

Degradação de oxitetraciclina por processos Fenton e foto-Fenton: influência da matriz húmica e da dose de H₂O₂

G. Gomes^{1,2}, A.A. Morandim-Giannetti², A.C.S.C. Teixeira³, B. Ramos^{2,3}

¹Escola Técnica Estadual “Lauro Gomes”, Centro Paula Souza, São Bernardo do Campo, Brasil

²Laboratório de Engenharia Microfluidica e Fotoeletrocatalítica (μFEC), Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, Brasil

³Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

Compararam-se os processos Fenton e foto-Fenton na remoção de oxitetraciclina em água deionizada e matriz húmica, além do efeito da dose de H₂O₂. O foto-Fenton solar removeu cerca de 98% do sinal em 15 min no meio simples e reduziu 98,3% da absorbância da matriz em 60 min. Doses de 60–120 μL/50 mL foram mais promissoras. Na matriz húmica, produtos e coeluição limitaram a quantificação, indicando a necessidade de métodos analíticos mais seletivos.

Palavras-chave: oxitetraciclina; processos oxidativos avançados; matéria orgânica natural; peróxido de hidrogênio

INTRODUÇÃO

A intensificação da aquicultura contribui para a segurança alimentar, mas também amplia a geração de efluentes contendo nutrientes, sólidos, matéria orgânica dissolvida e resíduos farmacêuticos. Antibióticos são empregados na prevenção e no controle de doenças; parte da dose, entretanto, não é assimilada e pode alcançar os corpos receptores. Nesses ambientes, mesmo baixas concentrações podem alterar comunidades microbianas e favorecer a seleção de resistência antimicrobiana (Ahmad et al., 2022; Silva et al., 2021). A oxitetraciclina (OTC), antimicrobiano de amplo uso veterinário, é especialmente relevante por sua persistência, interação com a matéria orgânica natural e potencial ecotoxicológico.

Tratamentos convencionais nem sempre removem completamente esses micropoluentes, o que estimula o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs). No processo Fenton, Fe²⁺ reage com H₂O₂ e gera radicais hidroxila, espécies altamente oxidantes. No foto-Fenton, a radiação acelera a regeneração de Fe²⁺ e amplia a formação de espécies reativas; o uso da luz solar pode ainda reduzir a demanda energética do tratamento (Babuponnusami e Muthukumar, 2014). A eficiência, contudo, depende da matriz e da dose de oxidante. A matéria orgânica pode absorver radiação, complexar ferro e consumir radicais, ao mesmo tempo que sua transformação produz sinais espectrais e cromatográficos capazes de interferir na quantificação do fármaco (Li et al., 2025). Doses excessivas de H₂O₂ também podem atuar como

sequestrantes de radicais, reduzindo a eficiência global.

Assim, este trabalho teve como objetivo comparar Fenton no escuro, foto-Fenton solar e controles sem ferro na remoção de OTC, considerando água deionizada e uma matriz húmica representativa de um cenário conservador de efluente aquícola. Adicionalmente, avaliou-se a transformação óptica da matéria húmica e o efeito da dose inicial de H₂O₂, buscando identificar uma faixa operacional promissora e reconhecer as limitações analíticas impostas pela matriz.

MATERIAL E MÉTODOS

Matrizes e tratamentos

Os ensaios foram conduzidos em batelada, com 50 mL de solução contendo aproximadamente 20 mg L⁻¹ de OTC. Foram utilizadas água deionizada (AD) e uma matriz de efluente aquícola simulado contendo 500 mg L⁻¹ de carbono, preparada com substâncias húmicas (AH). A concentração foi escolhida de modo a avaliar um cenário mais desafiador de um efluente do tipo – cuja carga natural varia entre 5-25 ppm C (Ray e Bakesh, 2022) – e exacerbar o efeito da carga orgânica. Nos tratamentos Fenton e foto-Fenton, adicionaram-se 12 mg de sulfato ferroso por ensaio, seguidos de H₂O₂. O Fenton foi mantido no escuro e o foto-Fenton foi submetido à irradiação solar. Controles com H₂O₂ e luz, sem adição de ferro, foram realizados nas duas matrizes. As suspensões permaneceram sob agitação constante e foram amostradas em 0, 15, 30, 45 e 60 min.

Para avaliar a dose de oxidante no foto-Fenton, foram testados 60, 120, 240 e 480 μL de H_2O_2 por 50 mL de amostra. Ensaios sem OTC foram usados para separar a resposta da matriz húmica daquela atribuída ao fármaco. Nesses brancos, o foto-Fenton foi avaliado sob luz solar, UVA e UVC; uma condição solar com carvão ativado também foi incluída para verificar se a retenção em fase sólida ampliaria a perda de absorbância.

Coleta e análises instrumentais

As alíquotas foram filtradas com filtro de seringa e transferidas para frascos âmbar previamente contendo 0,5 mL de metanol, utilizado para interromper a reação. A OTC e os sinais de produtos foram acompanhados por cromatografia líquida de alta eficiência, com detecção UV em 360 nm e fluorescência em 390/520 nm; nos ensaios posteriores, também foi registrado o canal UV em 254 nm. A calibração foi obtida por variação da massa injetada de uma solução de OTC a 75 mg L^{-1} . No intervalo equivalente de 15–75 mg L^{-1} , a resposta UV em 360 nm apresentou $R^2 = 0,9996$. Como a maioria das amostras tratadas ficou abaixo do menor ponto quantitativo demonstrado, os resultados foram normalizados dentro de cada série e expressos como C/C_0 estimado, devendo ser interpretados como respostas operacionais.

Os espectros UV-Vis dos brancos húmicos foram corrigidos por $A_{\text{corrigida}}(\lambda) = A(\lambda) - A(600 \text{ nm})$, minimizando deslocamentos aditivos de linha de base. A absorbância corrigida em 254 nm foi normalizada pelo valor inicial; essa resposta acompanha preferencialmente cromóforos aromáticos, mas não representa mineralização de carbono (Manan et al., 2020). Para a série de dose, utilizou-se um indicador cromatográfico empírico integrado entre 3,45 e 4,05 min. Uma avaliação posterior mostrou coeluição no pico fluorescente confirmado pelos padrões; por isso, as conversões e constantes aparentes da série de dose foram tratadas como exploratórias. O ponto FF120_01, incompatível com o restante do cromatograma, foi excluído apenas do ajuste cinético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação entre Fenton, foto-Fenton e controles

A Figura 1 reúne as respostas normalizadas e evidencia que a combinação entre ferro, peróxido e radiação foi determinante no meio simples. O foto-Fenton solar em AD reduziu o sinal associado à OTC para $C/C_0 = 0,019$ em 15 min, o que corresponde a aproximadamente 98% de remoção operacional, e o sinal tornou-se indistinguível do branco aos 60 min. Em contraste, H_2O_2 sob luz solar, sem ferro, atingiu $C/C_0 = 0,643$ em 30 min, mas retornou a 0,973 no final. Esse rebote indica ausência de remoção

sustentada e/ou sobreposição de produtos, não regeneração da OTC.

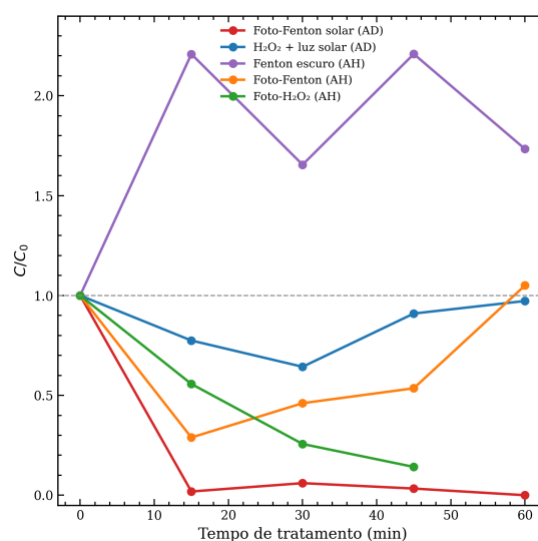


Figura 1. Evolução de C/C_0 estimado nos processos foto-Fenton solar, Fenton no escuro e controles sem ferro. AD: água deionizada; AH: matriz com ácidos húmicos. Os valores em AH são respostas operacionais sujeitas à interferência da matriz e de produtos de transformação.

Na matriz húmica, a interpretação foi mais complexa. No Fenton escuro, C/C_0 permaneceu acima de 1 em todos os pontos tratados, alcançando valores próximos de 2,2. A série foto-Fenton em AH apresentou queda inicial para 0,289 em 15 min, seguida de aumento progressivo até 1,050 em 60 min. Como a formação de OTC não é plausível durante o tratamento, esses perfis demonstram que agregados ferro-ácido húmico, mudanças de linha de base e espécies coeluentes dominaram parte da resposta. O controle foto- H_2O_2 em AH foi a série mais monotônica nessa matriz, com redução aparente de 85,8% em 45 min e constante aparente de $0,0443 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9969$), mas esse ajuste depende da adoção do primeiro ponto analiticamente válido como C_0 . Portanto, a comparação confirma a vantagem do foto-Fenton no meio simples e, simultaneamente, mostra que a eficiência em AH não pode ser inferida apenas do pico atribuído à OTC. Por fim, embora a coeluição tenha impedido a quantificação confiável da OTC na matriz húmica, essa limitação não invalida a comparação qualitativa entre os tratamentos. Ambos modificaram intensamente a matriz, enquanto a queda inicial mais rápida observada no foto-Fenton permanece consistente com a maior geração de espécies reativas sob irradiação. Assim, a comparação deve ser interpretada como uma diferença de tendência de reação, e não como uma comparação quantitativa definitiva da remoção de OTC.

Transformação da matriz húmica

Os ensaios sem OTC permitiram verificar diretamente quanto da variação óptica era causada

pela própria matriz. Conforme a Figura 2, o foto-Fenton solar promoveu a perda mais rápida e completa da absorbância corrigida em 254 nm: 92,7% em 15 min e 98,3% em 60 min. A irradiação UVC também foi eficiente, alcançando 87,8% em 30 min. Em UVA, a remoção final foi de 52,9% na amostra não filtrada e 29,6% na fração filtrada. A grande diferença entre essas frações revela a contribuição de partículas, flocos e agregados de ferro com substâncias húmicas para a absorbância aparente.

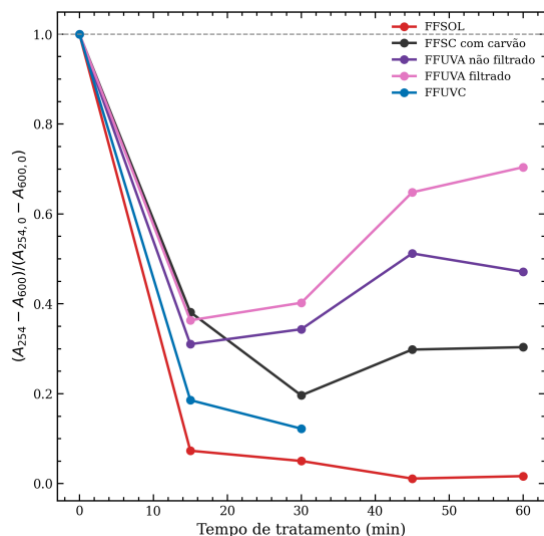


Figura 2. Resposta A_{254} corrigida e normalizada dos brancos de matriz húmica durante foto-Fenton sob diferentes fontes de radiação. FFSOL: solar; FFSC: solar com carvão; FFUVA e FFUVC: radiação UVA e UVC. A correção foi realizada por subtração de A_{600} .

A condição solar com carvão apresentou remoção máxima de 80,4% em 30 min, mas terminou em 69,6%, abaixo do foto-Fenton solar sem carvão. O aumento tardio pode decorrer de desorção, espalhamento por partículas ou formação de espécies absorventes. Esses resultados ajudam a explicar os perfis não monotônicos da Figura 1: a matriz não funciona apenas como meio reacional, mas é simultaneamente oxidada, agregada e redistribuída entre frações dissolvida e particulada. Assim, a diminuição de A_{254} caracteriza descoloração e perda de cromóforos aromáticos, não mineralização. A observação é coerente com estudos que mostram respostas distintas da matéria orgânica dissolvida à fotodegradação e à biodegradação em efluentes aquícolas (Li et al., 2025).

Efeito da dose inicial de H_2O_2

A síntese dos ensaios de dose é apresentada na Figura 3. Após 60 min, as conversões aparentes foram de 59,6% para 60 μL , 55,5% para 120 μL , 30,9% para 240 μL e 17,5% para 480 μL de H_2O_2 por 50 mL. As constantes aparentes seguiram tendência semelhante: 0,01350; 0,01379; 0,00670 e 0,00406 min^{-1} , respectivamente. Portanto, aumentar a dose acima de

120 μL não trouxe ganho; ao contrário, a resposta decresceu progressivamente.

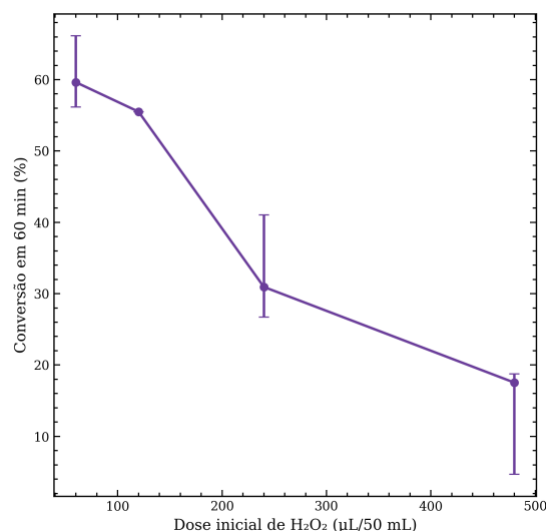


Figura 3. Conversão aparente em 60 min em função da dose inicial de H_2O_2 no foto-Fenton. As barras representam a faixa de sensibilidade entre procedimentos de integração cromatográfica, não o desvio-padrão de réplicas. Resultado exploratório devido à coeluição de produtos fluorescentes.

Uma interpretação química possível é o sequestro de radicais hidroxila pelo excesso de H_2O_2 , mecanismo conhecido em sistemas Fenton e foto-Fenton (Babuponnusami e Muthukumar, 2014). O comportamento dos sinais tardios de fluorescência reforça a hipótese de alteração da distribuição de produtos: ao final, a resposta relativa aumentou com a dose e foi máxima em 480 μL , sugerindo maior formação ou persistência de espécies fluorescentes. Contudo, esse sinal não é rendimento molar. Além disso, o pico fluorescente entre 2,7 e 2,9 min, embora linear nos padrões de OTC, aumentou até dezenas de vezes em algumas amostras tratadas, comprovando coeluição. Desse modo, a faixa de 60–120 μL deve ser entendida como condição promissora para repetição, não como ótimo definitivamente validado. Ensaios futuros devem empregar melhor separação cromatográfica, adição de padrão ou LC-MS e réplicas independentes.

CONCLUSÃO

O foto-Fenton solar apresentou a resposta mais rápida para a remoção de OTC em água deionizada e foi claramente superior ao controle H_2O_2 /luz sem ferro. Na matriz húmica, tanto Fenton quanto foto-Fenton modificaram intensamente o meio, e a coeluição de produtos impediu uma comparação quantitativa definitiva da concentração do fármaco. Os brancos confirmaram que o foto-Fenton solar removeu quase totalmente a absorbância corrigida em 254 nm, demonstrando forte transformação dos cromóforos da matéria orgânica. A variação da dose indicou uma faixa promissora de 60–120 μL de H_2O_2 por 50 mL e

perda de desempenho em 240–480 μL , compatível com excesso de oxidante. Na matriz húmica, a coeluição de produtos limitou a quantificação da OTC, de modo que a comparação entre Fenton e foto-Fenton deve ser interpretada qualitativamente. Ainda assim, a resposta inicial observada para o foto-Fenton foi consistente com uma maior atividade oxidativa sob irradiação. Em conjunto, os resultados sustentam o potencial do processo solar para o tratamento de efluentes aquícolas, desde que a otimização seja acompanhada por métodos analíticos mais seletivos e por avaliação de mineralização e toxicidade dos produtos.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI, à Escola Técnica Estadual “Lauro Gomes”, ao Laboratório de Engenharia Microfluídica e Fotoeletrocatalítica (μFEC) e ao Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx) pela infraestrutura e pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L.; CHIN, J. Y.; MOHD HARUN, M. H. Z.; LOW, S. C. Environmental impacts and imperative technologies towards sustainable treatment of aquaculture wastewater: a review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 46, p. 102553, 2022. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102553.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

LI, Y.; HUANG, H.; ZHU, Z.-Y.; CHENG, P.-F.; ZHAO, X.; DANG, S.-N. Quantifying and characterizing degradation of dissolved organic carbon from aquaculture wastewater: a case study of *Litopenaeus vannamei*. *Frontiers in Marine Science*, v. 12, p. 1627724, 2025. DOI: 10.3389/fmars.2025.1627724.

MANAN, T. S. B. A. et al. Dataset on specific UV absorbances (SUVA_{254}) at stretch components of Perak River basin. *Data in Brief*, v. 30, p. 105518, 2020. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105518.

RAY, B.; RAKESH, S. Phycoremediation of aquaculture wastewater and algal lipid extraction for fuel conversion. *Highlights in BioScience*, v. 5, p. bs202201, 2022. DOI: 10.36462/H.BioSci.202201

SANTANA, D. R.; ESPINO-ESTÉVEZ, M. R.; SANTIAGO, D. E.; ORTEGA MÉNDEZ, J. A.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M. Treatment of aquaculture wastewater contaminated with metronidazole by advanced oxidation techniques. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 8, p. 11–24, 2017. DOI: 10.1016/j.enmm.2017.04.001.

SILVA, C. P.; LOUROS, V.; SILVA, V.; OTERO, M.; LIMA, D. L. D. Antibiotics in aquaculture wastewater: is it feasible to use a photodegradation-based treatment for their removal? *Toxics*, v. 9, n. 8, p. 194, 2021. DOI: 10.3390/toxics9080194.