

Otimização da Degradação Eletroquímica da mistura de Tetraciclina e Ácido Fúlvico Utilizando Análise Fatorial

Alice B. A. França

Thays S. Lima

Artur J. Motheo

Instituto de Química de São Carlos - USP

Email: alicebfranca@usp.br

Objetivos

As tetraciclinas são poluentes emergentes persistentes em ambientes aquáticos, capazes de formar complexos com ácido fúlvico, resultando em uma possível formação de subprodutos tóxicos. O presente estudo visa investigar a otimização da degradação eletroquímica da tetraciclina na presença de ácido fúlvico, utilizando a análise fatorial. O objetivo central foi empregar um planejamento fatorial como ferramenta estratégica para otimizar as condições operacionais da degradação. Essa otimização é um passo fundamental para direcionar uma futura análise aprofundada dos subprodutos gerados exclusivamente no cenário de máxima eficiência do processo, garantindo maior relevância e economia de recursos.

Métodos e Procedimentos

Utilizou-se um ânodo ADE (composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$), que foi primeiramente limpo com água destilada e, na sequência, ativado em solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ por 20 minutos. A ativação ocorreu sob a mesma densidade de corrente do respectivo ensaio de degradação (faixa de 5 a 60 mA cm^{-2}). As soluções de tetraciclina (TEC) e ácido fúlvico (AF) foram preparadas em eletrólito de suporte de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, seguindo um procedimento rigoroso: as massas dos compostos foram primeiramente pesadas de acordo com as

proporções do planejamento experimental (1/2:1 a 1:5, TEC:AF), em seguida foram dissolvidas no eletrólito e ajustadas para diferentes valores de pH (2 a 7) com soluções de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após estabilização do pH, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL e completada com eletrólito de pH condizente, assegurando precisão nas concentrações. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de filtro-prensa ($14,81 \text{ cm}^2$) por 90 minutos, com vazão de 500 mL min^{-1} e densidade de corrente entre 5 a 60 mA cm^{-2} . A degradação foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em uma coluna C-18 de fase reversa, utilizando fase móvel composta por 50% metanol, 20% acetonitrila e 30% ácido fosfórico $0,1\%$, com detecção nos comprimentos de onda de 275 nm e 356 nm. As variáveis estudadas foram organizadas em um planejamento fatorial 3^5 (três fatores em cinco níveis), apresentado na **Tabela 1**.

Resultados

O processo eletroquímico demonstrou alta viabilidade, alcançando uma elevada porcentagem de remoção da tetraciclina (TEC), que chegou a 92% em 90 minutos sob as condições otimizadas. A análise do planejamento fatorial permitiu discernir o impacto distinto de cada variável no processo, com destaque para a densidade de corrente, que atuou como principal acelerador da cinética, e para o pH, que emergiu

como o fator químico mais decisivo (**Figura 1**). Com a variação da densidade de corrente foi possível identificar uma drástica redução nas porcentagens de degradação, devido a aumentos de 5 para 60 mA cm⁻². O pH evidenciou uma performance notória em meio fortemente ácido (pH 3 e 2), que se mostrou altamente eficaz mesmo com baixa corrente. A faixa de pH 5-6 também foi identificada como um ponto de ótima performance para correntes mais elevadas. A razão TEC:AF comprovou o papel do ácido fúlvico como um forte interferente, em pH 7, uma alta proporção de AF (1:5) reduziu mais a eficiência do que a diminuição da corrente pela metade (de 20 para 10 mA cm⁻²), o que comprova de forma inequívoca seu papel como um forte interferente no sistema. A análise por CLAE confirmou a formação de múltiplos subprodutos. Embora suas concentrações variem com as condições operacionais, a complexidade dos perfis não permitiu identificar um padrão claro de evolução, o que sugere a ocorrência de múltiplas rotas de degradação simultâneas.

Tabela 1: Parâmetros e níveis utilizados no planejamento fatorial 35 para a otimização da degradação eletroquímica da Tetraciclina (TEC) na presença de Ácido Fúlvico (AF). A tabela detalha os níveis baixo (-2), central (0) e alto (+2) para as principais variáveis investigadas. Em todos os experimentos, mantiveram-se constantes o eletrólito de suporte (NaCl 0,1 mol L⁻¹), o tempo de reação total (90 minutos) e a vazão da solução (500 mL min⁻¹).

Variáveis	-2	-1	0	1	2
pH	2	3	5	6	7
Concentração Razão (TEC:AF)	½:1	1:1	1:2	1:3	1:5
Densidade de Corrente /mA cm ⁻²	5	10	20	40	60

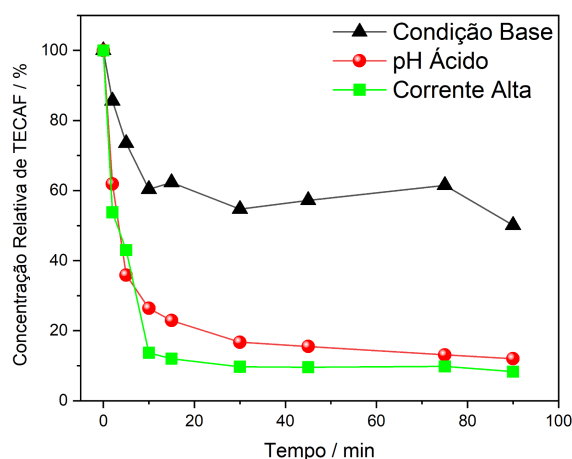


Figura 1: Cinética comparativa da degradação de TECAF, ilustrando a influência dos parâmetros do processo. As curvas representam três condições do planejamento fatorial: (▲) pH 6, 5 mA/cm², razão 1:5 (Base); (●) pH 3, 5 mA/cm², razão 1:1 (pH Ácido); e (■) pH 6, 40 mA/cm², razão 1:1 (Corrente Alta). Condições fixas para todos os ensaios: eletrólito de suporte NaCl 0,1 mol L⁻¹, tempo total de 90 min e vazão de 500 mL min⁻¹.

Conclusões

A degradação da tetraciclina adjacente à presença do ácido fúlvico mostrou-se eficaz, porém complexa, sendo favorecida por altas densidades de corrente e pH ácido, e inibida pelo interferente. O planejamento fatorial foi essencial para mapear as interações e determinar a condição ótima. Essa condição viabiliza a expansão do estudo para a caracterização dos subprodutos por espectrometria de massas, passo indispensável para validar a segurança ambiental do tratamento.

Agradecimentos

Ao CNPQ e à FAPESP pelos recursos investidos no laboratório.

Referências bibliográficas

1. Motheo, A.J.; Pinheiro, L. **Sci. Total Environ.** 256:1 (2000) 67-76.
2. Santos, J.P.T.S.; Tonholo, J.; Andrade, A.R.; Colle, V.D.; Zanta, C.L.P.S. **Environ Sci Pollut Res**, 28:19 (2021) 23595–23609.