



## Degradação fotocatalítica de H<sub>2</sub>S com TiO<sub>2</sub> e atividade antimicrobiana utilizando ZnO dopados com lantânio

### *Photocatalytic degradation of H<sub>2</sub>S with TiO<sub>2</sub> and antimicrobial activity using lanthanum-doped ZnO*

Cristina de Souza Botelho (orientado) \*, Eduardo Borges Lied (orientador) †

#### RESUMO

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás tóxico, corrosivo, incolor, com odor característico de ovo podre, liberado em diversos processos industriais. Este gás pode ser tratado por métodos não convencionais a partir dos processos oxidativos avançados (POA's) baseados na geração de radicais hidroxila, que promovem a degradação de diversos poluentes gasosos. Neste trabalho, avaliou-se a atividade fotocatalítica de tintas sintetizadas em laboratório e a influência da efetividade da degradação microbiológica após processos de dopagem de ZnO e a degradação do h<sub>2</sub>s mediante uso de soluções de TiO<sub>2</sub> e preenchidas em uma coluna lavadora de gás sob exposição de radiação UV. Os resultados mostraram que as soluções fotocatalíticas foram eficazes na degradação do H<sub>2</sub>S quando testado com radiação UV. Na adição do Nitrato de Lantânio apresentou halo de inibição de crescimento de bactérias de *E. coli* da Tintas Sintetizadas ZnO + La 0,03% e 0,15%. Portanto para as tintas compostas de ZnO + Cério, não foi apresentado halo de inibição de crescimento de bactérias de *E. coli*. Pode sugerir mais teste para se aprofundar melhor nos resultados do ZnO + Ce. **Palavras-chave:** Sulfeto de hidrogênio. TiO<sub>2</sub>. ZnO.

#### ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) is a toxic, corrosive, colorless gas with a characteristic odor of rotten eggs, released in various industrial processes. This gas can be treated by unconventional methods from advanced oxidative processes (POA's) based on the generation of hydroxyl radicals, which promote the degradation of various gaseous pollutants. In this work, we evaluated the photocatalytic activity of paints synthesized in the laboratory and the influence of the effectiveness of microbiological degradation after ZnO doping processes and the degradation of h<sub>2</sub>s using TiO<sub>2</sub> solutions and filled in a gas washing column under exposure to UV radiation. The results showed that photocatalytic solutions were effective in H<sub>2</sub>S degradation when tested with UV radiation. The addition of Lanthanum Nitrate showed a halo of growth inhibition of *E. coli* bacteria from Tintas Sintetizada ZnO + La 0.03% and 0.15%. Therefore, for paints composed of ZnO + Cerium, there was no halo of inhibition of growth of *E. coli* bacteria. May suggest further testing to better delve into ZnO + Ce results.

**Keywords:** Hydrogen sulfide. TiO<sub>2</sub>. ZnO.

## 1. INTRODUÇÃO

\* Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; [cryss.jelis@gmail.com](mailto:cryss.jelis@gmail.com)

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; [eduardolied@utfpr.edu.br](mailto:eduardolied@utfpr.edu.br)



A pesquisa tem o objetivo de analisar através de estudo experimental a atividade fotocatalítica de tintas sintetizadas em laboratório, e a influência da efetividade da degradação microbiológica após processos de dopagem do ZnO e utilizar o dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do H<sub>2</sub>S. Os Processos

Oxidativos Avançados (POA) são baseados em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente a estrutura química dos poluentes, através da formação de agentes altamente oxidantes, como a radical hidroxila, que são capazes de reagir e promover a total mineralização de uma grande variedade de classes de compostos, tornando-os menos ofensivos.

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico que devido a sua toxicidade é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar, de acordo com a concentração, um ser humano em questão de minutos. Diversos segmentos industriais podem liberar H<sub>2</sub>S como subproduto. Os tratamentos convencionais para emissões de H<sub>2</sub>S são biofiltração, absorção ou tecnologias de adsorção. No entanto, esses métodos não são estáveis e necessitam de produtos químicos e/ou alto consumo de energia.

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) possui as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo, a energia necessária para ativar o TiO<sub>2</sub> é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm.

O ZnO, é considerado um material seguro e atóxico aos seres humanos, e reconhecido como um antimicrobiano de êxito devido a sua atividade contra uma variedade de microrganismos, quando administrado em baixas concentrações. Sendo explicadas pela sua formação de espécies de oxigênio reativas que danificam células microbianas ocasionando no vazamento dos componentes intracelulares e levando-os a morte (ANN et al., 2014; TIWARI et al., 2018).

Além disso, com a intenção de aumentar a atividade fotocatalítica, a dopagem do composto de ZnO com o grupo dos lantanídeos pode contribuir com a atividade antimicrobiana devido a incorporação de átomos ou íons em uma estrutura cristalina de um material modificando a estrutura mássica do cristal, mas não na sua superfície. Influenciando, assim, as propriedades elétricas, físicas e químicas dos óxidos semicondutores pela dopagem de íons metálicos e, dependendo do dopante, recebendo ou doando elétrons (ROY et al., 2012).

## 2. MÉTODO

Foram sintetizadas tintas, conforme a Tabela 1 abaixo, para análises sobre sua eficiência com o grupo dos Lantanídeos devido a sua degradabilidade microgiológica. No entanto, as concentrações para os dopantes permaneceram para confirmações de novas análises.

**Quadro 1: Referente as tintas sintetizadas**

Suporte	Dopante	Concentração (%)
ZnO	Nitrato de Lantânio	0,03
ZnO	Nitrato de Lantânio	0,15
ZnO	Nitrato de Lantânio	0,3
ZnO	Nitrato de Cério	0,03
ZnO	Engenharia Eletrônica	0,15
ZnO	Nitrato de Cério	0,3



Fonte: Autoria própria (2021).

Para preparar a tinta de ZnO + Nitrato de Lantânio ( $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram adicionados 4g de ZnO, às razões mássicas apresentadas na Quadro 2, em seguida.

Quadro 2: Tabela referente as massas utilizadas nas tintas

Tinta	Concentração (%)	Massa (g)
TiO <sub>2</sub> + Lantânio	0,03	0,0012
TiO <sub>2</sub> + Lantânio	0,15	0,006
TiO <sub>2</sub> + Lantânio	0,3	0,012

Fonte: Autoria própria (2021).

Assim, foram dispersas em 100mL de água destilada para as três soluções serem levadas para o agitador (Figura 1) por 30 minutos a 100°C e, após isso, foram levadas para o banho ultrassônico em 37kHz por 7 minutos. Seguiram, novamente, para o agitador por mais 40 minutos a partir do momento em que as soluções estivessem entrando em seu estado de ebulição no béquer. Com isso, foram passadas as soluções para um cadinho de porcelana e deixadas na estufa por 12 horas. Na Figura 2 pode ser observada as tintas sintetizadas de ZnO + Lantânio à razões mássicas de 0,03; 0,15 e 0,3%, conforme explicadas anteriormente.

#### Preparação da análise microbiológica por halo de inibição com E.coli

Para a preparação das análises do efeito antimicrobiano por halo de inibição com a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 8739), seguiram as recomendações do *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2012a).

Foram isoladas as colônias bacterianas e após 24h, as mesmas foram ajustadas em solução salina estéril (0,85%) contendo NaCl para uma concentração de  $10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> (Unidades Formadoras de Colônia por mL) com o auxílio de um espectrofotômetro no comprimento de onda de 619 nm.

Foi despejado em placas de Petri o meio de cultura *Mueller Hinton* até a sua solidificação. Após isso, as bactérias passaram pela técnica de semeadura para as placas de Petri com o auxílio de um *swab* estéril, com a técnica de semeadura disposta em direções diferentes para uma deposição mais completa.

Em cada uma das placas de Petri foram realizados três micropoços equidistantes, com um diâmetro de, aproximadamente, 0,8 cm, sendo depositados as tintas sintetizadas em laboratório com o suporte de ZnO e TiO<sub>2</sub> e dopados em Lantânio e Cério à razões mássicas de 0,03; 0,15 e 0,3%, com a técnica de Concentração Inibitória Mínima (CIM), descrita em seguida, foram incubadas a 37°C por 24h.

Para finalizar, foi realizado a mensuração do halo de inibição de crescimento microbiano formado através da equação abaixo:

$$\text{Halo de inibição} = D_{\text{externo}} - D_{\text{interno}}$$

Onde  $D_{\text{externo}}$  é o diâmetro externo formado pela ação do agente antimicrobiano em relação aos microrganismos em centímetro (cm) e  $D_{\text{interno}}$  é o diâmetro ocupado pelo agente antimicrobiano em centímetro (cm).

#### Preparação da Concentração Inibitória Mínima (CIM)

A preparação da CIM seguiu a metodologia descrita pela *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2012b), com algumas modificações. As soluções foram preparadas com 4g mL<sup>-1</sup> para cada tinta



sintetizada e analisada em água ultrapura, com homogeneização obtida através do ultrassom. Para uma melhor eficiência, foi utilizado o auxílio da luz ultravioleta para ativar a atividade fotocatalítica do suporte analisado, no caso o ZnO, sendo associadas aos pares de elétrons ou o *gap* gerado no processo de fotoexcitação interagindo com a membrana celular dos microrganismos, ocasionando a morte devido a destruição de minerais, proteínas e, conseqüentemente, nos materiais genéticos (Bonilla et al., 2013; Fu et al., 2005; Joo et al., 2005).

### Preparação das solução TiO<sub>2</sub>

Na preparação da solução fotocatalítica, inicialmente foram pesados o óxido de titânio, e dissolvidos em 100 mL de água destilada, utilizando o agitador magnético para homogeneizar por 30 min. Em seguida a dissolução foi levada ao ultrassom por 10 min, na frequência de 37Hz. Tais procedimentos foram conduzidos para preparar as amostras de: 1, 2, e 4 g/L.

A solução foi colocada dentro do frasco lavador de gases (Fig. 3) de forma a preencher um volume que atingisse alturas de 9 cm.

Utilizou o cilindro de H<sub>2</sub>S em forma gasosa no interior do frasco lavador de gás, sendo submetido a radiação ultravioleta, gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W (Ourolux E40) (fig. 1).



**Figura 1: Câmara de radiação com o frasco lavador de gás conectado ao cilindro H<sub>2</sub>S e ao Engezer.**  
Fonte: Autoria própria (2021).

Utilizando o analisador de biogás Engezer®, modelo Gas3200L. O fluxo de ar produz o arraste pelo qual tem a função de carregar a atmosfera de H<sub>2</sub>S do cilindro.. Assim, deste ponto em diante a corrente gasosa passa a apresentar concentrações de H<sub>2</sub>S em mistura com o ar. Por fim, esta corrente é levada ao frasco lavador de gás com geração de radiação ultravioleta para propiciar a reação de degradação e a saída da corrente gasosa tratada.

Os testes foram realizados em triplicata e tiveram como parâmetro de avaliação a eficiência de degradação de H<sub>2</sub>S em corrente gasosa. A concentração de entrada do fluxo de H<sub>2</sub>S foi admitida como sendo aquela que era medida pelo analisador no fim da corrente sem irradiação da lâmpada UV até atingir um período de estabilização das concentrações de H<sub>2</sub>S. Após esse período de estabilização o sistema de irradiação UV era ligado, sendo as novas medições de H<sub>2</sub>S consideradas como concentrações de saída.

## 3. RESULTADOS

Através das análises realizadas, foi possível observar halos de inibição em algumas placas de Petri, ocasionadas pelo impedimento do desenvolvimento de bactérias *E. coli* no meio de cultura contendo as concentrações inibitórias mínimas (CIM), conforme a Quadro 3 abaixo.



**Quadro3: Quadro referente às medições dos halos de inibição de crescimento de *E. coli* sobre o CIM com tintas sintetizadas.**

Medição dos Halos de Inibição das Placas de Petri		
Tintas Sintetizadas	Raio (cm)	Média Aritmética das Duplicatas
ZnO + La 0,03%	0,9	0,75
ZnO + La 0,03%	0,6	
ZnO + La 0,15%	0,8	0,65
ZnO + La 0,15%	0,5	
ZnO + La 0,3%	0	0
ZnO + La 0,3%	0	
ZnO + Ce 0,15%	0	0
ZnO + Ce 0,15%	0	
ZnO + Ce 0,3%	0	0
ZnO + Ce 0,3%	0	

Fonte: Autoria própria (2021).

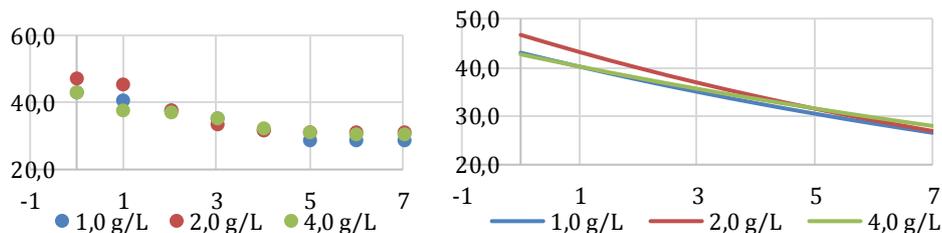
Com os resultados obtidos, pode-se verificar que a inibição com as tintas compostas de ZnO + Lantânio, é analisado uma contradição com halos de inibição maiores nas razões mássicas mais baixas, com valores de 0,75 e 0,65 cm à razões mássicas de 0,03 e 0,15%, respectivamente, enquanto que para a razão mássica de 0,3% não apresentou eficiência antimicrobiana com as tintas. Portanto, para esta tinta, pode ser constatada a ocorrência de um decréscimo na eficiência antimicrobiana com o aumento de razões mássicas de agentes antimicrobianos.

Já para as tintas compostas de ZnO + Cério, não foi apresentado halo de inibição de crescimento de bactérias de *E. coli*.

São mencionados em outros estudos alguns mecanismos que podem interferir na atividade antimicrobiana do Cério, em que um deles é a sua capacidade de interagir com a membrana da bactéria requer contato direto e próximo entre a membrana e o Cério. Devido ao estresse oxidativo na oxidação do  $Ce^{+3}$  para  $Ce^{+4}$ , ocorrendo a alternância entre os estados de oxidação III e IV. Portanto, quanto maior a relação entre  $Ce^{+3} / Ce^{+4}$  das partículas, maior a atividade antimicrobiana. Assim como também é citada sobre a exposição à luz, onde o ânion  $-O^2$ , combinado a molécula de água livre, forma espécies de oxigênio ativo e peróxido de hidrogênio, que destroem a membrana celular das bactérias.

### Teste com TiO2

Os resultados dos ensaios de degradação de H2S utilizando solução fotocatalítica a base de TiO2 são apresentados na Figura 2.





**Figura 2: comportamento da concentração de H<sub>2</sub>S utilizando TiO<sub>2</sub> nas concentrações de 1,2 e 4 g/L.  
Fonte: autoria própria (2021).**

Ao se analisar a figura 2, é possível afirmar a ocorrência da degradação fotocatalítica do H<sub>2</sub>S. observa-se que mesmo com as concentrações de TiO<sub>2</sub> diferentes faz com que a curva de degradação tem aproximadamente o mesmo comportamento, apresentando curvas menos acentuadas, portanto a incidência de radiação em toda coluna do frasco é atenuada, diminuindo a eficiência de excitação eletrônica por meio dos fótons incidentes.

#### 4. CONCLUSÕES

De modo geral, a modificação do ZnO através da adição do Nitrato de Lantânio e Nitrato de Cério teve resultados significativos perante as atividades fotocatalíticas concedidas com a degradação da solução de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em fase gasosa.

Na adição do Nitrato de Lantânio apresentou halo de inibição de crescimento de bactérias de *E. coli* da Tintas Sintetizadas ZnO + La 0,03% e 0,15%. Portanto para as tintas compostas de ZnO + Cério, não foi apresentado halo de inibição de crescimento de bactérias de *E. coli*. Pode sugerir mais teste para se aprofundar melhor nos resultados do ZnO + Ce.

A fotocatalise heterogênea apresentou resultados eficientes na degradação do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) quando testado com a radiação UV.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a universidade tecnológica federal do paraná (utfpr), campus medianeira, o professor Eduardo Borges Lied e ao Concelho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) por contribuírem para a realização do trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- WANG, L.; ZOU, J. Controlling surface and interface of TiO<sub>2</sub> toward highly efficient photocatalysis, *Materials Letters*, 2015.
- ANN, L. C.; MAHMUD, S.; BAKHORI, S. K. M.; SIRELKHATIM, A.; MOHAMAND, D.; HASAN, H.; SEENI, A.; RAHMAN, R. A. Antibacterial responses of zinc oxide structures against *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Streptococcus pyogenes*. *Ceramics International*, v. 40, p. 2993-3001, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/206326/PENQ0820-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. 6 ago. 2021,
- PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. Controlling surface and interface of TiO<sub>2</sub> toward highly efficient photocatalysis, *Materials Letters*, 2015.
- <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/168289/1/P-Sintese-e-Characterizacao-de-Oxido-....pdf>. Acesso em: 05 jul. 2020.