

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PLA/ZEÓLITA/TiO₂ PARA ELIMINAÇÃO DE BUTANOL POR FOTO- OXIDAÇÃO CATALÍTICA

Luciana Gampert Miranda – luciana.miranda@acad.pucrs.br

Suzana Frighetto Ferrarini – suzana.ferrarini@gmail.com

Marçal José Rodrigues Pires – mpires@pucrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Escola Politécnica, Escola de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, www.pucrs.br

F2 – Qualidade Ambiental Interna

Resumo. A qualidade do ar interno pode ser prejudicada pela liberação de compostos provenientes das mais diversas atividades humanas diárias. Em especial os compostos orgânicos voláteis (COVs), que podem trazer danos para a saúde humana e para o meio ambiente. Uma alternativa para a eliminação destes compostos é o emprego de filmes poliméricos incorporados com compósitos formados por zeólitas e dióxido de titânio. Esses filmes podem ser usados como revestimentos de superfícies internas. As zeólitas apresentam capacidade de adsorção, enquanto que o dióxido de titânio é um excelente fotocatalisador. A união destas duas substâncias forma compósitos que podem atuar na eliminação dos COVs. O presente trabalho tem como proposta a aplicação de compósitos zeólita/TiO₂ incorporados em uma matriz polimérica biodegradável de poli(ácido lático) (PLA) com o objetivo de melhorar a qualidade do ar interno. Para tanto, foi desenvolvido um sistema de geração de vapor de n-butanol. Este composto é usado como uma molécula modelo de COV. O vapor é introduzido em um reator, contendo o filme compósito, onde são realizados os testes de adsorção e fotocatalise. Filmes de PLA foram preparados através da técnica “solvent casting” e incorporados com o compósito zeólita/TiO₂. A quantificação de n-butanol foi realizada por cromatografia gasosa. Os resultados indicam que os compósitos possuem boa capacidade de adsorção (remoção completa de 3500 ppm, <20 min) e apresentam uma eficiente fotodegradação do n-butanol. Além disso, os filmes podem ser reutilizados sem a necessidade de uma etapa de regeneração. Esses compósitos se mostraram materiais promissores para a melhoria da qualidade do ar em ambiente interno.

Palavras-chave: COVs, Adsorção, Fotocatalise, Ar Interno.

1. INTRODUÇÃO

Diversas atividades humanas diárias, como cozinhar, usar produtos de limpeza, pintar a casa ou outras mais simples acabam liberando compostos orgânicos para o ar, o que prejudica a qualidade do ar interno (Mirzaei *et al*, 2016). Entre estes compostos liberados se destacam os compostos orgânicos voláteis, que juntamente com a temperatura e o nível de dióxido de carbono, formam os principais indicadores físico-químicos que estabelecem a qualidade do ar em ambiente interno (Mirzaei *et al*, 2016).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos para a atmosfera são geralmente álcoois, aldeídos, cetonas e compostos aromáticos, sendo que a maioria deles causam danos à saúde humana e ao meio ambiente (Zhang *et al*, 2017). Como danos causados pode-se citar o efeito estufa, a poluição fotoquímica, a depleção de ozônio estratosférico e problemas de saúde como irritação de olhos e garganta, falta de ar, ou até mesmo intoxicação aguda dependendo da exposição (Zhang *et al*, 2017).

Neste contexto, surge a necessidade de processos que eliminem os COVs do ambiente, entre elas se destacam a combustão térmica, catalise, biofiltração, absorção, adsorção e a fotocatalise heterogênea (Zhang *et al*, 2016). A adsorção tem se mostrado um processo interessante e amplamente estudado para remoção de COVs nos dias atuais, entre as vantagens relacionadas estão o baixo custo e a alta eficiência (Kim e Ahn, 2012). A adsorção é um processo de transferência de massa entre o adsorvente, geralmente um sólido, que possui a habilidade de armazenar na sua superfície determinada substância, o adsorvato, presente em fluidos líquidos ou gasosos, promovendo a separação destes do meio em que se encontram (Nascimento *et al*, 2014). Os materiais mais comumente utilizados como adsorventes são: argilas, carvão ativado, materiais lignocelulósicos e zeólitas (Nascimento *et al*, 2014). Juntamente com a adsorção, a fotocatalise heterogênea surge como um processo para a eliminação dos COVs, e destaca-se pela eficiência, baixo custo e degradação dos compostos tanto em fase líquida como em fase gasosa, este processo mineraliza os COVs em CO₂, água e ânions inorgânicos (Gaya e Abdullah, 2008). Dentre os diferentes COVs estudados destaca-se o n-butanol, por apresentar características odoríficas intensas, sendo utilizado em testes olfatométricos (EPA E544, 2010) é uma molécula modelo de COV causador de odor, com a vantagem de não possuir toxicidade. Esse composto é produzido em diversos processos fermentativos (Ndaba *et al*, 2015), seu uso também tem sido sugerido como biocombustível com vantagens em relação ao etanol (Qureshi *et al*, 2010; Lampe *et al*, 2018).

A fotocatalise heterogênea emprega semicondutores como catalisadores das reações oxidativas, para esta finalidade, o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂), pois, possui diversas propriedades que o tornam vantajoso como fotoestabilidade, ausência de toxicidade, ativação por luz solar, entre outras (Anpo e Takeuchi, 2003; Gomez *et al*, 2013). Em contrapartida, para aumentar a sua superfície de contato, ele precisa ser disperso em um suporte, entre as substâncias que

vem sendo empregadas com este intuito as zeólitas se revelam como material adequado, pois possuem elevada área superficial, proporcionando não só a adsorção do poluente, mas como também suas cavidades se tornam suportes para o TiO_2 (Gomez *et al*, 2013).

Associando as propriedades de adsorção das zeólitas com as de fotocatalise do TiO_2 , formam-se compósitos para atuar na remoção e degradação dos compostos orgânicos voláteis (Jansson *et al*, 2017). O emprego desses compósitos pode ser ainda incrementado incorporando-os em uma matriz polimérica biodegradável, como o poli(ácido lático), mais conhecido como PLA, que atualmente possui diversas aplicações. O maior emprego do PLA por muito tempo foi na área médica, como material biocompatível para implantes, no entanto, com o desenvolvimento de novas tecnologias para o seu processamento, outras aplicações surgiram, como material para embalagens, indústria têxtil e outras aplicações tecnológicas (Murariu e Dubois, 2016). Além disso, o PLA sendo um polímero biodegradável, causa menos impacto ambiental se comparado com os polímeros provenientes do petróleo.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como proposta a aplicação de compósitos zeólita/ TiO_2 incorporados em matriz polimérica de PLA na forma de filmes utilizados na remoção e degradação de n-butanol. Esse composto é utilizado como molécula modelo de COV causador de odor. A capacidade de adsorção seguida de fotodegradação dos filmes polímeros é testada em um reator fechado estático em concentrações de butanol de forte intensidade de odor.

2. METODOLOGIA

2.1 Geração do vapor de n-butanol

A geração de vapor de n-butanol consiste em passar uma corrente de gás, ar sintético (Air Products), com fluxo de 1,0 L/min controlado por um fluxômetro (Ômega) através de um frasco lavador de vidro cilíndrico com tubulação na extremidade com vidro sinterizado para geração de bolhas e contendo 50 mL de n-butanol líquido. Esse sistema é interligado por mangueiras (PTFE) a uma cápsula coletora de vidro com capacidade de 250 mL, na qual o vapor fica armazenado para verificação da sua concentração e até que seja transferido para o reator onde são realizados os ensaios de adsorção e fotocatalise, conforme exemplificado na Fig 1.

Para monitoramento da concentração de n-butanol foi utilizado um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014 com detector FID (*flame ionization detector*) e coluna capilar RTX-1 (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm) seguindo metodologia desenvolvida no laboratório (Cardoso, 2016). A concentração média de n-butanol presente no reator de fotocatalise, no início dos experimentos foi de 3500 ppmv. Esse valor se encontra dentro da faixa considerado de odor forte (intensidade 5) conforme a norma EPA E544. Esses níveis foram escolhidos porque representam um ar interno com odor distinto.

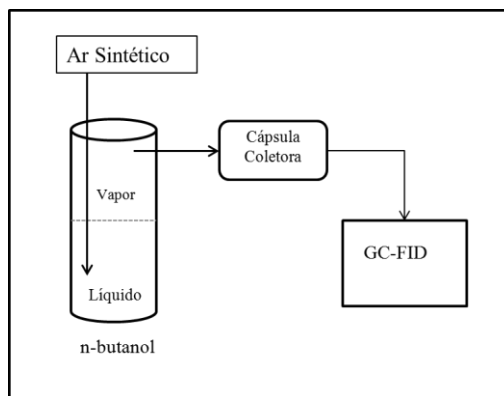


Figura 1. Esquematização da Geração de Vapor de n-Butanol e Determinação de sua Concentração por Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização de Chamas (GC-FID).

2.2 Filmes Poliméricos PLA/Zeólita/ TiO_2

Os compósitos de zeólita/ TiO_2 foram sintetizados em outra etapa deste estudo por Cardoso (2016), o dióxido de titânio foi sintetizado através do método sol-gel e incorporado em zeólita comercial 13X (IQE, Espanha). A porcentagem de TiO_2 na zeólita é de 20% (m/m). Na Fig. 2 é possível observar uma imagem de MEV da zeólita 13X incorporada com o dióxido de titânio, assim como também é possível observar o recobrimento uniforme resultante do método sol-gel empregado. A composição química do compósito foi confirmada pela análise EDS (Fig. 2) indicando os elementos majoritários como Si, Al, Ti e O.

Os filmes poliméricos contendo o compósito de zeólita/ TiO_2 foram preparados pela técnica de evaporação de solvente “solvent casting” onde determinada massa do PLA foi dissolvida em 50 mL de clorofórmio sob agitação magnética. Posteriormente, foram adicionados os compósitos de zeólita/ TiO_2 . A mistura foi vertida para placas de Petry para formação dos filmes e retirados após secagem.

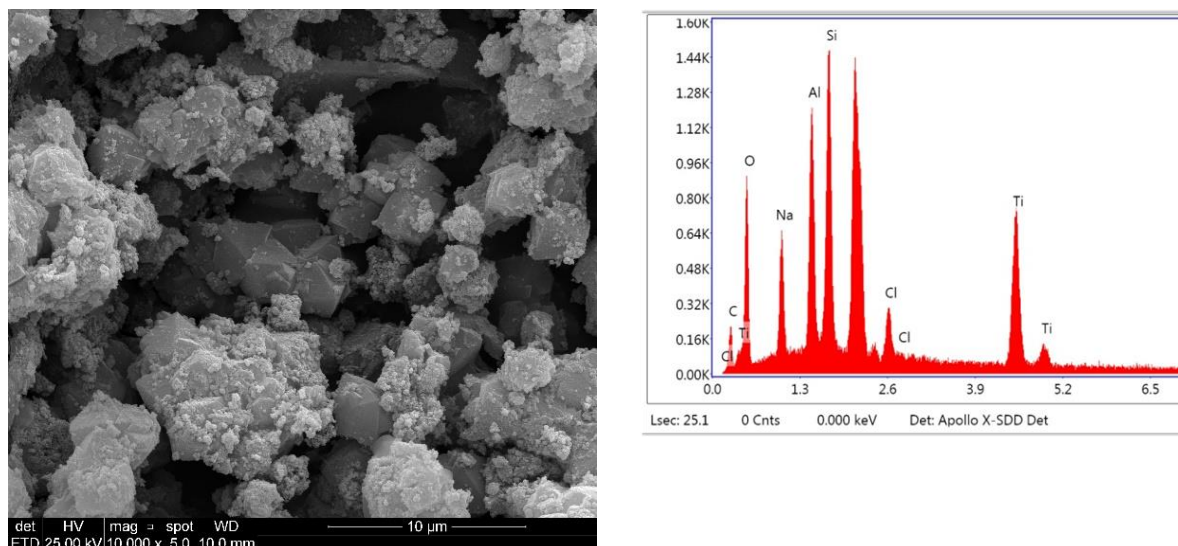


Figura 2. Imagem e Espectro Obtidos por MEV-EDS do Compósito Zeólita/TiO₂.

2.3 Adsorção e Fotocatálise

Como reator foi utilizado um frasco de vidro, em formato cilíndrico (12 mL), com dois septos adaptados (13 mm, PTFE/Silicone, Bereich Aqualytic; 13 mm, borracha butírica/PTFE, Supelco) na sua tampa que permitem a aplicação de vácuo (eliminação de contaminantes), a introdução do vapor e retiradas de alíquotas para monitoramento da concentração do vapor de n-butanol durante os ensaios. O filme compósito (50 mm x 15 mm, 750 mm², espessura média 130 µm) é introduzido no reator antes da aplicação de vácuo, na sequência é introduzido o vapor de n-butanol e mantido fora da radiação por 50 minutos, tempo necessário para que o processo de adsorção entre em equilíbrio. Após esse tempo, inicia-se a fotocatalise, onde uma lâmpada de mercúrio com 250 W de potência é utilizada como fonte de radiação UV-Vis. Para manter a temperatura controlada (25±5°C) um sistema de ventilação é utilizado alimentado com ar condicionado setado na temperatura desejada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados ensaios de adsorção e fotocatalise individuais para avaliar a interferência de cada material na adsorção e na fotocatalise do vapor de n-butanol. O primeiro ensaio realizado foi a fotólise homogênea, onde o vapor é colocado no reator de vidro utilizado para todos os ensaios e exposto à radiação sem a presença de qualquer outro material que auxilie na eliminação do composto. Na Fig. 3 observa-se que ocorre uma diminuição gradual da concentração de n-butanol, após 260 minutos de irradiação a concentração caiu em torno de 40%, mostrando que o composto sofre ação da radiação, mesmo que com uma menor velocidade como esperado.

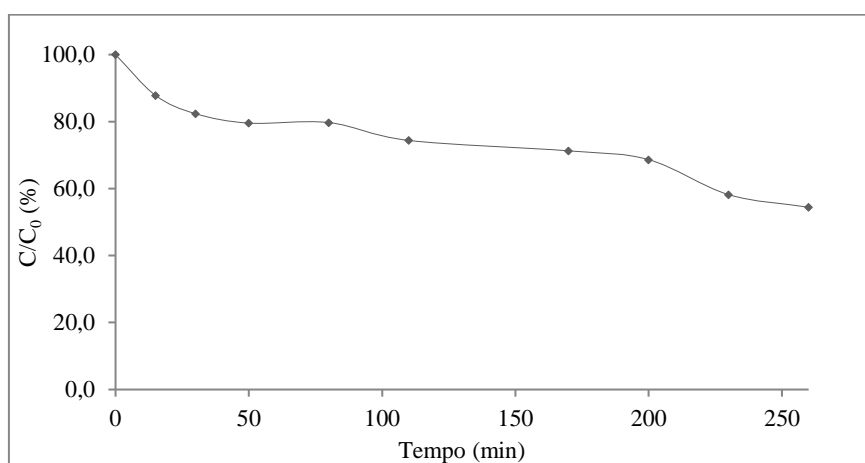


Figura 3. Fotólise do Vapor de n-Butanol. C₀ = 3500 ppmv.

O segundo ensaio foi verificar a influência do polímero na adsorção do n-butanol. Para tanto, foi confeccionado um filme de PLA puro, ou seja, sem a presença do compósito de zeólita/TiO₂. O filme foi colocado no reator de vidro,

aplicado vácuo para remoção de qualquer contaminante e introduzido o vapor de n-butanol, nesta etapa não houve exposição à radiação, pois o PLA não possui características de fotocatalisador. A Fig. 4 traz o resultado obtido para este ensaio, onde nota-se que ocorre uma adsorção do n-butanol (35%, no tempo final do teste de 70 min) pelo filme puro de PLA, tal fato pode ser explicado pela afinidade que o polímero possui por moléculas orgânicas e sua área superficial.

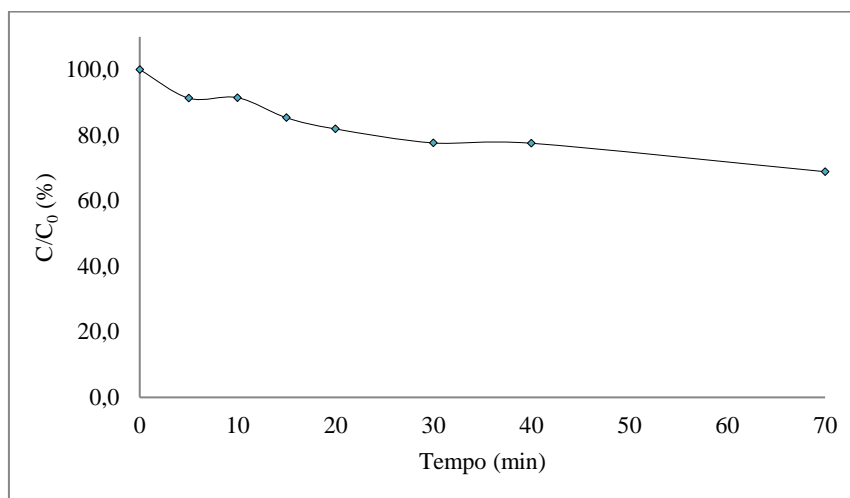


Figura 4. Adsorção de n-Butanol pelo Filme Puro de PLA.

Após verificar a influência do polímero puro na adsorção do n-butanol, realizou-se ensaios com filmes de PLA incorporados com apenas a zeólita 13X, utilizada nos compósitos com TiO₂. Foram testados os dois lados do filme, um teste para cada lado, com o intuito de verificar se a deposição da zeólita no fundo das placas de Petry no momento da produção dos filmes interfere no processo de adsorção. Cada lado do filme foi nomeado como Lado A (lado em contato com o vidro da placa de Petry) e Lado B (lado em contato com o ar). Como esperado, o lado A apresentou maior adsorção que o lado B, mesmo que a diferença não ultrapasse 10%, como pode ser observado na Fig. 5, porém, no processo como um todo, essa diferença pode ter importância para alcançar resultados satisfatórios.

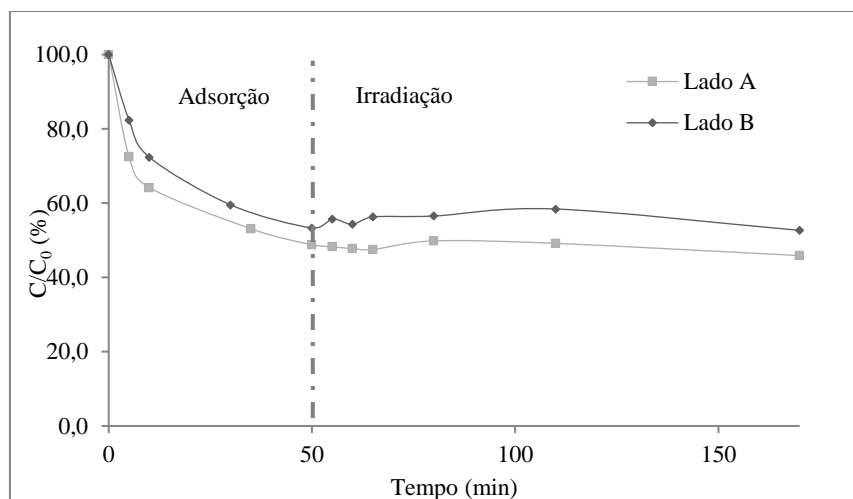


Figura 5. Diferença na Adsorção/Fotólise de n-Butanol para o Filme PLA/Zeólita Exposto no Lado A (Maior Densidade de Zeólitas) e Lado B, (Ver Texto).

Outro fato que pode ser observado na Fig. 5 é que com o filme de PLA/Zeólita na etapa de irradiação não ocorre fotocatalise, ocorre a permanência da concentração de n-butanol, ou mesmo uma pequena elevação da concentração se comparada com aquela no tempo de 50 minutos, indicando que, após a exposição à lâmpada de mercúrio, ocorreu uma dessorção do n-butanol, possivelmente pelo aumento da temperatura, que foi de aproximadamente 5°C, pois a temperatura é um fator determinante nos processos de adsorção.

Após as verificações citadas, foram realizados ensaios de adsorção e fotocatalise do vapor de n-butanol com os filmes poliméricos incorporados com os compósitos de zeólita/TiO₂. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção mostraram que os filmes apresentam uma capacidade de adsorção que varia em relação ao percentual de compósitos incorporados na matriz polimérica. Entre os filmes produzidos com 5% e 10% de compósitos não há diferença no percentual de adsorção, porém quando são comparados com o filme de 25% a diferença é bastante significativa. Na Fig. 6 fica evidente

a diferença na etapa de adsorção dos percentuais aplicados, esta diferença está associada à capacidade de adsorção das zeólitas, que conferiu ao compósito essa característica, ou seja, quanto maior o teor de zeólitas, maior adsorção ocorrerá.

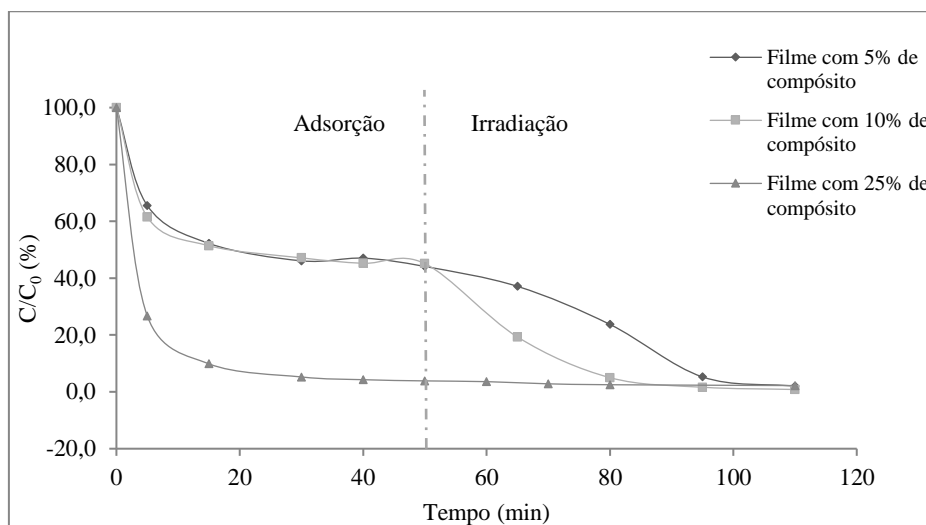


Figura 6. Resultados das Etapas de Adsorção e Fotocatálise do Vapor de n-Butanol com os Filmes Poliméricos.

Ainda na Fig. 6, pode-se observar os resultados para a fotocatalise, que se iniciou após 50 minutos, tempo este necessário para o equilíbrio de adsorção. Diferente da etapa de adsorção, os resultados para os percentuais de 5 e 10% agora apresentaram comportamentos diferenciados, o filme com 10% do compósito apresentou uma velocidade de degradação maior que o de 5%, devido a maior quantidade de dióxido de titânio presente. Esse resultado era esperado pois quanto maior a concentração de fotocatalisador, maior será a taxa de degradação (Gaya e Abdullah, 2008).

Para verificar a capacidade de reutilização dos filmes, foi escolhido o filme com 10% de compósito zeólita/TiO₂, pois apresentou bons resultados na etapa de fotocatalise. Foram realizados cinco ciclos, sem nenhum procedimento de regeneração do filme em uso, apenas foi realizado vácuo novamente no reator e introduzido nova concentração de vapor de n-butanol para dar seguimento a mais um novo ciclo de adsorção e fotocatalise. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 7, observa-se que nos três primeiros ciclos a diminuição da concentração de n-butanol segue o mesmo padrão, já nos dois últimos ciclos é possível notar que o processo começa a perder eficiência, no quarto ciclo a adsorção consegue ser mais elevada que os outros ciclos, porém na fotocatalise a eficiência é notavelmente menor. Já no quinto ciclo, desde o começo da adsorção os resultados se demonstram inferiores que os três primeiros ciclos. O filme polimérico perde provavelmente a capacidade de adsorção e fotocatalise devido ao acúmulo de substâncias na sua superfície, essas substâncias podem ser o próprio n-butanol ou seus subprodutos que são formados na fotocatalise. Esses resultados sugerem que a adsorção/fotodegradação do n-butanol será mais lenta para filmes expostos a concentrações elevadas do COV, porém continuará ocorrendo a sua remoção.

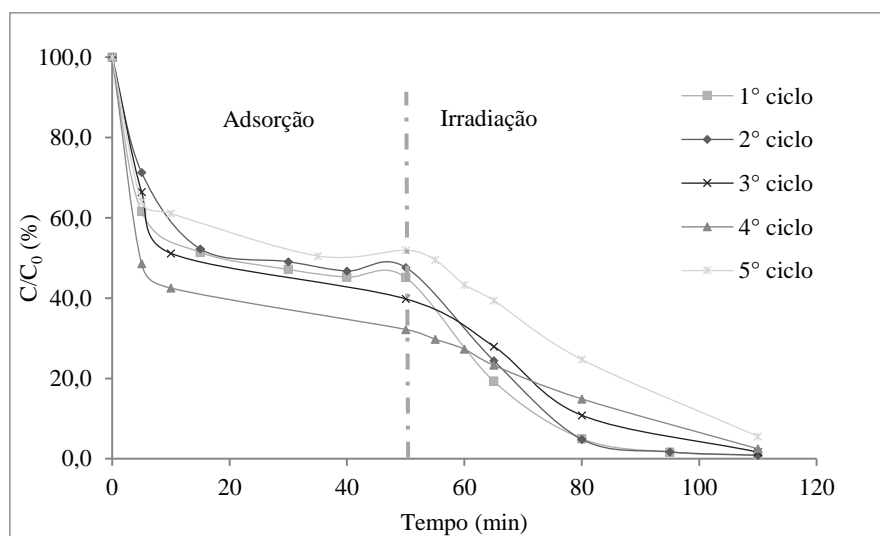


Figura 2. Resultados dos 5 Ciclos de Adsorção e Fotocatálise do Vapor de n-Butanol com o Filme Polimérico Incorporado com 10% de Compósito Zeólita/TiO₂.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos revelam a boa capacidade de adsorção de n-butanol tanto do filme de PLA puro como daqueles incorporados com zeólita ou compósito zeólita/TiO₂ com eliminação completa do COV (3500 ppmv) em menos de 20 min. Somente a adsorção já seria de interesse na remoção de n-butanol mas a possibilidade de eliminar esse COV definitivamente através da fotocatalise (t exposição < 20 min) torna o material ainda mais atraente na busca de soluções para melhoria da qualidade do ar interno. Somando ainda a sua reutilização por pelo menos três ciclos sem a necessidade de uma etapa de regeneração. Testes complementares estão sendo feitos para avaliar a produção de subprodutos, assim como também processos de regeneração do filme para prolongar a sua reutilização e tornar o material com potencial uso comercial.

Agradecimentos

L. Miranda e S. Ferrarini agradecem a Capes pelas bolsas de mestrado e pós-doutorado, respectivamente. M. Pires agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

- Anpo, M. and Takeuchi, M. 2003. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* 216:505-516.
- ASTM. 2010. Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity. E544-10.
- Cardoso, A. M. 2016. Desenvolvimento de novos compósitos de bioplástico e zeólita/TiO₂/TiO₂-Fe⁺³ para remoção de poluentes ambientais. Porto Alegre. 158p. Tese de doutorado. PGETEMA, PUCRS, Brasil.
- Gaya, U. I and Abdullah, A. H. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9:1-12.
- Gomez, S., Marchena, C. L., Pizzio, L. and Pierella, L. 2013. Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 258-259:19-26.
- Jansson, I., Kobayashi, K., Hori, H., Sánchez, B., Ohtani, B and Suárez, S. 2017. Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC. *Catalysis Today* 287:22-29.
- Kim, K.-J. and Ahn, H.-G. 2012. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous and Mesoporous Materials* 152:78-83.
- Lampe, Anja I.; Anna K. Dittmar, Carina Heyen, Johannes Kiefer 2018. Butanol as a potential biofuel: A spectroscopic study of its blends with n-decane and diesel. *Fuel*, 222: 312-318.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. G. and Neri, G. 2016. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceramics International* 42:15119-15141.
- Murariu, M. and Dubois, P. 2016. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107:17-46.
- Ndaba, B.; I. Chiyanzu, and S. Marx, 2015. n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review, *Biotechnol Rep*, 8: 1-9.
- Qureshi, N.; Badal C. Sah, Bruce Dien, Ronald E. Hector, Michael A. Cotta, 2010. Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part I – Use of barley straw hydrolysate, *Biomass and Bioenergy* 34: 559-565.
- Zhang, X, Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C. and Li, Y. 2017. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 338:102-123.
- Zhang, Z., Jiang, Z. and Shangguana, W. 2016. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catalysis Today* 264:270-278.

POLYMERIC COMPOSITES OF PLA/ZEOLITE/TiO₂ TO VOC REMOVAL FOR INDOOR AIR QUALITY IMPROVEMENT

Abstract. The indoor air quality can be impaired by the release of compounds from the most diverse daily human activities. In particular, volatile organic compounds (VOCs), which could cause damage to human health and the environment. An alternative for the elimination of these compounds is the use of polymeric films incorporated with composites formed by zeolites and titanium dioxide. These films can be used as coatings of internal surfaces. Zeolites present adsorption capacity while titanium dioxide is an excellent photocatalyst. The union of these two substances forms composites that can act in the elimination of VOCs. The present work aims the application of zeolite/TiO₂ composites incorporated in a polymer matrix biodegradable of poly(lactic acid) (PLA) with the objective of adsorb and photodegrade the n-butanol. For that purpose an n-butanol vapor generation system was developed. This compound is used as a model VOC molecule. The vapor is introduced into a reactor, containing the composite film, where the adsorption and photocatalysis tests are carried out. PLA films were prepared by solvent casting technique and incorporated with the zeolite/TiO₂ composite. The quantification of n-butanol was performed by gas chromatography. The results indicate that the composites have good adsorption capacity (complete removal of 3500 ppm, <20 min) and present an efficient photodegradation of n-butanol.

In addition, films can be reused without the need for a regeneration step. These composites proved to be promising materials for the improvement of indoor air quality.

Keywords: *VOCs, Adsorption, Photocatalysis, Indoor Air.*