

## Degradação Eletroquímica da mistura de Tetraciclina e Ácido Fúlvico Utilizando Ânodos Dimensionalmente estáveis

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 antibióticos considerados poluentes emergentes devido à sua persistência no meio ambiente e à sua capacidade de formar complexos com o ácido fúlvico, resultando em possível formação de subprodutos tóxicos. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é investigar a remoção eletroquímica da tetraciclina em solução aquosa na presença de ácido fúlvico, utilizando um ânodo dimensionalmente estável (ADE) como eletrodo. O estudo visa avaliar a eficiência desse processo como uma alternativa sustentável para a degradação desses contaminantes, considerando as interações químicas entre os compostos e os possíveis produtos resultantes da oxidação anódica.

### Métodos e Procedimentos

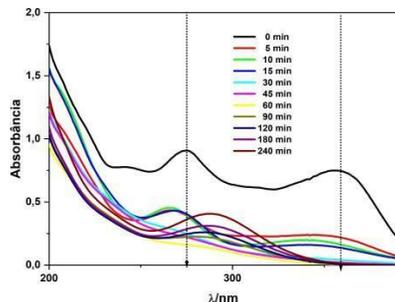
Inicialmente, foi preparada uma solução de eletrólito de suporte contendo NaCl a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ajustando-se o pH da solução para aproximadamente 3,0 por meio da adição de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, foram preparadas as soluções de tetraciclina e ácido fúlvico, ambos em concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , dissolvidos na solução eletrolítica. O ânodo de ADE (composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ) foi submetido a um processo de limpeza, apenas com água, e também a um processo de ativação,

antes da degradação eletroquímica, utilizando uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e aplicando-se uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 20 minutos. Após o condicionamento do eletrodo, foi realizada a degradação dos compostos utilizando uma célula de filtro-prensa, composta por um ânodo ADE com área de  $14,81 \text{ cm}^2$  e um cátodo de aço inoxidável. A solução contendo tetraciclina e ácido fúlvico, armazenada em um reservatório de vidro, foi continuamente circulada na célula com auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão constante de  $500 \text{ mL min}^{-1}$ . A densidade de corrente aplicada durante o processo foi de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , por um período de 240 minutos. A eficácia da degradação foi monitorada por técnicas analíticas, incluindo espectrofotometria UV-Vis e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As análises de CLAE (coluna C-18 de fase reversa; fase móvel: 50% metanol, 20% acetonitrila e 30% ácido oxálico) foram realizadas nos comprimentos de onda de 275 nm e 356 nm, correspondentes aos picos de absorção da tetraciclina e do ácido fúlvico no UV-Vis, permitindo o acompanhamento da variação de concentração ao longo do tempo.

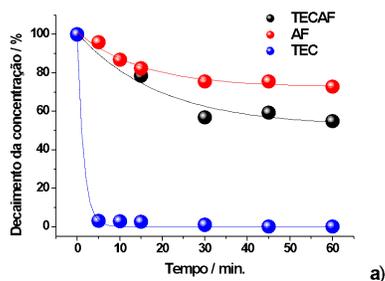
### Resultados

A degradação eletroquímica da tetraciclina na presença de ácido fúlvico demonstrou resultados

promissores. Durante o processo, houve uma redução progressiva na concentração dos compostos, acompanhada pela mudança de coloração da solução, indicando uma degradação efetiva. A espectrofotometria UV-Vis revelou uma diminuição nas bandas de absorção características nos primeiros 30 minutos (Figura 1), na região de 356 nm, sugerindo uma rápida degradação inicial. No entanto, após esse intervalo, observou-se o surgimento de novas bandas na região de 300 nm, sugerindo a formação de subprodutos, ainda não identificados. Com a análise por CLAE (Figura 2), foi possível observar que o decaimento da concentração do AF foi de 20%, da TEC de 100% e da mistura TECAF de aproximadamente 40%. Esta análise também confirmou os resultados do UV-Vis, com o surgimento de picos em novos tempos de retenção, indicando a presença de subprodutos, possivelmente resultantes da interação entre a tetraciclina e o ácido fúlvico.



**Figura 1:** Espectro UV-Vis para TECAF em função do tempo de eletrólise a pH 3,0 e densidade de corrente 10 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 2:** Decaimento da concentração de AF, TEC e TECAF, ao longo do tempo de eletrólises, pH 3,0; densidade de corrente 10 mA cm<sup>-2</sup>.

## Conclusões

A degradação eletroquímica da tetraciclina isolada apresentou uma maior porcentagem de remoção. No entanto, na presença de ácido fúlvico, embora o processo tenha sido eficaz, a porcentagem de remoção foi menor, com o ácido fúlvico atuando como interferente. A combinação de métodos analíticos, como UV-Vis e CLAE, permitiu monitorar a redução da concentração dos compostos e identificar a formação de novos produtos, evidenciando a complexidade das interações entre a tetraciclina e o ácido fúlvico. Apesar de a oxidação anódica utilizando o eletrodo ADE ter demonstrado potencial para a remoção desses contaminantes, a formação de subprodutos de natureza desconhecida ressalta a necessidade de mais estudos para avaliar a toxicidade e a composição desses compostos. Portanto, a pesquisa contribuiu para a compreensão dos processos de degradação de fármacos em águas contaminadas, mas destaca a importância de técnicas complementares, como a cromatografia acoplada ao detector de massas, para a caracterização completa dos subprodutos formados.

## Agradecimentos

Ao Programa Unificado de Bolsas da USP, ao Grupo de Eletroquímica Interfacial e Ambiental 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.