UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

VANESSA FELTRIN LABRIOLA

LEDs-UV como fontes luminosas alternativas para Processos Oxidativos Avançados:
Inativação de Nitrofurantoína pelo Processo Foto-Fenton

SÃO CARLOS/SP

2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

LEDs-UV como fontes luminosas alternativas para Processos Oxidativos Avançados:
Inativação de Nitrofurantoína pelo Processo Foto-Fenton

VANESSA FELTRIN LABRIOLA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos quesitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

SÃO CARLOS/SP

2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me proporciona fé, motivação e esperança.

Meus pais, Carlos Eduardo e Neide Aparecida, que sempre são pacientes e compreensivos comigo.

À minha irmã Karina, por sempre estar presente e dar uma palavra de apoio.

Ao meu amigo Caio Menezes, por sempre estar presente e me auxiliando no decorrer do mestrado.

À minha amiga Ana Luíza Fornazari, que sempre me proporcionou conhecimento e auxiliou no decorrer dos meus experimentos.

À minhas queridas Shirlei e Vânia, pelos momentos de descontração e sorrisos que sempre proporcionaram.

Aos secretários da Pós-Graduação do IQSC, Andréia, Daniele, Gislei, Gustavo e Silvia pela simpatia e dedicação ao seu trabalho.

Ao professor Eduardo Bessa Azevedo, por ter acolhido meu tema com tanto carinho e pela paciência de ter sempre me atendido quando necessitei.

À Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, por proporcionar o conhecimento aos alunos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro no mestrado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis rotas de entrada de fármacos no meio ambiente.	4
Figura 2 – Distribuição das espécies de (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} em água em função do pH ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	9
Figura 3 – Fotos da câmara de irradiação com lâmpadas fluorescentes negras.	17
Figura 4 – Fotos da câmara de irradiação por LEDs.	18
Figura 5 – Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i> : (a) início do teste, (b) após período de incubação e (c) medição do hipocótilo.	21
Figura 6 – Preparo do cultivo de <i>E. coli</i> nas placas de poços para a atividade antimicrobiana dos antibióticos.	22
Figura 7 – Espectro de absorção no UV-Vis da NFT (10 mg L^{-1}).	24
Figura 8 – Cromatograma da NFT em pH = 5,2, concentração 10 mg L^{-1}	24
Figura 9 – Espectros de emissão das fontes utilizadas nos reatores: (a) lâmpada fluorescente negra a 6 cm de distância e (b) LED-UV a 2 cm de distância.	25
Figura 10 – Proposta de rota de degradação de nitrofuranos (furaltadona, furazolidona e nitrofurantoína) por fotólise UV (365 nm).	26
Figura 11 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção da NFT (planejamento fatorial 2^3 , duplicata em todos os pontos).	28
Figura 12 – Superfícies de resposta para a degradação da NFT: (a) $C_{\text{NFT}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$; e (c) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 127,5 \text{ mg L}^{-1}$	29
Figura 13 – Cinética de degradação da NFT (LEDs-UV): ● H_2O_2 , ▲ Fotólise e ■■ foto-Fenton.	31
Figura 14 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 365 \text{ nm}$ nos tempos: – 0; – 7,5; e – 15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LEDs.	32
Figura 15 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 265 \text{ nm}$ nos tempos: – 0; – 7,5; e – 15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LEDs.	32
Figura 16 – Sobrevivência de <i>E. coli</i> ao longo da degradação, realizada na câmara com LED (■ 0 min; ■ 7,5 min; ■ 15 min; e ■ Controle).	34
Figura 17 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção da NFT (planejamento fatorial 2^3 , duplicata em todos os pontos).	36

Figura 18 – Superfícies de resposta para a degradação da NFT: (a) $C_{\text{NFT}} = 20\text{mg L}^{-1}$; (b) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 7,5\text{ mg L}^{-1}$ e (c) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 127,5\text{ mg L}^{-1}$	37
Figura 19 – Cinética de degradação da NFT (LFN): ● H_2O_2 , ▲Fotólise e ■foto-Fenton.....	38
Figura 20 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 365\text{ nm}$ nos tempos: -0;- 7,5; e - 15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LFN.....	39
Figura 21 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 265\text{ nm}$ nos tempos: -0;- 7,5; e - 15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LFN.....	39
Figura 22 – Sobrevivência de <i>E. coli</i> ao longo da degradação, realizada na câmara com LFN (■ 0 min; ■ 7,5 min; ■ 15 min; e ■ Controle).....	41
Figura 23 – Comparação dos perfis de degradação das duas câmaras de irradiação (média dos valores das triplicatas): ▲LNF e ● LED.....	42
Figura 24 – Vistas ortográficas das câmaras utilizadas (escala 1:10). Todas as medidas estão em cm.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura química, identificação e informações relevantes da NTF.....	6
Tabela 2 – Tipos e classificação dos POAs.....	7
Tabela 3 – Cor, comprimento de onda, diferença de potencial e material semiconductor de alguns LEDs.	12
Tabela 4 – Comparação entre lâmpadas fluorescentes negras e LEDs-UV.	13
Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 com os fatores codificados.	18
Tabela 6 – Resultados do processo foto-Fenton com NTF.	27
Tabela 7 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação.	28
Tabela 8 – Resultado do planejamento experimental 2^2 com triplicatas no ponto central.....	30
Tabela 9 – Resultado das remoções diminuindo-se a concentração de NFT e aumentando-se de H_2O_2	30
Tabela 10 – Resultados do processo foto-Fenton com NTF.	35
Tabela 11 – Resumo das comparações realizadas.	45

LISTA DE ABREVIATURAS

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FDA – *Food and Drug Administration*

IG – Índice de Germinação

LFN – Lâmpada negra fluorescente

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

NFT – Nitrofurantoína

POA – Processo Oxidativo Avançado

UFC– Unidade Formadora de Colônia

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi estudar a degradação, pelo processo foto-Fenton, de um poluente-modelo (um antibiótico da classe dos nitrofuranos: a nitrofurantoína), utilizando-se LEDs-UV no lugar das lâmpadas tradicionalmente utilizadas, ou seja, das lâmpadas fluorescentes negras. Foram comparadas duas câmaras de irradiação, cada uma com um tipo de fonte, em termos de: porcentagem de remoção, ecotoxicidade (*Lactuca sativa*), atividade antimicrobiana (*Escherichia coli*), custos de capital (equipamentos), de operação (consumo energético) e das fontes luminosas, além do espaço ocupado. Os experimentos de degradação foram realizados e otimizados via planejamento experimental, utilizando-se a Metodologia de Superfície de Resposta, obtendo-se as concentrações ótimas de nitrofurantoína, de íons férrico e de peróxido de nitrogênio para cada caso. As câmaras estudadas apresentaram desempenhos semelhantes na remoção de nitrofurantoína (mais de 95% em 15 min), além de não ter havido a geração de produtos tóxicos (*Lactuca sativa*) e de ter sido alcançada a inativação biológica (*Escherichia coli*) do fármaco. A câmara de irradiação com LEDs é compacta, custa duas vezes menos que a outra e é quatro vezes mais eficiente em termos de consumo elétrico. A única desvantagem encontrada foi o custo dos LEDs-UV. Levando-se em conta o número de LEDs e de lâmpadas fluorescentes negras nas câmaras, o custo é trinta vezes maior. No entanto, o custo adicional dos LEDs-UV em relação às lâmpadas fluorescentes negras é facilmente compensado pela economia realizada nos custos de capital (aquisição do equipamento) e de operação (consumo energético). Em suma, pelo menos no caso da degradação da nitrofurantoína pelo processo foto-Fenton, os LEDs-UV mostraram-se substitutos vantajosos das lâmpadas fluorescentes negras, tradicionalmente utilizadas.

Palavras-chave: Nitrofurantoína. Foto-Fenton. LED. Ecotoxicidade. Atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

The goal of this research was to study the degradation, by the photo-Fenton process, of a model-pollutant (an antibiotic from the nitrofurans group: nitrofurantoin), using UV-LEDs instead of the lamps traditionally used, i.e. black fluorescent lamps. Two irradiation chambers were compared, each one of them with a type of light source, regarding: removal percentage, ecotoxicity (*Lactuca sativa*), antimicrobial activity (*Escherichia coli*), capital costs (equipment), operating costs (energy consumption), and light sources costs, as well as the space the chambers occupy. The degradation experiments were performed and optimized by experimental design, using the Response Surface Methodology, and obtaining the optimum concentrations of nitrofurantoin, ferric ions, and hydrogen peroxide, for each of the chambers. The studied chambers showed similar performances regarding nitrofurantoin removal (more than 95% in 15 min), besides the generation of no toxic products (*Lactuca sativa*) and the biological inactivation (*Escherichia coli*) of the drug. The irradiation chamber with UV-LEDs is compact, cheaper (it is half of the price of the other one), and it is four times more efficient in terms of electric consumption. The sole disadvantage found was the cost of the UV-LEDs. Taking into consideration the number of LEDs and black fluorescent lamps used in the chambers, this cost is 30 times greater. However, the additional cost of the UV-LEDs in comparison to black fluorescent lamps is easily compensated by the savings in capital costs (equipment acquisition) and operating costs (electric consumption). In summary, at least regarding the nitrofurantoin degradation by the photo-Fenton process, the UV-LEDs proved to be worthwhile alternatives for black fluorescent lamps, which are traditionally used.

Keywords: Nitrofurantoin. Photo-Fenton. LED. Ecotoxicity. Antimicrobial activity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 FÁRMACOS	3
2.1.1 NITROFURANTOÍNA	5
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	6
2.2.1 PROCESSO FENTON	7
2.2.2 PROCESSO FOTO-FENTON	8
2.3 FONTES LUMINOSAS	9
2.3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS FONTES LUMINOSAS	10
2.3.2 TIPOS DE LÂMPADAS	10
2.3.3 LÂMPADA FLUORESCENTE	10
2.3.3.1 LÂMPADA FLUORESCENTE NEGRA.....	11
2.3.4 LED	11
2.3.4.1 CORES E MATERIAIS.....	12
2.3.4.2 LED-UV	12
2.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE LÂMPADAS FLUORESCENTES NEGRAS E LEDs-UV	12
2.3.6 APLICAÇÃO DE LEDs-UV EM POAs	13
3 OBJETIVOS	15
3.1 OBJETIVO GERAL	15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	16
4.1 REAGENTES	16

4.2 CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO	16
4.2.1 LÂMPADAS S FLUORESCENTESNEGRAS.....	16
4.2.2 LEDs	17
4.3 PROCEDIMENTO OPERACIONAL.....	18
4.4 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO	19
4.5 ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA	20
4.6 ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	21
4.6.1 SENSIBILIDADE DA <i>Escherichia coli</i> À NFT	22
4.6.2 ANÁLISE DA VIABILIDADE DA SUSPENSÃO DE <i>Escherichia coli</i>	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO FOTOQUÍMICAS	25
5.2 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO	27
5.2.1 LEDs-UV	27
5.3.1.1 ENSAIO ECOTOXICOLÓGICO (<i>Lactuca sativa</i>).....	33
5.3.1.2 ENSAIO DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (<i>Escherichia coli</i>).....	33
5.3.2 LÂMPADAS FLUORESCENTES NEGRAS.....	34
5.3.2.1 ENSAIO ECOTOXICOLÓGICO (<i>Lactuca sativa</i>).....	40
5.3.2.2 ENSAIO DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (<i>Escherichia coli</i>).....	40
5.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO	24
5.4.1 PERFIL DE REMOÇÃO	41
5.4.2 INATIVAÇÃO BIOLÓGICA.....	42
5.4.3 CONSUMO ENERGÉTICO.....	42
5.4.4 CUSTOS	43
5.4.5 DIMENSÕES.....	43
5.4.6 RESUMO DAS COMPARAÇÕES	44
6 CONCLUSÃO.....	46

7 POSSÍVEIS DESDOBRAMENTOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente é o conjunto de condições, leis, influências e infraestrutura química, física e biológica, que permite e envolve todos os seres vivos existentes (IBEMA, 2014). A água doce, essencial para a sobrevivência de todas as espécies de vida existentes do planeta, possui uma distribuição muito irregular e sabe-se que sua disponibilidade para o consumo dos seres humanos é de aproximadamente 0,5% (REBOUÇAS, 2004; UNESCO 2015).

Segundo um relatório da Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura, estima-se um aumento da demanda de água doce gerando, consequentemente, uma crise hídrica. Além do aumento populacional, as principais causas relacionadas à escassez da água são: a poluição, o desperdício e os desmatamentos (UNESCO, 2015).

Ultimamente, vem crescendo a investigação dos impactos ambientais de uma vasta gama de microcontaminantes não legislados (NUNES, 2011), como, por exemplo, os fármacos (MELO et al., 2009). As estações de tratamento de esgoto (ETEs) são suspeitas de serem uma das principais fontes antropogênicas que liberam antibióticos, bactérias resistentes a múltiplas drogas e genes resistentes a antibióticos, para o meio ambiente (FERRO et al., 2015). A maioria desses compostos não é completamente removida nas ETEs e encontra-se em concentrações baixas, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2003).

Várias classes de antibióticos são encontradas em diversas matrizes ambientais, como, por exemplo: fluoroquinolonas — ciprofloxacina e ofloxacina em efluentes de esgoto doméstico (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015); sulfamidas — sulfametoxazol em rios urbanos (BATT et al., 2016); e nitrofuranos — 3-amino-2-oxozolidiona e semicarbazida em subsolo e em fontes de água potável (MANZETTI; GISHI, 2014).

Devido à preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos, estudos têm sido incentivados com objetivo de se identificar e se quantificar os fármacos em baixas concentrações, para que se possa minimizar o descarte e desenvolver processos eficientes para removê-los (MELO et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, pois o radical hidroxila gerado é altamente reativo e pouco seletivo, podendo agir na oxidação química de diversas substâncias (MELO et al., 2009).

Entre os POAs, dois processos têm destaque: Fenton e foto-Fenton. O processo Fenton caracteriza-se por utilizar íons ferrosos em meio ácido (máxima eficiência em uma faixa de pH entre 2,5 e 3,0) para decompor o peróxido de hidrogênio, levando à formação do radical hidroxila e à oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} (RIBEIRO et al., 2015; MELO et al., 2009). Já no processo foto-Fenton, complexos de Fe^{3+} são irradiados com luz UV-Vis para decompor o peróxido de hidrogênio, implicando na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (NOGUEIRA et al., 2007).

A utilização de novas fontes luminosas, como os LEDs-UV, vem sendo estudada recentemente na aplicação nos POAs para o tratamento de contaminantes em meio aquoso. Os LEDs-UV possuem importantes vantagens quando comparados às lâmpadas ultravioletas fluorescentes, tais como: tempo de aquecimento baixo, ausência de mercúrio (menor toxicidade), estabilidade mecânica, fácil manuseio devido ao *design* compacto, operação em baixa tensão (resultando em menor necessidade de energia) e emissão aproximadamente monocromática em comprimentos de onda específicos (VERMA; SILLANPÄÄ, 2015).

Assim, esta pesquisa tem como proposta a comparação do desempenho de dois reatores, um com LEDs-UV e o outro com lâmpadas fluorescentes negras (ambos com emissão centrada em 365 nm), para a inativação do antibiótico nitrofurantoína, em meio aquoso, pelo processo foto-Fenton.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FÁRMACOS

Os fármacos são moléculas, que possuem diversas funcionalidades e diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas (KÜMMERER, 2004). São substâncias desenvolvidas para ser persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito de tratamento ou prevenção de doenças (BILA; DEZOTTI, 2003).

A maioria dos fármacos existente é de origem sintética e são aplicados na medicina humana e veterinária (BILA; DEZOTTI, 2003). O Brasil é o sexto maior mercado de fármacos e medicamento do mundo e obteve um faturamento de aproximadamente 41,8 bilhões de dólares em 2015, segundo dados da IMS Health (RIOS, 2015).

Além dos metabólitos, uma quantidade significativa dos fármacos administrados é excretada na forma original na urina e nas fezes animais e humanas, sendo o esgoto doméstico a principal rota de entrada desses resíduos no meio ambiente (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et al. 2009). A excreção desses produtos ou de seus metabólitos é uma das principais fontes de contaminação de águas, sendo que os antibióticos representam a maior porcentagem desses produtos (KÜMMERER, 2009). A Figura 1 mostra as possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente (JØRGENSEN; SØRENSEN, 2000).

As formas de contaminação pelos fármacos podem ser:

1. Através do esterco, usado como fertilizante, e de antibióticos que são usados como promotores de crescimento na produção de gado, aves, porcos e como aditivo na criação de peixes, contaminando as águas superficiais, as subterrâneas e o solo.
2. Uso do lodo digerido proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) na agricultura.
3. Resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, gerando assim uma contaminação no subsolo e posteriormente no lençol freático (BILA; DEZOTTI, 2003).

Figura 1– Possíveis rotas de entrada de fármacos no meio ambiente.

Fonte: Adaptação de Jørgensen e Sørensen (2000).

Os fármacos são exemplos de contaminantes emergentes em corpos d'água. Os contaminantes emergentes são, essencialmente, substâncias naturais ou sintéticas que têm grande potencial de entrada no meio ambiente, causando efeitos adversos em organismos terrestres e aquáticos ou na saúde humana, sendo a maioria deles não regulados. As principais fontes de contaminantes emergentes são: esgoto doméstico das ETEs, resíduos hospitalares, indústrias de produtos químicos, agricultura e pecuária. A completa remoção desses contaminantes nas ETEs não pode ser garantida pelos métodos de tratamento convencionais, gerando bioacumulação e efeitos tóxicos em ambientes aquáticos e terrestres mesmo em baixas concentrações. (DE LA CRUZ et al., 2012).

2.1.1 NITROFURANTOÍNA

A Nitrofurantoína (NFT) é um antibiótico da família dos nitrofuranos e começou a ser utilizada para uso clínico em 1953. A União Europeia e a FDA baniram o uso de NFT pelo seu potencial tóxico, carcinogênico e mutagênico de nitrofuranos e seus metabólitos, entretanto ainda são usados em medicamentos veterinários (BLANCO et al., 2016).

A NFT é utilizada na prevenção e tratamento de infecções geniturinárias (GALPERIN; SONNENBLICK, 2007). A infecção geniturinária é uma das mais comuns em seres humanos. A infecção pode atingir qualquer órgão do trato urinário, desde a uretra até os rins, e pode ser causada por uma diversidade de microrganismos, como bactérias, vírus e fungos (PIRES et al., 2007). A NFT encontra-se disponível comercialmente nas formas de: suspensões orais (25 mg L⁻¹), comprimidos (50 e 100 mg) e líquido (180 mg/ 20 mL) (KARPMAN; KURZROCK, 2004).

A NFT pode sofrer decomposição em pH alcalino, com a exposição à luz e em contato com aço inoxidável e alumínio. As reações envolvendo a NFT são altamente dependentes do pH. Vishnupad (1980 *apud* ERTAN; KARASULU; GÜNERI, 1993) demonstrou que a NFT se decompõe completamente em 1, 154 e 14 h em pH 1,5, 4 e 12, respectivamente (45°C) (ERTAN; KARASULU; GÜNERI, 1993). A Tabela 1 lista algumas características físico-

químicas deste fármaco (CONKLIN, 1978; SCIENCE LAB, 2013). Como se pode observar na Tabela 1, o $\log K_{OW}^1$ da NFT é negativo. Portanto, ela é hidrofílica, tendo pouca tendência de bioacumular (CANTO, 2016). Além disso, em águas naturais, ela é encontrada majoritariamente na sua forma neutra.

Tabela 1 – Estrutura química, identificação e informações relevantes da NFT.

Estrutura Química	Informações
<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Nitrofurantoína • Nome IUPAC: 1-[(5-nitro-2-furanyl) metilenoamino]-2,4-imidazolidinadiona • N° CAS: 67-20-9 • Fórmula molecular: $C_8H_6N_4O_5$ • Massa molar: $328,16 \text{ g mol}^{-1}$ • $\log K_{OW} = -0,47$ • $pK_{a1} = 1,5$; $pK_{a2} = 7,2$ • Solubilidade em água: 79 mg L^{-1}

Fonte: Adaptação de Conklin (1978) e Science Lab (2013).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) tem atraído um considerável interesse no tratamento de efluentes. São alternativas na substituição ou complementação dos processos convencionais devido à alta eficiência para oxidar compostos orgânicos. Os POAs são baseados na geração *in situ* do radical hidroxila ($\cdot OH$)— espécie altamente oxidante ($HO^\bullet + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$, $E^0 = + 2,73 \text{ V vs EPH}$) e pouco seletiva— por diversas combinações de agentes oxidantes, irradiação e/ou catalisadores (TROVÓ et al., 2009), apresentadas na Tabela 2 (HUANG; DONG; TANG, 1993).

¹ K_{OW} é o coeficiente de partição de uma substância entre duas fases: *n*-octanol e água. Ele é usado como uma medida de lipofilicidade (quando a substância tem maior afinidade pelo *n*-octanol, $K_{OW} > 1$) ou hidrofiliicidade (quando a substância tem maior afinidade pela água, $K_{OW} < 1$), com o objetivo de se prever se uma substância tem o potencial de bioacumular em organismos vivos.

Como os valores de K_{OW} são muito variáveis, podendo abranger várias ordens de grandeza, costuma-se relatar valores de $\log K_{OW}$, pois assim evita-se o uso da notação científica, facilitando sobremaneira a expressão dos resultados.

Costuma-se também considerar que substâncias cujo $\log K_{OW} > 3$ têm um alto potencial de bioacumulação (MEMMERT et al., 2013; KEEN et al., 2013).

Tabela 2 – Tipos e classificação dos POAs.

Sistemas	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons H ₂ O ₂ /US UV/US H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /UV (foto-Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletroquímico Eletro-Fenton

Fonte: Huang, Dong e Tang (1993).

2.2.1 PROCESSO FENTON

A reação de Fenton (1894) consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos em meio ácido, levando à formação do radical hidroxila e à oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺, como mostrado na Equação 1 (RIBEIRO et al., 2015; MELO et al., 2009).

Na ausência de um substrato-alvo, o radical hidroxila pode também oxidar os íons ferrosos (Fe²⁺) gerando íons férricos (Fe³⁺) (Equação 2) (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Os íons férrico formados podem decompor o H₂O₂ à H₂O e O₂, dependendo do pH, formando íons ferrosos e radicais, de acordo com as Equações 3–6 (NEYENS; BAEYENS, 2003).

A Equação 7 ocorre quando há excesso de H_2O_2 , o qual pode atuar como sequestrante dos radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), que possui um menor potencial de redução ($\text{HO}_2^\bullet + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $E^0 = +1,43 \text{ V vs EPH}$), deixando o processo de degradação do composto orgânico mais lento. Por isso, é importante escolher a concentração de H_2O_2 com cautela (PIGNATELLO; OLIVEROS; MacKAY, 2006).

2.2.2 PROCESSO FOTO-FENTON

A oxidação de compostos orgânicos sob radiação ultravioleta na presença de complexos férricos em meio ácido, foi estudada na década de 50. Foi então postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de radical hidroxila, responsáveis pelas reações de oxidação (NOGUEIRA et al., 2007).

Quando os complexos de Fe^{3+} são irradiados, pode haver a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, o que resulta na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e na oxidação do ligante (Equação 8), formando o radical hidroxila (MELO et al., 2009).

De acordo com Pignatello (1992), o efeito da irradiação acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos no processo Fenton e esse efeito positivo é atribuído à

redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).

Os processos Fenton e foto-Fenton são altamente dependentes do pH do meio reacional devido à especiação de ferro, como é observado na Figura 2. A Figura 2a evidencia a predominância dos íons Fe^{2+} em valores de pH até 8. Porém, ao se adicionar o H_2O_2 , o Fe^{3+} é formado e sua hidrólise espontaneamente abaixa o pH do meio reacional (Figura 2b).

A partir de pH maiores que 3, oxi-hidróxidos de ferro(III) amorfos começam a precipitar lentamente, gerando turbidez e/ou uma cor levemente amarelo-alaranjada. Por outro lado, em valores de pH abaixo de 2,5 há o sequestro dos radicais hidroxila pelo H_3O^+ . Assim, a melhor faixa de pH para as reações de foto-Fenton e Fenton é entre os valores de pH 2,5 a 3,0 (MELO et al., 2009).

Figura 2 – Distribuição das espécies de (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} em água em função do pH ($\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Fonte: Martel, Smith e Motekaitis (2004).

2.3 FONTES LUMINOSAS

O interesse pela luz, ou pelas fontes luminosas, provavelmente se iniciou na era pré-histórica. O fogo, uma fonte primária, é capaz de emitir luz própria e foi um dos primeiros recursos de fornecimento de luz onde antes havia escuridão. O uso desta fonte era restrito ao processo de queima de materiais, como: madeira, óleos de origem vegetal e animal, gás e querosene (WILLIAMS, 1999).

As fontes secundárias, ou materiais que são iluminados por fontes primárias, tiveram seu início com a descoberta da lâmpada incandescente por Thomas Edson, em 1879. A partir de então, surgiram diversos tipos de lâmpadas que, com o tempo e o aumento das pesquisas voltadas para nanotecnologia, biotecnologia e meio ambiente, vêm apresentando melhorias na eficiência e no tempo de vida útil (SPELLMAN; BIEBER, 2011).

2.3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS FONTES LUMINOSAS

São duas as características físicas básicas das fontes luminosas: o espectro de emissão e a potência radiante. O espectro de emissão refere-se ao intervalo de todas as possíveis frequências da radiação emitida pela fonte (WELLS, 1972). A potência radiante refere-se à taxa de emissão, ou seja, a energia radiante por unidade de tempo (J s^{-1} ou W) (OLIVEIRA, 2006).

2.3.2 TIPOS DE LÂMPADAS

Segundo Durão Júnior e Windmöller (2008), existem os seguintes tipos de lâmpada: incandescentes, fluorescentes, de tungstênio, de hidrogênio, de xenônio e LEDs.

2.3.3 LÂMPADA FLUORESCENTE

Uma lâmpada fluorescente consiste tipicamente de um tubo de vidro com um revestimento fluorescente contendo terras raras: Sc, Y e lantanídeos (La ao Lu). Ele é preenchido com um gás nobre (Ar, Ne, Kr e/ou Xe) a baixa pressão (3mbar) e vapor de mercúrio com baixa pressão parcial. Os catodos da lâmpada são de aço inoxidável, dopados ou não com tungstênio. Após ser excitado pela descarga elétrica, o mercúrio relaxa de volta ao estado fundamental, emitindo luz ultravioleta. O revestimento absorve então a luz ultravioleta e emite luz visível (KORGAVKAR; XIORG; WEINSTOCK, 2014)

A luz emitida (cor e intensidade) depende do tipo de revestimento utilizado. Por exemplo, o revestimento $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2\text{:Sb,Mn}$ gera luz branca; o $(\text{Y,Eu})_2\text{O}_3$, vermelha; o $(\text{La,Ce,Tb})(\text{P,B})\text{O}_4$, verde; e o $(\text{Sr,Ca,Ba,Eu})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, azul (KUJAWSKI; POSPIECH, 2014)

Todas as lâmpadas fluorescentes contêm vapores de mercúrio em seu interior, substância tóxica e bioacumulativa. Conforme o Green Guide for Health Care (2008) o limite máximo de mercúrio em lâmpadas fluorescentes não pode ultrapassar 5 mg (KUJAWSKI; POSPIECH, 2014).

2.3.3.1 LÂMPADA FLUORESCENTE NEGRA

As lâmpadas fluorescentes negras, também chamadas de lâmpadas de Wood, possuem um revestimento de estrôncio dopado com európio(III) ou fosfato de boro e que geram uma emissão em 365 nm (MILLS, 2012).

2.3.4 LED

Um Diodo Emissor de Luz ou *Light Emitting Diode* (LED) é uma fonte de luz secundária que não possui filamentos, consistindo de um chip contendo materiais semicondutores como o GaN, SiC, Si ou GaAs (CHANG et al., 2012). Os LEDs são lâmpadas que geram pouco calor e não possuem mercúrio em sua composição (CHERVENKA, 2007). A luminescência de um LED é produzida quando um elétron emite parte de sua energia como radiação eletromagnética. Isto ocorre quando um elétron situado em um nível de maior energia relaxa para um nível de menor energia. Concomitantemente à relaxação, é liberada uma quantidade específica (quantizada) de energia que se torna um fóton ou luz de um determinado comprimento de onda (NEAMEN, 2003).

2.3.4.1 CORES E MATERIAIS

Os LEDs são feitos de uma variedade de materiais semicondutores inorgânicos. A Tabela 5 mostra as possibilidades de cores, comprimento de onda, diferença de potencial e materiais de uma lâmpada LED (SAIRAM, 2007).

Tabela 3 – Cor, comprimento de onda, diferença de potencial e material semicondutor de alguns LEDs.

	Cor	Comprimento de Onda (nm)	Diferença de Potencial (V)	Material Semicondutor
Infravermelho	> 760	< 1,63	GaAs e AlGaAs
Vermelho	610 – 760	1,63 – 2,03	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP e GaP
Laranja	590 – 610	2,03 – 2,10	GaAsP, AlGaInP e GaP
Amarelo	570 – 590	2,10 – 2,18	GaAsP, AlGaInP e GaP
Verde	500 – 570	1,90– 4,00	GaP, AlGaInP, AlGaPeInGaN/GaN
Azul	450 – 500	2,48 – 3,70	ZnSeInGaN
Violeta	400 – 450	2,76 – 4,00	InGaN
Roxo	610 – 760 450 – 570	2,48 – 3,70	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP e GaP ZnSe e InGaN
Branca	400-760	3,50	ZnSe e InGaN dopado com fósforo
Ultravioleta	< 400	3,10– 4,40	Diamante (235 nm), BN (215 nm), AlN, AlGaIn e AlGaInN (<210 nm)

Fonte: Adaptado de: Sairam (2007) e Ferreira (2014).

2.3.4.2 LED-UV

Assim como os LEDs, os LEDs-UV são compostos por um chip com material semicondutor dopado com impurezas. Os materiais semicondutores que compõem os LEDs-UV normalmente contêm alumínio, nitrogênio e gálio, e a sua toxicidade não é alta quando comparada a lâmpadas fluorescentes negras, pois não contém vapor de mercúrio em sua composição (NISHIDA et al., 2003).

2.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE LÂMPADAS FLUORESCENTES NEGRAS E LEDs-UV

Os LEDs-UV apresentam vantagens quando comparados a outras fontes luminosas. Algumas delas são: baixa voltagem (normalmente abaixo de 4 V) e baixa corrente de opera-

ção (menores que 700 mA); são pequenos, robustos e duráveis, com um tempo de vida de até 50.000 horas (CHANG et al., 2012). Porém, possuem baixa eficiência para comprimentos de onda abaixo de 350 nm (HIRAYAMA, 2005), necessitam de tensões elevadas e produzem uma luz fraca (KHAN, 2006). A Tabela 6 mostra uma comparação entre um LED-UV e uma lâmpada fluorescente negra.

Tabela 4 – Comparação entre lâmpadas fluorescentes negras e LEDs-UV.

Aspectos	Lâmpada fluorescente negra	LED-UV
Tempo de vida útil (h)	10.000 a 15.000	35.000 a 50.000
Aquecimento	Muito	Pouco
Filamento	Possui	Não Possui
Vapores de mercúrio	Possui	Não Possui
Necessidade de fonte	Necessita	Não necessita

Fonte: Adaptação de Ohno (2004); Ferreira (2014); Chang et al. (2012) e Suppan (2014).

2.3.6 APLICAÇÃO DE LEDs-UV EM POAs

A utilização de LEDs-UV, de diferentes intensidades, em POAs na literatura é bem recente e alguns destes trabalhos são mostrados abaixo.

Diagne et al. (2009) estudaram a otimização do processo foto-Fenton para a degradação de metil paration (53 mg L^{-1}) utilizando LED-UVC. Eles observaram a influência das variáveis independentes concentração de Fe^{3+} e concentração de H_2O_2 , além da cinética de reação. Foi obtida uma total mineralização após 120 min de reação.

Natarajan et al. (2011) realizaram a fotodegradação do corante rodamina B (134 mg L^{-1}) com o processo $\text{TiO}_2/\text{LED-UVC}$ e estudaram a influência das seguintes condições: concentração inicial do corante, massa do catalisador e pH. Os melhores resultados (100% de remoção) foram obtidos com 134 mg L^{-1} de rodamina B, 1,6 g de TiO_2 e pH 3, com 3 h de irradiação.

Yamal-Turbay et al. (2013) realizaram a remoção do antibiótico tetraciclina (40 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton com LED-UVA/B/C. Eles obtiveram 80% de remoção do antibiótico em 90 min de reação.

Dai, Lu e Dawson (2013) realizaram a fotodegradação do corante azul de metileno ($C_{\text{máx}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$) com o processo $\text{TiO}_2/\text{LED-UVC}$ sob várias condições: concentração inicial do corante, a massa do catalisador, a intensidade de luz e o pH. Os melhores resultados (100% de remoção) foram obtidos com 5 mg L^{-1} de azul de metileno, $0,5 \text{ g}$ de TiO_2 , $194 \mu\text{W cm}^{-2}$ de intensidade de luz e pH 4, no total de 5 h de reação.

Carra et al. (2015) estudaram a eficiência de LEDs-UVC de alta intensidade (20 W m^{-2}) na remoção do pesticida acetamiprida ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) com o processo foto-Fenton e obtiveram a total remoção do pesticida em 20 min.

Rodríguez-Chueca et al. (2016) relataram a aplicação do processo foto-Fenton com LEDs-UVA (85 W m^{-2}) para o tratamento de efluentes industriais de frutas cristalizadas ($\text{DQO} \cong 26 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$), estudando a influência de três variáveis independentes: tempo de reação e as concentrações de Fe^{3+} e H_2O_2 , utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para determinar o ponto ótimo de tratamento. Eles obtiveram 74% de remoção de carbono orgânico total dos efluentes, após 360 min.

Davididou et al. (2017) estudaram a remoção de antipirina (100 mg L^{-1}) utilizando o processo foto-Fenton com luz LED-UVA. Eles obtiveram a remoção total da antipirina e 93% de mineralização em 2,5 e 60 min., respectivamente.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os desempenhos de duas câmaras de irradiação, uma com LEDs-UV e outra com lâmpadas fluorescentes negras, na inativação do antibiótico nitrofurantoína pelo processo foto-Fenton.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Degradar a nitrofurantoína, pelo processo foto-Fenton, em uma câmara de irradiação com LEDs-UV;
- Degradar a nitrofurantoína, pelo processo foto-Fenton, em uma câmara de irradiação com lâmpadas fluorescentes negras;
- Otimizar (via Metodologia de Superfície de Resposta) as condições do processo foto-Fenton, para a degradação da nitrofurantoína, em ambas as câmaras;
- Nas condições otimizadas, obter a cinética do processo;
- Avaliar a ecotoxicidade (*Lactuca sativa*) e atividade antimicrobiana (*Escherichia coli*) das soluções tratadas;
- Avaliar os desempenhos das câmaras de irradiação, em termos de: porcentagem de degradação, remoção de ecotoxicidade, remoção de atividade antimicrobiana, eficiência elétrica, custos fixos, custos variáveis e facilidade de operação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

O fármaco NFT (98% de pureza; CAS 67-20-9) e o peróxido de hidrogênio (30% em massa; CAS 7722-84-1) foram obtidos da Sigma-Aldrich, o nitrato de ferro nonahidratado (98,4% de pureza; CAS 2018-01) foi obtido da J. T. Baker e foram usados sem tratamento prévio. Os valores de pH foram ajustados com soluções de NaOH e H₂SO₄, utilizando-se, para tal, um pHmetro MARCONI 200 PA.

4.2 CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO

4.2.1 LÂMPADAS S FLUORESCENTES NEGRAS

A câmara de irradiação com lâmpadas negras foi adquirida da TECNAL Equipamentos Científicos, modelo TE-383. Trata-se de uma câmara de irradiação revestida de alumínio polido e possuindo dimensões internas de 40 cm de altura, 32 cm de largura e 30 cm de profundidade. Em cada parede e no teto da câmara estão dispostas quatro e oito lâmpadas fluorescentes negras (LFN), respectivamente, com dimensões de 1,5 cm de diâmetro e 18 cm de comprimento (Figura 3). Pode ser operada com 16, 8 ou 4 lâmpadas acesas, em batelada. No centro da câmara encontra-se um prato giratório sobre o qual se colocou um béquer de vidro borossilicato² de 200 mL contendo a amostra.

² Transmitância: 400 nm = 96% ; 350 nm = 94%; e 325 nm = 80%. Fonte: Lukes et al. (2008)

Figura 3 – Fotos da câmara de irradiação com lâmpadas fluorescentes negras.

Vista frontal

Vista lateral esquerda

Fonte: Arquivo próprio.

4.2.2 LEDs

A câmara de irradiação com LEDs foi adquirida da Delpho Instruments, modelo Multi-Fotons 320RA. Consiste de um cilindro de alumínio polido, na parede do qual estão dispostas 32 fileiras de dez LEDs monocromáticos de vários comprimentos de onda (40 de cada): 365, 400, 470, 515, 568, 624 e 650 nm. Conta também com quatro fileiras de LEDs brancos “quentes”, ou seja, que têm um espectro de emissão contínuo no visível, mais deslocado para o vermelho. No centro do cilindro encontra-se um agitador magnético sobre o qual se colocou um béquer de vidro borossilicato de 200 mL contendo a amostra. Na sua atual configuração, somente pode ser operado em batelada (Figura 4).

Figura 4 – Fotos da câmara de irradiação por LEDs.

Fonte: Arquivo próprio.

4.3 PROCEDIMENTO OPERACIONAL

Inicialmente, a degradação da NFT pelo processo foto-Fenton foi estudada por meio de um planejamento fatorial completo, 2^3 , com duplicatas em todos os pontos (planejamento preliminar). Os fatores estudados foram: concentração inicial de NFT (mg L^{-1}), concentração de íons férrico (mg L^{-1}) e concentração de peróxido de hidrogênio (mg L^{-1}). O planejamento gerou 16 experimentos que foram executados aleatoriamente a fim de se evitar erros sistemáticos. A Tabela 5 mostra a matriz do planejamento realizado com os fatores codificados: “+” para o nível superior e “-” para o nível inferior.

Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 com os fatores codificados.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
C_{NFT} (mg L^{-1})	15	25
$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg L^{-1})	5	10
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L^{-1})	85	170

As degradações foram realizadas nas duas câmaras de irradiação. Nelas foram fixados os seguintes parâmetros: 40 LEDs ou 8 LFN com emissão centrada em 365 nm; 100 mL de solução de NFT; pH 2,5; solução sob agitação durante 15 min e $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

As LFN utilizadas possuíam uma potência elétrica de 6 W cada. Como foram usadas oito lâmpadas, a potência elétrica foi 64 W. Os LEDs utilizados, por sua vez, possuíam uma potência elétrica de 68 mW cada (dado do fabricante). Portanto, 40 LEDs equivalem a uma potência elétrica total de 2,72 W.

Em seguida, utilizando-se a MSR, buscou-se o caminho de máxima inclinação para a localização da região ótima de tratamento.

4.4 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO

Após a irradiação, o pH das soluções contidas no béquer foi levado a 10 com o intuito tanto de precipitar as espécies de ferro em solução quanto de decompor o peróxido de hidrogênio não consumido, dessa forma interrompendo quaisquer processos oxidativos. As soluções foram filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm , acidificadas até $\text{pH} \leq 2$ e armazenadas na geladeira até as análises cromatográficas, o que ocorreu em, no máximo, 15 dias.

As concentrações inicial e final da NTF foram monitoradas utilizando-se um cromatógrafo a líquido de alta eficiência, acoplado a um detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD), com injeção automática, da marca Agilent Technologies, série 1200.

Foi utilizada uma coluna Zorbax C18-ODS 5 μm de fase reversa ($250 \times 4,60 \text{ mm}$) (Agilent) mantida a 25°C . A fase móvel foi composta de uma mistura acetonitrila: água (30:70 em volume). O cromatógrafo foi operado em modo isocrático, com uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de 20 μL , detecção em $365 \pm 4 \text{ nm}$ e tempo de corrida de 8 min, com mais 2 min de limpeza, realizados no laboratório do Grupo de Química Analítica Aplicada a Medicamentos e a Ecossistemas (IQSC/USP).

4.5 ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Os ensaios toxicológicos são imprescindíveis para que se possa determinar se um determinado tratamento, de fato, além de degradar o poluente em consideração, também removeu a sua ecotoxicidade. Ou por outra, se ele não gerou ecotoxicidade devida aos produtos de degradação. Há inclusive, uma exigência legal de que eles sejam realizados (Resolução CONAMA Nº 430/2011).

O teste de ecotoxicidade foi realizado em quatro tempos durante a degradação nas condições otimizadas (0, 1, 7,5 e 15 min). Estas análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ortega et al. (1996) e Rossi e Beltrami (1998).

Utilizaram-se sementes de *Lactuca sativa*, ou seja, alface (da marca TopSed®). As sementes foram lavadas com uma solução a 0,1% em volume de hipoclorito de sódio por 20 min e em seguida enxaguadas com água mineral duas vezes por 20 min. O objetivo da lavagem é remover quaisquer quantidades de agrotóxicos presentes e conservantes, e esterilizar as sementes. Dez sementes foram colocadas sobre um papel de filtro embebido em 2mL de amostra, em uma placa de Petri. Esta etapa foi realizada para cinco diferentes concentrações de amostra (100, 70, 50, 30 e 10% em volume) em quadruplicata. As placas foram fechadas e incubadas por 120 h no escuro a $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

A Figura 5 ilustra as diferentes etapas do teste: (a) placa de Petri com as 10 sementes de *Lactuca sativa* em um papel de filtro embebido com a solução a ser testada; (b) placas de Petri após o período de incubação, com as sementes germinadas; e (c) medição do hipocótilo (parte da plântula entre a radícula e o cotilédono).

Figura 5 – Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*: (a) início do teste, (b) após período de incubação e (c) medição do hipocótilo.

Fonte: Arquivo próprio.

Ao término do período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo das sementes que germinaram. Calculou-se o Índice de Germinação, IG (%), Equação 10, na qual G_A e G_C são o número de sementes que germinaram quando expostas às amostras e ao controle (água mineral), respectivamente; e L_A e L_C são o comprimento médio dos hipocótilos das plântulas expostas às amostras e ao controle, respectivamente (ORTEGA et al., 1996). O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (10)$$

4.6 ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Como o poluente-alvo trata-se de um antibiótico, além de se determinar o grau de degradação alcançado e a remoção (ou não geração) da ecotoxicidade para se avaliar a eficiência do processo degradativo, faz-se necessário, também, se verificar se resta atividade antimicrobiana residual, ou seja, se o fármaco foi inativado.

Foram avaliados três tempos de degradação (0, 7,5 e 15 min). Como microrganismo-teste, foi utilizada a cepa ATCC 25922 de *Escherichia coli*, cultivada em meio de cultura Luria Bertani (LB) em estufa a $36,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 24 h com agitação orbital. As suspensões de *E. coli* nas amostras foram preparadas com tampão fosfato de sódio (PBS), correspondendo

1×10^9 UFC mL⁻¹ com densidade ótica a 600 nm igual a 0,8e foram realizados no laboratório de fotossensibilizadores (IQSC-USP).

4.6.1 SENSIBILIDADE DA *Escherichia coli* À NFT

As suspensões de *E. coli* preparadas foram depositadas em placas de 96 poços, sendo divididas em 4 grupos(Figura 5): Controle— 100 µL da suspensão de *E. coli* + 100 µL de meio de cultura LB; amostra 1, amostra 2 e amostra 3— 100 µL da suspensão de *E. coli* + 50 µL de meio de cultura LB + 50 µL de amostra nos tempos 0, 7,5 e 15 min, respectivamente. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, permanecendo em estufa a $36,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 24 e 48h.

Figura 6 – Preparo do cultivo de *E. coli* nas placas de poços para a atividade antimicrobiana dos antibióticos.

Fonte: Arquivo próprio.

4.6.2 ANÁLISE DA VIABILIDADE DA SUSPENSÃO DE *Escherichia coli*

A viabilidade da suspensão de *E. coli* foi avaliada pelo teste das microgotas. Inicialmente, foi retirada uma alíquota de 100 µL de cada poço e realizada uma diluição seriada de 10^{-1} a 10^{-8} . Em seguida foram retiradas 4 alíquotas de 15 µL de cada diluição e depositadas em placas de ágar LB e incubadas a $36,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 18 h.

No final deste processo foram quantificadas as colônias, contando-se somente as placas que possuíam de 5 a 50 unidades formadoras de colônia (UFC). A quantidade de *E. coli* presente em cada amostra foi determinada pela média do número de colônias, multiplicada pelo respectivo fator de diluição, sendo então obtido o número de UFC por mililitro de solução (UFC mL⁻¹).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de UV-Vis (200-800 nm) foi obtido a partir de uma solução aquosa de concentração 10 mg L^{-1} de NFT. O comprimento de onda de máxima absorção foi 365 nm (Figura 7), valor coincidente com o apresentado por Conklin (1978). A Figura 8 mostra o cromatograma da NFT.

Figura 7 – Espectro de absorção no UV-Vis da NFT (10 mg L^{-1}).

Figura 8 – Cromatograma da NFT em pH = 5,2, concentração 10 mg L^{-1} .

5.1 CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO FOTOQUÍMICAS

O estudo foi feito com LEDs-UV, uma fonte luminosa que está substituindo as lâmpadas fluorescentes negras (LNF) e é importante saber se é possível compará-las. Foram obtidos os espectros de emissão das fontes utilizadas em cada câmara de irradiação, medidos com um espectralímetro StellarNET EPP2000C. Observa-se que os espectros de emissão são, de fato, semelhantes e centrados em 365 nm, portanto as fontes são comparáveis. Verifica-se, também, que as fontes, embora ditas monocromáticas, na verdade emitem numa faixa de comprimentos de onda e com uma pequena diferença entre elas. As LNF emitem entre 325-415 nm e os LEDs-UV entre 350-400 nm, portanto, com uma emissão mais centrada (Figura 9).

Figura 9 – Espectros de emissão das fontes utilizadas nos reatores: (a) lâmpada fluorescente negra a 6 cm de distância e (b) LED-UV a 2 cm de distância

Observando-se as Figuras 7 e 9, percebe-se que o comprimento de onda de máxima absorção da NFT coincide com o comprimento de onda médio de emissão das fontes luminosas utilizadas. Sendo assim, no caso da NFT sofrer fotólise, é provável que esta seja significativa. Edhlund, Arnold e McNeil (2006) fizeram a fotodegradação de NFT com LFN, obtendo-se como produto principal da fotólise o nitrofuraldeído. Estes autores propuseram a rota para a fotodegradação de antibióticos da classe dos nitrofuranos (furaltadona, furazolidona, nitrofurantoína), apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Proposta de rota de degradação de nitrofuranos (furaltadona, furazolidona e nitrofurantoína) por fotólise UV (365 nm).

Fonte: Edhlund, Arnold e McNeil (2006).

5.2 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO

5.2.1 LEDs-UV

Foi executado um planejamento preliminar fatorial 2^3 (com duplicatas em todos os pontos) com a finalidade de se obter a variância conjunta das réplicas e o erro-padrão, mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do processo foto-Fenton com NTF.

Ensaio	C_{NFT} (mg L ⁻¹)	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg L ⁻¹)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
14	25	5	170	30,7
10	15	5	170	40,3
4	15	10	170	51,8
6	25	5	170	34,2
3	15	10	85	46,2
11	15	10	85	49,9
5	25	5	85	23,8
16	25	10	170	37,9
7	25	10	85	39,4
15	25	10	85	40,6
1	15	5	85	40,4
12	15	10	170	48,6
8	25	10	170	36,3
2	15	5	170	44,0
9	15	5	85	40,3
13	25	5	85	21,0
Erro padrão (%):				1,27

Com os valores obtidos da Tabela 6, avaliou-se a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados por meio de um gráfico de Pareto (Figura 11) gerado, utilizando-se o software Statistica® 13.0.

Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que todos os fatores estudados são estatisticamente significativos (barras que ultrapassam a linha $p = 0,05$) e sua importância cresce na ordem: $C_{\text{H}_2\text{O}_2} < C_{\text{Fe}^{3+}} < C_{\text{NFT}}$. Então, para melhores resultados de remoção é necessário aumentar as $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e $C_{\text{Fe}^{3+}}$, e diminuir a C_{NFT} . Tal comportamento pode ser visto nas superfícies de resposta da Figura 12.

Figura 11 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção da NFT (planejamento fatorial 2^3 , duplicata em todos os pontos).

Utilizando-se a MSR, foram feitos experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação, buscando-se a região ótima de degradação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação.

Ensaio	C_{NFT} (mg L^{-1})	$C_{Fe^{3+}}$ (mg L^{-1})	CH_2O_2 (mg L^{-1})	Remoção (%)
1	20,0	7,50	127,5	32,3
2	12,5	13,0	163,2	46,7
3	10,0	15,0	173,4	65,4

Verifica-se que a remoção é aumentada conforme se aumenta a concentração de Fe^{3+} e, dentre as três concentrações testadas, o Ensaio 3 apresentou a maior remoção que foi obtida com $15 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$. Esse é o valor máximo permitido de ferro total pela legislação brasileira na Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011). Portanto, não se ultrapassou essa concentração na busca do ponto ótimo de tratamento.

Figura 12 – Superfícies de resposta para a degradação da NFT: (a) $C_{\text{NFT}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$; e (c) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 127,5 \text{ mg L}^{-1}$.

(a)

(b)

(c)

Fez-se então um novo planejamento fatorial 2^2 , mantendo-se fixa a concentração de Fe^{3+} , com triplicatas no ponto central a fim de se encontrar a região do ponto de ótimo do tratamento. Os resultados desse novo planejamento são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado do planejamento experimental 2^2 com triplicatas no ponto central.

Ensaio	C_{NFT} (mg L^{-1})	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L^{-1})	Remoção (%)
5	5	85	81
3	5	255	84
2	10	170	65
4	10	170	66
6	10	170	63
1	15	85	40
7	15	255	49

Observando-se a Tabela 8, verifica-se que ainda não fora encontrada a região do ponto ótimo de tratamento e que melhores remoções são obtidas com menores concentrações de NFT e maiores concentrações de H_2O_2 . Foram então realizados experimentos adicionais para se atingir a região ótima e, por conseguinte, o ponto ótimo de tratamento conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado das remoções diminuindo-se a concentração de NFT e aumentando-se de H_2O_2 .

Ensaio	C_{NFT} (mg L^{-1})	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L^{-1})	Remoção (%)
2	2,5	170	81
5	2,5	255	95
4	2,5	340	97
3	5	340	85
1	15	340	91

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9, percebe-se que ainda não fora atingida a região de melhor degradação, porém o Ensaio 4 (menor concentração de NFT e maior concentração de H_2O_2 testadas) forneceu o melhor resultado de remoção. Além disso, como do Ensaio 5 para o 4 o aumento de remoção foi marginal (2%) com um aumento expressivo na concentração de H_2O_2 (85 mg L^{-1}), então optou-se por usar as condições do Ensaio 4 como adequadas para o tratamento, ou seja: $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de NFT; 15 mg L^{-1} de Fe^{+3} e 340 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Com este valor determinado, foram obtidos os “brancos” do processo, eles foram realizados para garantir que os resultados durante o processo foto-Fenton não estava mascarados

por outros processos, como fotólise e/ou hidrólise, a saber: fotólise (NFT + UV) e peróxido sem luz (NFT + H₂O₂). Obteve-se também a cinética de degradação da NFT (ensaios realizados em triplicata e mostrados na Figura 13).

Figura 13 – Cinética de degradação da NFT (LEDs-UV): ●H₂O₂, ▲Fotólise e ■■foto-Fenton.

A partir da Figura 13, observa-se que a NFT sofre uma pequena degradação pelo H₂O₂ e uma fotólise um pouco mais significativa. Analisando-se a cinética de degradação da NFT, que é virtualmente removida em 15 min, ficou claro o superior desempenho do processo foto-Fenton em relação aos demais mostrados.

Além de se monitorar, cromatograficamente, compostos que absorvessem em 365 nm, também foram monitorados aqueles que o fizessem em 265 nm (segundo comprimento de onda de maior absorção no espectro da NFT), procurando-se a ocorrência de possíveis produtos de degradação. A Figura 14 apresenta os cromatogramas obtidos para as amostras dos tempos 0, 7,5 e 15 min de degradação (365 nm); a Figura 15 apresenta dados semelhantes para o comprimento de onda 265 nm.

Figura 14 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 365$ nm nos tempos: –0; –7,5; e –15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LEDs.

Figura 15 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 265$ nm nos tempos: –0; –7,5; e –15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LEDs.

Comparando-se as Figuras 14 e 15, observa-se que no comprimento de onda 265 nm aparecem picos adicionais no cromatograma, indicando assim produtos de degradação que absorvem no comprimento de onda selecionado, além de outras possíveis espécies.

Somente dois trabalhos foram encontrados na literatura que relatam a degradação da NFT: o de Edhlund, Arnold e McNeill (2006), no qual NFT aquosa sofreu degradação (fotólise) com o auxílio de LFNs, e o de Ferro et al. (2015), no qual utilizou-se o processo foto-Fenton solar para degradar esgoto contendo antibióticos (entre eles a NFT). Não foram encontrados trabalhos com o uso de LEDs para degradar a NFT.

5.3.1.1 ENSAIO ECOTOXICOLÓGICO (*Lactuca sativa*)

Nem a solução inicial nem as degradadas apresentaram ecotoxicidade ao organismo-teste (*Lactuca sativa*). Portanto, pode-se afirmar que não houve geração de ecotoxicidade durante o tratamento.

5.3.1.2 ENSAIO DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (*Escherichia coli*)

A Figura 16 apresenta os resultados das análises de atividade antimicrobiana da solução inicial (0 min) e do tratado em dois tempos (7,5 e 15 min) em comparação com o controle. Foi medida a sobrevivência (%) do organismo *E. coli* após contato com as soluções por 24 e 48 h.

Figura 16 – Sobrevivência de *E. coli* ao longo da degradação, realizada na câmara com LED (■ 0 min; ■ 7,5 min; ■ 15 min; e ■ Controle).

Analisando-se a Figura 16, observa-se, primeiramente, que o maior tempo de incubação diminuiu a sobrevivência das bactérias, como era esperado. Em segundo lugar, independentemente do tempo de incubação, foi possível se obter a inativação da NFT com 15 min de tratamento, já que houve aproximadamente 100% de sobrevivência das bactérias.

5.3.2 LÂMPADAS FLUORESCENTES NEGRAS

A princípio foi utilizado como ponto de partida o valor de ótimo no tratamento com LEDs, porém os resultados de degradação levaram a 100% de remoção de NFT. Foi então necessário realizar um novo planejamento fatorial preliminar. A Tabela 10 mostra a matriz dos experimentos realizados e os valores de porcentagem de remoção da NFT para cada ensaio.

Tabela 10 – Resultados do processo foto-Fenton com NTF.

Ensaio	C_{NFT} (mg L⁻¹)	C_{Fe³⁺} (mg L⁻¹)	C_{H₂O₂} (mg L⁻¹)	Remoção (%)
3	25	10	170	84,0
16	15	5	85	97,5
7	15	10	85	94,2
1	25	5	170	93,5
12	25	10	85	80,5
10	25	5	85	68,2
8	15	5	85	96,0
4	25	10	85	79,6
14	15	10	170	98,4
6	15	10	170	98,6
5	15	5	170	96,9
2	25	5	85	68,0
11	25	10	170	83,9
9	25	5	170	93,2
13	15	5	170	97,9
15	15	10	85	95,2
Erro padrão (%):				0,46

Com os resultados obtidos, calculou-se o erro-padrão do planejamento fatorial realizado a partir da variância conjunta das réplicas (0,46%) e, utilizando-se o software Statistica[®] 13.0, avaliou-se a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados. Essa análise é graficamente apresentada por meio de um gráfico de Pareto (Figura 17).

Figura 17 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção da NFT (planejamento fatorial 2^3 , duplicata em todos os pontos).

Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que apenas dois fatores estudados foram estatisticamente significativos (barras que ultrapassam a linha $p = 0,05$) e que sua importância cresce na ordem: $C_{Fe^{3+}} < C_{H_2O_2} < C_{NFT}$. Também se observa que a degradação da reação é melhorada diminuindo-se a C_{NFT} , e aumentando-se a $C_{H_2O_2}$. Tal comportamento pode ser visto nas superfícies de resposta da Figura 18.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, percebe-se que os Ensaios 6 e 14 (maior concentração de NFT e menor concentração de H_2O_2 testadas) forneceram os melhores resultados (em média, 98,5% de remoção). Como esse valor era já bastante elevado não se julgou necessário fazer experimentos adicionais ao longo do caminho de máxima inclinação e optou-se por usar como suficientes para o tratamento as seguintes condições: 15 mg L^{-1} de NFT, 10 mg L^{-1} de Fe^{+3} e 170 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Figura 18 – Superfícies de resposta para a degradação da NFT: (a) $C_{\text{NFT}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 127,5 \text{ mg L}^{-1}$.

(a)

(b)

(c)

Foram então obtidos os “brancos” do processo: fotólise e peróxido sem luz, além da cinética de degradação da NFT (ensaios realizados em triplicata), mostrados na Figura 19.

Figura 19 – Cinética de degradação da NFT (LFN): ● H_2O_2 , ▲ Fotólise e ■■ foto-Fenton.

A partir da Figura 19, observa-se que as remoções obtidas por oxidação com H_2O_2 e por fotólise são similares e muito menores que aquela pelo processo foto-Fenton. Analisando-se a cinética de degradação, a NFT é virtualmente removida em 15 min.

Como uma possível forma de se observar a formação de produtos de degradação, o comprimento de onda de 265 nm (comprimento de onda no qual se observa a segunda absorção mais intensa da NFT) foi também monitorado e os cromatogramas obtidos (nos tempos 0, 7,5 e 15 min de degradação) são mostrados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 365$ nm nos tempos: -0; -7,5; e -15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LFN.

Figura 21 – Cromatogramas obtidos monitorando-se $\lambda = 265$ nm nos tempos: -0; -7,5; e -15 min. Degradação com a câmara de irradiação contendo LFN.

Comparando-se as Figuras 20 e 21, é visto que no comprimento de onda 265 nm apareceram, novamente, picos adicionais no cromatograma, indicando produtos de degradação

que absorvem no comprimento de onda selecionado, além de outras possíveis espécies. Então é necessário um método que determine esses produtos, tal como CLAE-MS.

Embora não tenham sido encontrados na literatura trabalhos que relatassem a degradação de NFT, foram selecionados trabalhos de degradação de antibióticos pelo processo foto-Fenton com LFNS para fins de uma possível comparação.

González et al. (2009) utilizam uma câmara de irradiação equipada com 8 LFNS de 8 W cada, para degradar sulfametaxazol (200 mg L^{-1}) utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{3+} e 400 mg L^{-1} de H_2O_2 , levando à completa remoção do antibiótico em 50 min de reação. Sun et al. (2009) degradaram o antibiótico hidrocloreto de ciproflaxacina (15 mg L^{-1}) com uma LFN de 6 W e obtiveram 100% de remoção em 120 min com 5 mg de Fe^{3+} e $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . Kitsiouet al. (2014) degradaram sulfametazina (20 mg L^{-1}), utilizando uma LFN de 9 W, com 28 mg L^{-1} de Fe^{3+} e 400 mg L^{-1} de H_2O_2 , com 87% de remoção em 180 min.

Os resultados obtidos nesta Dissertação foram melhores, uma vez que, de forma geral, obteve-se uma maior remoção, em um tempo menor e usando-se menos reagentes,

5.3.2.1 ENSAIO ECOTOXICOLÓGICO (*Lactuca sativa*)

Pela avaliação do cultivo do organismo-teste (*Lactuca sativa*), nem a solução inicial nem as degradadas apresentaram ecotoxicidade. Portanto, pode-se afirmar que não houve geração de ecotoxicidade durante o tratamento.

5.3.2.2 ENSAIO DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (*Escherichia coli*)

A Figura 22 apresenta os resultados das análises de atividade antimicrobiana da solução inicial (0 min) e do tratado em dois tempos (7,5 e 15 min) em comparação com o controle. Foi medida a sobrevivência (%) do organismo *E. coli* após contato com as soluções por 24 e 48 h.

Figura 22 – Sobrevivência de *E. coli* ao longo da degradação, realizada na câmara com LFN (■ 0 min; ■ 7,5 min; ■ 15 min; e ■ Controle).

Analisando-se a Figura 22, observa-se, primeiramente, que o maior tempo de incubação diminuiu a sobrevivência das bactérias, como era esperado. Em segundo lugar, independentemente do tempo de incubação, foi possível se obter a inativação da NFT com 15 min de tratamento, já que houve aproximadamente 100% de sobrevivência das bactérias.

Na literatura, tem-se o trabalho de Pérez-Moya et al. (2010) que degradaram o sulfametaxazol pelo processo foto-Fenton. Eles observaram o aumento da taxa de sobrevivência conforme a reação de foto-Fenton prosseguia, obtendo aproximadamente 100% de sobrevivência de *E. coli* com 75 min de reação.

5.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS CÂMARAS DE IRRADIAÇÃO

5.4.1 PERFIL DE REMOÇÃO

Analisando-se a degradação em ambas as câmaras, nos pontos ótimos, observa-se que o perfil de degradação é muito semelhante (Figura 23). No entanto, provavelmente pelo fato da potência elétrica disponível na câmara com as LFN ser muito maior que a da câmara com os LEDs, a primeira é capaz de degradar uma concentração maior de NFT que a segunda (15

contra $2,5 \text{ mg L}^{-1}$) com concentrações menores de Fe^{3+} (15 contra 10 mg L^{-1}) e H_2O_2 (340 contra 170 mg L^{-1}).

Figura 23 – Comparação dos perfis de degradação das duas câmaras de irradiação (média dos valores das triplicatas): ▲ LNF e ● LED.

5.4.2 INATIVAÇÃO BIOLÓGICA

Comparando-se os resultados dos testes de atividade antimicrobiana, ambas as câmaras foram capazes de inativar o fármaco em tempos semelhantes de tratamento. Além disso, não houve geração de ecotoxicidade.

5.4.3 CONSUMO ENERGÉTICO

Levando-se em conta a massa removida em 15 min e a potência elétrica total utilizada nas câmaras de irradiação, pode ser calculado o consumo energético (CE) para a remoção de 1 kg de NFT (Equações 10 e 11). Verifica-se que o consumo da câmara de irradiação com LEDs é aproximadamente quatro vezes menor que a com LFNs.

$$CE_{LED} = \frac{2,72 \times 10^3 \times 15}{0,970 \times 2,5 \times 0,100 \times 60} \cdot \frac{W \times L \times mg \times kWh \times min}{mg \times kg \times L \times W \times min} = 2,8 \times 10^3 \frac{kWh}{kg \text{ NFT}} \quad (10)$$

$$CE_{LFN} = \frac{64 \times 10^3 \times 15}{0,985 \times 15 \times 0,100 \times 60} \cdot \frac{W \times L \times mg \times kWh \times min}{mg \times kg \times L \times W \times min} = 1,1 \times 10^4 \frac{kWh}{kg \text{ NFT}} \quad (11)$$

5.4.4 CUSTOS³

Pode-se comparar, também, o custo das câmaras de irradiação e o custo das fontes luminosas utilizadas. A câmara com LFNs custa, aproximadamente, R\$ 22.000,00. Esse valor é quase o dobro do da câmara com LEDs, R\$ 12.000,00.

Por outro lado, uma LFN de 6 W custa R\$ 4,90. Já o LED-UV utilizado custa R\$ 29,00. Sendo assim, o custo das fontes luminosas para a câmara de irradiação com LFNs é R\$ 39,20 (8 lâmpadas) e para a com LEDs é R\$ 1.160,00 (40 LEDs).

5.4.5 DIMENSÕES

Um último critério importante de ser comparado é o espaço físico ocupado por cada uma das câmaras. A Figura 24 apresenta as vistas ortográficas (ou ortogonais) das câmaras de irradiação utilizadas. Levando-se em contas que todas as vistas estão na mesma escala, percebe-se que a câmara com LEDs é bem mais compacta, ocupando, aproximadamente, um quarto do espaço da câmara com LFNs.

Figura 24 – Vistas ortográficas das câmaras utilizadas (escala 1:10). Todas as medidas estão em cm.

a) LFNs

b) LEDs

³ Todos os valores referem-se a 20/12/2016.

5.4.6 RESUMO DAS COMPARAÇÕES

Com o objetivo de se ter uma visão geral dos prós e contras de uma e de outro tipo de câmara de irradiação e, por conseguinte, das fontes luminosas, apresenta-se a Tabela 11. Observa-se que, em geral, a câmara contendo LEDs tem desempenho igual ou superior ao da com LFNs. A única desvantagem verificada é custo bem superior dos LEDs em relação às LFNs.

Tabela 11– Resumo das comparações realizadas.

Critérios	LEDs	LFNs
Perfil de degradação	97,0% em 15 min	98,5% em 15 min
Inativação biológica	Total	Total
Geração de ecotoxicidade	Não	Não
Consumo energético (kWh kg ⁻¹)	$2,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$
Preço da câmara (R\$)	12.000,00	22.000,00
Preço das fontes (R\$)	1.160,00	39,20
Dimensões	Pequenas (3,15 L)	Grandes (38, 4 L)

6 CONCLUSÃO

As câmaras de irradiação estudadas — uma tradicional, com lâmpadas fluorescentes negras, e outra mais recente, contendo LEDs— com relação ao poluente-modelo (nitrofurantoína) e ao POA (foto-Fenton) escolhidos, apresentaram desempenhos semelhantes nos parâmetros: cinética de remoção do poluente, que foi quase total com 15 min de tratamento; ausência de produtos de degradação ecotóxicos (pelo menos nas concentrações em que foram gerados e para a *Lactuca sativa*); e inativação biológica, com a remoção praticamente completa da atividade antimicrobiana (*Escherichia coli*).

A câmara de irradiação com LEDs mostrou-se mais vantajosa que a com LFNs em termos de: dimensões, consumo elétrico e custo de capital. Aproximadamente, os dois primeiros são quatro vezes menores e o custo é a metade.

A única desvantagem encontrada é o custo dos LEDs-UV utilizados em relação às LFNs. O custo de um LED-UV é aproximadamente seis vezes maior do que o de uma LFN. Levando-se em conta ainda o número de unidades utilizadas em cada câmara, o custo é praticamente trinta vezes maior. Em contrapartida, a vida útil de um LED pode chegar a ser cinco vezes maior que uma LFN.

Deve-se ter em mente que o uso de LEDs apresenta duas vantagens adicionais bastante significativas: (1) por serem mais eficientes em transformar a energia elétrica em energia luminosa, os LEDs geram pouco calor, facilitando o controle da temperatura durante o processo degradativo; e (2) não possuem vapor de mercúrio no seu interior, o que é ambientalmente desejável ou até legalmente exigido.

Além disso, o custo adicional dos LEDs-UV em relação às LFNs é facilmente absorvido pela economia realizada nos custos de capital (aquisição do equipamento) e de operação (consumo energético).

Em suma, pelo menos no caso da degradação da nitrofurantoína pelo processo foto-Fenton, os LEDs-UV mostraram-se substitutos vantajosos das lâmpadas fluorescentes negras, tradicionalmente utilizadas.

7 POSSÍVEIS DESDOBRAMENTOS FUTUROS

- Identificar e quantificar os produtos de degradação gerados;
- Propor uma rota de degradação da NFT;
- Comparar o desempenho das duas câmaras, variando-se: o poluente-modelo, a matriz na qual ele se encontra e tipo de POA.

REFERÊNCIAS

- BATT, A. L.; KINCAID, T. M.; KOSTICH, M. S.; LZORCHAK, J. M.; OLEN A. R. Evaluating the extent of pharmaceuticals in surface waters of the United States using a national-scale rivers and streams assessment survey. **Environmental Toxicology & Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 874-881, 2016.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n.4, p. 523-530, 2003.
- BLANCO, E.; ESTEVE-ADELL, I.; ATIENZAR, P.; CASAS, J. A.; HERNÁNDEZ, P.; QUINTANA, C. Curcubit[7]uril-stabilized gold nanoparticles as catalysts of the nitro compound reduction reaction. **RSC Advances**, v. 6, p. 86309-86315, 2016.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de maio de 2011. Seção 1, p. 89
- CANTO, E. L. O que é coeficiente de partição? **Informe-se sobre a química**, n. 55, 2016. Disponível em: <http://www.professorcanto.com.br/boletins_qui/055.pdf>. Acesso em 06 dez. 2016.
- CARRA, I.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Application of high intensity UV-LED for the removal of acetamiprid with photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v.264, p. 690-696, 2015.
- CHANG, M. H.; DAS D.; VARDE, P. V. PECHT, M. Light emitting diodes reliability review. **Microelectronics Reliability**, v. 52, p. 762-782, 2012.
- CHERVENKA, M. **The black light book**: easy test with ultraviolet light. Pittsburg: Antique Trader Guide to Fakes & Reproductions, 2007.116 p.
- CONKLIN, J. D. The pharmacokinetics of nitrofurantoin and its related bioavailability. **Antibiotics and Chemotherapy**, v. 25, p. 233-252, 1978.
- DAI, K.; LU L.; DAWSON G. Development of UV-LED/TiO₂ device and their application for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 4, p. 1035-1040, 2014.
- DAVIDIDOU, K.; MONTEAGUDO, J. M.; CHATZISYMEON, E.; DÚRAN, A.; EXPOSITO, A. J. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227-235, 2016.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947-1957, 2012.

DIAGNE, M.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; SIRÉS, I. UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of methyl parathion. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, p. 261-265, 2009.

EDHLUND, B. L.; ARNOLD, W. A.; McNEILL, K. Aquatic photochemistry of nitrofurant antibiotics. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5422-5427, 2006.

ERTAN, G.; KARASULU, Y.; GÜNERI, T. Degradation and gastrointestinal stability of nitrofurantoin in acid and alkaline media. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 96, p. 243-248, 1993.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, Transactions, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERREIRA, Juliana Zandona. **Estudo comparativo entre lâmpadas fluorescentes tubulares T8 e tubulares de LED**. 2014. 59 f. Monografia (Especialização em Construções Sustentáveis) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FERRO, G.; FIORENTINO, A.; ALFEREZ, M. C.; POLO-LÓPES, M. I.; RIZZO, L.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: Effect of solar driven AOPS in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 178, p. 65-73, 2015.

GREEN GUIDE FOR HEALTH CARE. **Environmentally Preferable purchasing**: versão 2.2. Austin e Reston: 2008. p. 12-1-12-5.

GIRI, A. S.; GOLDBERGER, A. K. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton process: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. **Chemosphere**, v. 127, p. 254-261, 2015.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; MALATO, S. Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of antibiotic sulfamethoxazole. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, p. 1032-1039, 2009.

HIRAYAMA, H. Quaternary InAlGaN-based high-efficiency ultraviolet light-emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 091101, p. 1-19, 2005.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

Instituto Brasileiro da Ecologia e Meio Ambiente (IBEMA). **Base de Dados Ecologia**. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.ibema.org.br/ecologia.shtml>>. Acesso em: 01 mar. 2016.

JØRGENSEN, S. E.; SØRENSEN, B. H. Drugs in the environment. **Chemosphere**, v. 40,n. 7, p. 691-699, 2000.

JUNIOR DURÃO, W. A.; WINDMÖLLER, C. C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 15-19, 2008.

KARPMAN, E.; KURZROCK, E. Adverse reactions of nitrofurantoin, trimethoprim and sulfamethoxazole in children. **American Urological Association**, v.172, p. 448-453, 2004.

KEEN, O. S.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; DOTSON, A.D.; LINDEN, K. G. Dimer formation during UV photolysis of diclofenac. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1948-1956, 2013.

KHAN, A. A bug-beating diode. **Nature**, v. 441, p. 299, 2006.

KITSIOU, V.; ANTONIADIS, A.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I. Homogeneous photo-Fenton mineralization of the antibiotic sulfamethazine in water under UV-A, visible and solar irradiation. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 1668-1674, 2014.

KORGAVKAR, K.; XIONG, M.; WEINSTOCK, M. A. Compact fluorescent lamps and risk of skin cancer. **Journal of Cutaneous Medicine and Surgery**, v. 17, n. 5, p. 308-312, 2013.

KUJAWSKI, W.; POSPIECH, B. Processes and technologies for recycling of spent fluorescent lamps. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 16, n. 3, p. 80-85, 2014.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - Part I. **Chemosphere**, v.75, n. 4, p.417-434, 2009.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks**. 2. ed. Berlin: Springer, 2004. 527 p.

LUKES, P.; CLUPERK, M.; BABICKY, V.; SUNK, P. Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water. **Plasma Sources Science & Technology**, v. 17, n. 2, art. 024012, 2008.

MANZETTI, S.; GISHI, R. The environmental release and fate of antibiotics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1-2, p. 7-15, 2014.

MARTEL, A. E.; SMITH, H. J.; MOTEKAITIS, R. J. NIST: Critically selected stability constants of metal complexes. **National Institute of Standard Technology (NIST) Standard Reference Database 46 version 8.0: NIST critically selected stability constants of metal complexes**. College Station: Texas A&M University, 2004. Disponível em: <<https://www.nist.gov/srd/nist46>>. Acesso em 10 mai 2016.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

NATARAJAN, T. S.; THOMAS, M.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. **Chemical Engineering Journal**, v.169, p. 126-134, 2011.

MEMMERT, U.; PEITHER, A.; BURRI, R.; WEBER, K.; SCHMIDT, T.; SUMPTER, J. P.; HARTMANN, A. Diclofenac: new data on chronic toxicity and bioconcentration in fish. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.32, n. 2, p. 442-452, 2013.

MILLS, A. An overview of methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 128, p. 144-149, 2012.

NEAMEN, D. A. **Semiconductor physics and devices: Basic Principles**. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Higher Education, 2003.734 p.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, B98, p. 33-50, 2003.

NISHIDA, T.; BAN, T.; KOBAYASHI, N. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 22, p. 3817-3819, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NUNES, B. A presença de fármacos no meio ambiente. **Acta Farmacêutica Portuguesa**, v. 1, n. 1, p. 43-54, 2011.

OHNO, Y. Colour rendering and luminous efficacy of white LED spectra. **Proceedings of SPIE**, Bellingham, vol. 5530, p. 88-98, 2004.

OLIVEIRA, Daniele Ferreira. **Confiabilidade Metrológica e Validação de Procedimentos Espectroradiométricos para Medição de Fontes Luminosas**. 2006. 169 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E CULTURA (UNESCO). **Água para um mundo sustentável**. Brasília, 2015. 8 p. (Relatório Mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos).

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVAS, J.; AGUADO, M. T. Behavior of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of barksubstrates. **Scientia Horticulturae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉRES L. M.; MANSILLA, H. D. Characterization of the degradation performance of sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, p. 2533-2540, 2010.

- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MacKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1-84, 2006.
- PIRES, M. C. S.; FROTA, K. S.; MARTINS JUNIOR, P. O.; CORREIA, A. F.; ESCALANTE, J. J. C.; SILVEIRA, C. A. Prevalência e suscetibilidades bacterianas das infecções comunitárias do trato urinário, em Hospital Universitário de Brasília, no período de 2001 a 2005. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 40, n. 6, p. 643-747, 2007.
- REBOUÇAS, A. **Uso inteligente da água**. São Paulo: Escrituras, 2004. 208 p.
- RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation process applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, n. 75, p. 33-61, 2015.
- RIOS, M. Mercado farmacêutico cresce 45% em quatro anos. **Jornal Investimentos e Notícias**, 26 jan. 2015. Disponível em: <<http://www.investimentosenoticias.com.br/noticias/negocios/mercado-farmaceutico-cresce-45-em-quatro-anos>>. Acesso em 17 abr. 2016.
- RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; AMOR, C.; FERNANDES, J. R.; TAVARES, P. B.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation. **Chemosphere**, v. 145, p. 351-359, 2016.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; CHAMORRO, S.; MARTI, E.; HUERTA, B.; GROS, M.; SÀNCHEZ-MÉLSIÓ, A.; BARREGO, C. M.; BARCELÓ, D.; BALCÁZAR, J. L. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water Research**, v. 69, p. 234-242, 2015.
- ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.
- SAIRAM, K. V. S. S. S. **Optical Communications**. Nova Deli: Akashdeep Enterprises, 2007. 173 p.
- SCIENCE LAB. Material Safety Data Sheet. **Nitrofurantoin MSDS**. Houston, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926270>>. Acesso em 16 abr. 2016.
- SPELLMAN, F.; BIEBER, R. **The Science of Renewable Energy**. Boca Rota: CRC Press, 2011, p. 317.
- SUN, S. P.; GUO, H. Q.; KE, Q.; SUN, J. H.; SHI, S. H.; ZHANG, M. L.; ZHOU, Q. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 753-759, 2009.

SUPPAN, P. **Chemistry and light**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994.295 p.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, p. 3922-3931, 2009.

VERMA, S.; SILLANPÄÄ, M. Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H₂O₂ advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 274-281, 2015.

WELLS, C. H. J. **Introduction to molecular photochemistry**. London: Chapman and Hall Ltd, 1972. 146 p.

WILLANS, B. **A history of light and lighting**: versão 2.2.Campinas, 1999.Disponível em: <<http://www.iar.unicamp.br/lab/luz/ld/C%EAAnica/Hist%F3ria/Bill%20Willians.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2016.

YAMAL-TURBAY, E.; JAÉN, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 267, p. 11-16, 2013.