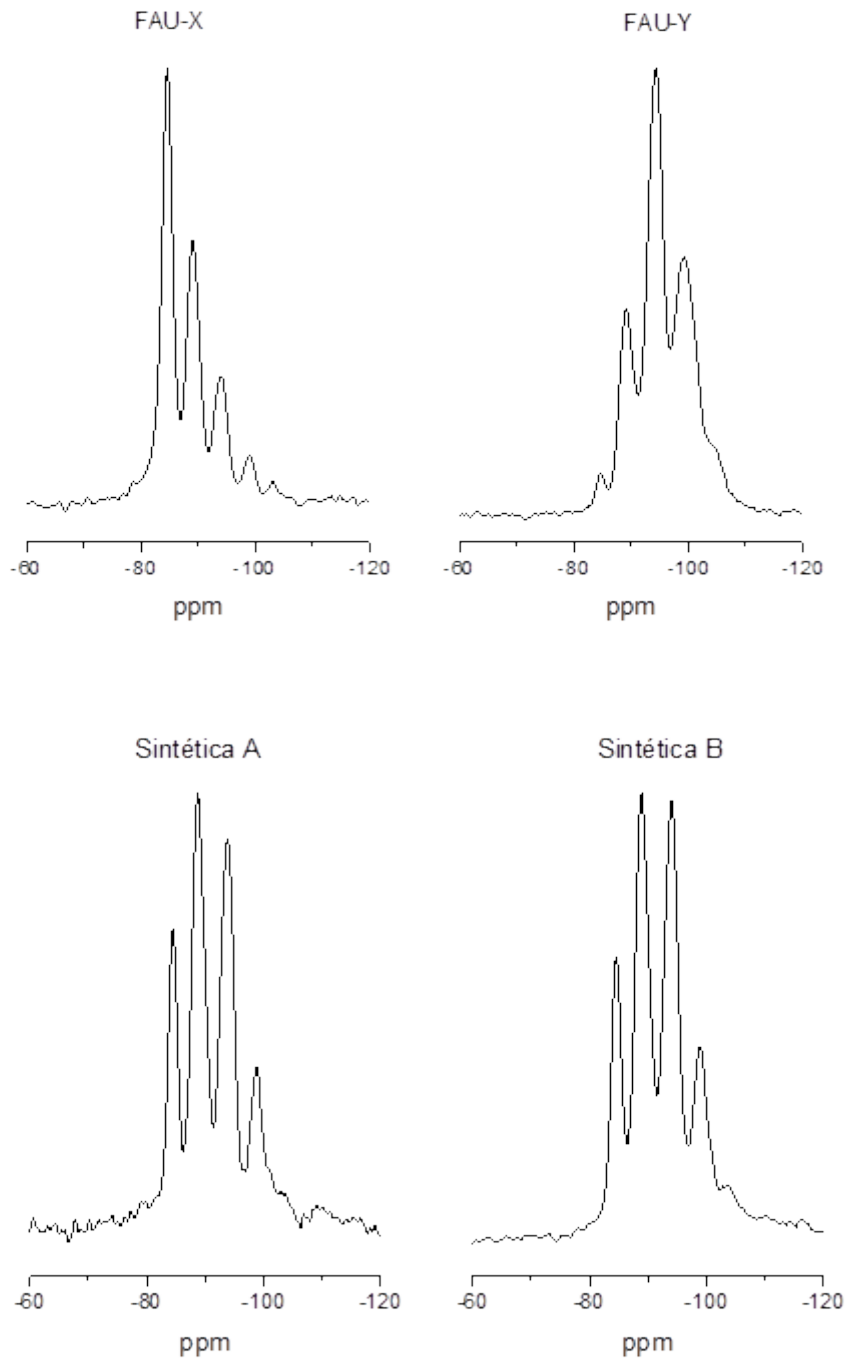


Figura 5.5. Espectros de RMN de ^{29}Si das zeólitas FAU-X ($\text{Si}/\text{Al} = 1,37$); FAU-Y ($\text{Si}/\text{Al} = 2,24$); Sintética A ($\text{Si}/\text{Al} = 1,57$); Sintética B ($\text{Si}/\text{Al} = 1,69$).

As zeólitas sintéticas A e B apresentaram espectros de RMN de ^{29}Si muito semelhantes, sendo os ambientes químicos de maior intensidade Si(3Al) e Si(2Al), para ambas, pouca variação na posição dos picos pode ser observada. A zeólita sintética A apresenta razão Si/Al de 1,57 e a zeólita sintética B uma razão de 1,69, ou seja, a zeólita A é mais rica em alumínio. Ao analisar os espectros (Figura 5.6)

pode-se constatar que o ambiente químico mais substituído por átomos de alumínio nos tetraedros, Si(4Al), é mais intenso nesta zeólita quando comparado com a zeólita B.

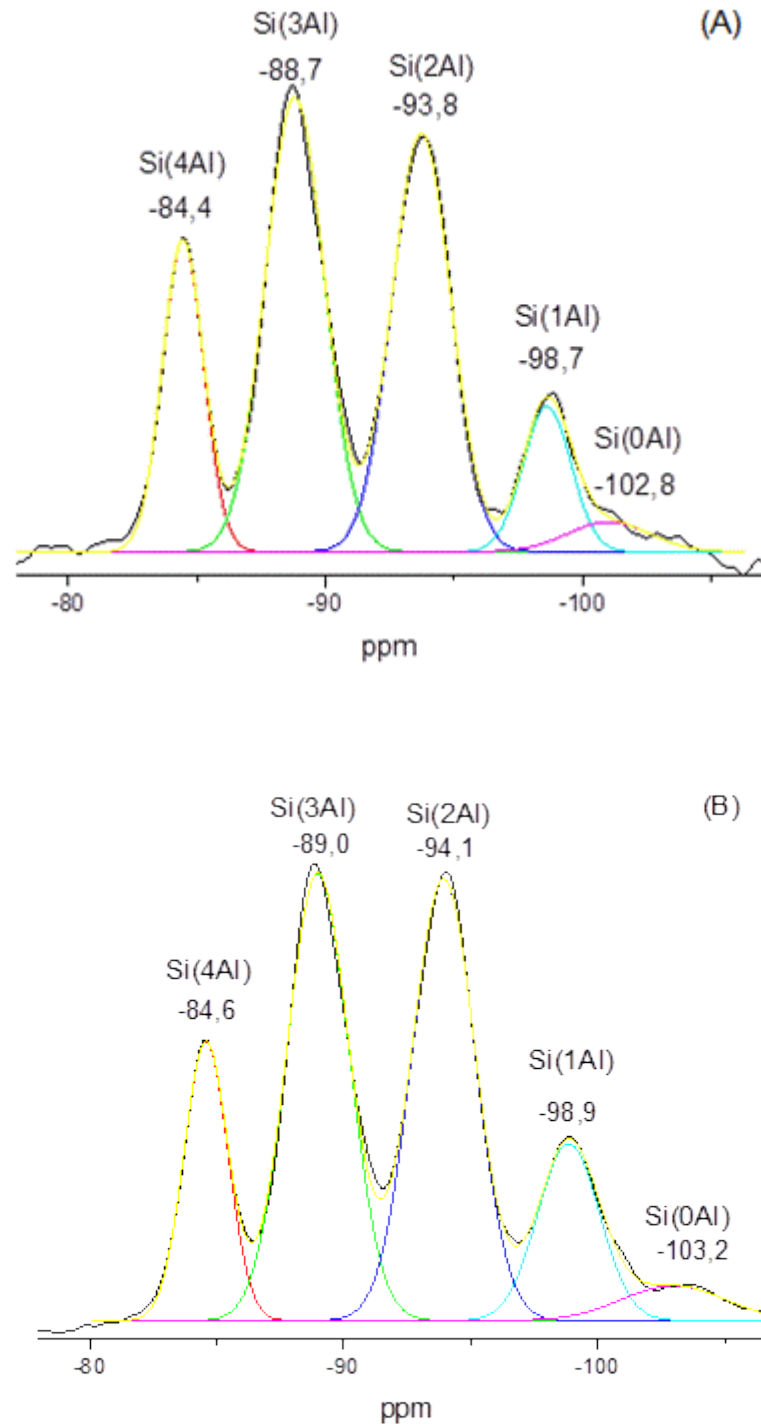


Figura 5.6. Espectros de RMN de ^{29}Si deconvolucionados. A) sintética A, B) sintética B.

De maneira mais simples, o espectro de RMN ^{27}Al das zeólitas (Figura 5.7), apresenta apenas um pico em torno de 58 à 60 ppm, referente ao ambiente químico tetraédrico do alumínio (Al_{TD}) (Lippmaa et al., 1981; Guerra et al., 2012).

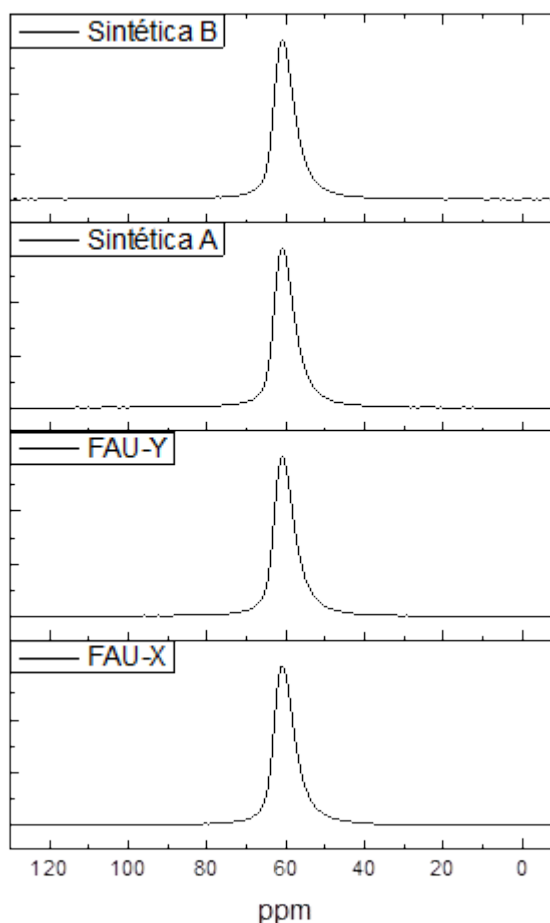


Figura 5.7. Espectros de RMN de ^{27}Al das zeólitas utilizadas neste trabalho.

A Figura 5.8 apresenta os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nas zeólitas FAU. As amostras apresentaram morfologia octaédrica (bipiramidal) típica da zeólita FAU com partículas regulares extensamente reportada na literatura (Lopes, et al, 2010; Ferreira et al., 2012; Chaves, Pastore e Cardoso, 2012). Em concordância com os resultados obtidos por DRX, as zeólitas sintetizadas neste trabalho não apresentaram outra fase presente nas imagens de microscopia apenas a morfologia da FAU foi observada. Qiu et al. (2015), relatou que temperaturas superiores de 80°C até 100°C na etapa do tratamento hidrotérmico é um fator que pode influenciar no aparecimento de outras

zeólitas, como por exemplo a zeólita tipo P. Liu et al. (2016a) observaram que temperaturas em torno dos 60 - 70 °C são ideais para a seletividade da zeólita FAU-Y.

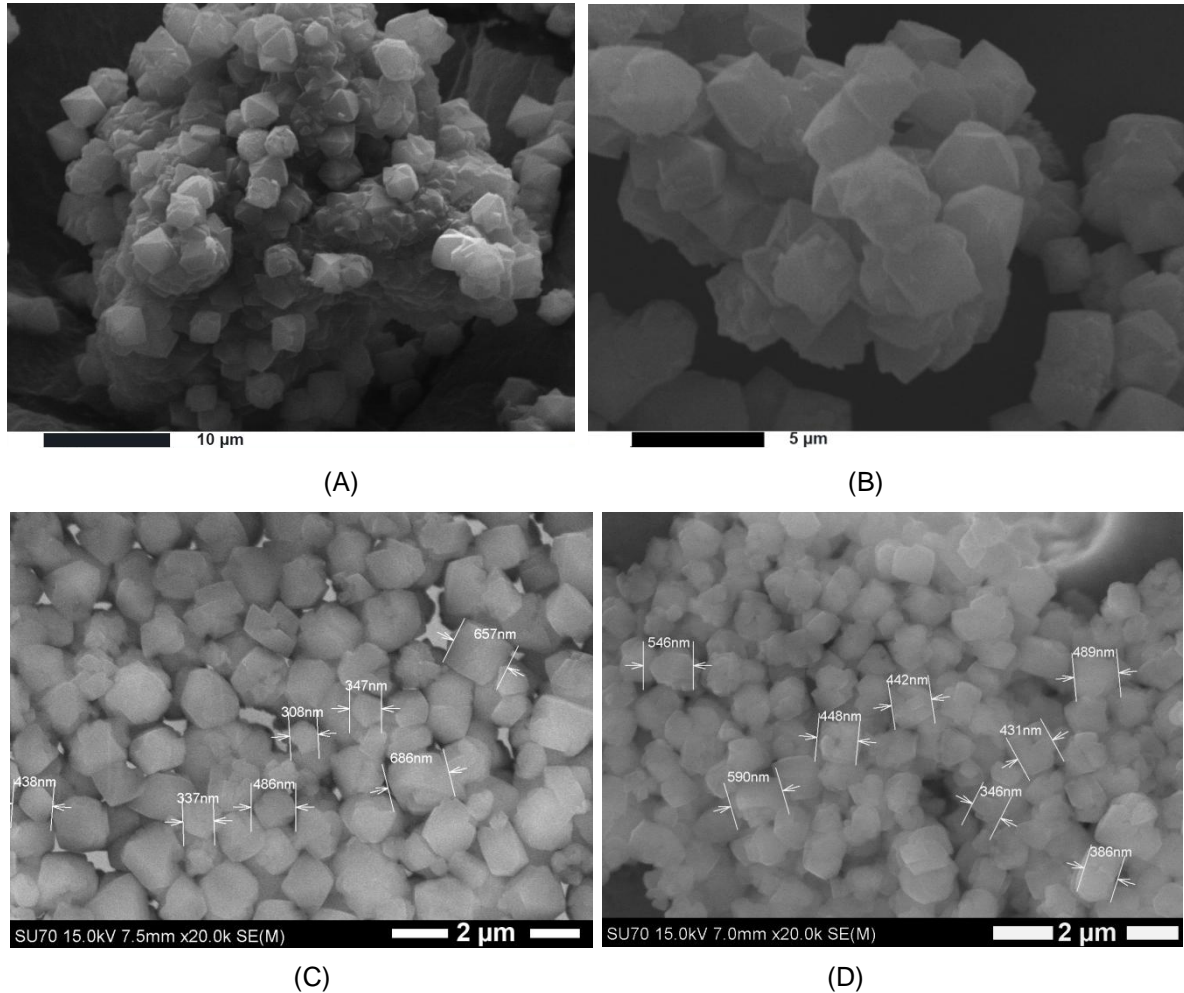


Figura 5.8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das zeólitas FAU. A) FAU-X 5.000x; B) FAU-Y 5.000x; C) Sintética A 20.000x; D) Sintética B 20.000x.

O diâmetro médio das partículas das zeólitas sintéticas A e B foi estimado através das imagens de microscopia e ficaram em torno de 429 nm para A e 576 nm para B, para visualizar as partículas foram necessários aumentos na faixa de 20.000x, enquanto que para as zeólitas sintéticas comerciais IQE (FAU-X e FAU-Y), aumentos de 5.000x foram suficientes para estimar o tamanho de partícula que ficou de 1 a 2 µm.

5.2. Caracterização das amostras: TiO_2 e $\text{TiO}_2 - \text{Fe}^{+3}$

Como descrito na metodologia, o TiO_2 foi inicialmente sintetizado pelo método sol-gel, em meio aquoso e meio alcoólico, amostras (T1B) e (T2B), respectivamente, visando a fase anatase para posteriores testes de fotodegradação. Os resultados discutidos a seguir serão centralizados nas amostras obtidas a partir do método de síntese mais eficiente para obtenção da fase de interesse, através da caracterização inicial por difração de raios X.

Cabe destacar que o TiO_2 também foi sintetizado em meio alcoólico com adição de solução de hidróxido de amônio 25%, amostra (T3B), devido ao fato de que no processo de síntese dos compósitos zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2 - \text{Fe}^{+3}$, foi necessário a adição desta solução, para que não ocorresse a desaluminização da zeólita.

Os difratogramas da Figura 5.9 apresentam os resultados obtidos nas sínteses do TiO_2 , e após refinamento de Rietveld que permitiu identificar as fases cristalinas das amostras. As sínteses onde foram utilizados álcool isopropílico (T2B) como solvente e álcool isopropílico com ajuste de pH (T3B) mostraram-se mais eficientes na formação da fase desejada (anatase). Por outro lado com o uso da água como solvente, a amostra (T1B) apresentou uma mistura entre anatase, brokita e rutilo.

O tamanho médio de cristalito da amostra T2B, calculado através da equação de Scherrer, foi de 14 nm. Com o ajuste do pH para 6,0, com a adição da solução de hidróxido de amônio 25% no processo de síntese do dióxido de titânio em meio alcoólico, não foi observada nenhuma outra fase ou impurezas na amostra (T3B), e o tamanho médio do cristalito foi de 15 nm.

De acordo com os resultados encontrados por difração de raios X (Figura 5.9), as caracterizações apresentadas na sequência foram feitas apenas com as amostras T2B e T3B, referentes ao TiO_2 puro na fase anatase, bem como as amostras T2A e T3A, referentes ao TiO_2 anatase dopado com Fe^{+3} . A amostra obtida

no processo de síntese em meio aquoso apresentou mistura de fases, o que pode dificultar uma posterior aplicação em fotodegradação.

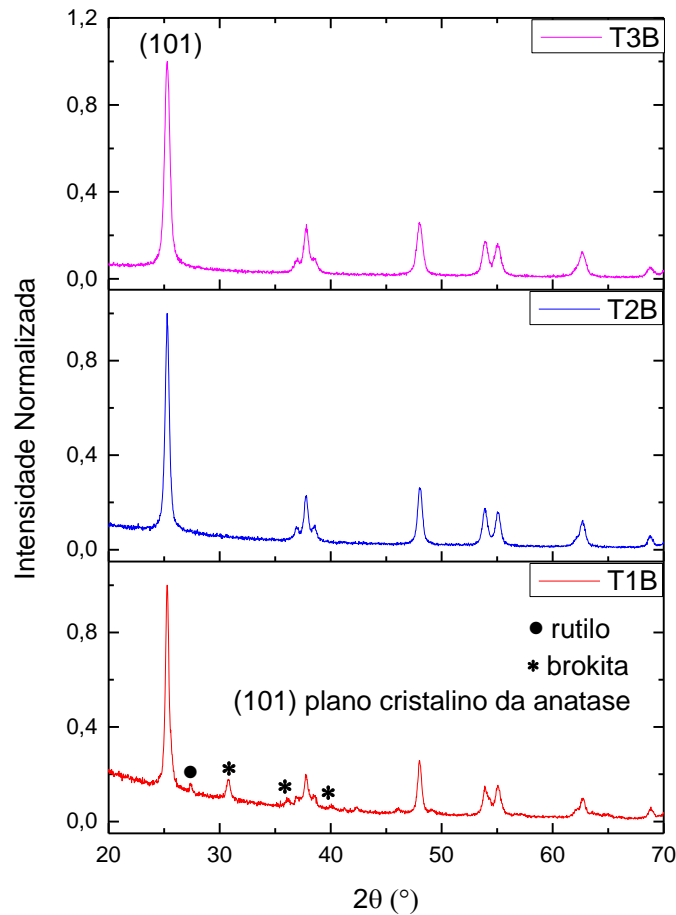


Figura 5.9. Difratogramas de raios X das amostras sintéticas de TiO_2 (T1B) meio aquoso; TiO_2 (T2B) meio alcoólico e TiO_2 (T3B) meio alcoólico com ajuste de pH.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam uma comparação entre as amostras de TiO_2 puro com TiO_2 dopado com Fe^{+3} . Nenhuma fase cristalina que contenha ferro foi identificada nos difratogramas, o que indica que nenhuma segregação significativa de ferro ocorreu na amostra. Segundo Wang et al. (2001), a temperatura de calcinação é um fator importante para que não ocorra a formação de estruturas como Fe_2O_3 e Fe_2TiO_5 , por exemplo. Esses compostos podem aparecer junto a estrutura da titânia quando a calcinação ocorre na faixa de 600-800 °C, sendo que a temperatura utilizada neste trabalho foi de 500 °C.

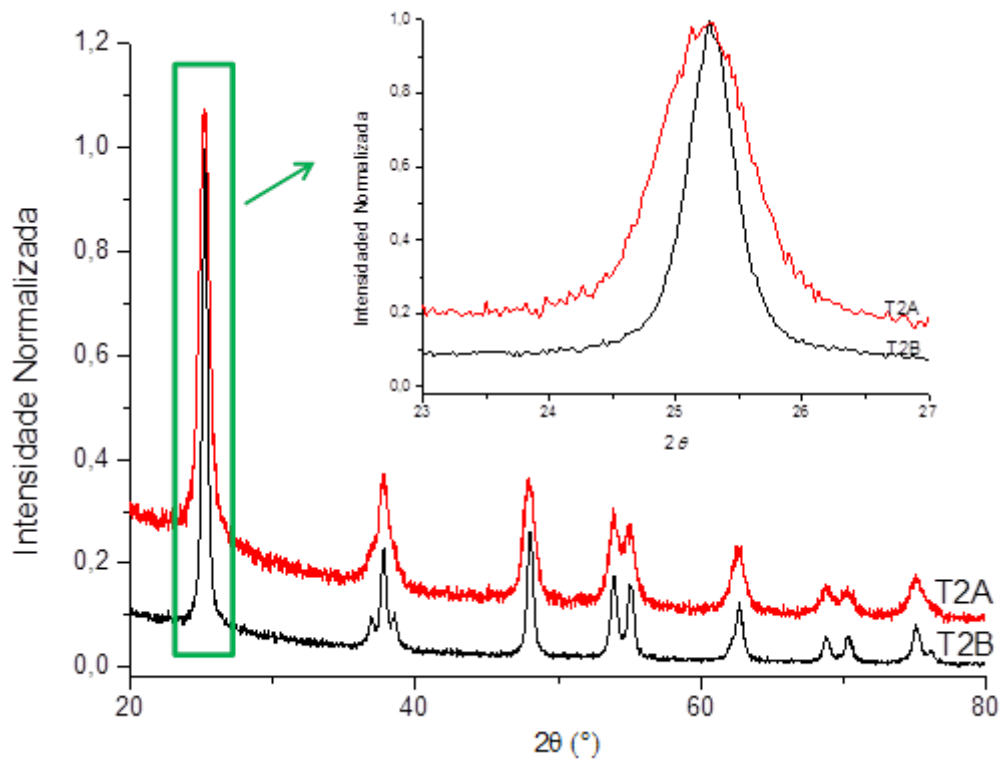


Figura 5.10. Difratogramas de raios X das amostras sintéticas de TiO₂ (T2B) e TiO₂-Fe³⁺ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico.

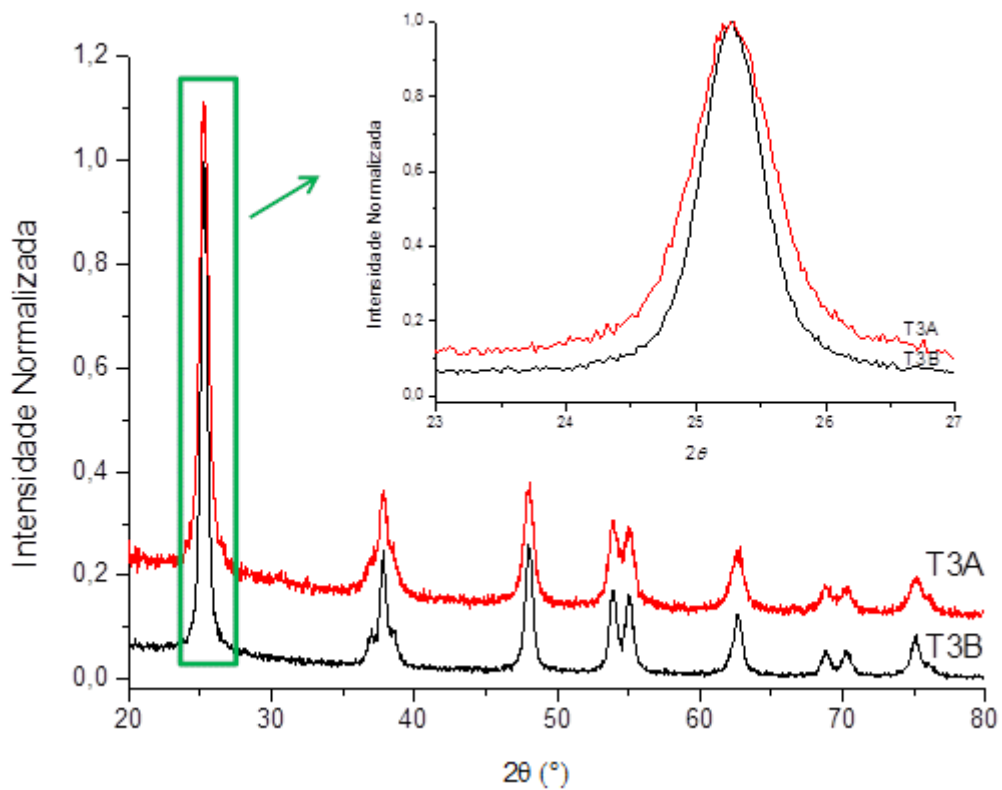


Figura 5.11. Difratograma de raios X das amostras sintéticas de TiO₂ (T3B) e TiO₂-Fe³⁺ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.

É possível verificar um alargamento no pico localizado em $25,2^\circ$, referente ao plano cristalino (101) característico da fase anatase (Figura 5.10 e 5.11) das amostras dopadas com Fe^{+3} . Uma explicação para esta evidência, de acordo com diversos autores, está no tamanho similar dos raios atômicos do Fe^{+3} (0,064 nm) e do Ti^{+4} (0,068 nm). Desta forma quando o Fe^{+3} entra no retículo cristalino e substitui os átomos de Ti^{+4} não ocorre nenhum rompimento na estrutura do cristal. Entretanto, o crescimento da partícula é inibido e por isso ocorre o alargamento do pico (Adán et al., 2007; Hung et al., 2008; Asilturk et al., 2009; Li et al., 2011; Izadyar e Fatemi, 2013).

Através da equação de Scherrer e da largura a meia altura do pico referente ao plano cristalino característico (101), foi possível constatar que o tamanho do cristalito diminuiu. A amostra dopada T2A apresentou tamanho médio de cristalito igual a 6,5 nm e a amostra T3A de 8,2 nm. O que indica a substituição dos íons Ti^{+4} por íons Fe^{+3} na rede cristalina.

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia de infravermelho, informa sobre os modos rotacionais e vibracionais das moléculas, sendo alguns modos somente observados na espectroscopia Raman. As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no Infravermelho ou através do espalhamento de fótons, como na espectroscopia Raman (Rodrigues e Galzerani, 2012).

As diferentes fases cristalinas do TiO_2 possuem modos vibracionais distintos e, conseqüentemente, apresentam espectros de espalhamento Raman diferentes. Existe 10 modos de vibração das moléculas com a seguinte representação $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos de A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos em espectroscopia Raman, e geralmente dão origem a cinco picos (Zeng et al., 2013; Fagan et al., 2016). A Figura 5.12 mostra que os cinco picos foram localizados em 143,1 (E_g), 196 (E_g), 396,4 (B_{1g}), 515,2 ($A_{1g} + B_{1g}$) e 638,4 cm^{-1} (E_g), respectivamente, os quais são a assinatura espectral da fase anatase do dióxido de titânio. Desta forma conclui-se com mais esta técnica de caracterização que os materiais sintetizados estão cristalizados na fase anatase, fato que também foi constatado por difração de raios X.

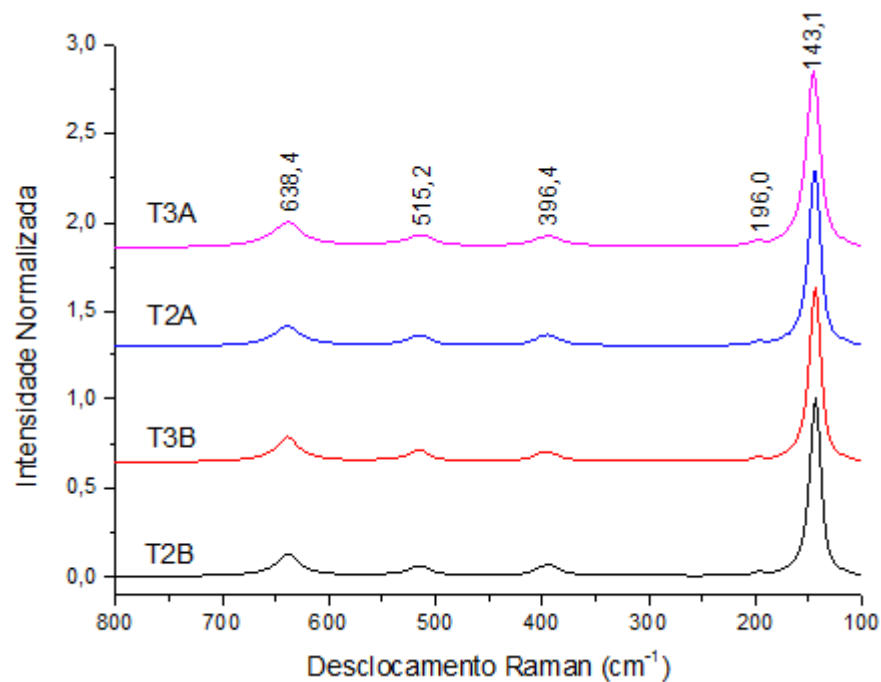


Figura 5.12. Espectros de Raman das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B), TiO_2 (T3B), $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A).

As Figuras 5.13 e 5.14, apresentam os espectros de FTIR, das amostras sintetizadas pelo método sol-gel em meio alcoólico e em meio alcoólico com ajuste de pH, respectivamente.

Todas as amostras apresentaram espectros de FTIR muito semelhantes e característicos de vibrações da molécula de TiO_2 , com exceção da amostra T3B (Figura 5.14), onde ocorreu o surgimento de bandas em torno de 3.400 e 1.600 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento e flexão, respectivamente, do grupo funcional hidroxila das moléculas de água adsorvida (Cheng et al., 2004). A banda larga com vibração entre $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ é característica dos movimentos de alongamento das ligações Ti-O-Ti (Li et al., 2011; Fagan et al., 2016). Nenhuma vibração de atribuição ao ferro foi encontrada nos espectros de infravermelho, muito provavelmente devido à pequena quantidade (5% m/m) que foi dopada no titânio.

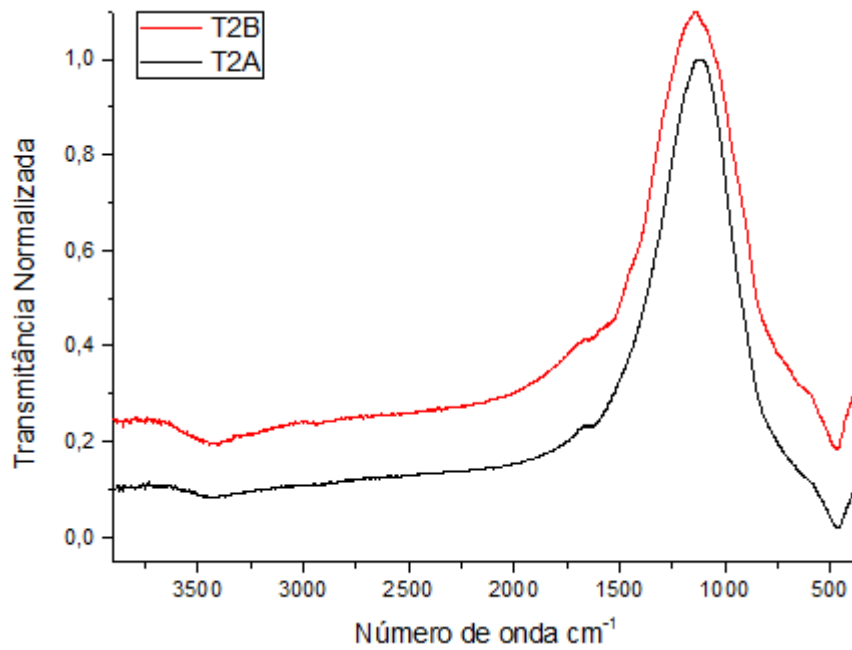


Figura 5.13. Espectros no infravermelho - FTIR das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico.

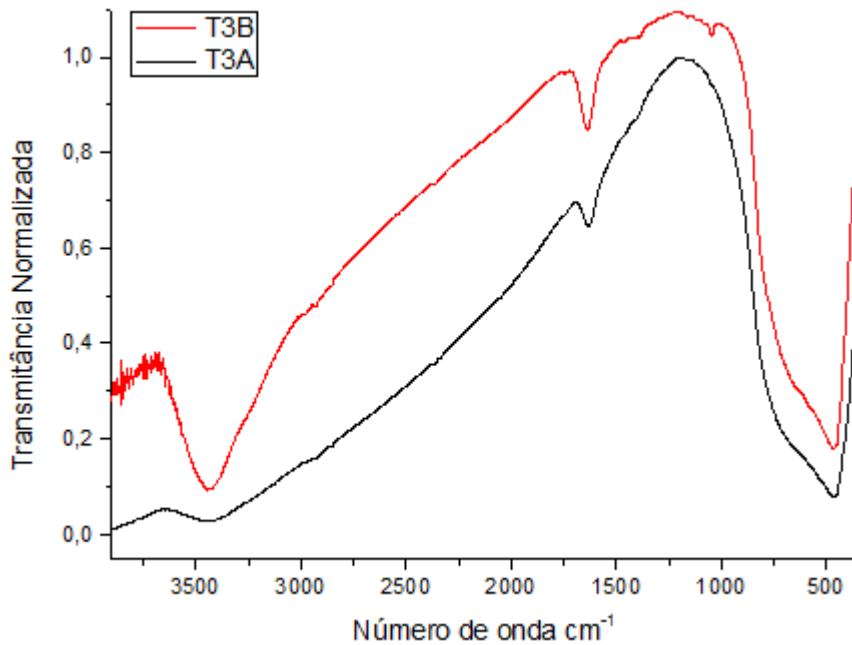


Figura 5.14. Espectros no infravermelho - FTIR das amostras sintéticas de TiO_2 (T3B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.

Semicondutores como TiO_2 necessitam ser excitados com radiação no comprimento de onda em torno de 365 nm (região ultravioleta), devido seu elevado valor da banda proibida (3,2 eV - anatase). Sabe-se que apenas de 4 a 7% da

radiação solar possui um comprimento abaixo de 400 nm. Para melhorar o uso destes fotocatalisadores e obter-se um maior aproveitamento, a dopagem com metais como ferro podem estender a banda de adsorção destes compostos (Xu et al., 2010; Li et al., 2011).

Por meio da Figura 5.15 é possível avaliar a absorção dos materiais dopados e não dopados, na região do UV-Vis, estimar o valor da banda proibida de cada amostra, e verificar se a incorporação de íons Fe^{+3} foi eficiente para o aproveitamento da luz visível como fonte de ativação. Os espectros do TiO_2 obtidos pelos dois processos de síntese são característicos deste material, como máximo de absorção de 300 a 400 nm em acordo ao reportado (Asilturk et al., 2009; Bhatia e Dhir, 2016). A energia da banda proibida calculada a partir da Equação 4.3 com o comprimento de onda (nm), que é obtido por extrapolação da tangente à curva de absorbância até o eixo x, apresentou valores de 3,22 eV e 3,29 eV para as amostras T3B e T2B, respectivamente.

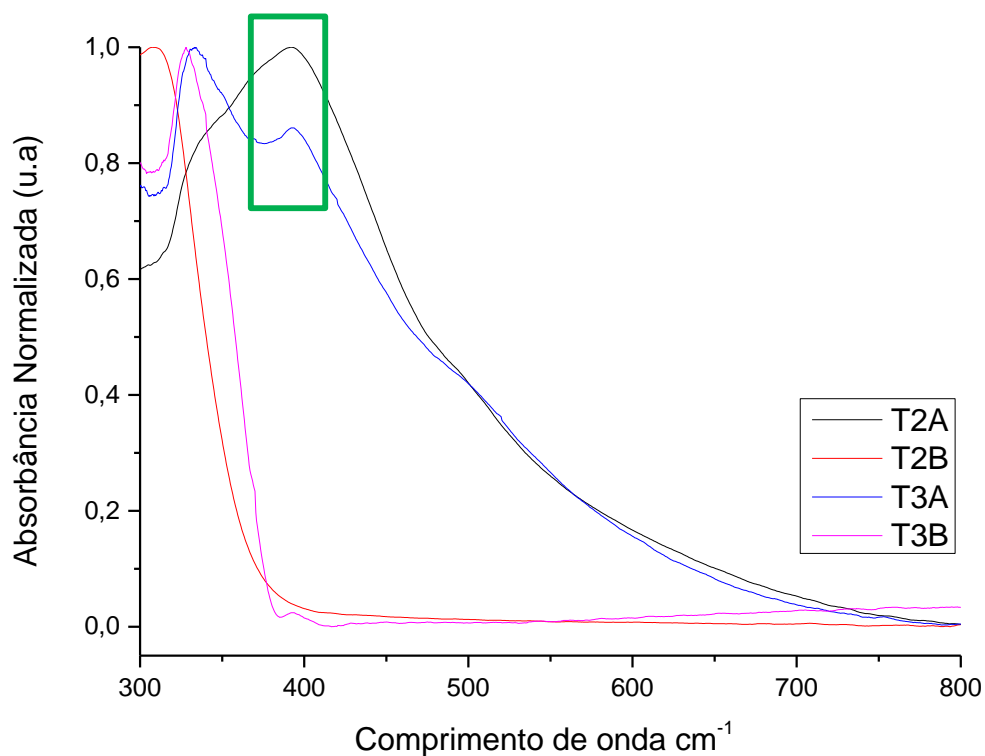


Figura 5.15. Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras sintéticas de TiO_2 (T2B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T2A) método sol-gel em meio alcoólico e TiO_2 (T3B) e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.

Com a incorporação dos íons Fe^{+3} , a banda de absorção foi estendida para comprimentos de onda na região do visível e a banda proibida das amostras T2A e T3A foi menor do que o valor encontrado para TiO_2 , como já se esperava. Para a amostra T2A o valor foi de 2,19 eV e para T3A 2,17 eV, o que indica que os materiais podem ser utilizados para fotodegradação com o uso da luz solar como fonte de emissão. Diversos autores reportam valores de energia da banda proibida dos materiais dopados com diferentes metais, e diferentes quantidades do dopante, o que influencia diretamente na redução da banda proibida (Alamgir et al., 2014).

Cabe destacar que nas amostras dopadas a curva de absorção apresentou um pico acentuado entre 400-450 nm, este fato pode estar relacionado com a presença dos íons ferro. Asilturk et al. (2009) reportaram o mesmo comportamento em seus estudos.

Imagens típicas de FEG-MEV de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ são mostradas nas Figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19. Nas imagens (5.16 - A e 5.17 - A) é possível observar que as partículas de TiO_2 oriundas da síntese em meio alcoólico, apresentam-se em grandes blocos aglomerados, o que não ocorre com as amostras obtidas pelo método de síntese onde o pH foi ajustado para 6,0 com a solução de hidróxido de amônio 25% (Figuras 5.18 e 5.19). Mutuma et al (2015) observaram comportamento semelhante quando estudaram a síntese de titânio em diferentes faixas de pH (2, 4, 7 e 9) pelo método sol-gel.

Quando as imagens foram feitas com mais proximidade dos grandes blocos, foi possível observar o agregado de pequenas partículas, na escala nanométrica, formando o grande bloco (Figuras 5.16 - B e C e Figura 5.17 - B).

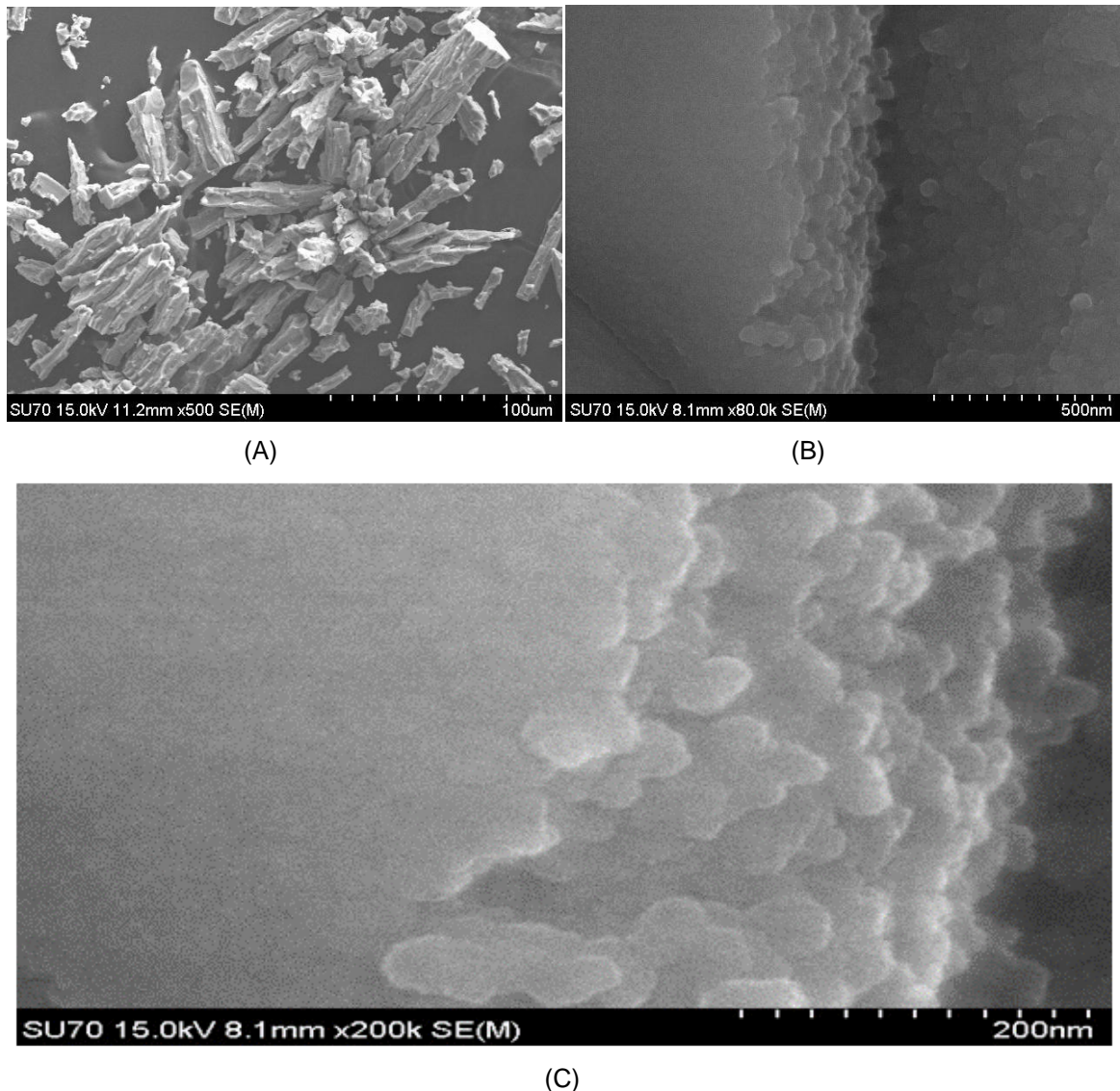


Figura 5.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sintética TiO_2 (T2B) método sol-gel meio alcoólico.

Costa et al. (2006) observaram experimentalmente em seus estudos que os aglomerados de TiO_2 são de característica mole (formados por forças fracas de Van der Waals), pois podem ser facilmente desaglomerados em almofariz de ágata. Li et al. (2011) também observaram aglomerados irregulares com tamanhos variando de 4 até 10 μm .

A presença de íons Fe^{+3} na amostra dopada foi mais uma vez constatada, através dos resultados obtidos por EDS. Na Figura 5.17 foi escolhida uma região central e representativa do todo, que permitiu a identificação de ferro na amostra dopada. Diferente dos resultados anteriores, as amostras obtidas com ajuste de pH

apresentaram morfologia bastante característica com nanopartículas esféricas de TiO_2 (Figura 5.18), amplamente reportado na literatura (Alamgir et al., 2014; Bhatia e Dhir, 2016; Prekajsk et al., 2016).

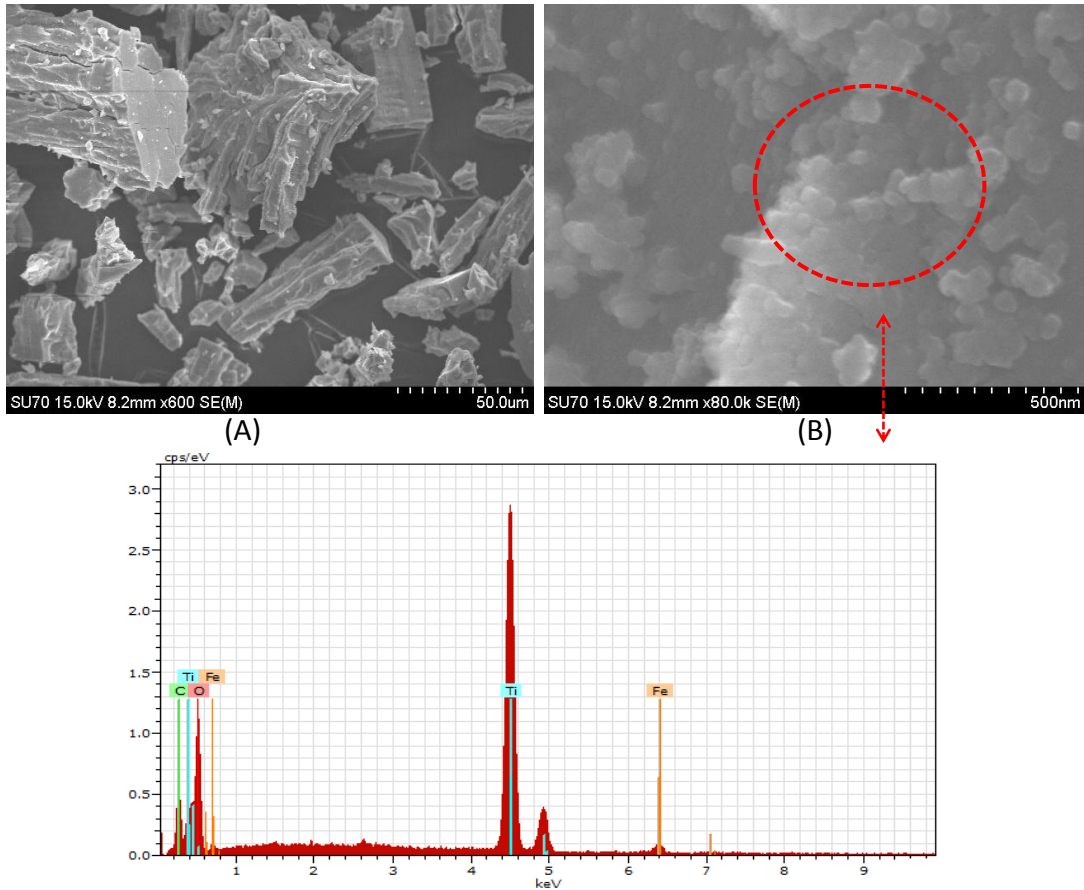


Figura 5.17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS da amostra sintética TiO_2 - Fe^{+3} (T2A) método sol-gel em meio alcoólico.

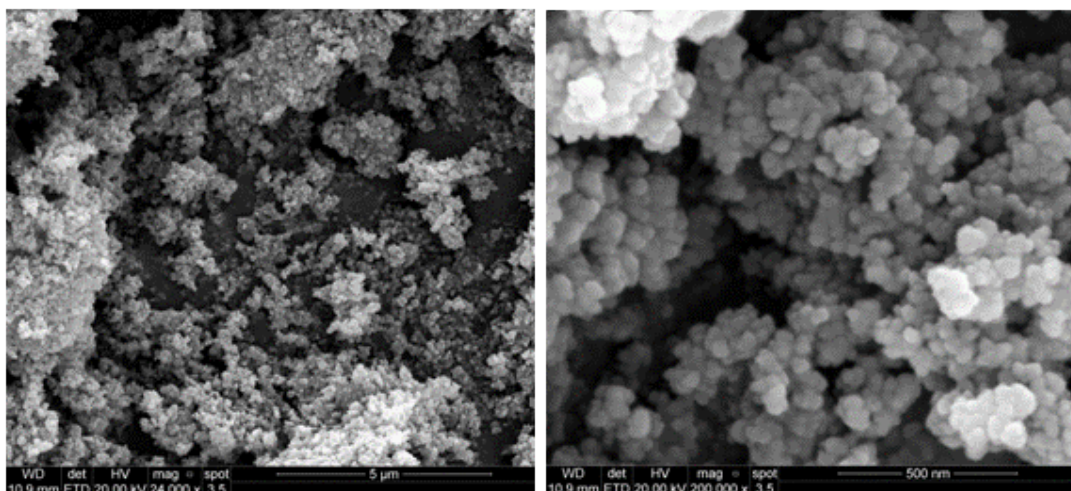


Figura 5.18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) da amostra sintética TiO_2 (T3B) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.

A presença de íons Fe^{+3} evidenciado novamente na amostra, pelo sistema de energia dispersiva (EDS) (Figura 5.19), reforçando os resultados já discutidos por outras técnicas como difração de raios X e espectroscopia de refletância difusa.

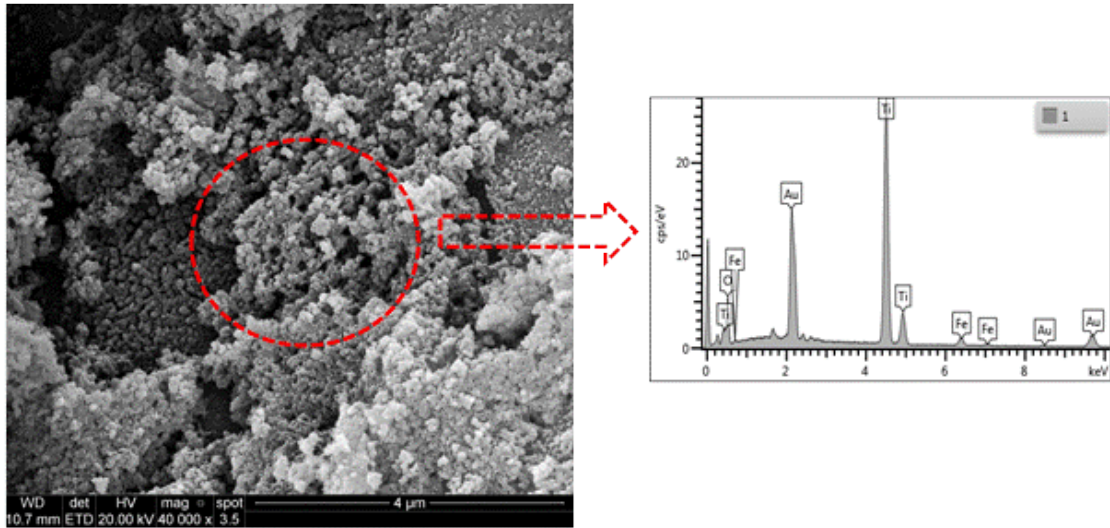


Figura 5.19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e EDS da amostra sintética $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH.

Complementarmente à técnica de FEG-MEV as amostras T3A e T3B foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET para TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ são apresentadas na Figura 5.20.

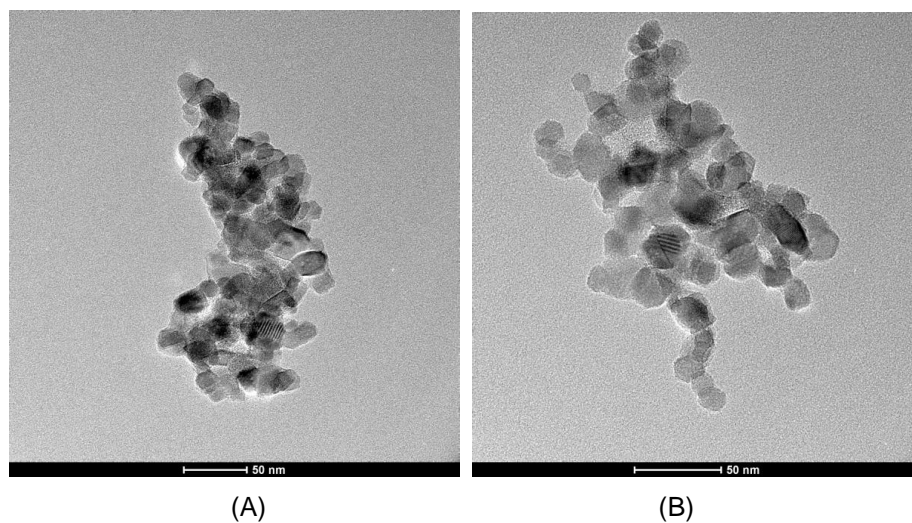


Figura 5.20. Imagens de MET das amostras sintéticas. A) $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (T3A) e B) TiO_2 (T3B). Escala 50 nm.

De acordo com a Figura 5.20, as amostras sintetizadas pelo método sol-gel em meio alcoólico com ajuste de pH apresentaram partículas nanométricas como esperando através dos resultados obtidos pelas imagens de MEV. As partículas apresentaram tamanhos inferior à 50 nm.

Ao analisar a Tabela 5.2 pode-se verificar as propriedade texturais das amostras de TiO_2 e TiO_2 dopado com Fe^{+3} , sintetizadas pelo método sol-gel com e sem ajuste de pH.

Tabela 5.2. Propriedades texturais das amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ sintetizados pelo método sol-gel em meio alcoólico com e sem ajuste de pH.

Amostra	S_{BET}	Tamanho poro	Volume poro
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	nm	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
T2A - $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	68	5,8	0,15
T2B - TiO_2	38	7,1	0,10
T3A - $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	76	10,1	0,21
T3B - TiO_2	73	12,4	0,31

Os valores de área superficial das amostras sintetizadas com ajuste de pH (T3A e T3B), são superiores aos valores encontrados para aquelas sintetizadas pelo método convencional (T2A e T2B). Este resultado pode estar relacionado com o tamanho de partícula, sabe-se que quanto menor a partícula, maior a área superficial (Porkodi e Arokiamary, 2007). Como já verificado nas imagens de microscopia (FEG-MEV e MET), as amostras T3A e T3B possuem partículas na escala nanométrica, e as amostras T2A e T2B apresentaram-se aglomeradas em grandes blocos irregulares.

É possível verificar um aumento na área superficial da amostra dopada com Fe^{+3} (T2A e T3A), quando comparadas as amostras de TiO_2 não dopada (T2B e T3B). Isso pode acontecer pela incorporação do dopante na superfície dos materiais. Dopantes catiônicos podem aumentar os níveis de vacância de oxigênio através do efeito de valência, ou efeitos de redução/oxidação, resultando em cargas diferentes na superfície do material dopado em comparação com o material não dopado. Isso conduz a uma maior ou menor aglomeração e, interfere diretamente na área

superficial e porosidade dos materiais. Dopantes incorporados têm uma tendência a concentrar-se na superfície de nanomateriais e, se o agente dopante tem um estado de valência diferente (neste caso inferior) ocorrerão ligações insaturadas na superfície que vai elevar a energia superficial do material dopado. Todos estes fatores têm papel significativo no aumento da área superficial específica. Quando a concentração de cátion dopante é muito elevada, pode ocorrer a distribuição do dopante pelos poros do material. (Prekajsk et al., 2016; Li et al 2011).

Ao analisar o tamanho médio de poro e volume médio total de poros, observa-se que no material dopado houve uma redução tanto no tamanho quanto no volume de poros, quando comparado com o material não dopado, indicando que pode ter ocorrido a distribuição de Fe^{+3} nos poros do material, com exceção da amostras T2A que apresentou volume de poro superior.

5.3. Caracterização dos compósitos: zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$

Para a síntese dos compósitos, foi utilizada a zeólita faujasita tipo Y sintética A, principalmente por apresentar razão Si/Al de acordo com o esperado pelo processo de síntese. A zeólita faujasita tipo Y sintética B apresentou razão Si/Al maior do que o esperado, o que pode estar relacionado com a lixiviação de Si do reator, como mencionado anteriormente, demonstrando que a síntese em reator de vidro torna o processo de difícil controle e previsão das propriedades da zeólita formada.

Neste item os compósitos via mistura mecânica (C1A e C1B) e sol-gel (C2A e C2B) são avaliados em alguns aspectos como preservação da estrutura da zeólita, homogeneidade e recobrimento da superfície da zeólita pelos materiais (TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$). Acredita-se que estas características possam influenciar diretamente nas posteriores aplicações dos compósitos em fotodegradação. As principais técnicas utilizadas foram difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV).

É possível verificar o pico localizado em $25,2^\circ$, referente ao plano cristalino (101) característico da fase anatase em todos os compósitos sintetizados (Figura

5.21). Este resultado sugere que as partículas de TiO_2 , puras ou dopadas, encontram-se depositadas na superfície das zeólitas (Nagarjuna, et al. 2015; Cheng e Han, 2016).

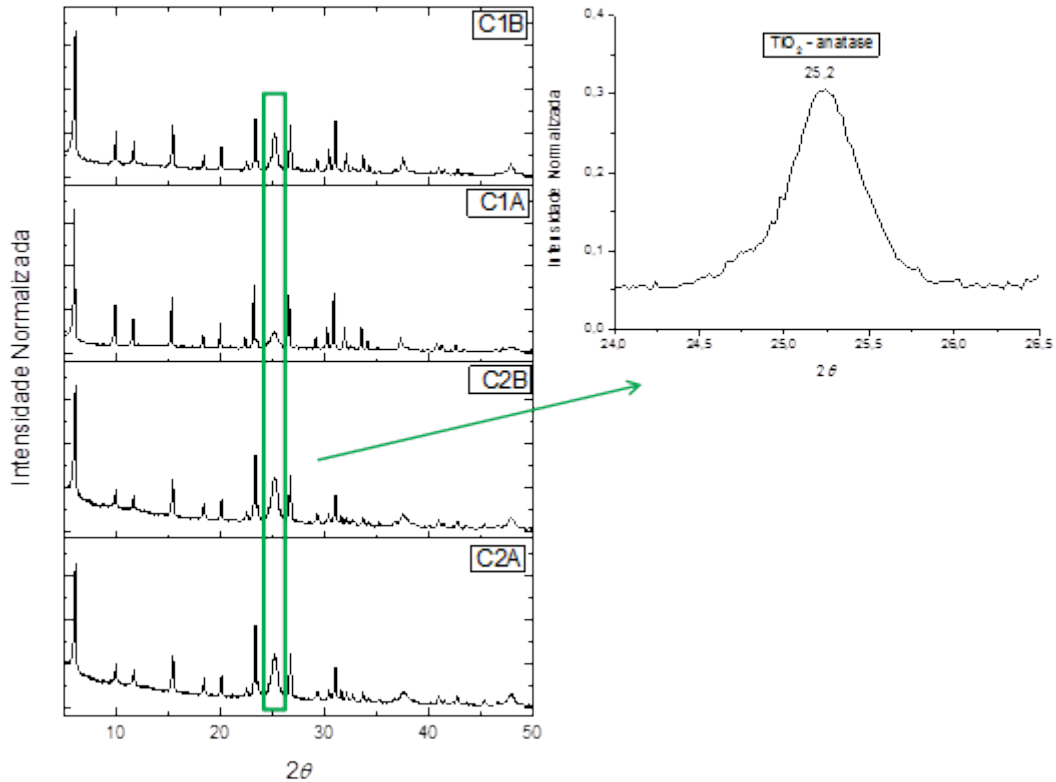


Figura 5.21. Difratogramas de raios X dos compostos: C1B, C1A, C2B e C2A.

Abaixo são apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al da zeólita sintética A, bem como dos compostos- zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, para ambos processos de síntese. Na Figura 5.22 são apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos sintetizados pelo método de mistura mecânica. É possível verificar que as intensidades dos picos inicialmente existentes na zeólita FAU, mantiveram-se após a preparação do composto, ou seja, após incorporação da anatase pura ou dopada, pouca mudança ocorreu na estrutura da zeólita. Este resultado sugere que o método de síntese via mistura mecânica não modifica os ambientes químicos da zeólita.

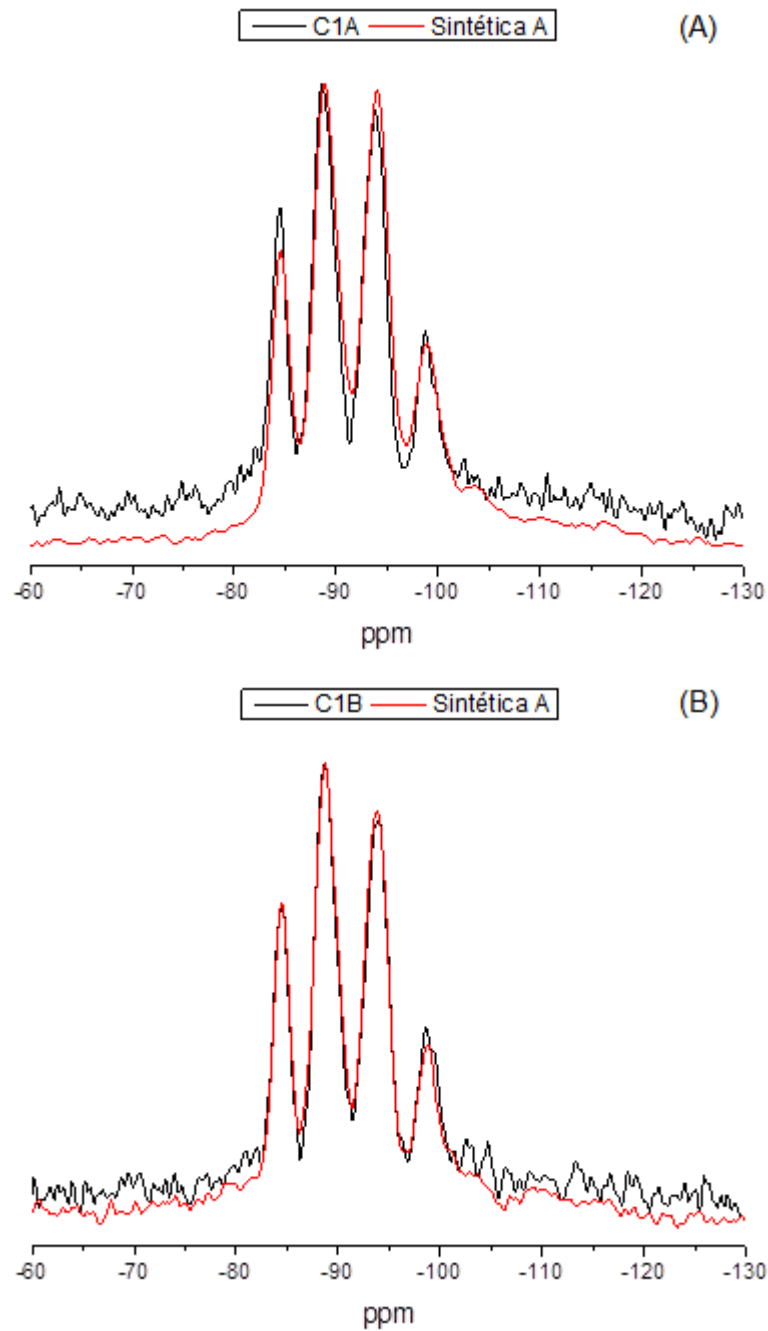


Figura 5.22. Espectros de RMN de ^{29}Si . A) compósito C1A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C1B em comparação com zeólita sintética A.

Com os dados dos espectros de RMN de ^{27}Al dos compósitos C1A e C1B (Figura 5.23) é possível confirmar que nenhuma mudança significativa ocorreu na estrutura da zeólita FAU. O único pico revelado em torno de 60 ppm, é característico de alumínio tetraédrico, ou seja, alumínio na rede cristalina (Lippmaa et al., 1981; Guerra et al., 2012).

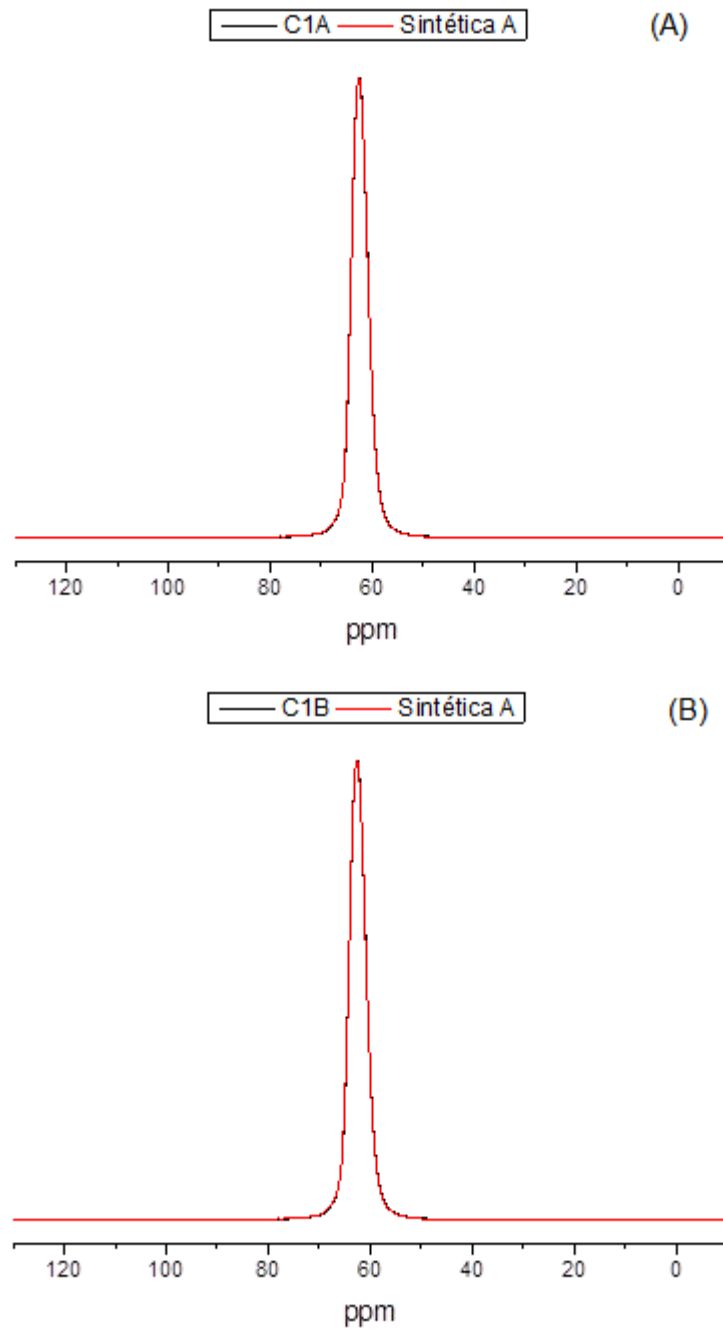


Figura 5.23. Espectros de RMN de ^{27}Al . A) compósito C1A em comparação com zeólita sintética A, B) compósito C1B em comparação com zeólita sintética A.

Comportamento diferente foi encontrado nos espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al dos compósitos via sol-gel. Em comparação com o espectro inicial da zeólita sintética A, pode-se comprovar uma mudança nos ambientes químicos, indicando uma possível desaluminização (Figura 5.24). Inicialmente a zeólita apresentou razão Si/Al de 1,57 após síntese via sol-gel a razão Si/Al dos compósitos aumentou entre 10 e 12%, com valores de 1,72 e 1,75 para amostras C2A e C2B, respectivamente.

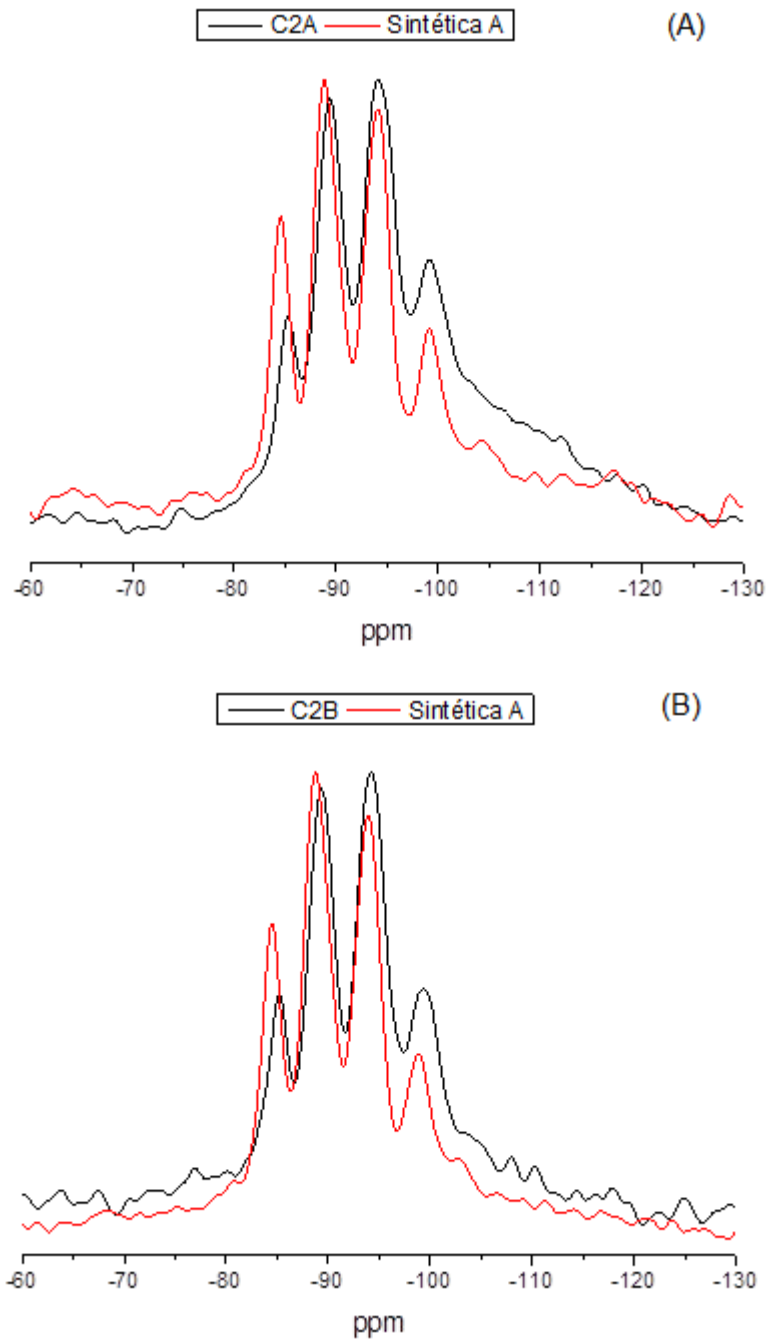


Figura 5.24. Espectros de RMN de ^{29}Si . A) composto C2A em comparação com zeólita sintética A, B) composto C2B em comparação com zeólita sintética A.

Com os resultados de RMN de ^{27}Al , pode-se comprovar a desaluminização da zeólita FAU. O pico referente ao alumínio tetraédrico, apresentou-se levemente deslocado e alargado em ambas amostras (Figura 5.25). Também ficou evidenciado a presença de alumínio octaédrico, ou seja, alumínio que está fora da rede cristalina da zeólita, através do pico em torno de 0 ppm.

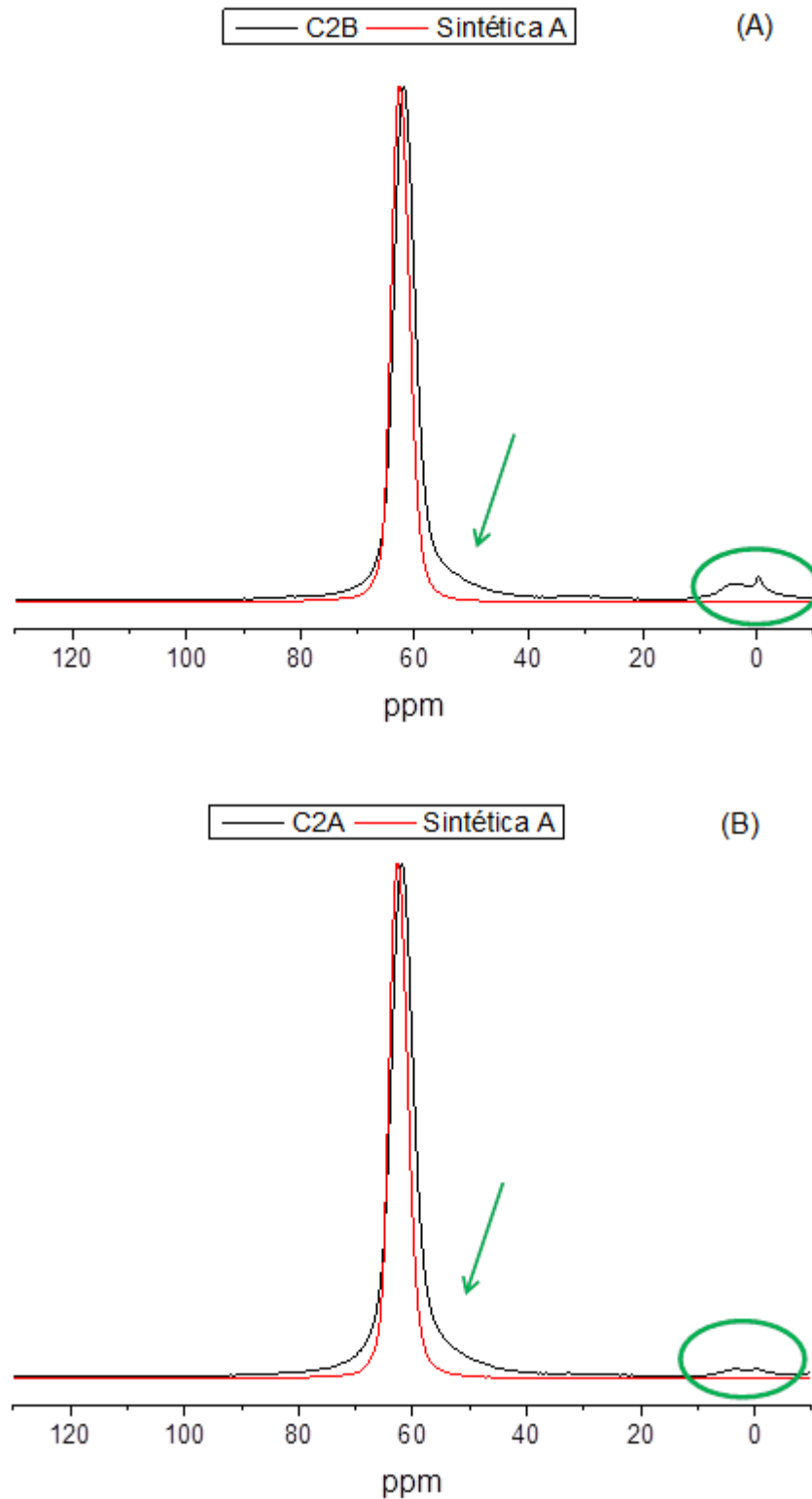


Figura 5.25. Espectros de RMN de ^{27}Al . A) composto C2A em comparação com zeólita sintética A, B) composto C2B em comparação com zeólita sintética A.

Para avaliar o recobrimento de TiO_2 , dopado e não dopado com íons Fe^{+3} , na superfície da zeólita, as imagens de microscopia (FEG-MEV) foram utilizadas. Para os compostos via mistura mecânica pouca uniformidade foi verificada nas imagens

de microscopia (Figuras 5.26 e 5.27), onde pode-se observar grandes blocos aglomerados de TiO_2 ao redor das zeólitas e não necessariamente em sua superfície (Figuras 5.26 - A e B; 5.27 - A e B). Liu et al. (2015) observaram o mesmo comportamento em amostras de compósitos, TiO_2 /zeólita, preparados através de mistura mecânica.

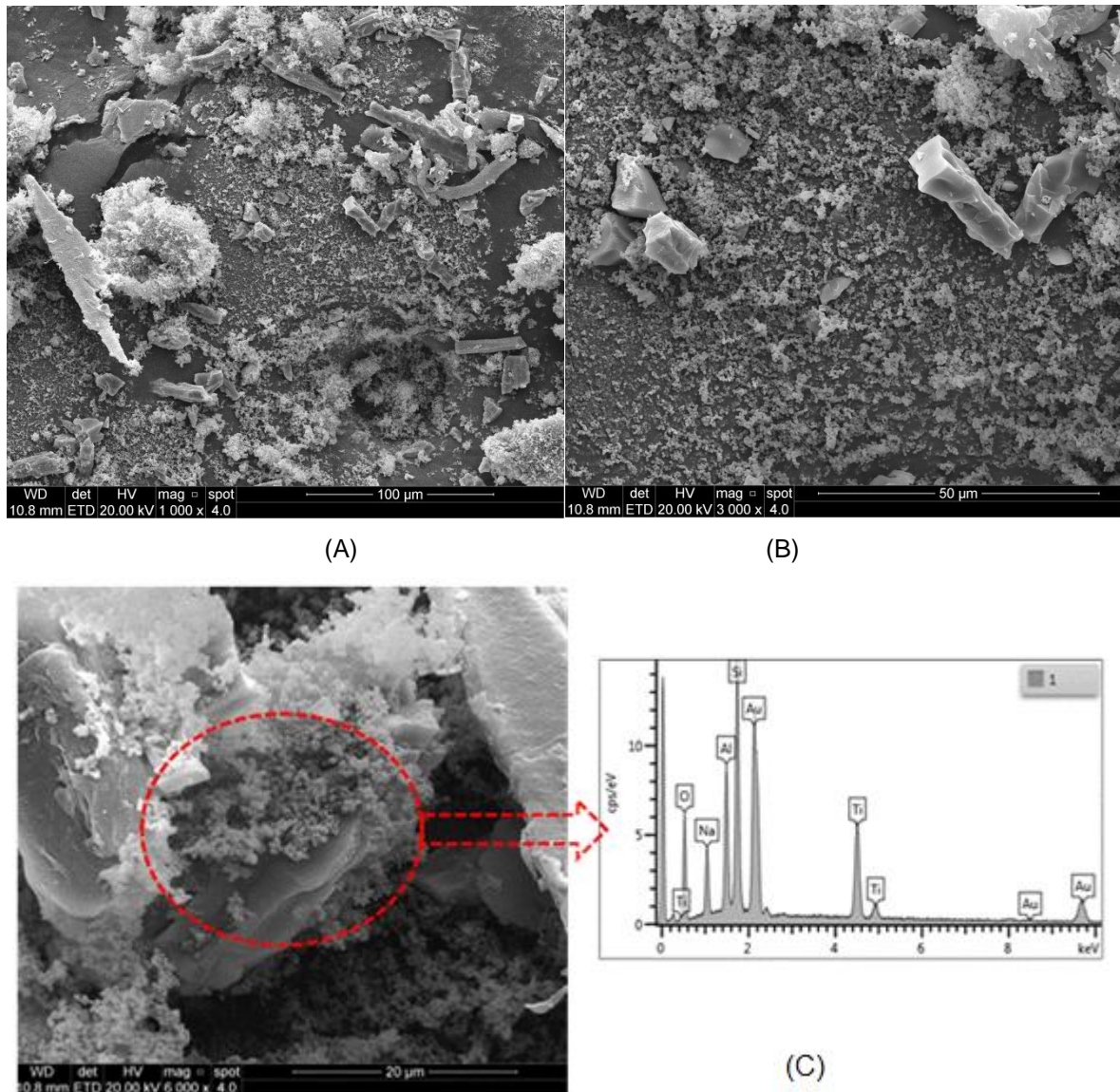


Figura 5.26. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C1B obtido via mistura mecânica.

Em determinadas porções das amostras C1A e C1B, as partículas de zeólitas encontram-se dispersas nos grandes blocos de TiO_2 , dopado ou não dopado (Figuras 5.26 - C e 5.27 - C). Através do EDS foi possível verificar a presença dos

elementos característicos da zeólita (Si, Al, Na e O), bem como (Ti) e (Fe) nas amostras dopadas.

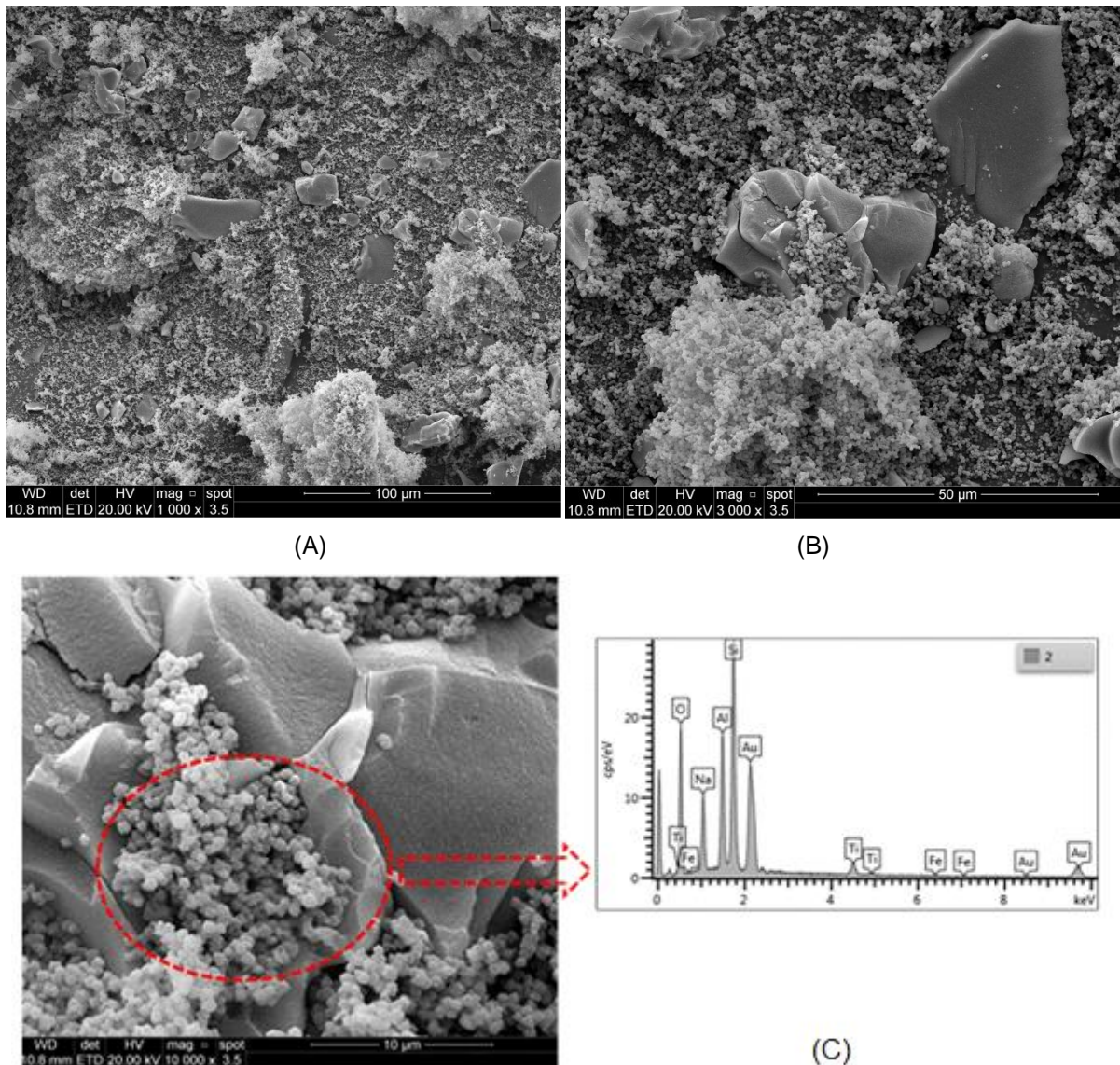
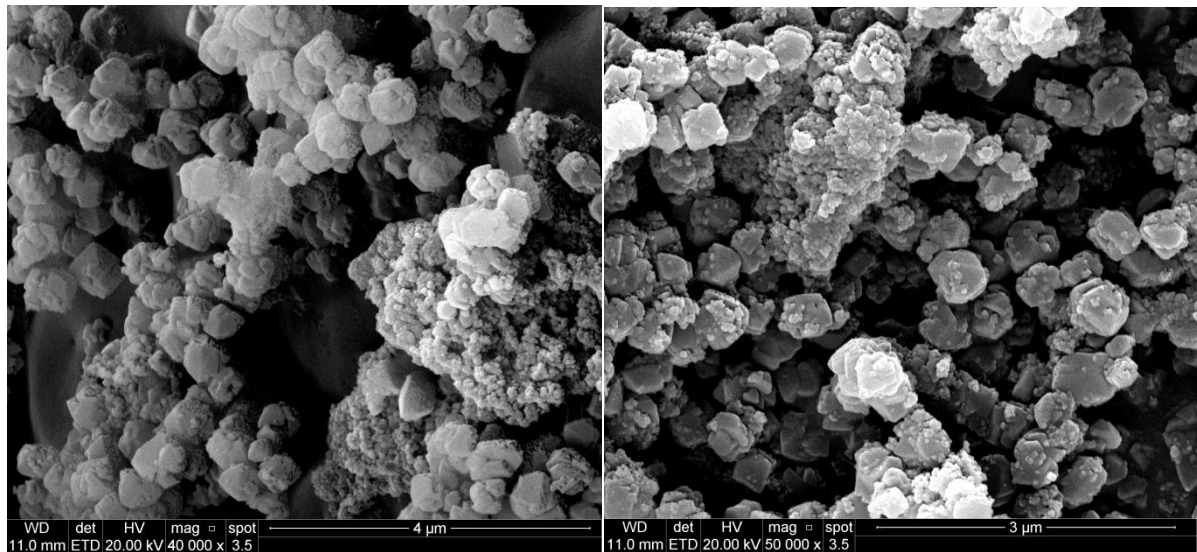


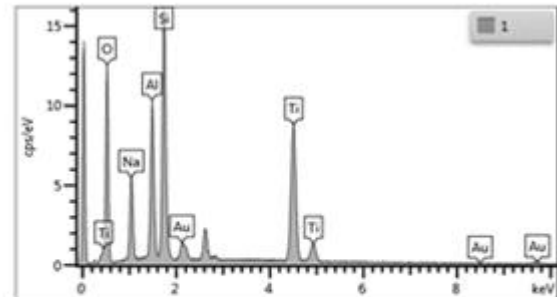
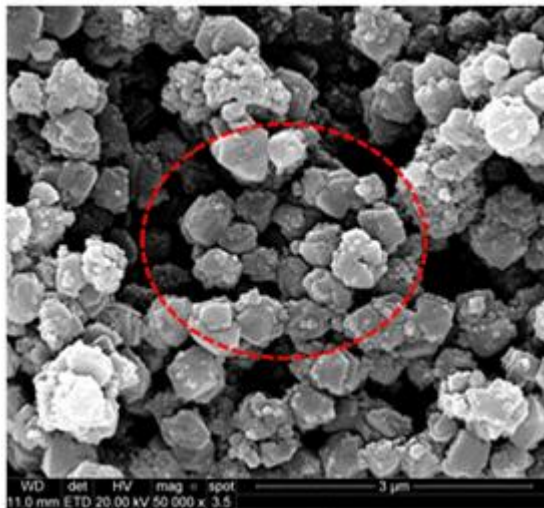
Figura 5.27. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do composto C1A obtido via mistura mecânica.

Como esperado, o grau de recobrimento da superfície da zeólita efetivamente nos compostos método sol-gel é visivelmente uniforme e representativo da amostras (Figuras 5.28 e 5.29), para visualizar as partículas de TiO_2 nos compostos foi necessário aumentos em torno de 50.000x, devido ao tamanho na escala nanométrica do dióxido de titânio.



(A)

(B)



(C)

Figura 5.28. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do compósito C2B obtido via sol-gel.

As análises de EDS confirmaram a presença de Fe^{+3} na amostra dopada C2A (Figura 5.29 - C), além dos elementos característicos da zeólita (Si, Al, Na, O). As imagens dos compósitos C2A e C2B estão de acordo com o esperado para produtos obtidos pelo método sol-gel, que propicia uma maior homogeneidade no recobrimento da zeólita, estes resultados já foram relatados por outros pesquisadores (Khatamian et al. 2012; Wang et al. 2012).

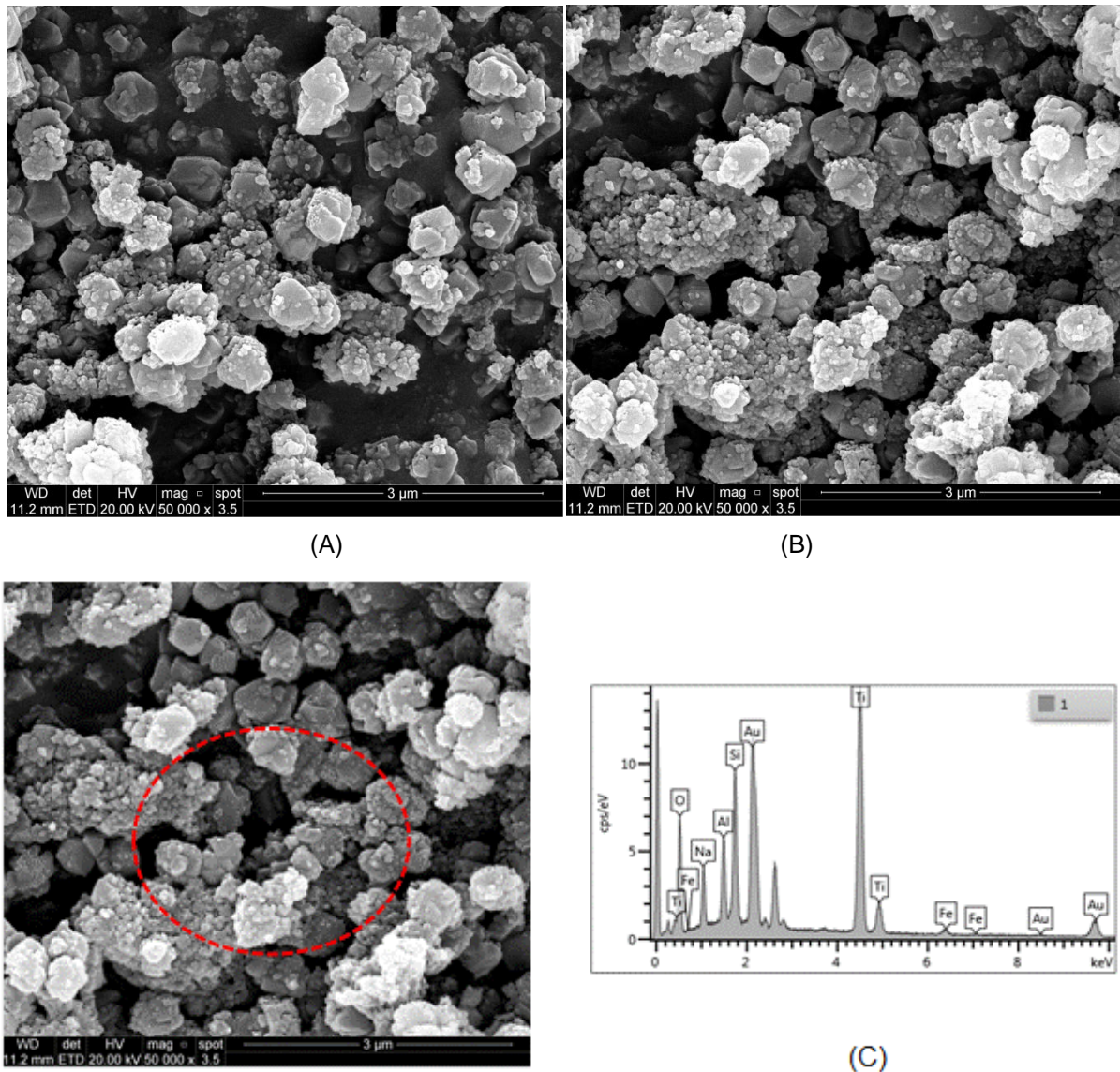


Figura 5.29. Imagens de microscopia (FEG-MEV) e EDS do composto C2A obtido via sol-gel.

De acordo com a Tabela 5.3 pode-se verificar que o carregamento com TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, em todas as amostras de compósitos, diminuiu a área superficial e o volume médio de poros, quando comparadas com a zeólita sintética A sem carregamento ($S_{\text{BET}} = 730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_p = 0,58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Isso indica que alguns dos poros das zeólitas são bloqueados ou preenchidos com partículas de TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, este comportamento já foi relatado por outros autores (Lafjah et al., 2011; Guesh et al., 2016).

Tabela 5.3. Propriedade texturais das amostras de compósitos: C1A, C1B, C2A e C2B sintetizados neste trabalho.

Amostra	S_{BET}	Tamanho poro	Volume poro
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	nm	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
C1A	652	4,3	0,10
C1B	589	4,6	0,09
C2A	410	8,6	0,19
C2B	455	8,7	0,25

Como esperado, o decréscimo na área superficial é mais relevante nas amostras (C2A e C2B) sintetizadas via método sol-gel, devido principalmente as partículas do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ estarem bloqueando mais facilmente os poros da zeólita por serem partículas menores que facilmente se espalham.

O tamanho médio de poros, ao contrário da área superficial, apresentou comportamento diferenciado, os valores praticamente não se alteram para os compósitos via mistura mecânica C1A (4,3 nm) e C1B (4,6 nm) quando comparados com o valor da zeólita sem carregamento sintética A (4,0 nm). Estes resultados indicam uma deposição profunda do dopante nos canais da zeólita, o que afeta o volume total de poros que, por sua vez, influencia na área superficial da amostra (Mohamedi e Al-Esaimi, 2009).

Estes valores foram superiores ao da zeólita sem carregamento para os compósitos via sol-gel C2A (8,6 nm) e C2B (8,7 nm), acredita-se que por se tratar de um tamanho médio de poros da amostra como um todo e, a mesma apresentar um elevado grau de recobrimento pelas partículas dopantes, amostras T3A e T3B (Figuras 5.28 e 5.29), que apresentarem tamanho médio de poro elevado e superior ao da zeólita (Tabela 5.2).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita em comparação com os materiais compósitos são apresentadas na Figura 5.30. A zeólita sintética A exibiu uma isoterma combinada entre tipo IV e tipo I, característica de micro e mesoporosidade com uma pequena histerese do tipo H4 de acordo com a

classificação IUPAC. Claramente a deposição das partículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ na superfície da zeólita (suporte) como observado pelas imagens de FEG-MEV (Figuras 5.28 e 5.29) para os compósitos C2A e C2B, bem como a o aglomerado de partículas de zeólita sob ou ao redor do semiconductor como observado nas imagens de FEG-MEV (Figuras 5.26 e 5.27) para os compósitos C1A e C1B, modificou o perfil de isothermas.

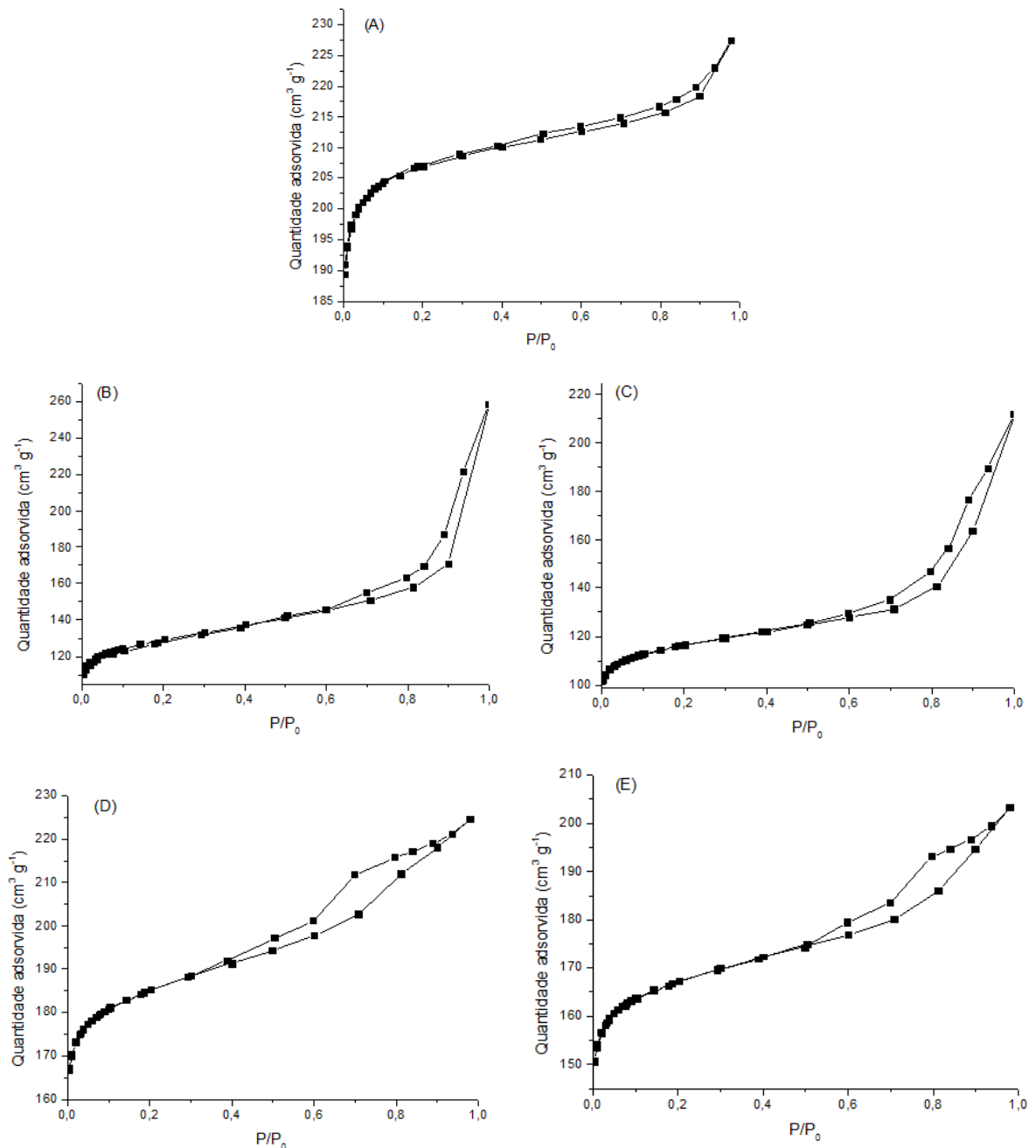


Figura 5.30. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras: A) zeólita sintética A; B) C1A; C) C1B, D) C2A e E) C2B.

Os compósitos apresentaram isotermas correspondente aos tipos II e IV com histerese acentuada do tipo H2 para C2A e C2B e do tipo H3 para C1A e C1B, de acordo com a classificação IUPAC. Essas isotermas são típicas de materiais mesoporosos (2-50 nm). Outro indicativo da presença de mesoporos é a existência de inclinação positiva na curva a pressões relativas superiores a 0,8 (Sing et al., 1985).

A técnica de SAXS é uma excelente ferramenta para a caracterização de diversos materiais, pois permite que a elucidação da estrutura multiescala de partículas com tamanho entre 1 e 100 nm (Beaucage, 1996; Sheppard et al., 2005; Da Silva et al., 2014). As curvas de SAXS dos materiais apresenta uma estrutura formada por níveis de organização constituída por uma região Guinier e por uma lei de potência. A primeira permite uma estimativa do raio de giro de Guinier (Rg), ou seja, o tamanho das partículas primárias, enquanto a segunda fornece detalhes sobre a organização do sistema. A Figura 5.31 mostra as curvas de espalhamento para os compósitos em comparação com a zeólita sintética A.

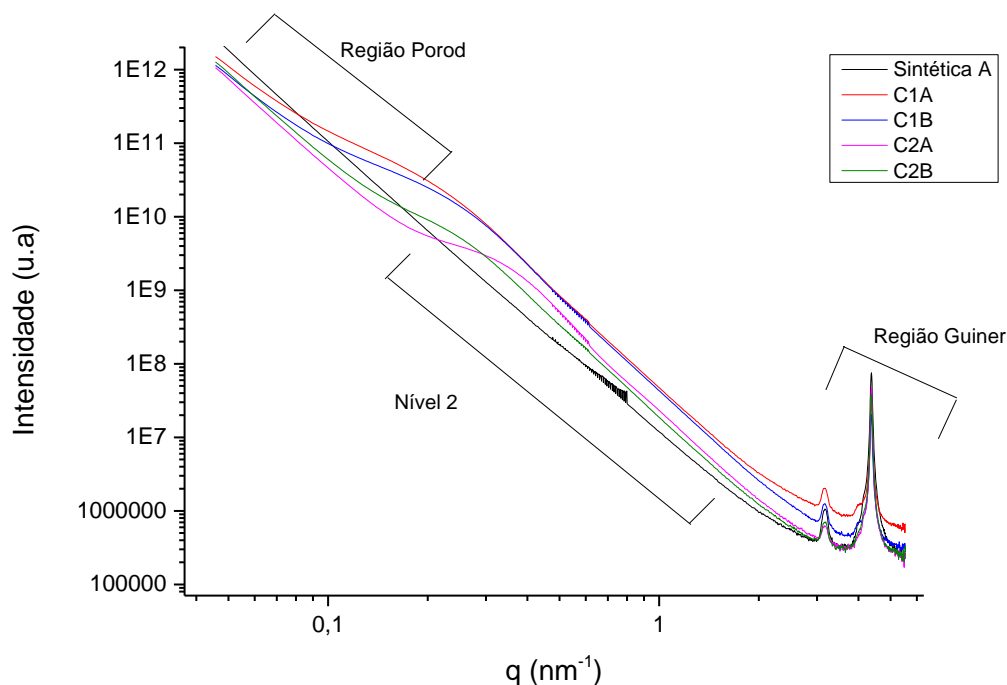


Figura 5.31. Curva de espalhamento de SAXS das amostras sintetizadas neste trabalho.

De acordo com a Figura 5.31 as curvas de SAXS apresentaram uma ordem de longo alcance que é evidenciado por dois picos de difração em $q = 3,16$ e $4,38$

nm^{-1} , este comportamento pode ser atribuído à espalhamento de raios X em ângulo alto dos aluminossilicatos, pois correspondem à picos no DRX em aproximadamente 4,3 e 5,9 (2θ), respectivamente. Cabe destacar que todas as amostras de compósitos apresentam zeólitas (aluminossilicatos) em sua estrutura, sendo que este comportamento já reportado na literatura (Silveira et al. 2010).

Os compósitos apresentam uma estrutura multiescala que consiste em três níveis organizacionais. Pela análise, a Região de Guinier (nível 1), que está localizada na região de q superior a 2 nm^{-1} , o raio de giro (R_g) das partículas primárias pode ser determinada. O nível 2, que está localizado em região q entre 0,2 e 2 nm^{-1} , pode ser utilizado para determinar o R_g das partículas secundárias. O nível 3 (Região Porod), situado na região de q abaixo de $0,2 \text{ nm}^{-1}$, fornece informações sobre a organização do material, ou seja, sobre a estrutura dos conjuntos fractais resultantes da agregação de partículas. Quando a amostra apresenta partículas primárias e secundária a Região Porod está relacionada ao último nível. A estrutura dos aglomerados de partículas que constituem o nível 3 pode ser obtida por meio da análise do expoente da lei de potência (P) da curva de espalhamento. Se o expoente da lei de potência está entre 1,0 e 3,0, as partículas têm uma estrutura fractal de massa. Quando P está entre 3,0 e 4,0, as partículas têm um fractal de superfície. No caso de P igual a 4,0, as partículas possuem um núcleo denso e uma superfície uniforme, conforme ilustrado na Figura 5.32 (Beaucage, 1995).

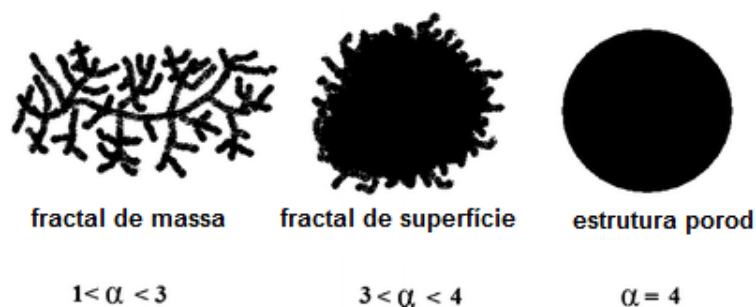


Figura 5.32. Estrutura das partículas segundo valor de P (Beaucage, 1995).

Todas as amostras têm um valor de P variando entre 3,09 - 3,99, exceto a amostra C2A, que apresentou um valor de $P = 2,79$. A superfície fractal tem expoentes que variam de 3 (totalmente áspero) a 4 (superfície lisa). De uma maneira

geral a formação dos compósitos apresentou superfícies com menos rugosidade quando comparados a zeólita sintética A (suporte para TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$), com exceção do compósito C2A que apresentou uma característica ramificada (massa fractal). No presente estudo, as curvas de SAXS para todos os sistemas, revelaram a presença de três níveis organizacionais distintos, exceto para a amostra sintética A (apresentou dois níveis). Os resultados obtidos a partir do conjunto unificado das curvas de SAXS para as amostras de compósitos e zeólita sintetizadas são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Dados de SAXS das amostras de compósitos: C1A, C1B, C2A, C2B e zeólita sintética A.

Amostras	Nível 1		Nível 2		Nível 3
	Rg (nm)	Rp (nm)	Rg (nm)	Rp (nm)	P
Sintética A	0,24	0,31	-	-	3,09
C1A	0,25	0,32	8,79	11,35	3,99
C1B	0,24	0,31	8,93	11,52	3,88
C2A	0,21	0,28	5,56	7,18	2,79
C2B	0,17	0,21	5,69	7,35	3,24

A Tabela 5.4 mostra que as amostras têm um tamanho de partícula primária muito pequeno R_p (menor do que 0,4 nm). Alterações na estrutura organizacional das amostras são observadas (três níveis organizacionais para compósitos contra dois para a zeólita sintética A), provavelmente devido à interação de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ com a superfície da zeólita, o que por sua vez resulta em estruturas mais agregadas.

Visando uma síntese dos principais resultados obtidos pelas diversas técnicas de caracterização dos compósitos: zeólita FAU/ TiO_2 e zeólita FAU/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, foi organizado um fluxograma (Figura 5.33) que apresenta um resumo destes resultados.

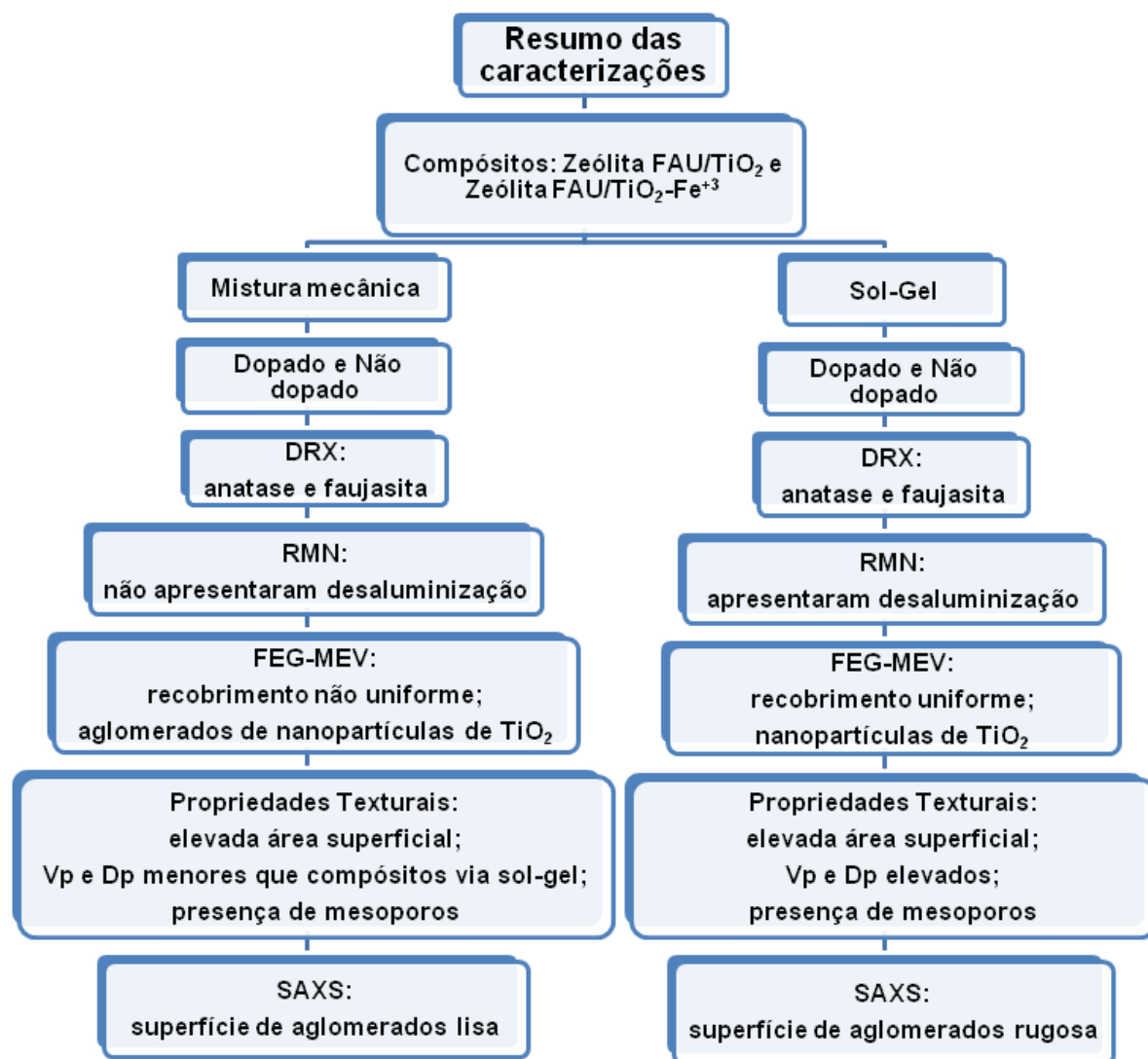


Figura 5.33. Fluxograma com o resumo das caracterizações dos compósitos zeólita FAU/TiO₂ e zeólita FAU/TiO₂-Fe³⁺ sintetizados via mistura mecânica e via sol-gel.

5.4. Caracterização dos compósitos de bioplástico

Neste item são discutidos os resultados de caracterização dos compósitos de bioplástico (PLA+5% de cargas) em comparação com o PLA puro. Estas cargas são as amostras de sólidos em pó sintetizados neste trabalho, caracterizados e discutidos anteriormente (zeólita sintética A; T2A, T2B, T3A, T3B; e compósitos C1A, C1B, C2A e C2B). Cabe ressaltar a avaliação dos compósitos de bioplástico preparados com as amostras C1A, C1B, C2A e C2B, que posteriormente foram utilizadas nos testes com vapores de n-butanol.

As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os difratogramas de raios X do PLA puro em comparação com os compósitos de bioplástico, incorporado com 5% de cargas.

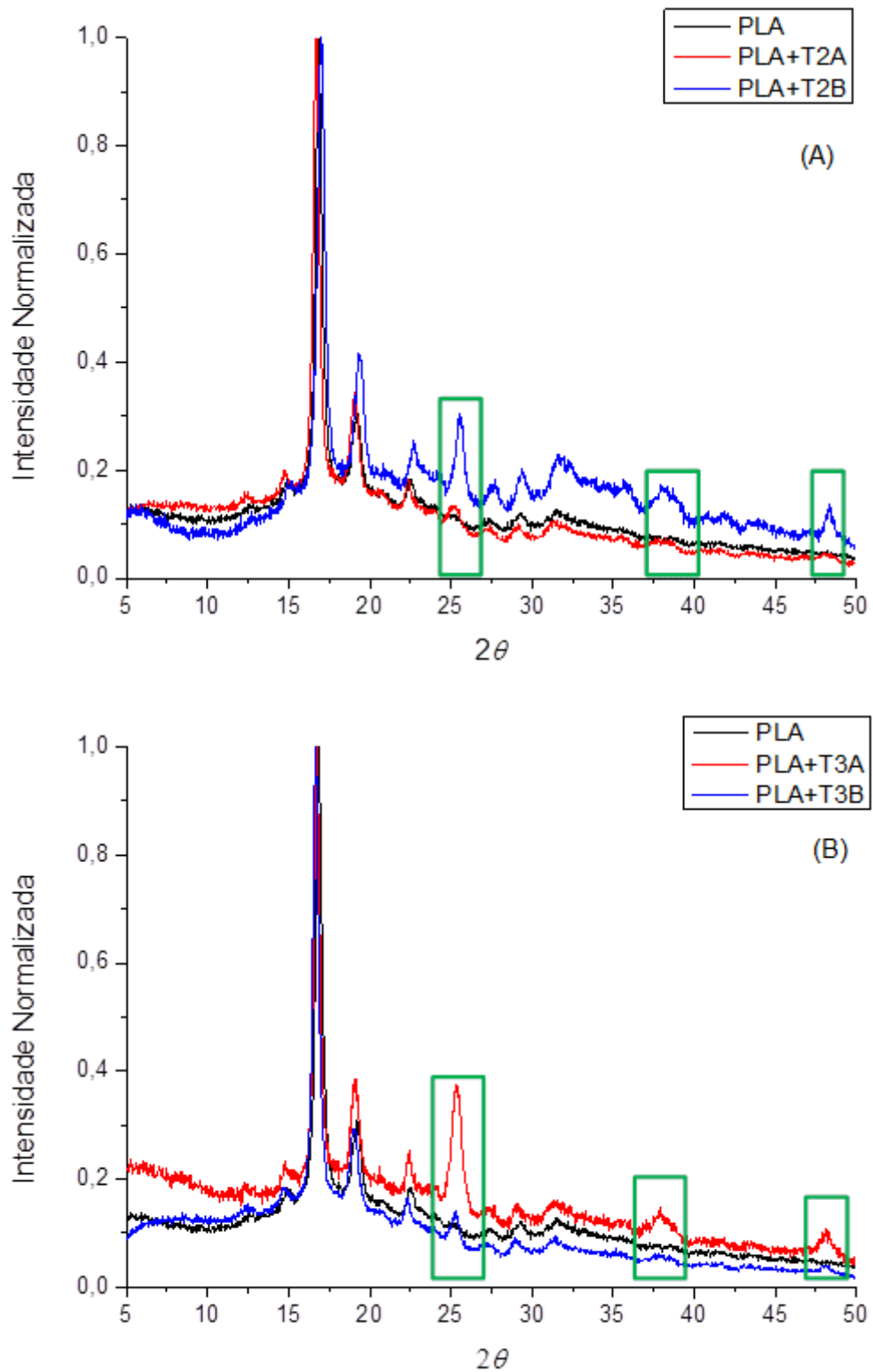


Figura 5.34. Difratogramas de raios X. A) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+T2A e PLA+T2B, B) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+T3A e PLA+T3B.

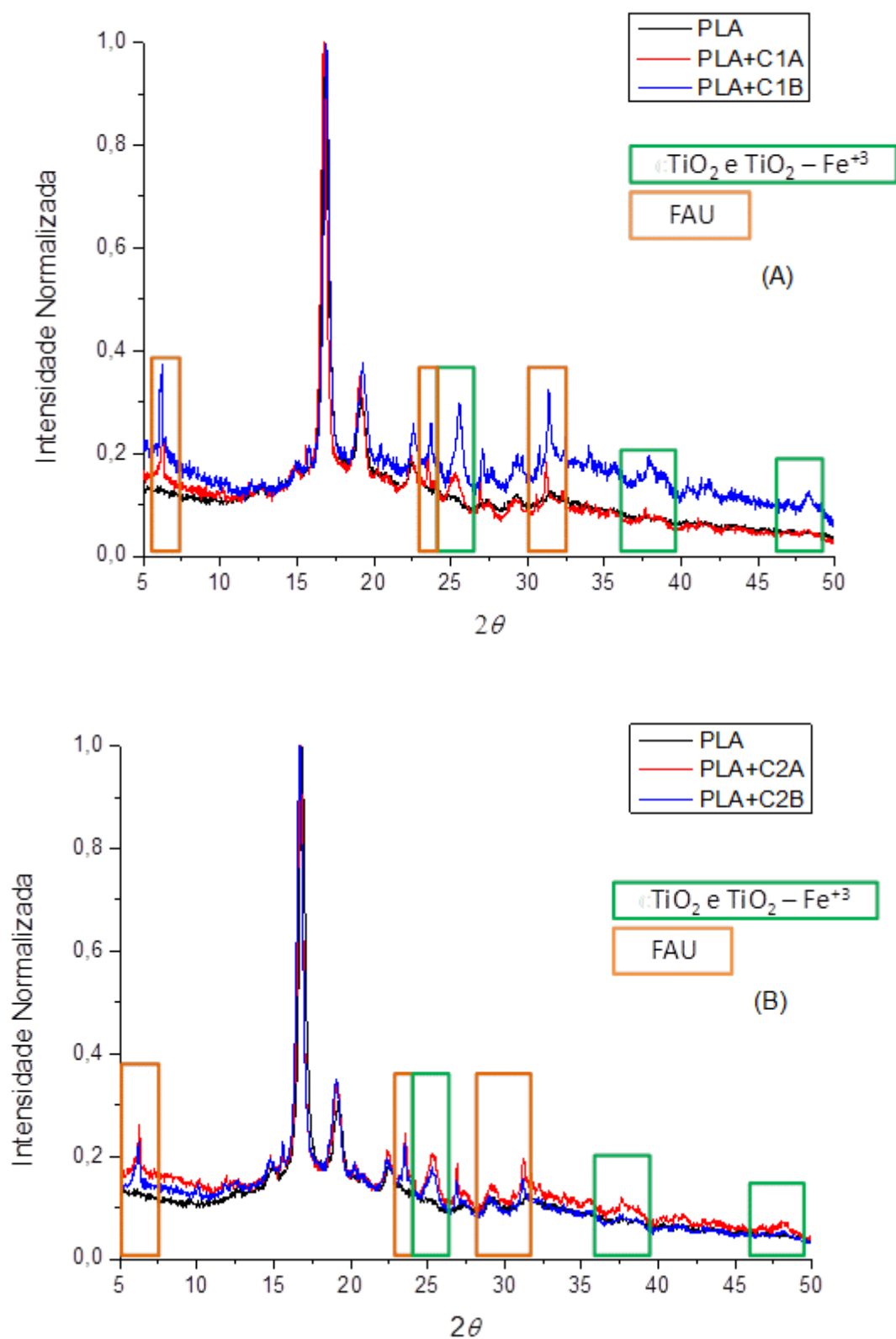


Figura 5.35. Difratogramas de raios X. A) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+C1A e PLA+C1B, B) PLA em comparação com compósitos de bioplástico PLA+C2A e PLA+C2B.

Todos os difratogramas apresentaram um pico intenso em torno de $16,6^\circ$ que corresponde ao plano (200) e/ou (110) do cristal ortorrômbico típico do PLA, indicando estabilidade na estrutura do biopolímero, após incorporação das cargas (Wu e Wu, 2006; Pantani et al., 2013).

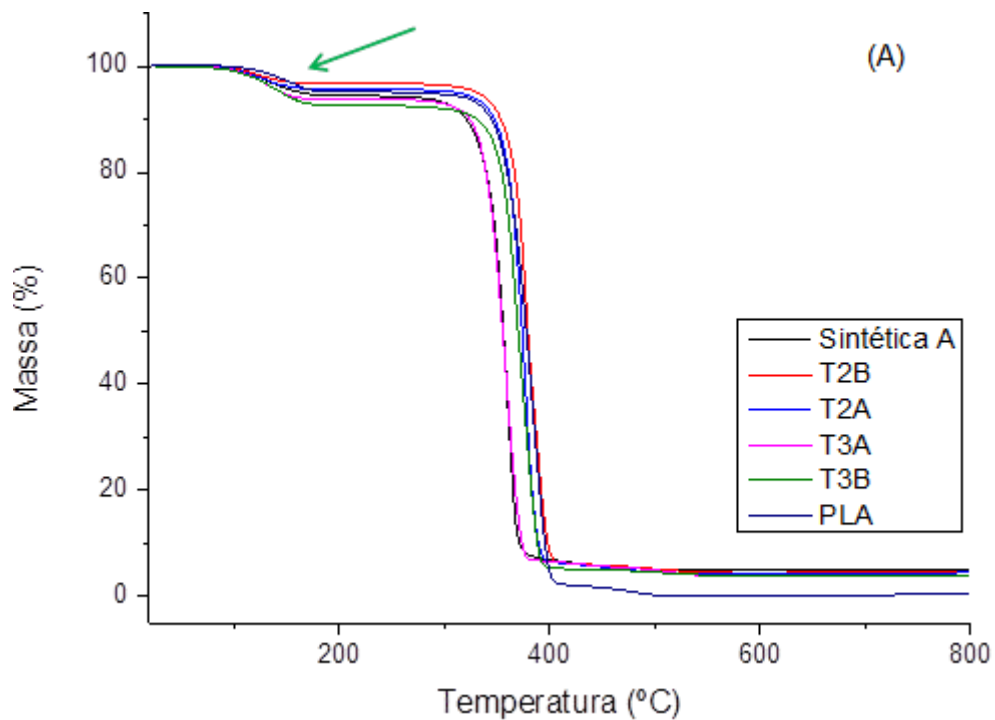
Na Figura 5.34 é possível observar picos característicos do TiO_2 em $25,2^\circ$, $37,7^\circ$ e $48,4^\circ$, referente aos planos cristalinos (101), (004) e (200), respectivamente. Observa-se que estes picos são mais intensos em algumas amostras (PLA+T2B e PLA+T3A), o que pode estar relacionado com a distribuição das partículas na matriz polimérica, devido ao processo de preparação do compósito de bioplástico ocorrer lentamente pelo processo de evaporação de solvente. Cabe destacar que nas análises de difração de raios X das amostras (PLA+T2A, PLA+T2B, PLA+T3A, PLA+T3B) não foi adotado um procedimento de amostragem padrão da porção a ser analisada no equipamento.

Na Figura 5.35 é possível observar além dos picos característicos do TiO_2 já mencionados, a presença de planos cristalinos característicos da zeólita FAU de maior intensidade relativa (111), (533) e (642) em diferentes ângulos (2θ). Para os compósitos preparados pelo método mistura mecânica (C1A e C1B), antes de serem incorporados na matrix polimérica, observa-se comportamento semelhante ao relatado para as amostras PLA+T2B e PLA+T3A. Picos mais intensos foram observados na amostra PLA+C1B quando comparada com amostra PLA+C1A (Figura 5.35 - A), o que não ocorreu entre os compósitos preparados pelo método sol-gel, picos de intensidades semelhantes são apresentados pelas amostras PLA+C2A e PLA+C2B (Figura 5.35 - B).

As análises de difração de raios X dos compósitos de bioplástico (PLA+C1A, PLA+C1B, PLA+C2A e PLA+C2B) foram realizadas com uma porção referente a parte inferior da amostra, por se acreditar que o processo de preparação do compósitos pode ter influencia na deposição das cargas, conforme resultados discutidos nas amostras anteriores. Neste caso o comportamento discrepante de intensidade relativa do picos difratados, ocorre entre amostras oriundas do mesmo método de preparo. Este resultado sugere que a homogeneidade dos compósitos pode ter relação com os dados de difração de raios X. Como já apresentado pela

caracterização de microscopia, observa-se grandes blocos de TiO_2 , dopado ou não dopado, por vezes ao redor das zeólita, e por vezes a própria zeólita depositada sob estes blocos, de forma pouco homogênea (Figuras 5.26 e 5.27). Estes compósitos que posteriormente são incorporados na matriz polimérica, dando origem aos compósitos de bioplástico, podem apresentar esta falta de homogeneidade da mesma maneira, ocasionando esta diferença na intensidade dos picos característicos das cargas incorporadas.

A Figura 5.36 evidencia a perda de massa dos compósitos de bioplásticos em função da temperatura em comparação com o PLA puro. A perda entre temperatura inicial (aproximadamente 89 °C) e 170 °C foi atribuída a água adsorvida nos materiais, esta perda representa aproximadamente 5%.



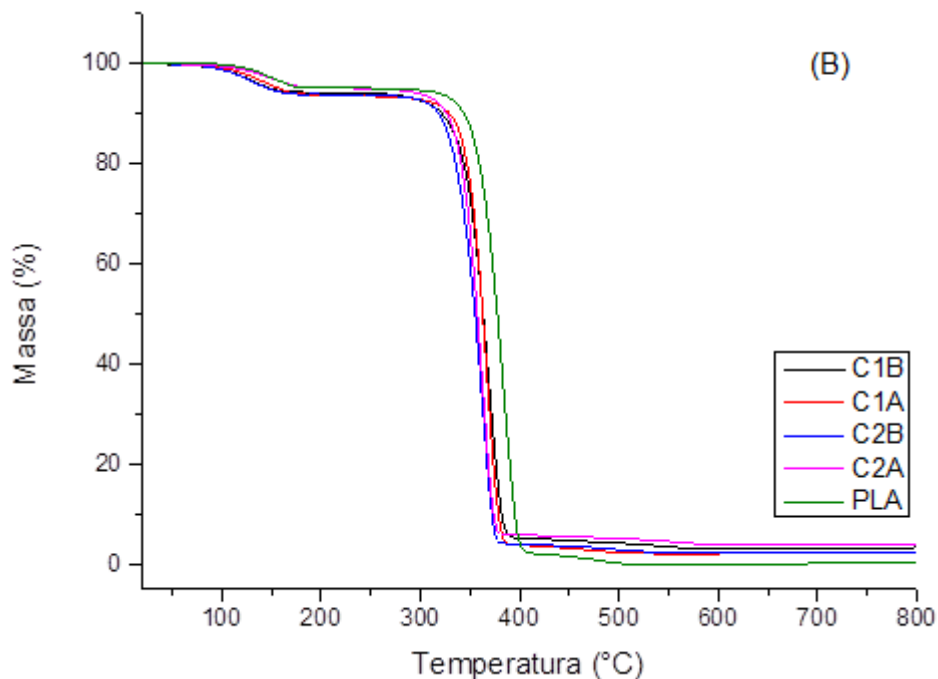


Figura 5.36. Curvas de TGA do PLA puro e dos compostos de bioplástico. A) PLA+zeólita sintética A, PLA+T2A, PLA+T2B, PLA+T3A e PLA+T3B. B) PLA+C1A, PLA+C1B, PLA+C2A e PLA+C2B.

Todas as amostras apresentaram curvas de perda de massa semelhantes à curva do PLA puro, indicando que as cargas não interferem significativamente na estabilidade térmica do polímero. Em todos os compostos de bioplástico foi evidenciado cerca de 5% de massa residual, referente aos compostos incorporados, como esperado para PLA puro não houve massa residual.

As Figuras 5.37 e 5.38 mostram as curvas de DSC com as respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do PLA puro, bem como dos compostos de PLA sintetizados neste trabalho. É possível observar um comportamento semelhante entre as amostras, através das curvas do DSC.

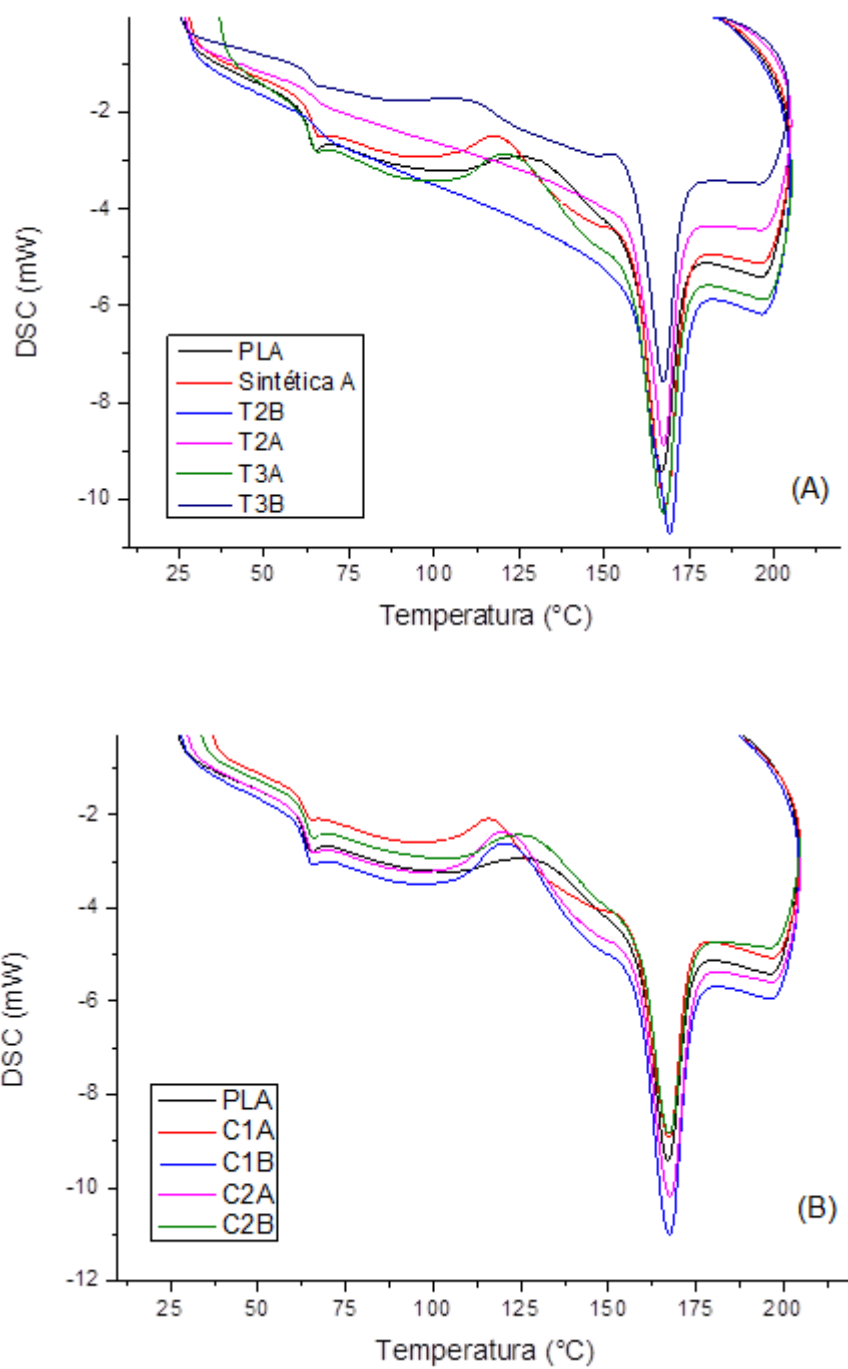


Figura 5.37. Curva de DSC do PLA puro e das amostras sintetizadas nesta trabalho com as respectivas Tg e Tm.

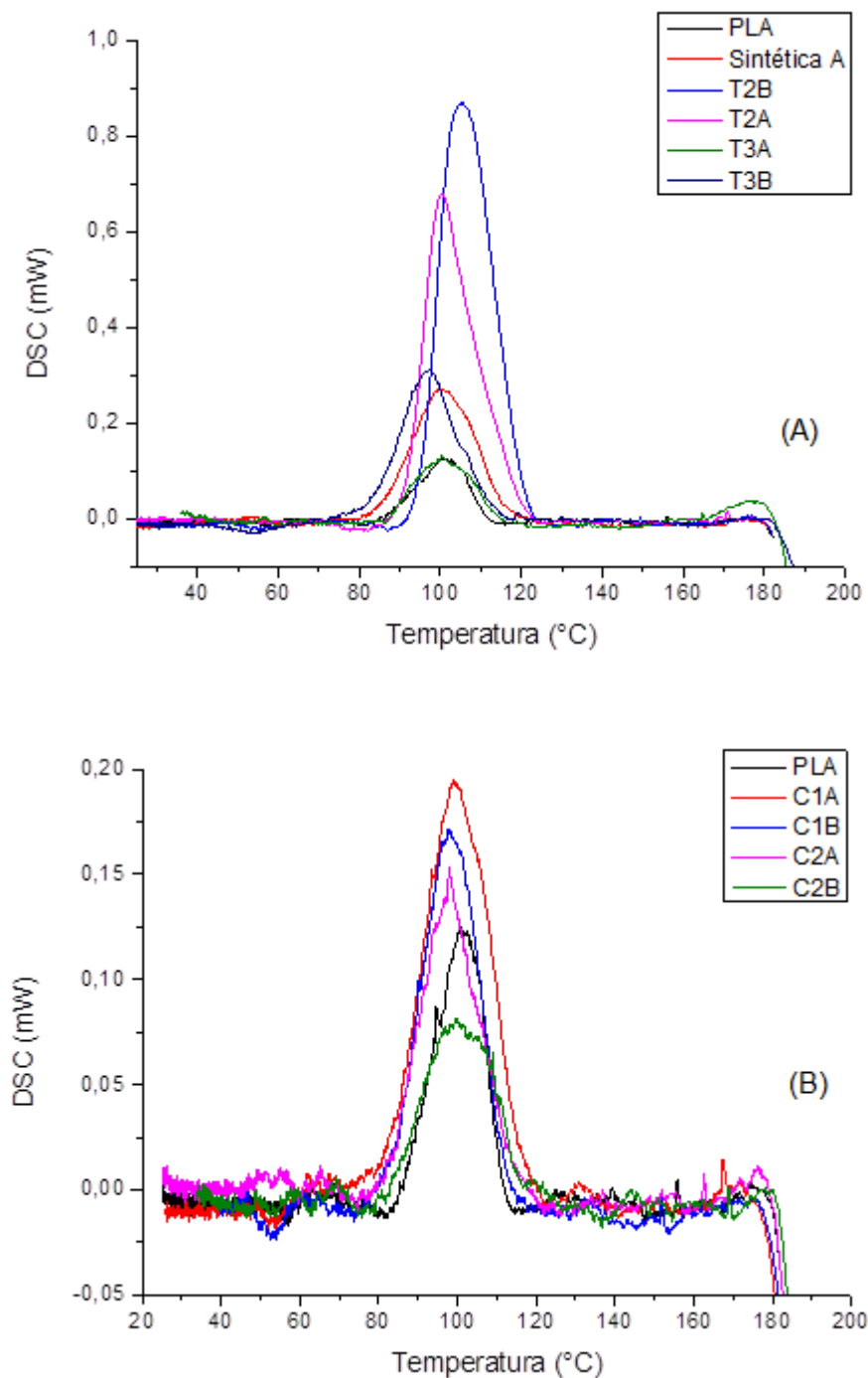


Figura 5.38. Curva de DSC do PLA puro e das amostras sintetizadas neste trabalho com os picos referente a T_c .

Todas as amostras possuem uma cristalização exotérmica, o que indica a presença de parte amorfa devido ao PLA ser um polímero semicristalino (Pantani et al., 2013). A entalpia de cristalização de todos os compósitos aumentaram ou mantiveram-se muito próximas a do PLA puro, já a entalpia de fusão apresentou-se entre 22,26 e 29,99 $J g^{-1}$. Os valores de T_c ficaram entre 97,24 e 102,29 °C, com

pouca variação na posição, assim como observado para Tg e Tm.

A Tabela 5.5 apresenta um resumo das propriedades térmicas (Tg, Tm, Tc, ΔH_f , ΔH_c e X_c) das amostras. Os valores de Tg e Tm não sofreram mudanças significativas, variando entre 60,91 e 63,98 °C para Tg e 166,94 e 169,28 °C para Tm. Este comportamento já foi reportado por outros autores (Pantani et al., 2013; Murariu et al., 2015).

Tabela 5.5. Temperaturas de fusão (Tm), cristalização (Tc), transição vítrea (Tg), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) obtidos para os compósitos de bioplástico incorporados com 5% de cargas no PLA.

Amostra	Tg (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_c (J g ⁻¹)	X_c (%)
PLA	60,19	166,94	101,04	29,99	5,19	28,0
PLA + Sintética A	61,79	167,96	99,97	28,31	13,03	17,0
PLA + T2A	61,29	167,28	98,79	27,00	20,68	7,13
PLA + T2B	62,27	169,28	102,29	26,96	21,22	6,50
PLA + T3A	60,61	167,29	100,35	26,39	4,76	24,0
PLA + T3B	63,98	167,42	97,24	28,68	18,21	12,0
PLA + C1A	60,06	167,15	99,00	22,26	10,48	13,3
PLA + C1B	60,69	167,40	97,71	23,38	6,29	19,0
PLA + C2A	60,01	167,51	97,86	25,10	5,93	21,6
PLA + C2B	60,48	167,21	98,78	25,79	4,12	24,5

As amostras de compósitos de bioplástico exibiram Tc semelhantes ao valor encontrado para PLA puro. Variações mais significativas foram observadas nas entalpias de cristalização. É interessante notar que todos os compósitos de bioplástico foram caracterizados por um grau de cristalinidade percentual (X_c), inferior ao PLA puro (28%). Presume-se que o rearranjo e orientações de cadeias de macromoléculas em uma estrutura cristalina sejam dificultadas pela presença de cargas na matriz polimérica.

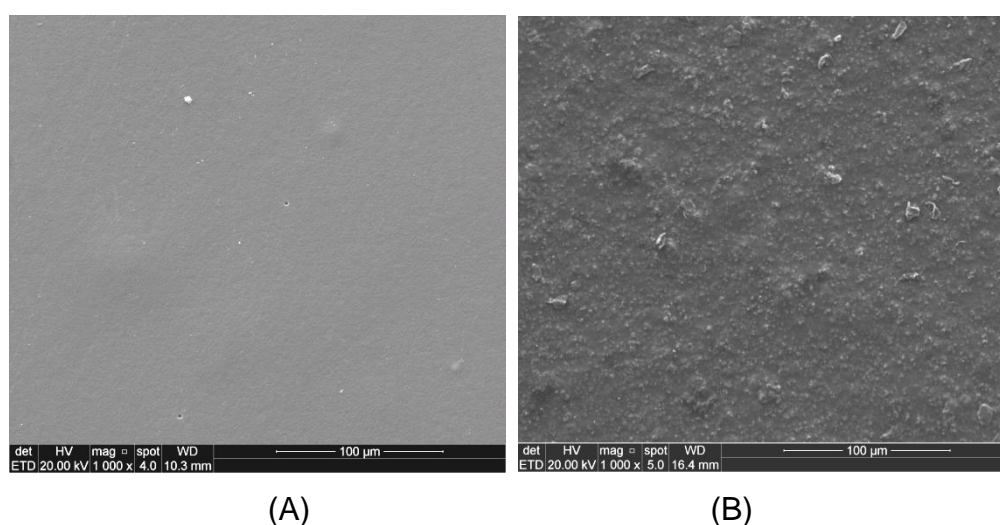
Os menores valores de cristalinidade foram obtidos para as amostras PLA+T2A e PLA+T2B, onde TiO₂ e TiO₂-Fe⁺³ foram incorporados ao compósito de bioplástico. Cabe destacar que estas amostras são as que apresentam maiores

partículas aglomeradas, o que acredita-se poder dificultar muito o rearranjo do polímero

Para avaliar a morfologia e a dispersão dos compósitos zeólita/TiO₂ e zeólita TiO₂-Fe⁺³ na matriz biopolimérica, os compósitos de bioplástico que serão utilizados nos testes de adsorção e fotodegradação de vapor de n-butanol foram analisados em microscópio eletrônica de alta resolução.

Os resultados de difração de raios X, discutidos anteriormente, sugerem uma deposição das cargas na superfície inferior dos compósitos de bioplástico. Estes resultados podem ser melhor avaliados com as imagens de FEG-MEV e auxílio do sistema acoplado de espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

A Figura 5.39 ilustra imagens da superfície longitudinal realizados nos compósitos de bioplástico em comparação com o biopolímero puro (PLA) através de FEG-MEV. Verifica-se através da Figura 5.39-A uma superfície uniforme para o PLA puro. Com a incorporação das cargas para obtenção dos compósitos observa-se uma mudança morfológica evidenciando a presença dos materiais na matriz polimérica através de diversos aglomerados dispersos por toda a extensão da amostra (Figura 5.39-B, C, D e F).



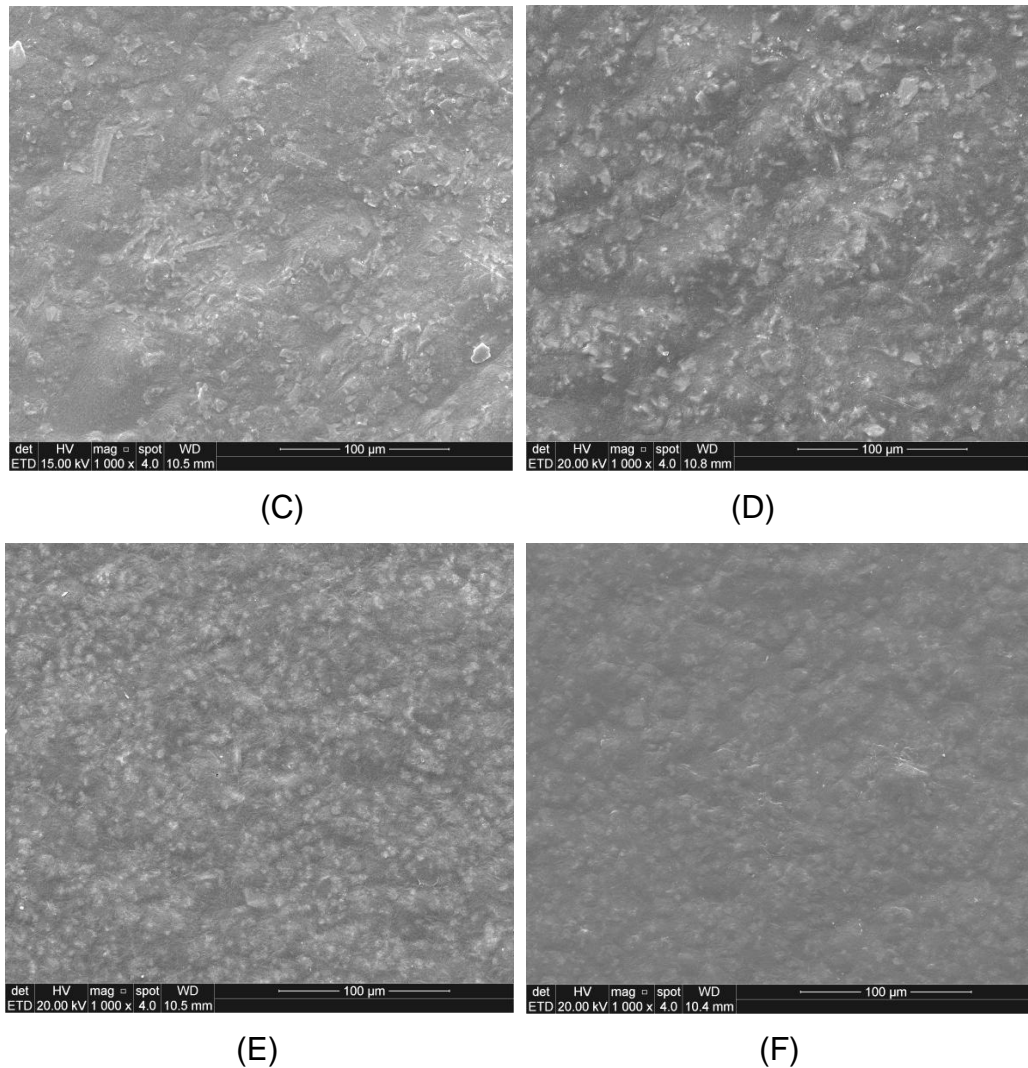


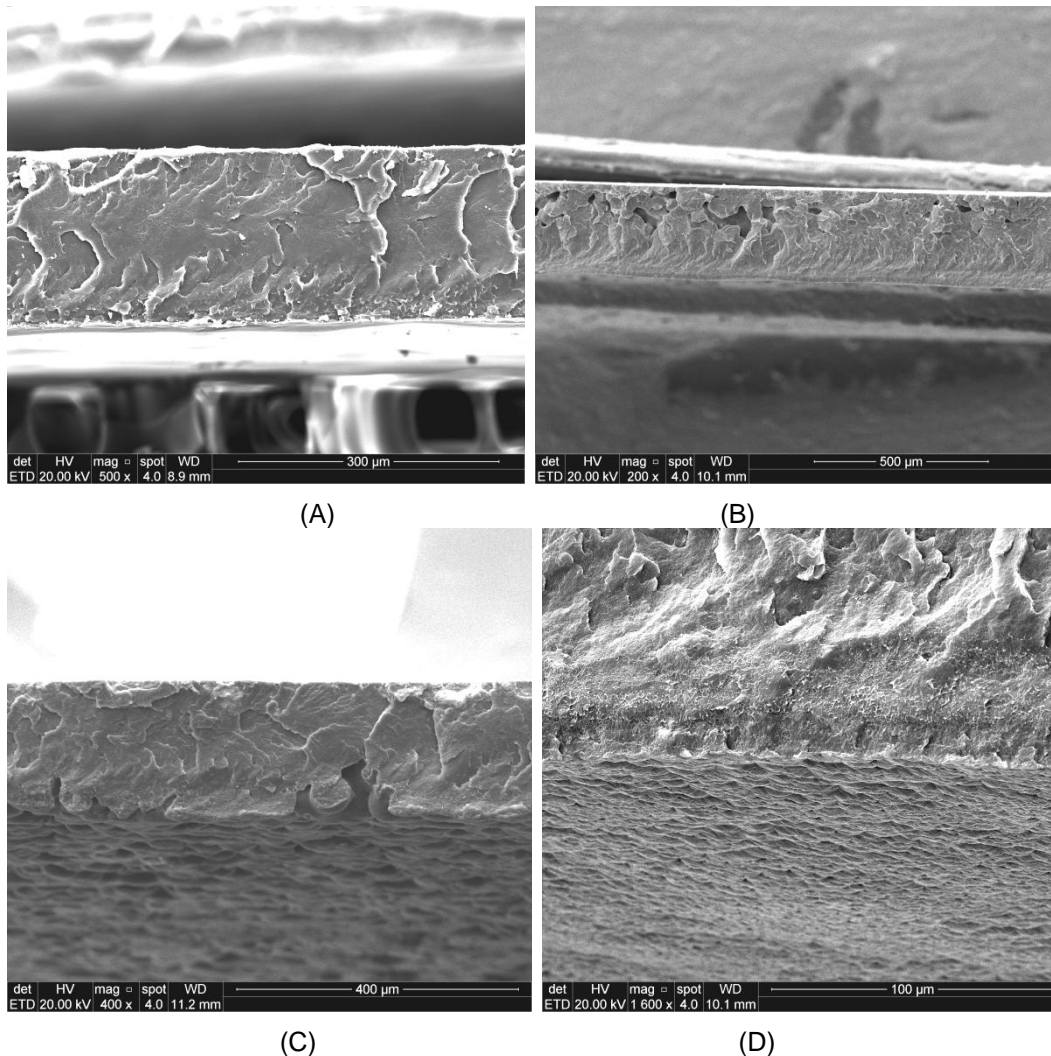
Figura 5.39. Imagens de FEG-MEV, superfície longitudinal. A) PLA puro; B) PLA+zeólita; C) PLA+C1A; D) PLA+C1B; D) PLA+C2A e E) PLA+C2B. Magnificação de 1.000x.

A Figura 5.40 ilustra imagens das áreas transversais, através da quebra criogênica nos compósitos de bioplástico em comparação com o biopolímero puro (PLA), obtidas por FEG-MEV.

Pode-se observar mais uma vez uma diferença entre o PLA puro e os compósitos, através das imagens transversais é possível verificar o interior do material. Salienta-se que a incorporação de cargas na matriz polimérica modifica estrutura morfológica do material. A imagem realizada com magnificação de 500x para PLA puro (Figura 5.40-A) não revelou fraturas e espaços vazios, sugerindo uma maior dificuldade para passagem de gases e vapores.

Para as demais amostras, grandes vazios podem ser observados (Figura 5.40-B, C, D, E e F), o que pode facilitar a permeabilidade e adsorção de gases e vapores. Este comportamento já foi reportado na literatura para incorporação de cargas em polímeros ou biopolímeros (Yassue-Cordeiro et al., 2015). Cabe destacar as imagens obtidas pela análise dos compósitos de bioplástico PLA+C2A e PLA+C2B, estes materiais apresentaram maior rugosidade na sua superfície claramente observadas com magnificação de 200x, caracterizando uma porosidade mais elevada.

Para os compósitos de bioplástico PLA+C1A e PLA+C1B foi necessário magnificações de 400 e 1.600x para poder observar rugosidade na superfície, sugerindo menos porosidade para estes materiais. Esta diferença na superfície superior dos materiais pode estar relacionada com a velocidade de evaporação do solvente e à estrutura dos aglomerados dispersos na matriz biopolimérica.



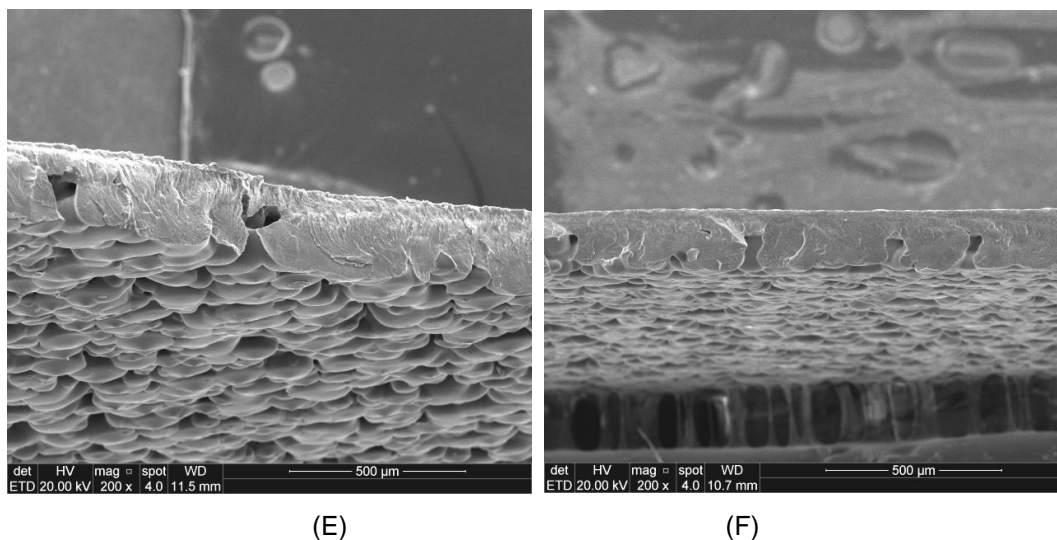


Figura 5.40. Imagens de FEG-MEV, área transversal. A) PLA puro; B) PLA+zeólita; C) PLA+C1A; D) PLA+C1B; E) PLA+C2A e F) PLA+C2B. Magnificação de 200, 400, 500 e 1.600x.

Para analisar a dispersão das cargas dentro da matriz polimérica o compósito PLA+C2A foi avaliado em três pontos distintos através do EDS, o ponto 1 é referente a superfície inferior do material (contato com a placa de petri), o ponto 2 é referente a superfície superior (contato com o ar) e o ponto 3 é referente a parte interna da amostras (Figura 5.40-A). Os compósitos são preparados pela técnica de evaporação de solvente em placas de petri e por isso as condições das superfícies superiores e inferiores podem ser diferentes, visto que uma fica em contato com o ar e a outra não.

Pela avaliação dos espectros de EDS dos três pontos (Figura 5.41-B, C e D), pode-se confirmar que a maior parte das cargas que são incorporadas no material se depositam na superfície inferior, como sugerido pelos resultados de DRX. No espectro EDS do ponto 1 verifica-se a presença dos seguintes elementos: (C, Na, Si, Al, Ti, O, Fe), constituintes da amostra, e mesmo o percentual de íons Fe^{+3} sendo baixo, em torno de 5 %, foi possível detectá-lo. No interior do filme, ponto 3, ainda foi quantificado: (C, Na, Si, Al, Ti, O), porém no ponto 2 (superfície superior) somente quantificou-se: (C, Na, Si, Al, O). Em todas as amostras pode-se observar a presença de Au, devido a metalização e Cl provavelmente do solvente (clorofórmio) utilizado para a preparação dos compósitos. O mesmo comportamento, de dispersão das cargas pelo interior do material, foi verificado para os demais compósitos. Estes resultados são muito importantes para posteriores aplicações dos materiais, no caso

do uso como um filtro por exemplo, é de extrema relevância conhecer a distribuição das cargas dentro da matriz polimérica para maximizar o aproveitamento do material no momento da aplicação.

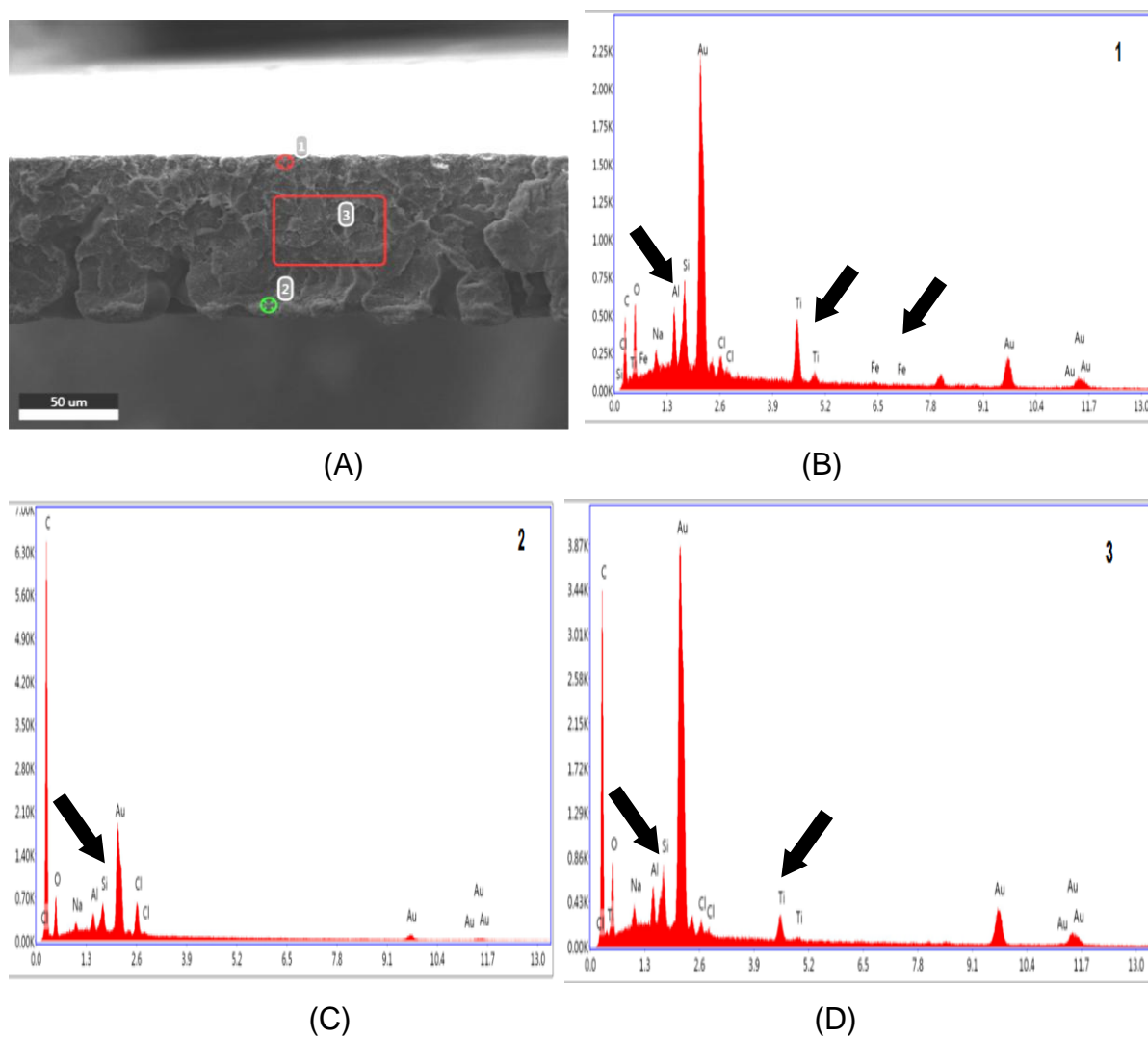


Figura 5.41. Imagens de FEG-MEV e EDS da área transversal do composto PLA+C2A em 3 pontos diferentes ao longo da espessura do material. A) Imagem com magnificação de 500x, B) EDS superfície inferior, C) EDS superfície superior e D) EDS parte interna.

5.5. Avaliação da degradação do corante azul de metileno

Antes do estudo da atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados neste trabalho, foi determinada a fotólise do corante azul de metileno sob radiação UV-Vis com lâmpada de vapor de mercúrio 250 W. A Figura 5.42 apresenta os resultados da fotólise de 200 mL de uma solução com concentração 10 mg L^{-1} , $\text{pH} = 7,5$. É

possível observar que ocorreu fotodegradação com o passar do tempo, quando se utilizou o tubo de quartzo (Figura 5.42 - A), comportamento bem diferente foi observado quando se fez o uso do tubo de vidro (filtro da radiação UV, Figura 5.42 - B).

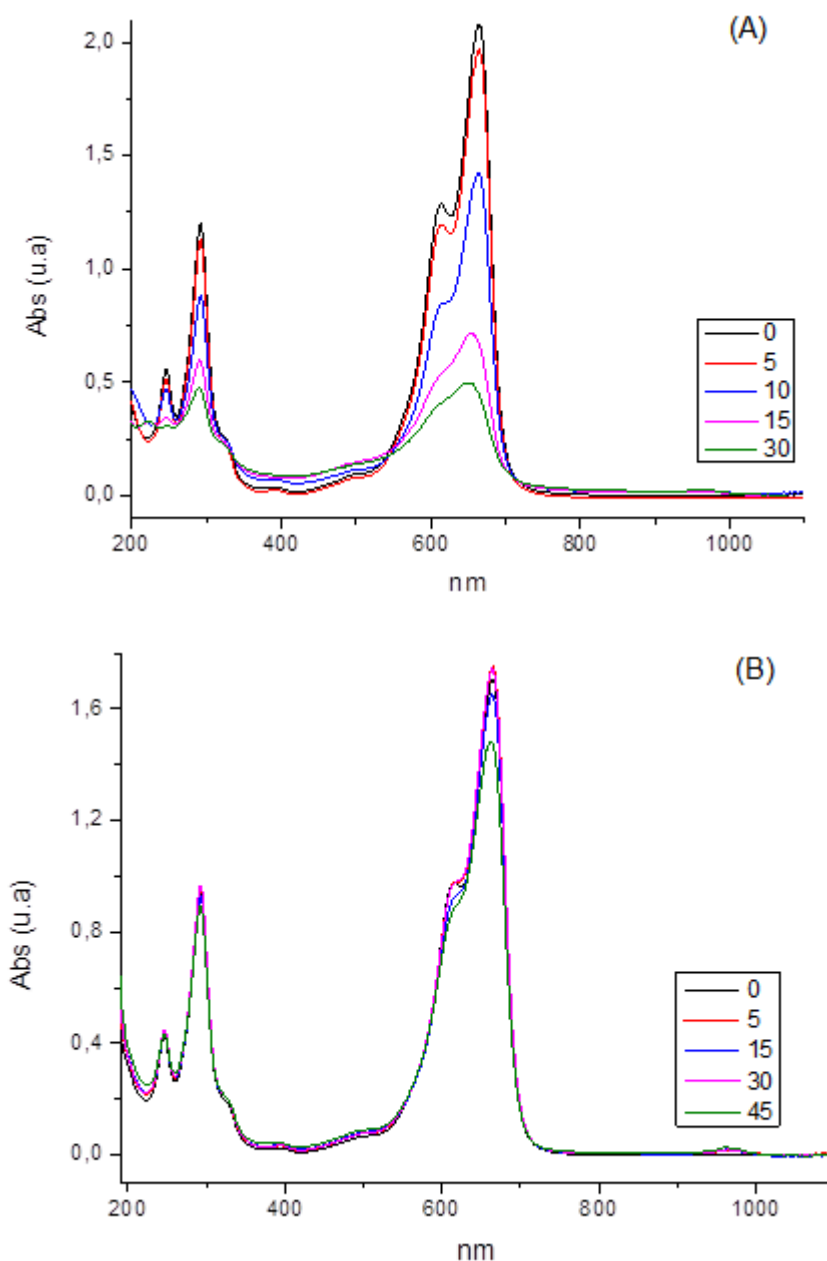


Figura 5.42. Espectros de absorvância região UV-Vis da solução de concentração 10 mg L⁻¹ do corante azul de metileno em diferentes tempos de reação, em minutos, usando A) tubo de quartzo B) tubo de vidro (filtro da radiação UV).

Estes resultados sugerem que a fotólise do corante azul de metileno é favorecida quando a fonte de irradiação se dá na região do ultravioleta e, quase não

acontece na região do visível. Após 30 min de irradiação com tubo de vidro, a absorbância, no comprimento de onda característico do corante (665 nm), decaiu apenas 15% da absorbância inicial. No mesmo intervalo de tempo a absorbância do corante irradiado com tubo de quartzo decaiu 76% da inicial.

Visando as melhores condições e o mínimo de desperdício das amostras de compósitos sintetizados, alguns testes de fotodegradação foram realizados com amostras sintéticas comerciais. A Figura 5.43 apresenta as curvas de fotólise e fotodegradação (1, 2, 3, e 4) do azul de metileno ao longo do tempo em pH básico. O comprimento de onda selecionado para monitorar o decaimento da concentração foi de 665 nm (característico de absorção máxima do corante).

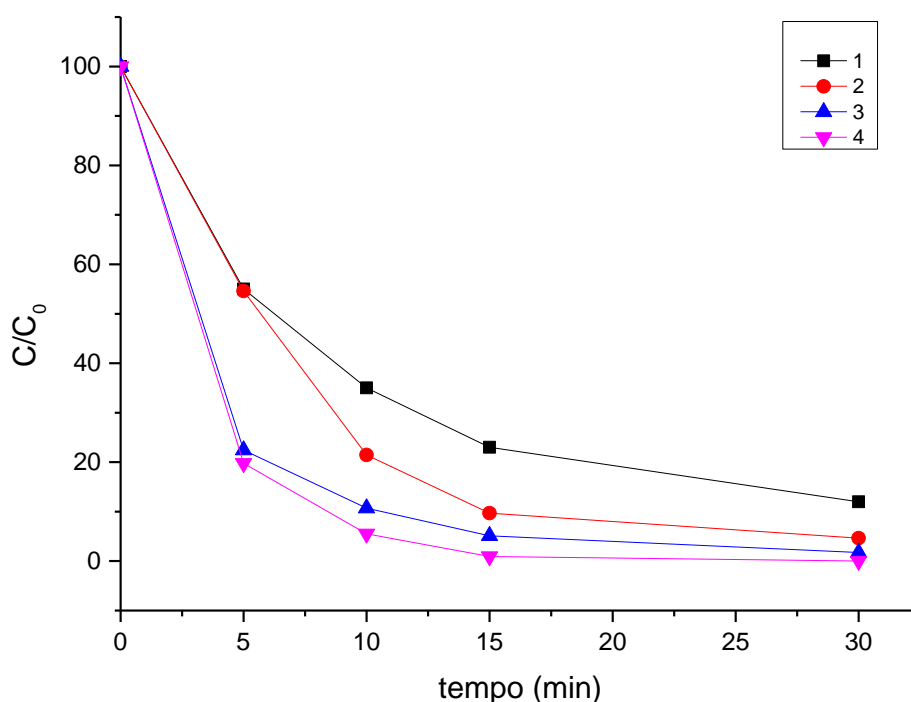


Figura 5.43. Degradação fotocatalítica e fotólise (sob radiação UV-Vis, tubo de quartzo) do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) com amostras sintéticas comerciais, razão S/L = 125 mg L^{-1} , T = $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1: fotólise; 2: FAU-Y (IQE); 3: TiO_2 anatase comercial; 4: 50% FAU-Y (IQE)/50% TiO_2 anatase comercial.

A fotodegradação mais rápida foi alcançada quando se utilizou 50% em massa de TiO_2 anatase comercial suportado mecanicamente na zeólita FAU-Y (IQE) (curva 4). Após 30 min de irradiação sob constante agitação o corante foi 100%

removido. De maneira semelhante foi o comportamento observado no teste com TiO_2 anatase comercial (curva 3), onde apenas 1,7% da concentração inicial do corante foi medida após 30 min. É possível observar que o uso da zeólita com irradiação simultânea (curva 2) mostra-se bastante interessante, ao comparar com o teste de fotólise (curva 1) houve um ganho de aproximadamente 10% na eficiência de degradação, o que provavelmente estar associado ao processo de adsorção do corante pela zeólita.

Estes resultados são muito promissores e relevantes, cabe ressaltar que foi mantida uma razão sólido/líquido de 125 mg L^{-1} e, em todos os testes de fotodegradação com adição de cargas: zeólita, TiO_2 ou TiO_2 suportado em zeólita, a degradação foi superior à 95%.

Nagarjuna et al. (2015) relataram uma eficiência de aproximadamente 85% na fotodegradação do azul de metileno após 2 h de teste com uma razão sólido/líquido de 500 mg L^{-1} ao utilizarem 20% de TiO_2 sintético suportado mecanicamente em zeólita comercial e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Apesar das diferenças nas condições utilizadas, pode-se supor que os adsorventes sintetizados nesse estudo apresentaram desempenho superior do que o de literatura comparada.

Os testes nos compósitos sintetizados, via mistura mecânica e via sol-gel, em tudo de quartzo foram realizados com as amostras C1B e C2B, ambas com 20% de TiO_2 suportado em zeólita sintética tipo FAU. Os testes em tubo de vidro que visam avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais na região do visível foram realizados com os compósitos C1B e C2B em comparação com os compósitos dopados com 5% em massa de íons Fe^{+3} em relação a quantidade de íons Ti^{+4} (C1A e C2A), sendo 20% de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ suportado em zeólita sintética tipo FAU.

A Figura 5.44 evidencia o comportamento de degradação do azul de metileno quando em contato com os compósito C1B e C2B sob simultânea irradiação. Em ambos os casos a eficiência de remoção foi elevada, e superior a 95%. Pouca diferença no resultado final foi observada entre as amostras.

O compósito C2B (via sol-gel) mostrou comportamento uniforme na cinética de degradação, já o compósito C1B (mistura mecânica) apresentou uma curva de degradação mais inconstante. A velocidade de reação fotocatalítica do compósito C2B foi superior ao compósito C1B no início do teste, atingindo 95% de degradação do corante aos 15 min, enquanto o compósito C1B apresentou uma eficiência de apenas 76% no mesmo tempo. Estes resultados podem estar relacionados com a característica mais uniforme de deposição do semicondutor (TiO_2) na superfície da zeólita. Nagarjuna et al. (2015) também verificaram uma maior eficiência em compósitos via sol-gel, ao compararem com compósitos preparados por mistura física, frente à degradação do azul de metileno.

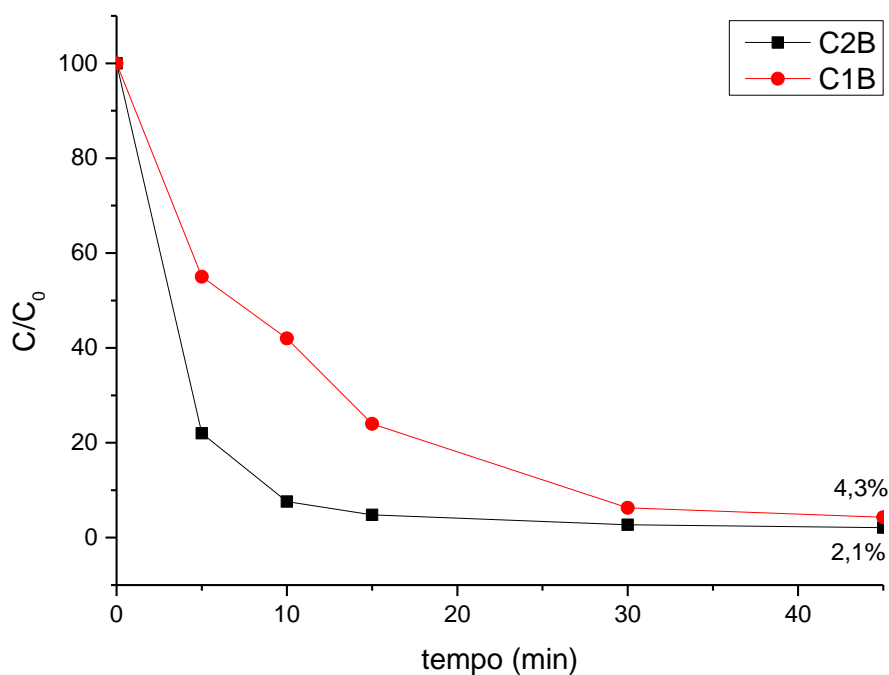


Figura 5.44. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob radiação UV-Vis. C1B (compósito via mistura mecânica) e C2B (compósito via sol-gel).

Com o uso do tubo de vidro (somente radiação visível) foi possível verificar que a fotólise não é efetiva na fotodegradação do azul de metileno (Figura 5.42), devido à absorção da radiação ultravioleta pelo vidro. Desta forma a eficiência de degradação apresentada nos próximos resultados podem ser atribuídas somente ao processo de fotocatalise heterogênea e não ao processo de fotólise.

A Figura 5.45 apresenta as curvas de fotodegradação dos compósitos dopados com íons Fe^{+3} e não dopados, frente uma fonte de radiação visível. Sabe-se que o TiO_2 puro absorve um percentual baixo dessa radiação e a dopagem com metais visa ampliar essa absorção pela redução da energia de banda proibida do semiconductor.

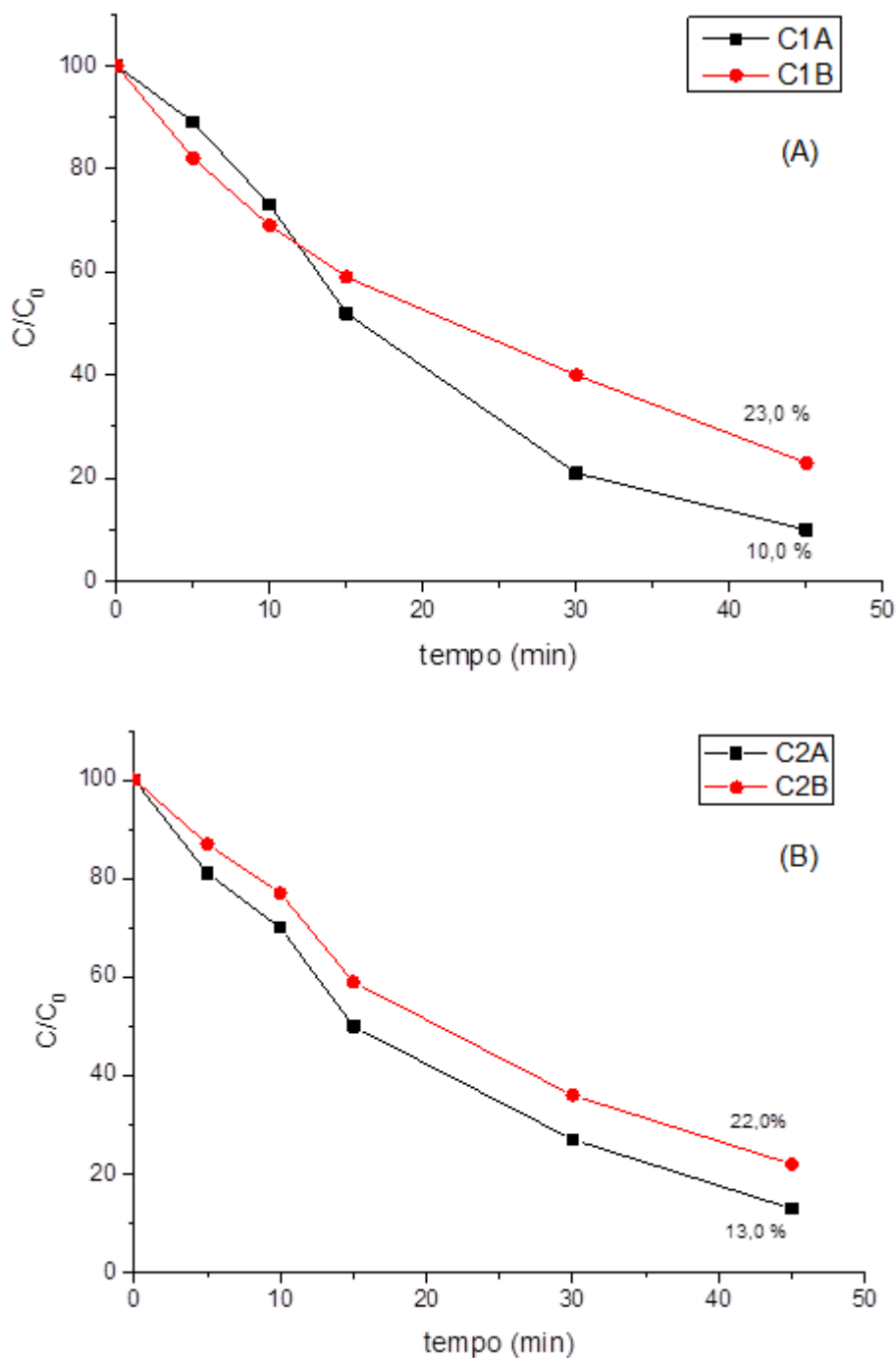


Figura 5.45. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno com uso do tubo de vidro. A) compósitos via mistura mecânica: C1A e C1B . B) compósitos via sol-gel: C2A e C2B.

Pode-se observar mais uma vez o comportamento uniforme na fotodegradação do corante através das curvas referente aos compósitos via sol-gel (Figura 5.45 - B), diferente do comportamento apresentado pelas amostras via mistura mecânica (Figura 5.45 - A), o que vem a reforçar a hipótese de que a homogeneidade na deposição das partículas de TiO_2 , dopadas ou não dopadas, na superfície da zeólita pode interferir na atividade fotocatalítica do material.

Este comportamento pouco uniforme dos compósitos via mistura mecânica pode ser melhor avaliado quando analisados os valores de fotodegradação percentual em função do tempo (Tabela 5.6). Nos primeiros 10 min de teste o comportamento do compósito dopado com íons Fe^{+3} (C1A) foi diferente do esperado, pois apresentou um percentual de fotodegradação inferior ao compósito puro (C1B). Acredita-se que a amostra, via mistura mecânica, perde sua eficiência no que concerne a união das propriedades de adsorção da zeólita com a capacidade do semicondutor de degradar o poluente (corante), pelo fato do TiO_2 dopado com íons Fe^{+3} não estar sob a superfície da zeólita e sim distribuído heterogeneamente em grandes blocos, que em determinada porção da amostra podem estar significativamente próximos e, em outras porções não, resultando em um comportamento irregular e pouco previsível.

Tabela 5.6. Valores de fotodegradação percentual do corante azul de metileno em função do tempo.

Amostra	5 min	10 min	15 min	30 min
C1A (dopada Fe^{+3})	11	27	48	79
C1B	18	31	41	60
C2A (dopada Fe^{+3})	19	30	50	75
C2B	13	23	41	64

Todos os valores da tabela estão em %

Os compósitos via sol-gel por sua vez mostraram comportamento dentro do esperado. A amostra C2A, dopada com íons Fe^{+3} apresentou elevados percentuais de degradação do corante, superiores em todos os intervalos de tempo, aos percentuais de degradação obtidos para a amostra C2B, não dopada com íons Fe^{+3} . Cabe destacar que até os 15 min de teste a amostra C2A foi superior à amostra

C1A, o que indica uma cinética mais rápida neste intervalo de tempo. Em 30 min os valores de fotodegradação percentual ficaram muito próximos e permaneceram desta forma até o final. A eficiência catalítica das amostras C1A e C2A aos 45 min, foi de 10,0 e 13,0%, respectivamente, uma diferença de 3,0% entre as amostras, que pode ser atribuído ao erro analítico da análise.

5.5.1. Estudo cinético dos testes de fotodegradação do corante azul de metileno na região do visível

Para avaliar com mais detalhes o estudo de comparação dos compósitos dopados com íons ferro e não dopados, foi feito um estudo cinético com os dados de fotodegradação dos testes realizados com o uso do tubo de vidro. De acordo com as curvas cinéticas apresentadas na Figura 5.45, a reação de degradação do azul de metileno mostrou-se acentuada nos 45 minutos de reação. O modelo de cinética de Langmuir-Hinshelwood tem sido amplamente aplicado em estudos de catálise heterogênea de diversos corantes orgânicos (Kaur e Singh, 2007; Duta e Visa, 2015; Sakar et al., 2015) e pode ser expresso pela equação:

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1KC}{1+KC} \quad (5.1)$$

onde R é a taxa de reação, k_1 a constante cinética, K a constante de adsorção de Langmuir e C é a concentração do produto degradado (Sakar et al., 2015). Em baixas concentrações do corante, a equação se torna uma expressão similar à equação aplicável em cinéticas de primeira-ordem:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1KC = k'C \quad (5.2)$$

onde k' é a constante de pseudo-primeira ordem. Integrando a equação acima, obtemos o modelo para cinética de pseudo-primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (5.3)$$

onde C_0 é a concentração inicial e C_t é a concentração no tempo t . Desta maneira, o modelo de pseudo-primeira ordem foi aplicado para os dados de fotocatalise do azul de metileno para os 45 primeiros minutos de reação, obtendo curvas com elevados

valores de R^2 (ver figura 5.46 e 5.47). A constante de velocidade (k) para estas reações foi estimada a partir da regressão linear da curva $\ln(C_0/C)$ versus tempo, cujos valores foram de $0,0529 \text{ min}^{-1}$ para C1A, $0,0322 \text{ min}^{-1}$ para C1B, $0,0448 \text{ min}^{-1}$ para C2A e $0,0336 \text{ min}^{-1}$ para C2B.

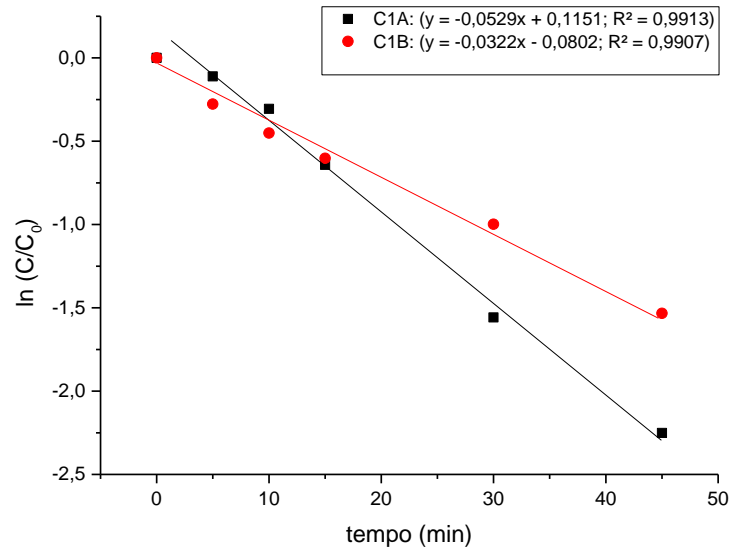


Figura 5.46. Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para de $\ln(C_0/C)$ de azul de metileno versus tempo de irradiação. Dados teste: radiação visível e compósitos via mistura mecânica.

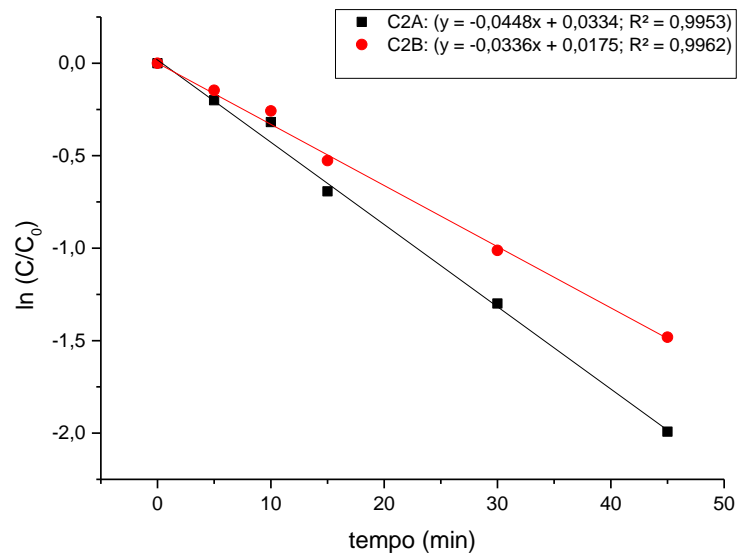


Figura 5.47. Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para de $\ln(C_0/C)$ de azul de metileno versus tempo de irradiação. Dados teste: radiação visível e compósitos via sol-gel.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), tempo necessário para a concentração do corante cair à metade da concentração inicial, para uma cinética de pseudo-primeira ordem pode ser calculado pela relação:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (5.4)$$

Os valores de $t_{1/2}$ foram de 13,10 e 21,52 min para C1A e C1B, respectivamente e 15,47 e 20,63 min para C2A e C2B, respectivamente. Em geral, o uso de dopantes pode trazer diversas vantagens aos fotocatalisadores. No caso do TiO_2 , que é o mais utilizado por ter uma taxa de recombinação baixa, os dopantes podem deslocar a absorção para a região do visível e aumentar a eficiência do processo. Pela análise da constante k e do tempo de meia vida, nota-se que a presença dos íons Fe^{+3} provocou um aumento esperado na eficiência da fotodegradação em ambos compósitos. Pode-se observar que o grau de recobrimento superior da superfície da zeólita pelas partículas de TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ para as amostras via sol-gel (C2A e C2B) não apresentou melhoras significativas na aplicação de fotodegradação do azul de metileno com radiação visível, indicando que as amostras via mistura mecânica (C1A e C1B) também podem ser utilizadas para tal aplicação.

5.6. Avaliação da adsorção e fotodegradação de vapor de n-butanol

5.6.1. Geração vapor de n-butanol: método estático

Os resultados dos testes de geração de vapor através do método estático não foram reprodutíveis, houve muita variabilidade nos valores das áreas referente à concentração de vapor de n-butanol. Acredita-se que a dificuldade na reprodução dos dados esteja relacionada com o equilíbrio entre a quantidade de n-butanol na fase líquida/vapor. Esta cinética de equilíbrio está fortemente relacionada com a temperatura do sistema, e com outros fatores como tempo e ponto de coleta da amostra no *headspace*. Dessa forma, optou-se por direcionar os estudos para os testes através do método dinâmicos de geração de vapor do n-butanol.

5.6.2. Geração vapor de n-butanol: método dinâmico

A Tabela 5.7 apresenta os valores de concentração de vapor de n-butanol obtidos nos testes pelo método dinâmico.

Tabela 5.7. Concentrações de vapor de n-butanol obtidas nos testes pelo método dinâmico.

Teste	Tempo coleta	Tempo retenção	Área pico	Concentração	Média
	min	min	counts	mg L ⁻¹	
Dinâmico aberto					
1	15	2,487	143.544	524	576
2	30	2.489	176.126	638	
3	45	2.487	175.956	637	
4	60	2.486	146.486	534	
5	75	2.486	144.008	525	
6	90	2.485	163.940	595	
Dinâmico fechado					
1	15	2.484	148.009	539	572
2	30	2.485	165.085	599	
3	45	2.485	158.317	575	

No teste denominado dinâmico aberto, a cápsula coletora (Figura 4.11) permaneceu com as válvulas abertas, o que permitiu um fluxo contínuo de vapor de n-butanol pelo sistema. No teste denominado dinâmico fechado, as válvulas da cápsula coletora foram fechadas após 15 min de borbulhamento de ar sintético, imediatamente foi feita a primeira coleta e injeção no cromatógrafo. Em ambos os testes a primeira coleta de vapor de n-butanol foi feita após os primeiros 15 min do início do borbulhamento.

Pelos valores encontrados de área e consequentemente de concentração de vapor de n-butanol é possível verificar uma boa reprodutibilidade nas análises. A média encontrada para os testes dinâmico fechado foi muito semelhante à média do testes dinâmico aberto. Estes resultados indicam que o método dinâmico é adequado para obter-se uma boa reprodutibilidade do analito e, a capsula coletora é um recipiente apropriado para armazenar o vapor gerado, visando sua posterior aplicação no sistema de adsorção nos compósitos de bioplástico.

5.6.3. Ensaios de adsorção e fotodegradação

A remoção de n-butanol em fase gasosa foi relatada por alguns grupos de pesquisa que utilizaram zeólitas siliciosas e carvão ativado como adsorventes (Takeuchi et al., 1995; Cao et al., 2015a; Cao et al., 2015b), já a degradação fotocatalítica deste COV foi avaliada através do uso de TiO_2 comercial (Benoit-Marquié et al., 2000; Kirchnerova et al., 2005). Nenhuma pesquisa com compósitos de bioplástico, onde têm-se a união das propriedades de um biopolímero com compósitos do tipo zeólita/ TiO_2 / $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, foi reportada. Desta forma a discussão sobre os resultados obtidos para a adsorção e fotocatalise em novos materiais obtidos neste trabalho, foi realizada preferencialmente com base nas propriedades, determinadas através das diversas técnicas de caracterizações utilizadas.

A Figura 5.48 apresenta os percentuais de remoção por adsorção de n-butanol, obtidos pelos testes de contato do composto orgânico volátil com os compósitos de bioplástico (PLA+zeólita sintética A, PLA+C1A, PLA+C1B, PLA+C2A e PLA+C2B) e o biopolímero puro (PLA). De uma maneira geral, para a concentração inicial de 3.500 ppmv de n-butanol (odor forte, nível 5), o equilíbrio de adsorção foi atingido entre 40-50 min, com pouca variação até o final das 3 h de teste. Pode-se perceber que, somente a matriz biopolimérica já apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 27%. Este resultado pode ser atribuído à baixa cristalinidade do biopolímero $X_c = 28\%$ (Tabela 5.5) que o torna mais permeável e permite a penetração das moléculas de n-butanol (Yassue-Cordeiro et al., 2015).

Um ganho significativo na adsorção foi observado logo nos primeiros 15 min de teste, quando as cargas (zeólita sintética A e os compósitos C1A, C1B, C2A e C2B) foram incorporados na matriz biopolimérica, ou seja, quando foi utilizado os compósitos de bioplástico. Os valores de remoção percentual ficaram entre 54 e 72%. O material que mais adsorveu foi aquele incorporado com a zeólita sintética A (72%). Dentre os materiais incorporados com compósitos, os que apresentaram melhores resultados foram os sintetizados via sol-gel com 65 e 69% de remoção para PLA+C2B e PLA+C2A, respectivamente.

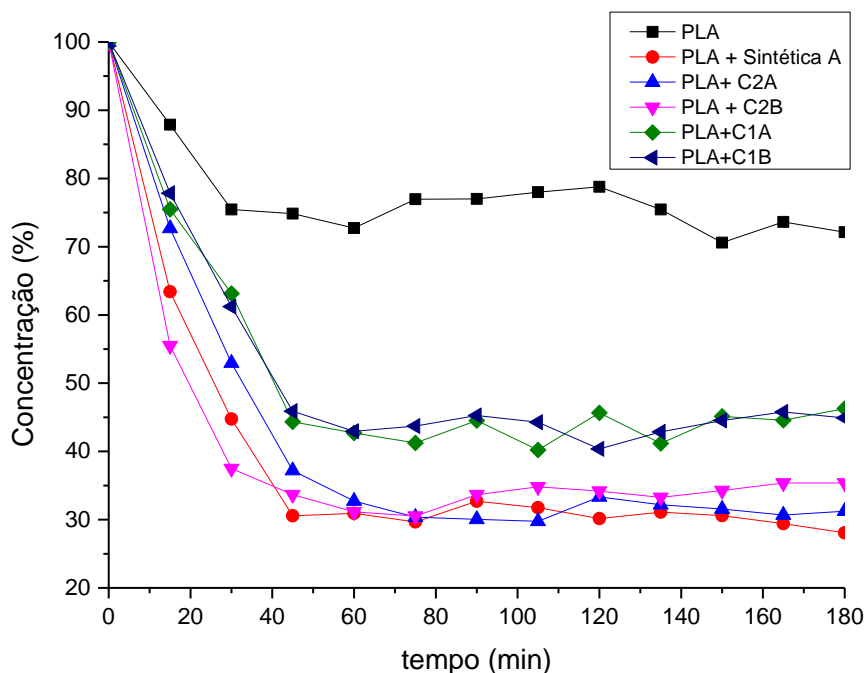


Figura 5.48. Remoção percentual de vapor de n-butanol pelos materiais utilizados neste trabalho.

Admitindo a mesma contribuição na adsorção referente à matriz biopolimérica para todas as amostras, pois o percentual de cargas disperso na matriz é igual em todos os compósitos de bioplástico (5% m/m), faz-se necessário uma análise morfológica dos compósitos de bioplástico, visando avaliar a porosidade, bem como uma análise das propriedades que interferem na adsorção (área superficial, tamanho e volume de poro, hidrofobicidade, organização das partículas) das cargas incorporadas na matriz biopolimérica.

A adsorção está relacionada com área superficial, tamanho e volume de poros, o que provavelmente favoreceu a adsorção de n-butanol no compósito de bioplástico incorporado com zeólita sintética A. Esse material apresentou maior volume de poro e área superficial (Tabelas 5.1 e 5.3) quando comparada às demais cargas (compósitos: C1A, C1B, C2A e C2B). De acordo com Borjigin e colaboradores (2012) devido ao diâmetro cinético do n-butanol ser 0,5 nm a presença de microporos fornece uma maior estabilidade para armazenar moléculas de n-butanol, o que reforça a maior adsorção do compósito de bioplástico preparado com a incorporação da zeólita sintética A.

Uma análise diferenciada deve ser feita para os compósitos de bioplástico incorporado com as cargas C1A e C1B, preparadas via mistura mecânica e C2A e C2B, preparadas via sol-gel, visto que estes materiais são agregados de partículas de $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ com partículas de zeólita. No caso destes compósitos a presença de mesoporos foi evidenciada através das isotermas de BET (Figura 5.30), o que pode ter desfavorecido a estabilidade das moléculas de n-butanol, resultando em uma eficiência de remoção inferior ao material compósito incorporado com zeólita.

Os compósitos (C2A e C2B), que posteriormente foram incorporados na matriz biopolimérica, quando comparados aos compósitos (C1A e C1B) apresentam algumas características favoráveis, como: tamanho de poro, volume de poro, hidrofobicidade (desaluminização). A hidrofobicidade está relacionada com a razão Si/Al da zeólita, após a preparação do compósito foi observado através dos resultados de RMN uma desaluminização de aproximadamente 10% nestes materiais, o que aumenta a característica hidrofóbica. De acordo com dados da literatura, as moléculas de n-butanol possuem maior afinidade com ambientes hidrofóbicos (Takeuchi et al., 1995; Cao et al., 2015a).

Os resultados obtidos pelas curvas de SAXS (Tabela 5.3), sugerem uma relação de adsorção com o tipo de superfície do aglomerado. Percebe-se uma tendência à maior adsorção de n-butanol quando o tipo de estrutura organizacional é mais rugosa e ramificada. A amostra de zeólita sintética A apresentou valor de $P = 3,09$ (superfície fractal) característica rugosa e a segunda amostra que mais adsorveu (C2A), apresentou um valor de $P = 2,79$ (massa fractal) superfície ramificada. Este tipo de organização pode ter facilitado o acesso das moléculas de n-butanol no agregado, permitindo mais acesso aos materiais adsorventes. Demais cargas (C2B, C1A e C1B) apresentaram valores de P próximos de 4, indicando uma superfície de agregado mais lisa. A análise da morfologia dos compósitos de bioplástico (Figura 5.40) indica uma maior rugosidade na superfície dos materiais PLA+C2A e PLA+C2BA, com espaços vazios e buracos. Esta morfologia claramente reflete em uma maior porosidade destas amostras, o que pode ter contribuído para a maior eficiência de remoção destes materiais em comparação com os compósitos de bioplástico PLA+C1A e PLA+C1B, mesmo apresentando um grau de cristalinidade um pouco mais elevado, o que teoricamente sugere uma menor permeabilidade.

A Figura 5.49 apresenta os resultados de fotodegradação heterogênea do vapor de n-butanol ($C_i = 3.500$ ppmv, odor de intensidade nível 5), bem como a curva referente ao processo de fotólise. A fotodegradação foi avaliada com os compósitos de bioplástico que apresentaram os melhores resultados na etapa de adsorção. Após 180 min (3 h) do início do teste de adsorção, foi iniciada a etapa subsequente de fotodegradação com a iluminação do sistema por mais 105 min (lâmpada de vapor de mercúrio 250 W encapsulada com tubo de vidro). De acordo com a Figura 5.49 pode-se afirmar que a degradação de n-butanol não é favorecida pelo processo de fotólise com radiação de luz visível, visto que a concentração do analito permaneceu estável até o final do teste.

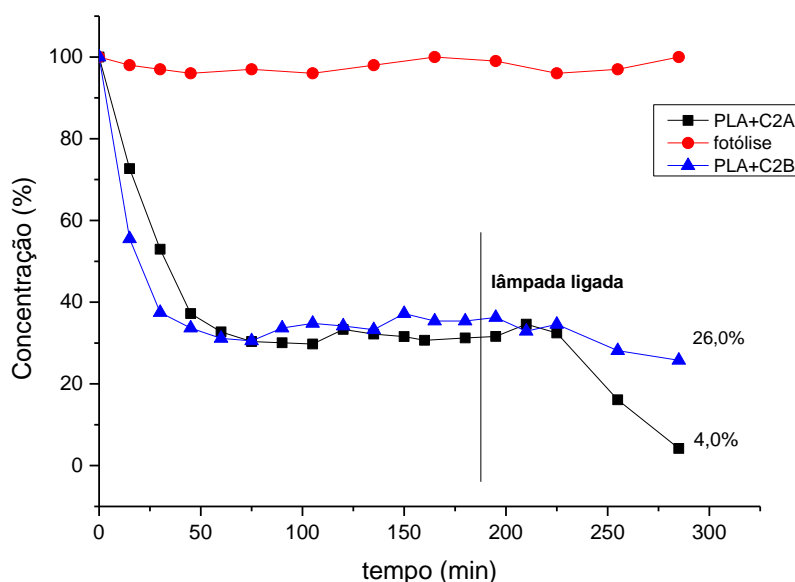


Figura 5.49. Fotólise de vapor de n-butanol (luz visível) e sua fotodegradação em presença dos compósitos de bioplástico (PLA+C2A e PLA+C2B). $T = 55$ °C.

Por outro lado, os compósitos PLA+C2A e PLA+C2B mostraram-se ativos para a degradação do n-butanol frente à radiação de luz visível. De maneira semelhante para ambas as amostras, a concentração de n-butanol começou a diminuir após 45 min de iluminação do sistema e no final do teste a concentração de n-butanol foi de 140 ppmv (4%) para a amostra dopada com íons Fe^{+3} (PLA+C2A) e 910 ppmv (26%) para amostra não dopada (PLA+C2B). Estes resultados indicam que a incorporação de íons Fe^{+3} foi eficiente para o aproveitamento da luz visível como fonte de ativação. Cabe destacar que a concentração inicial de n-butanol é

bastante elevada (intensidade nível 5 na escala de odor), e mesmo assim a remoção por adsorção seguida de fotodegradação heterogênea atingiu valores elevados (96% para PLA+C2A e 74% para PLA+C2B).

A Figura 5.50 ilustra a formação de intermediários através de novos picos quantificados por cromatografia gasosa (GC-FID), além da presença de n-butanol não reagido.

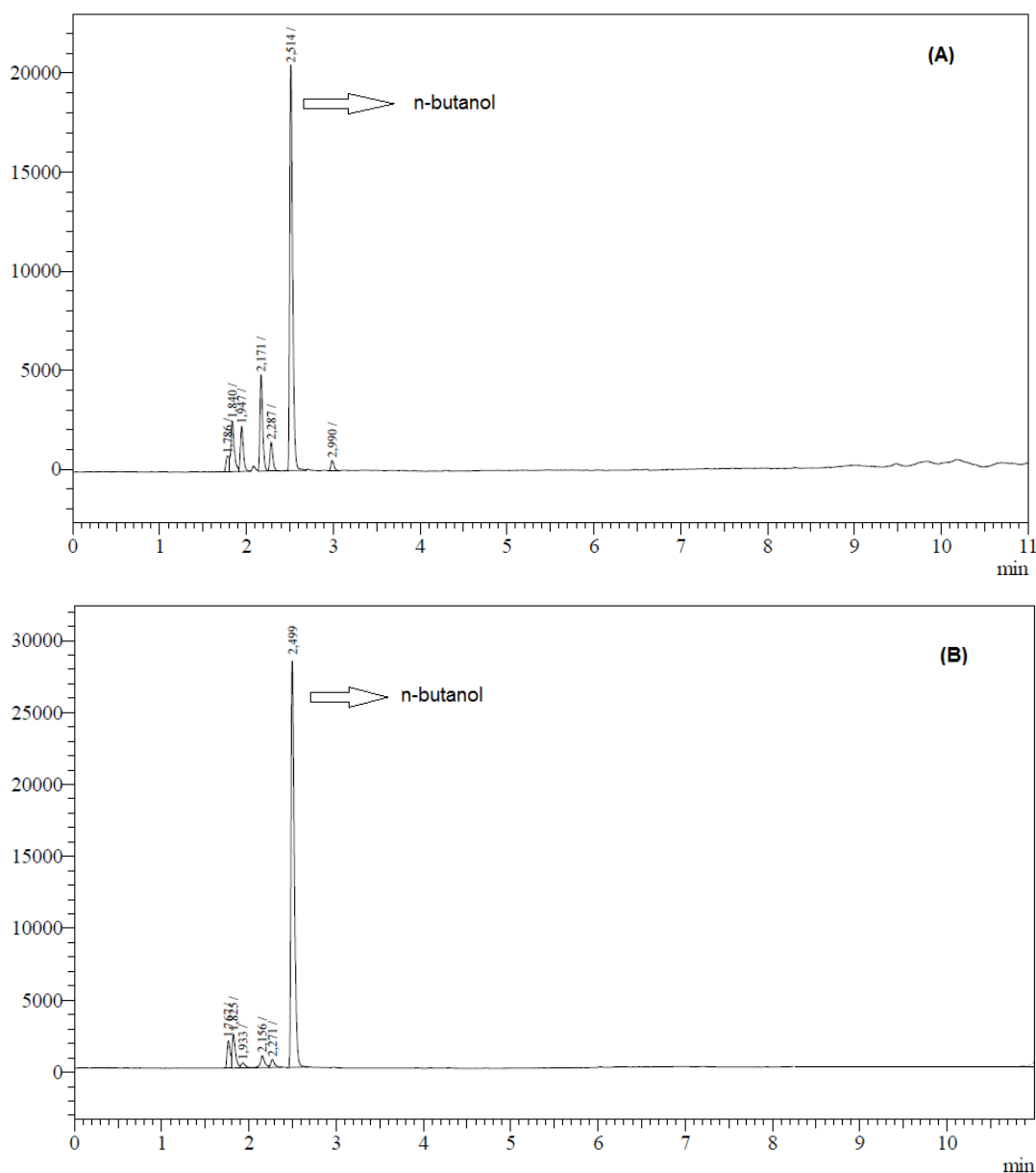


Figura 5.50. Cromatograma com intermediários da reação de fotodegradação heterogênea de n-butanol após 75 min de iluminação do sistema. A) PLA+C2A, B) PLA+C2B.

Verifica-se que a maioria dos intermediários são compostos mais leves ou com menor afinidade com a coluna, pois apareceram em tempos de retenção menores que o n-butanol.

Visando identificar os subprodutos gerados (intermediários), uma análise por GC-MS foi feita em uma amostra de vapor da reação com o compósito de bioplástico PLA+C2A (após 75 min de iluminação do sistema). Verificou-se a presença de produtos esperados (CO_2 , formaldeído, acetona, etanol) como subprodutos majoritários. Alguns autores que investigaram a fotodegradação de n-butanol com TiO_2 também evidenciaram o aparecimento destas moléculas (Benoit-Marquié et al., 2000; Kirchnerova et al., 2005). Produtos secundários e em menor concentração (compostos silano e CO) também foram identificados, porém mais análises devem ser feitas para a confirmação destas e de outras eventuais espécies.

A presença de CO e CO_2 também foi confirmada por uma segunda análise cromatográfica utilizando um equipamento GC-FID com metanador, conforme Figura 5.51.

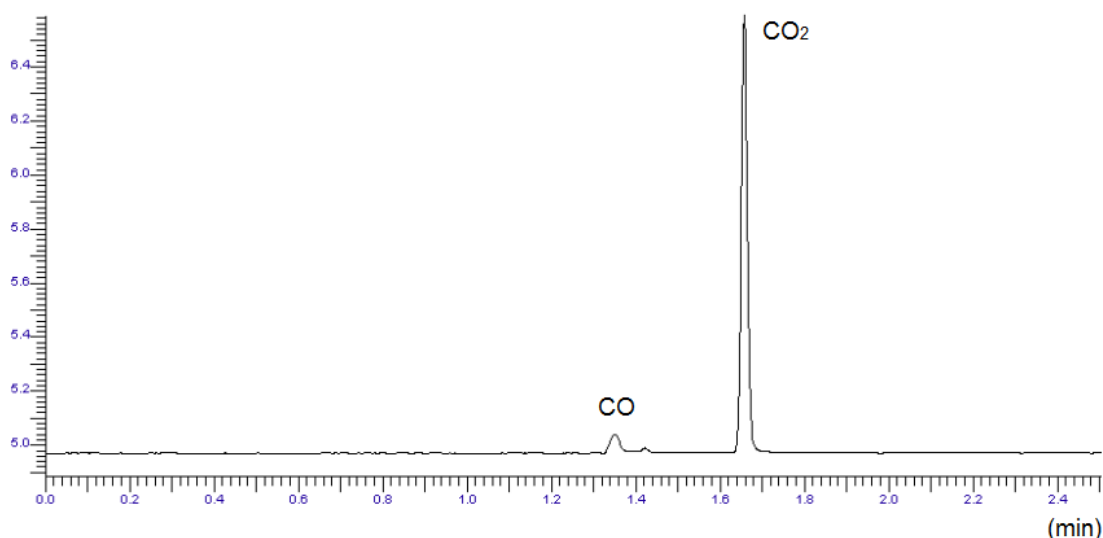


Figura 5.51. Cromatograma com a quantificação de CO e CO_2 após 75 min de iluminação do sistema. Compósito de bioplástico PLA+C2A.

A concentração de CO_2 na amostras foi de 1.400 ppmv enquanto CO apresentou uma concentração de 5,0 ppmv. Esta quantidade elevada de CO_2 sugere a mineralização significativa do poluente orgânico (n-butanol). Em relação à

presença de CO é necessário uma avaliação mais detalhada sobre o mecanismo de reação da interface sólido-gás deste tipo de material.

Estes ensaios de adsorção e fotodegradação de n-butanol com compósitos de bioplástico preparados com 5% m/m de cargas, sendo estas compósitos zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ e zeólita sintética FAU, indicam que os novos materiais de bioplástico apresentam potencial para serem utilizados na remoção de COVs. A presença de CO₂ como produto majoritário da reação de fotodegradação heterogênea além de outros compostos orgânicos de baixa toxicidade (oxigenados de cadeia curta), sugerem que o sistema proposto é eficiente para a degradação segura do poluente testado (n-butanol).

Os resultados obtidos são promissores e possibilitam uma nova aplicação para o biopolímero (PLA). Faz-se necessário mais estudos para compreender melhor a cinética de adsorção deste tipo de material, bem como o mecanismo das reações fotocatalíticas que ocorrem na interface sólido-gás e a confirmação da formação de intermediários ainda não reportados na literatura (compostos silano e CO) para a fotodegradação de n-butanol.

6. CONCLUSÕES

Por meio das técnicas de caracterização empregadas, foi possível verificar que a zeólita sintetizada em laboratório é do tipo FAU-Y. A zeólita foi obtida com 100% de cristalinidade, tamanho médio de cristalito de 39 nm, elevada área superficial ($730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poro ($0,58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Maior controle da razão Si/Al do produto zeolítico foi observado com o uso do reator de aço inoxidável tipo Parr com copo interno móvel de teflon.

Nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, na fase anatase, foram sintetizadas com sucesso pelo método de síntese sol-gel com álcool isopropílico como solvente, onde ajustou-se o pH do meio reacional para 6,0 com solução de hidróxido de amônio 25%. A incorporação de íons Fe^{+3} foi efetiva na redução da energia de banda proibida do material.

Os compósitos zeólita/ TiO_2 e zeólita/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (C2A e C2B), sintetizados pelo método sol-gel, apresentaram uma morfologia mais uniforme e um elevado grau de recobrimento da superfície da zeólita. Pouca variação ocorreu na estrutura da zeólita, com desaluminização em torno de 10%. Para os compósitos via mistura mecânica (C1A e C1B) não foi observada desaluminização da estrutura da zeólita, porém a morfologia característica apresenta-se mais heterogênea com grandes aglomerados de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ ao redor das partículas da zeólita.

Frente à radiação ultravioleta, os compósitos zeólita/ TiO_2 (C1B e C2B) apresentaram elevada atividade fotocatalítica (superior a 95%), na degradação do corante azul de metileno em fase aquosa. Com a radiação visível, os compósitos dopados com íons Fe^{+3} , C1A (mistura mecânica) e C2A (via sol-gel) apresentaram maior eficiência de degradação quando comparados aos compósitos não dopados

(C1B e C2B). Comportamento mais uniforme durante todo caminho de reação foi observado quando utilizou-se os compósitos via sol-gel, provavelmente devido à maior homogeneidade da distribuição das nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ na superfície da zeólita. Em contrapartida, os estudos cinéticos mostraram que as amostras via mistura mecânica, mesmo com comportamento mais instável no caminho de reação de fotodegradação do azul de metileno, apresentam resultados satisfatórios tanto quanto os compósitos via sol-gel.

Os compósitos de bioplástico apresentam comportamento de degradação térmica muito semelhante. Os valores encontrados pela análise de DSC para T_g , T_m e T_c foram muito próximas aos valores do PLA puro, indicando que a presença das cargas, avaliadas neste trabalho, não prejudicaram as propriedades térmicas do biopolímero. Diferenças significativas na cristalinidade dos compósitos foram verificadas, acredita-se ter relação com a dificuldade no rearranjo da estrutura polimérica pela presença de cargas.

Resultados promissores de adsorção de n-butanol, sugerem potencialidade para o uso dos compósitos de bioplástico para remoção de COVs. A presença de compósitos do tipo zeólita/ TiO_2 / $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ com maior caráter hidrofóbico, maior volume de poro e superfície de agregado com característica rugosa e ramificada favoreceu a adsorção de n-butanol. Uma relação com a estrutura porosa dos compósitos de bioplástico também foi observada, indicando uma maior eficiência de remoção.

A fotodegradação com luz visível reduziu a concentração de n-butanol em 96% da concentração inicial ($C_i = 3.500$ ppmv) quando foi utilizado o compósito dopado com íons Fe^{+3} (PLA+C2A). Subprodutos esperados (CO_2 , formaldeído, acetona e etanol) foram observados como majoritários ao final da reação de fotodegradação, porém também foi identificado a presença de subprodutos secundários e em menor quantidade (compostos silano e CO). Estes resultados são muito satisfatório e evidenciam a potencialidade do uso dos novos compósitos de bioplástico na fotodegradação de poluentes atmosféricos através da ativação solar. Cabe destacar que mais estudos, referente ao mecanismo de reação deste tipo de

material, devem ser realizados para avaliar a formação de subprodutos indesejáveis.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar diferentes teores de cargas incorporadas na matriz biopolimérica, visando avaliar as propriedades dos compósitos de bioplástico obtidos;

Avaliar as melhores condições para evitar a biodegradabilidade do biopolímero (PLA) em meio aquoso, visando à aplicabilidade na fotodegradação de corantes em meio aquoso;

Desenvolver reatores que permitam a realização de testes de adsorção sob fluxo contínuo de alimentação de n-butanol;

Investigar o modelo cinético mais adequado para a adsorção de n-butanol nos novos compósitos de bioplástico, variando a concentração inicial do analito;

Realizar testes de fotodegradação de n-butanol com compósitos incorporados somente com TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ e comparar com os resultados obtidos para os compósitos de bioplástico utilizados neste trabalho, visando avaliar a influência da zeólita;

Investigar o mecanismo de fotodegradação de n-butanol em contato com os compósitos de bioplástico e luz visível, visando propor uma sequência de reações previsíveis, bem como avaliar a formação de subprodutos indesejáveis e seus impactos ao meio ambiente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-GAMRA, Z.M.; Ahmed, M. A. Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of photochemistry and photobiology**, v. 160. p. 134-141, 2016.

ADÁN, C. et al. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 11–17, 2007.

ADDAMO, M. et al. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation. **Catalysis Today**, v. 107, p. 612-618, 2005.

AGUIAR, A. et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, p. 623-628, 2007.

ALAMGIR et al. Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO₂ nanoparticles. **Optical Materials**, v. 38, p. 278–285, 2014.

ALCÁNTARA-GARDUÑO, M. E. et al. Ozonation of trichloroethylene in acetic acid solution with soluble and solid humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v 160, p. 662–667, 2008.

ANANDA, S.; Minjoong, Y. Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 5–18, 2003.

ANFRUNS, A.; Martin, M. J.; Montes-Morán, M. A. Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 1022–1031, 2011.

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.

ANTON, L. B; Braga, N. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v.4(2), p. 36-59, 2015.

ANTUNES, M. G.; Araújo, M. C. P. Mutagenicidade e antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos. **Revista Nutrição Campinas**, v. 13, p. 81-88, 2000.

ARRIETA, M. P. et al. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 32, p. 760–768, 2013.

ASILTURK, M. et al. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 203, p. 64–71, 2009.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 34 (12–14), p. 2063–2101, 2000.

AUERBACH, S. et al. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 585 p. 2003.

AURAS, R.; Harte, B; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835–864, 2004.

AZALIM, S. Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr–Ce–Mn catalysts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 422–427, 2011.

AZAM, A.; Hamid, A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. acid orange 7 by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 167-171, 2006.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240–1253, 2009.

BAEK, S. et al. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 575–581, 2004.

BARICK, K. C. et al. Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanoclusters. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 134, p. 195–202, 2010.

BEN ALI, M. et al. Preparation and characterization of Ni-doped ZnO-SnO₂ nanocomposites: application in photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 91, p. 225-237, 2016.

BENOIT - MARQUIÉ, F. et al. VOC photodegradation at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, p. 225–232, 2000.

BATHIA, S. et al. Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 73–81, 2009.

BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 717-728, 1995.

BEAUCAGE, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 134-146, 1996.

BHATIA, V.; Dhir, A. Transition metal doped TiO₂ mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1267–1273, 2016.

BIOMORGI, J. et al. Effect of V-UV-radiation on VOCs-saturated zeolites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 214, p. 194–202, 2010.

BORJIGIN, T et al. A microporous metal–organic framework with high stability for GC separation of alcohols from water. **Chemical Communications**, v. 48, p. 7613–7615, 2012.

BRINKER, J.C.; Scherer, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press. 1990. 881 p.

BROWN, S. K. Volatile organic pollutants in new and established buildings in Melbourne, Australia. **Indoor Air**, v.12, p. 55–63, 2002.

CALSING, L. C. et al. Degradação de azo corantes acid black 1 e acid orange 10 via reações Fenton e Foto-Fenton. In: **IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**, Cubatão - SP. Anais... São Paulo: USP, v. 1, p. 1, 2007.

CANÇADO, J. D. E et al. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 32, p. 5-11, 2006.

CAO, Y. et al. Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 1–7, 2015a.

CAO, Y. et al. Adsorption of butanol vapor on active carbons with nitric acid hydrothermal modification. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 525–532, 2015b.

CARDOSO, W. S. et al. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28 (2), p.345-349, 2005.

CARVALHO, K. T. G.; Urquieta-Gonzalez, E. A. Microporous–mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 92-102, 2015.

CEN – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – EN: 13.725. Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry (english version). **European Standard**. Bruxelas. 2003.

CERVANTES, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; De Santana, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v.32, p. 2423-2428, 2009.

CHAPUIS, Y. et al. Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Fluorescent Visible Light. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 52, p. 845, 2002.

CHAVES, T. F.; Pastore, H. O.; Cardoso, D. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 67-75, 2012.

CHEN, H. L. et al. Removal of volatile organic compounds by single-stage and two - stage plasma catalysis systems: A Review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications. **Environmental Science & Technology**, v. 43 (7), p. 2216–2227, 2009.

CHEN, J. et al. VOCs elimination and health risk reduction in waste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 395–403, 2016.

CHENG, P. et al. Synthesis of shape-controlled titania particles from a precursor solution containing urea. **Materials Letters**, v. 58, p. 3751 – 3755, 2004.

CHENG, Z-L.; Han, S. Preparation of a novel composite electrode based on N-doped TiO₂-coated NaY zeolite membrane and its photoelectrocatalytic performance.

Chinese Chemical Letters, v. 27, p. 467–470, 2016.

CHIVRAC, F. et al. Starchbased nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 941-947, 2010.

CHOI, Y. et al. The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 118, p. 407–422, 2006.

CHU, L.; Wang, J. Nitrogen removal using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carriers in a moving bed biofilm reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 220–225, 2011.

CHUAPRADIT, C. et al. Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO. **Polymer**, v. 46, p. 947–953, 2005.

COATS, E. R. et al. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2680-2686, 2008.

CORRÊA, S. M. **Qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento**. Rio de Janeiro. 2003. 174p. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

CORTEZ, S. et al. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 749-755, 2011.

COSSERON, A. F. et al. Adsorption of volatile organic compounds in pure silica CHA, *BEA, MFI and STT-type zeolites. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 173, p. 147–154, 2013.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v.52, p. 255-259, 2006.

CUNHA, M. F. S; Do Nascimento, N. A. C; Miguel, J. R. Livros didáticos e poluição ambiental: mais do que uma escolha, uma decisão. **Revista de Educação, Ciências e Matemática**, v.2, p. 56-73, 2012.

DARIANI, R. S. et al. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. **Optik**, v. 127, p. 7143–7154, 2016.

DA SILVA, W. L. et al. The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p. 125–133, 2014.

DE ANGELIS, L.; De Cortalezzi, M. M. F. Improved membrane flux recovery by Fenton-type reactions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 255–264, 2016.

DE OLIVEIRA, A. R. M.; Szczerbowski, D. Quinina: 470 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. **Química Nova**, v. 32, p. 1971-1974, 2009.

DIAZ, E. et al. Adsorption characterization of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1049, p. 139–146, 2004.

DUTA, A e VISA, M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO₂ composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 306, p. 21–30, 2015.

EDWARDS, R. D. Time–activity relationships to VOC personal exposure factors. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5685–5700, 2006.

ENGELHARDT, G.; Michel, D. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. **John Wiley & Sons**, Chichester 1987, 485 p. ISBN 0-471-91597-1.

ESKANDARIAN, M. R. et al. Decomposition of organic chemicals by zeolite/TiO₂ nanocomposite supported onto low density polyethylene film under UV-LED powered by solar radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 407–416, 2016.

FAGAN, R. et al. An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 447–452, 2016.

FERREIRA, L. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 126–132, 2012.

FORTUNATI, E. et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1596–1605, 2012.

FUCHS, V. et al. Mesoporous titania directly modified with tungstophosphoric acid: synthesis, characterization and catalytic evaluation. **Applied Catalysis. A: General**, v. 358, p. 73–78, 2009.

FUJISHIMA, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2664–2672, 2007.

FUJISHIMA, A. et al. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63 (12), p. 515–582, 2008.

FUKAHORI, S. et al. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂–zeolite sheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 453–462, 2003.

FUKUSHIMA, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 1433–1441, 2009.

FYFE, C. A. et al. Investigation of the contributions to the ^{29}Si MAS NMR line widths of zeolites and the detection of crystallographically inequivalent sites by the study of highly siliceous zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 4435-4438, 1984.

GAARE, K.; Akporiaye, D. Effects of la exchange on NaY and NaX zeolites as characterized by ^{29}Si NMR. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 48-54, 1997.

GARZELLA, C. et al. TiO_2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators B**, v.68, p. 189-196, 2000.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.

GIL, R. R. et al. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 80-88, 2014.

GIRONI, F.; Piemonte, V. VOCs removal from dilute vapour streams by adsorption onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 671-677, 2011.

GOMEZ, S. et al. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{HZSM-11}$ zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258-258, p. 19-26, 2013.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: Adsorption and desorption study. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 41-48, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis: Revisão. **Química Nova**, v. 23(1), p. 71-78, 2000.

GUERRA, R. Growth of *Escherichia coli* and *Salmonella typhi* inhibited by fractal silver nanoparticles supported on zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 267-273, 2012.

GUESH, K. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 88-97, 2016.

GURLUKU, S. Economic growth, industrial pollution and human development in the Mediterranean Region. **Ecological Economics**, v. 68, p. 2327–2335, 2009.

HAN, Z. et al. Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance. **Applied Catalysis B**, v. 126, p. 298–305, 2012.

HE, Q. et al. Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China. **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 153–162, 2015.

HERRMANN, J. M. et al. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. **Catalysis Today**, v. 54, p. 255-265, 1999.

HU, D. et al. Synthesis of ultrafine zeolites by dry-gel conversion without any organic additive. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 3553–3561, 2008.

HUANG, J. et al. Concentration and acid strength of hydroxyl groups in zeolites La,Na-X and La, Na-Y with different lanthanum exchange degrees studied by solid-state NMR spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 129–136, 2007.

HUANG, M. et al. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO_2 loaded on natural zeolite. **Dyes and pigments**, v. 77, p. 327-334, 2008.

HUNTER, P.; Oyama, S. T. The Problem of Volatile Organic Compounds. In: **Control of Volatile Organic Compound Emissions**. New York: John Wiley & Sons, cap. 1, p. 1-17, 2000a.

HUNG, W-C et al. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2205–2213, 2008.

IBANEZ, J. G. et al. Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy. **Journal of Chemical Education**, v. 68, p. 872, 1991.

ILAVSKY, J.; Jemian, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 347-353, 2009.

IRIE, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. **Chemistry Letters**, v. 32, p. 772-773, 2003.

IZADYAR, S.; Fatemi, S. Fabrication of X Zeolite Based Modified Nano TiO₂ Photocatalytic Paper for Removal of VOC Pollutants under Visible Light. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52 (32), p. 10961–10968, 2013.

JANČZYK, A. et al. Singlet oxygen photogeneration at surface modified titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 15574–15575, 2006.

JARRAYA, I. et al. VOC adsorption on raw and modified clay materials. **Chemical Geology**, v. 275, p. 1–8, 2010.

JUNIOR, C. A. F. R.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Synthesis of faujasite-type zeolite: comparison between processed and flint kaolin. **Cerâmica**, v. 61, p. 259-268, 2015.

KAUR, S e SINGH, V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 230-236,

2007.

KALAIVANI, G. J.; Suja, S. K. TiO₂ (rutile) embedded inulin—A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 51–60, 2016.

KEITH, L. H. **Principles of Environmental Sampling**. 2^a ed. Washington: ACS Professional Reference Book, 1996.

KENNEDY, G. J. Determination of Si-Al connectivities in zeolites with 2D Al-Si RAPT CPMAS CPMG HETCOR NMR techniques. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 174, p. 769-774, 2008.

KHAN, S. U. M. et al. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. **Science Journals**, v. 297, p. 2243-2245, 2002.

KHATAMIAN, M. et al. Preparation of metal ion (Fe³⁺ and Ni²⁺) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 1623–1627, 2012.

KIM, K. H. et al. The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 118, p. 407–422, 2006a.

KIM, H-W. et al. Antimicrobial edible film developed from defatted corn germ meal fermented by *Bacillus subtilis*. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.16, p. 597–604, 2006b.

KIM, H-S.; Kim, H-J. Influence of the Zeolite Type on the Mechanical–Thermal Properties and Volatile Organic Compound Emissions of Natural-Flour-Filled Polypropylene Hybrid Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3247–3255, 2008.

KIM, H.; Bernstein, J. A. Air pollution and allergic disease. **Current Allergy and**

Asthma Reports, v. 9, p. 128-33, 2009.

KIM, S. H.; Komarneni, S.; Heo, N. H. ZSM-5 and ferrierite single crystals with lower Si/Al ratios: Synthesis and single-crystal synchrotron X-ray diffraction studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 243–248, 2011.

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, p. 321–332, 2005.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8406–8415, 2010.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quimica Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

KUWAHARA, Y. et al. TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. **Journal of Catalysis**, v. 285, p. 223–23, 2012.

LAFJAH, M. et al. Beta zeolite supported sol–gel TiO₂ materials for gas phase photocatalytic applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1218–1225, 2011.

LAW, T. S. C.; Chao, C. Y. H. The use of synthetic zeolite in indoor air quality control. Symposium on Indoor Air Quality and Energy Efficient Technology. **Research & Development**. Hong Kong, p. 51–59, 2001.

LAW, T. S. C. et al. The Use of Zeolite and Oxidant Generating Devices in Air Cleaning. **Indoor Built Environment**, v. 13, p. 45-51. 2004.

LEMMOUCHI, Y. et al. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. **European**

Polymer Journal, v. 45, p. 2839-2848, 2009.

LEVY J. I. et al. Assessing the public health benefits of reduced ozone concentrations. **Environ Hlth Perspect.**, v. 109, p. 1215–1226, 2001.

LI, B. et al. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2996-3003, 2009.

LI, X. et al. Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with visible light response. **Powder Technology**, v. 207, p. 165–169, 2011.

LING, Z. H. et al. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2310-2319, 2011.

LIPPMAA, E et al. Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-state High-Resolution ²⁹Si NMR Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v.103 (17), p. 4992-4996, 1981.

LIU, Y. et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 6247–6260, 2008.

LIU, C. et al. Selective removal of H₂S from biogas using a regenerable hybrid TiO₂/zeolite composite. **Fuel**, v. 157, p. 183–190, 2015.

LIU, Y. et al. Preparation of faujasite block from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.59, p. 433–439, 2016a.

LIU, B. et al. Construction of a controlled-release delivery system for pesticides using biodegradable PLA-based microcapsules. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 144, p. 38–45, 2016b.

LONGHINOTTI, E. et al. Adsorção do azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, p. 221-224, 1996.

LOPES, A. C. et al. Enhancement of the Dielectric Constant and Thermal Properties of r-Poly(vinylidene fluoride)/Zeolite Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 14446–14452, 2010.

MURARIU, M. et al. Recent advances in production of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA. **Nanocomposites**, v.1, p. 1, 71-82, 2015.

MARMITT, S.; Pirotta, L. V.; Stülp, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, p. 384-388, 2010.

MARTÍNEZ DE YUSO, A, et al. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 1–7, 2013.

MATSUOKA, M. et al. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 122, p. 51- 61, 2007.

MENG, J. et al. Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chlorpyrifos particles. **Chemosphere**, v. 79, p. 394–400, 2010.

MOHAMED, M. M.; Al-Esaimi, M. M. Synergistic catalysis effect in pentanol conversion into di-n-pentyl ether on ZSM-5 supported titania catalysts synthesized by sol–gel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 209–216, 2009.

MUTUMA, B.K. et al. Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p.1–7, 2015.

NAGARJUNA, R.; Roy, S.; Ganesan, R. Polymerizable sol - gel precursor mediated synthesis of TiO₂ supported zeolite-4A and its photodegradation of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 1-8, 2015.

NAKATA, K.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, p.169–189, 2012.

NAVARRI, P.; Marchal, D.; Ginestet, A. Activated carbon fibre materials for VOC removal. **Filtration and Separation**, v. 38, p. 34–40. 2002.

NEAMTU, M. et al. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.

NIBOU, D. et al. Elaboration and characterization of solid materials of types zeolite NaA and faujasite NaY exchanged by zinc metallic ions Zn⁺². **Physics Procedia**, v. 2, p. 1433-1440, 2009.

NIGAR, H. et al. Removal of VOCs at trace concentration levels from humid air by Microwave Swing Adsorption, kinetics and proper sorbent selection. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 193–200, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-772, 1998.

NOGUEIRA R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, p. 610-617, 2014.

PANTANI, R. et al. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 3471–3482, 2013.

PAOLA, A.D. et al. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂. **Catalysis Today**, v. 75, p. 87–93, 2002.

PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica do CO₂ para geração de produtos de alto teor energético**. Rio de Janeiro. 2011. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

PEREZ-MATEOS, M.; Montero, P.; Gomez-Guillen, M. C. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 53–61, 2009.

PFLIEGER, M. et al. The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 7127–7134, 2011.

PHUNG, T. K. et al. Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 72–80, 2014.

PIRES, M. et al. synthesis and characterization of novel zeolite poly(lactic acid) composites. **12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)**, Santa Catarina - SC, 2016.

PORKODI, K.; Arokiamary, S.D. Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: a photocatalyst. **Materials Characterization**, v. 58, p. 495–503, 2007.

PREKAJSKI, M. Synthesis and characterization of Cr⁺³ doped TiO₂ nanometric powders. **Ceramics International**, v. 42, p. 1862–1869, 2016.

QIU, X. et al. Preparation of NaP zeolite block form fly ash-based geopolymer via situ hydrothermal method. **Journal of Porous Materials**, v. 22, p. 291-299, 2015.

QUIROZ-TORRES, J. et al. Formaldehyde: catalytic oxidation as a promising soft way of elimination. **ChemSusChem**, v. 6, p. 578–592, 2013.

RAQUEZ, J-M et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1504–1542, 2013.

RAY, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

RAY, S. S.; Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 962–1079, 2005.

RHIM, J. W.; Hong, S. I.; Ha, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v.42, p. 612-617, 2009.

RODRIGUES, A. D. G.; Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 4309.1-4309-9, 2012.

RODRIGUES, J. C. Avaliação do impacto ambiental e potenciais tratamentos de efluentes de salões de beleza. **Anteprojeto de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), PUCRS, 2016.

RODRIGUEZ, M. et al. Photo-fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **J. Photochem. and Photobiol A: Chemistry**, v. 151, p. 129-135, 2002.

SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil

contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, p. 1-8, 2009.

SANCHEZ, L. E. Avaliação de Impacto Ambiental conceitos e métodos. São Paulo: **Oficina de textos**, 2º edição, 584p, 2015.

SARKAR, S. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 263–270, 2015.

SARRIA, V. et al. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v. 76, p. 301-315, 2002.

SCHRANK, S. G. et al. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.186, p. 125–129, 2007.

SHAO, G. N. et al. Influence of titania content on the mesostructure of titania–silica composites and their photocatalytic activity. **Powder Technology**, v. 233, p. 123–130, 2013.

SHEPPARD, D. A. et al. Preliminary results of hydrogen adsorption and SAXS modelling of mesoporous silica: MCM-41. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 404–406, p. 405–408, 2005.

SILVEIRA, F. et al. Effect of textural characteristics of supported metallocenes on ethylene polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1760–1768, 2010.

SILVERSTEIN, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 1994.

SIMÕES, M. S. **Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível**

em poli(l-lactídeo) (plla) para artrodese de coluna lombar. Porto Alegre. 2007. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SINGLER, B.C. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. **Indoor Air**, v.16, p. 179–191, 2006.

STEINEMANN, A. C. Fragranced consumer products: Chemicals emitted, ingredients unlisted. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 31 p. 328–333, 2011.

STROKOVA, N. E. et al. Modeling the interaction of ozone with chloroform and bromoform under conditions close to stratospheric. **Russian Journal Physical Chemistry A**, v. 87, p. 170–176, 2013.

SU, F-C. et al. Determinants of personal, indoor and outdoor VOC concentrations: An analysis of the RIOPA data. **Environmental Research**, v. 126, p. 192–203, 2013.

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.

SUBRAMANIAN, S. et al. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 108–116, 2013.

TAKEUCHI, Y et al. Adsorption of 1-butanol and p-xylene vapor with high silica zeolites and their mixtures. **Separations Technology**, v. 5, p. 23-34, 1995.

TAO, W.H. et al. Effect of moisture on the adsorption of volatile organic compounds by zeolite 13X, **Journal of Environment Engineering**, v. 130 (10), p. 1210–1216, 2004.

TROVÓ A. G.; Silva M. R. A.; Nogueira R. F. P. Influence of the iron source on the

solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, p. 384-392, 2005.

VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental. ISO 14000**. 5° ed. São Paulo: SENAC, 2004.

VAUTIER, M.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and indigo carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 1, p. 46-59, 2001.

VINH-THANG, H. et al. Adsorção de C-7 hidrocarbonetos no biporous SBA-15 sílica mesoporosa. **Langmuir**, v. 21 (11), p. 5094-5101, 2005.

WANG, J. A. et al. Quantitative Determination of Titanium Lattice Defects and Solid-State Reaction Mechanism in Iron-Doped TiO₂ Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9692-9698, 2001.

WANG, H. W. et al. Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 633-666, 2008.

WANG, C.; Shi, H.; Li, Y. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6873–6877, 2011.

WANG, C et al. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 4328–4333, 2012.

WANG, H. et al. Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China. **Aerosol and Air Quality Research**, v.14, p. 301–310, 2014.

WONG, S.; Shanks, R.; Hodzic, A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. **Composites Science and Technology**. V. 64, p. 1321-1330, 2004.

WU, T-M.; Wu, C-Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2198-2204, 2006.

WU, C-H.; Chang, C-L. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, p. 265-272, 2006.

XU, Y.; Langford, C. H. Enhanced photoactivity of a titanium(IV) oxide supported on ZSM5 and zeolite A at low coverage. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 11501-11507, 1995.

XU, Y.; Langford, C. H. Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 3115-3121, 1997.

XU, C. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 373-376, 2010.

YAGUB, M. T.; Sen, T. K.; Ang, H. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 5267-5282, 2012.

YAMAGUCHI, S. et al. Photocatalytic activities for partial oxidation of methylstyrene over zeolite-supported titanium dioxide and the influence of water addition to reaction solvent. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7745-7750, 2009.

YAMJALA, K. et al. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry: A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813-824, 2016.

YANG, Y. et al. TiO₂/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials and Design**, v. 108, p. 632-639, 2016.

- YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559 – 566, 2014.
- YASSUE-CORDEIRO, P. H. Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólitas com prata. **Polímeros**, v.25, p. 492-502, 2015.
- YONEYAMA, H.; Torimoto, T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. **Catalysis Today**, v. 58, p. 133–140, 2000.
- 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, p. 1769-1777, 2010.
- ZAITAN, H.; Manero, M. H.; Valdés, H. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. **Journal of Environmental Sciences**, doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.021.
- ZENG, G. et al. Micro-Raman mapping on an anatase TiO₂ single crystal with a large percentage of reactive (0 0 1) facets. **Vibrational Spectroscopy**, v. 68, p. 279- 284, 2013.
- ZHANG, Q-H. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 148, p. 335-340, 2009.
- ZHANG, Y. et al. Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 110–118, 2013.
- ZHAO, J. et al. Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1207–1210, 2011.
- ZHOU, C. et al. Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan's natural halloysite. **Journal of Porous Materials**, v. 20, p. 20:587–594,

2013.

ZHOU, C. et al. Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. **Materials Letters**, v. 119, p. 140–142, 2014.

ZHU, C. et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO_2 +UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, p. 303-309, 2000.

ZIOLLI, R. L.; Jardim, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 23, p. 319-325, 1998.

ANEXOS

ANEXO 1 (caracterização de RMN da amostra CRM 8850).

NMR Analyses for Si/Al and Si Coordination:

Table 4. Information Value for Si/Al Atomic Ratio Determined from ^{29}Si MAS NMR Analyses

$$\text{Ratio}^{(a)}$$

$$2.60 \pm 0.06$$

^(a) The uncertainty value for Si/Al is an expanded uncertainty about the mean (coverage factor $k = 2,95$ % confidence).

Example peak assignments and ^{29}Si MAS NMR spectrum are provided in Table 5 and Figure 1 below:

Table 5. An Example of Assignment of Peaks to ^{29}Si MAS NMR Spectrum

Chemical Shift	Assignment
-89.5	$\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$
-94.5	$\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$
-99.2	$\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$
-101.4	$\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$
-105.6	$\text{Si}(\text{OSi})_4$

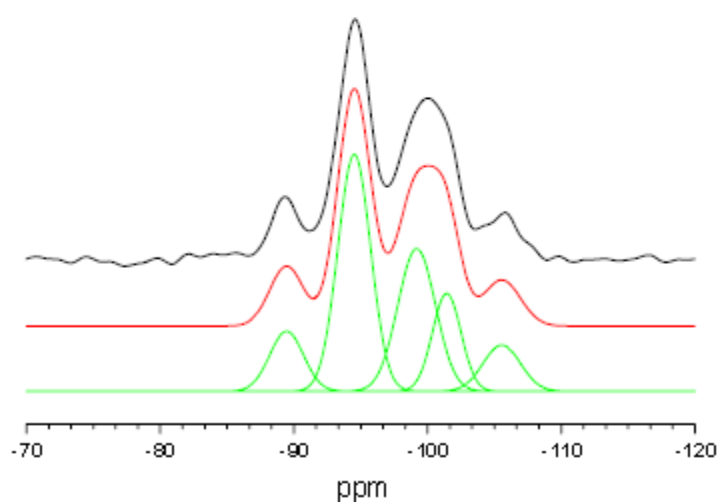


Figure 1. ^{29}Si MAS NMR spectrum (upper), simulated spectrum (middle) and fitted Gaussian peaks (lower).

NMR Analyses for Al Coordination: The ^{27}Al MAS NMR spectra show a single Lorentzian peak at 60.2 ppm (lab 1, Figure 2) or 60.4 ppm (lab 2) corresponding to tetrahedral, i.e., framework, aluminum. There is no evidence for nonframework, octahedrally coordinated aluminum in this sample.

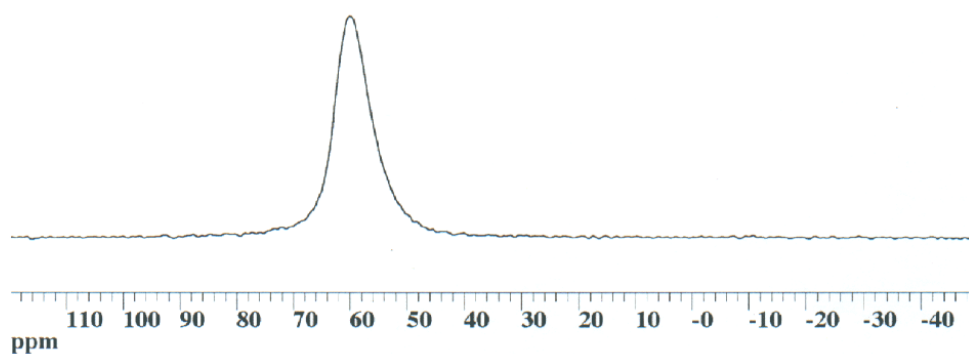


Figure 2. ^{27}Al MAS NMR spectrum obtained from zeolite Y.