



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS
(PPGECIA)

ANA KAROLYNE FONTES ANDRADE

**DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM EFLUENTES DE
CARCINICULTURA POR ELETRO-OXIDAÇÃO**

São Cristóvão (SE)
2025

ANA KAROLYNE FONTES ANDRADE

**DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM EFLUENTES DE
CARCINICULTURA POR ELETRO-OXIDAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Joel Alonso Palomino Romero

Coorientador: Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

São Cristóvão (SE)
2025

Dedico este trabalho a quem viveu, na intensidade da jornada acadêmica, a profunda reação de oxidação emocional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu amparo e minha força, que ouviu meus clamores mesmo quando eu não soube nem como falar. Agradeço por renovar minha fé e se mostrar presente de formas tão diversas. Aos meus pais, agradeço com muito carinho por sempre desejarem o melhor para mim, mesmo sem compreenderem completamente o processo. Foram fonte constante de inspiração para que eu pudesse alcançar o momento de finalizar esta etapa.

À Rafaella Santana, que mais uma vez me acompanhou, corrigiu, incentivou e compartilhou comigo as dores e alegrias dos processos acadêmicos. Obrigada por entender profundamente meus desafios, por me motivar com palavras singelas, pelo seu currículo e, sobretudo, por todo amor dedicado.

À Danielle Siqueira, carinhosamente Pink, obrigada por carregar esta dissertação comigo, por apertar e folgar os parafusos quando necessário, compartilhar a mesma fonte de energia, dar pitacos, corrigir, desenhar, questionar, ouvir e me fazer rir no meio dos choros. Você não desistiu, mesmo quando eu não via reação. Sou muito grata por tudo!

Agradeço ao Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia – LEN, da Universidade Tiradentes, que me acolheu e fez com que eu me sentisse parte de algo maior. Família LEN, obrigada por todas as sugestões e correções no meu trabalho; por todo suporte técnico e estrutural; pelos cafés com bolo e os desabafos nos churrascos, que me mostraram que eu não estava só e que a luta se torna menos árdua quando compartilhada. À Aline Dória, que me cedeu seu ânodo e iniciou comigo essa caminhada, na luta pela materialização do reator.

Ao Prof. Giancarlo, obrigado por, em uma manhã, organizar de forma tão estratégica os planos de JK e, desde então, me fazer acreditar que ainda poderíamos atingir a meta, mesmo no avançar do tempo. Agradeço pela orientação, apoio, pela estrutura, pelo acolhimento e por conciliar tão bem o lado humano e profissional. Até nos puxões de orelha, senti gratidão por tê-lo no meu caminho.

Ao Prof. Joel, agradeço pela orientação durante este processo e pelo apoio institucional que possibilitou a realização deste trabalho. Sua contribuição, ainda que em diferentes momentos, foi importante para a concretização desta dissertação.

Ao Laboratório de Tecnologia e Monitoramento Ambiental – LTMA, representado pelo Prof. Silvânio Costa e por Joel Marques, agradeço pela disponibilidade no acompanhamento das análises e pela infraestrutura oferecida durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao PPGECIA pelo suporte acadêmico proporcionado, aos professores João Paulo Lobo e Diego Fonseca, que contribuíram significativamente para o direcionamento desta dissertação durante os seminários de Elaboração de Pesquisa.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa, que tornou possível a realização desta pesquisa.

RESUMO

A crescente presença de antibióticos em efluentes aquícolas representa um desafio ambiental e de saúde pública, sobretudo pela indução da resistência microbiana. Entre esses compostos, a tetraciclina destaca-se pelo uso recorrente na carcinicultura. Este estudo avaliou a oxidação eletroquímica como processo avançado para a degradação da tetraciclina em efluentes de viveiros de camarão, empregando um reator filtro-prensa em recirculação fechada e ânodo de mistura de óxidos metálicos $Ti/RuO_2-Sb_2O_4-TiO_2$. A otimização das variáveis operacionais (densidade de corrente, tempo e vazão) foi conduzida por Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). Sob condições ideais (60 mA cm^{-2} , 3 h, 4 L min^{-1}), obteve-se degradação completa no efluente real em 10 min e remoções de até 99,42 % no efluente sintético. O consumo energético variou entre 6,7 e 16,8 Wh L^{-1} , resultando em custo estimado de R\$ 4,46 a R\$ 11,19 m^{-3} (tarifa de R\$ 0,666 kW h^{-1}), competitivo frente a sistemas que utilizam eletrodos de alumínio ou ferro. A caracterização físico-química do efluente indicou pH entre 7,76 e 8,12, condutividade de 24 mS cm^{-1} , nitrogênio total de $10,2\text{ mg L}^{-1}$ e fosfato de $0,22\text{ mg L}^{-1}$, este último acima do valor de referência para prevenção da eutrofização, mas ainda próximo aos limites da Resolução CONAMA nº 430/2011. O processo de eletro-oxidação promoveu redução de 32 % na DQO e aumento da DBO, evidenciando oxidação parcial da matéria orgânica e formação de compostos mais biodegradáveis. Esses resultados demonstram o potencial do sistema eletroquímico como etapa de pré-tratamento, permitindo integração com processos biológicos subsequentes e assegurando maior eficiência ambiental e conformidade normativa do efluente final. A oxidação eletroquímica mostrou-se uma alternativa promissora, eficiente e ambientalmente segura para o tratamento de efluentes de carcinicultura contaminados por antibióticos, contribuindo diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o ODS 6 (Água Potável e Saneamento), ODS 3 (Saúde e Bem-Estar) e ODS 14 (Vida na Água).

Palavras-chave: Tratamento de águas, Poluentes emergentes; Oxidação eletroquímica, antibióticos, camarão.

ABSTRACT

The increasing occurrence of antibiotics in aquaculture effluents represents an environmental and public health challenge, mainly due to the induction of microbial resistance. Among these compounds, tetracycline stands out for its frequent use in shrimp farming. This study evaluated electrochemical oxidation as an advanced process for tetracycline degradation in shrimp-pond effluents, employing a filter-press reactor operated in closed recirculation with a metal-oxide-based anode ($\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$). Operational variable optimization (current density, time, and flow rate) was performed using a Central Composite Rotational Design (CCRD). Under optimal conditions (60 mA cm^{-2} , 3 h, 4 L min^{-1}), complete degradation was achieved in the real effluent within 10 min, with up to 99.42 % removal in the synthetic effluent. The energy consumption ranged from 6.7 to 16.8 Wh L^{-1} , resulting in an estimated cost of R\$ $4.46\text{--}11.19 \text{ m}^{-3}$ (at R\$ 0.666 kW h^{-1}), which is competitive compared to systems using aluminum or iron electrodes. The physicochemical characterization of the effluent indicated pH values between 7.76 and 8.12, conductivity of 24 mS cm^{-1} , total nitrogen of 10.2 mg L^{-1} , and phosphate of 0.22 mg L^{-1} —the latter above the reference value for eutrophication prevention, yet close to the limits established by Brazilian Resolution CONAMA No. 430/2011. The electro-oxidation process led to a 32 % decrease in COD and an increase in BOD, evidencing partial oxidation of organic matter and the formation of more biodegradable intermediates. These findings demonstrate the potential of the electrochemical system as a pre-treatment stage, allowing integration with subsequent biological processes to enhance organic mineralization, nutrient removal, and overall environmental compliance. Electrochemical oxidation proved to be a promising, efficient, and environmentally safe alternative for the treatment of antibiotic-contaminated aquaculture effluents, directly contributing to the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), particularly SDG 6 (Clean Water and Sanitation), SDG 3 (Good Health and Well-Being), and SDG 14 (Life Below Water).

Keywords: Water treatment, Emerging pollutants, Electrochemical oxidation, Antibiotics, Shrimp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Viveiro de camarão inserido na região de apicuns em São Cristóvão/SE. Fonte: Autoria própria. -----	4
Figura 2. Estrutura química da tetraciclina. -----	8
Figura 3. Símbolos dos ODS correlacionados a esta pesquisa. Fonte: ONU, 2015. --	13
Figura 4. Sistema de degradação contendo um reator de filtro-prensa acoplado a um reservatório, bomba centrífuga, rotâmetro, fonte de alimentação e conexões hidráulicas. Detalhe: diagrama das partes do reator eletroquímico de filtro-prensa. Fonte: Autoria própria, 2025.-----	16
Figura 5. Curva de calibração da tetraciclina no modo de varredura com comprimento de onda de 250 a 400 nm variando a concentração de tetraciclina entre 10 e 60 mg L ⁻¹ . Fonte: Autoria própria, 2025.-----	19
Figura 6. Leitura UV-vis dos experimentos em comparação com a tetraciclina. Fonte: Autoria própria, 2025.-----	21
Figura 7. Diagrama de Pareto indicando a significância dos parâmetros analisados. Fonte: Autoria própria, 2025. -----	23
Figura 8. Gráfico do Preditivo x Experimental. Fonte: Autoria própria, 2025. -----	24
Figura 9. Superfícies de resposta da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise. Fonte: Autoria própria, 2025. -----	25
Figura 10. Superfícies de resposta comparadas: (a) vazão por densidade de corrente e (b) vazão por tempo. Fonte: Autoria própria, 2025.-----	26
Figura 11. Perfis espectrofotométricos durante a eletro-oxidação tetraciclina em esfluente real. Fonte: Autoria própria, 2025. -----	29

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	2
	2.1. Objetivo geral.....	2
	2.2. Objetivos específicos	2
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
	3.1. Carcinicultura em Sergipe: expansão e desafios ambientais	3
	3.2. Poluentes emergentes.....	6
	3.2.1. Tetraciclina.....	7
	3.3. Tratamento convencional de efluentes.....	8
	3.4. Processos oxidativos avançados	8
	3.4.1. Oxidação eletroquímica	10
	3.5. Planejamento experimental.....	12
	3.6. Objetivos de desenvolvimento sustentável	13
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	14
	4.1. Reagentes e soluções.....	14
	4.2. Desenho experimental.....	15
	4.3. Sistema eletroquímico.....	16
	4.4. Coleta das amostras.....	17
	4.5. Caracterização das soluções.....	17
	4.6. Degradação e análise de tetraciclina	18
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
	5.1. Projeto experimental de DCCR com efluente sintético	20
	5.1.1. Modelo de regressão e significância dos coeficientes.....	21
	5.1.2. Influência das variáveis e validação do modelo.....	22
	5.1.3. Superfícies de resposta do modelo.....	24
	5.2. Consumo e custo energético do processo eletroquímico	26
	5.3. Degradação de tetraciclina em efluente real	28
	5.4. Caracterização de efluente real	29
	5.5. Considerações sobre aplicabilidade e perspectiva	32
6.	CONCLUSÕES	33
7.	REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes (PE) compreendem uma ampla variedade de compostos naturais e sintéticos que, devido à baixa biodegradabilidade, alta persistência e potencial de bioacumulação, não são completamente removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água e efluentes (Assis *et al.*, 2021). Mesmo em concentrações muito baixas ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), esses contaminantes têm sido detectados em corpos hídricos e representam risco significativo ao meio ambiente e à saúde humana (Chaturvedi *et al.*, 2021; Galindo-Miranda *et al.*, 2019). O descarte inadequado desses compostos pode alterar propriedades físicas, químicas e biológicas dos ecossistemas aquáticos, causando desequilíbrios ecológicos, bioacumulação e efeitos tóxicos em organismos, como alterações hormonais e comportamentais (Weiss *et al.*, 2023; Laws *et al.*, 2021).

Dentre os PE, os antibióticos — especialmente a tetraciclina — destacam-se pela ampla utilização na medicina humana, veterinária e na aquicultura (Xu *et al.*, 2021; Leichtweis *et al.*, 2022). Na carcinicultura, seu uso recorrente para o controle de enfermidades infecciosas tem contribuído para o comprometimento da qualidade da água e para o surgimento de bactérias resistentes, configurando um problema ambiental e de saúde pública global (FAO, 2023). Devido à sua alta estabilidade e à baixa degradabilidade nos processos biológicos convencionais, a tetraciclina é frequentemente detectada em efluentes e ambientes aquáticos (Hidayati *et al.*, 2021).

Diante da dificuldade de remoção desses contaminantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado alternativas promissoras para o tratamento de efluentes contendo substâncias recalcitrantes. Esses processos geram espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que oxidam e mineralizam compostos orgânicos complexos (Oturan *et al.*, 2013). Entre os POAs, a oxidação eletroquímica (OE) se destaca por sua eficiência na degradação de poluentes e pela vantagem de não requerer a adição de reagentes químicos externos, configurando-se como uma tecnologia mais limpa e sustentável (Chatzisymeon *et al.*, 2020).

Durante a oxidação eletroquímica, a aplicação de corrente elétrica nos eletrodos promove a geração *in situ* de espécies oxidantes que quebram as ligações químicas dos poluentes, facilitando sua degradação (Oturan *et al.*, 2013). Dentre os tipos de reatores utilizados, os reatores filtro-prensa apresentam vantagens operacionais relevantes em relação às células eletroquímicas convencionais, como maior área de contato entre eletrodos e fluxo forçado do efluente, o que favorece o transporte de massa e, consequentemente, a eficiência da

remoção (García-Segura *et al.*, 2020; Martínez-Huitle & Ferro, 2016). Estudos com reatores filtro-prensa têm demonstrado elevada eficácia na degradação de compostos orgânicos persistentes, incluindo corantes, pesticidas e fármacos (Méndez *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2021).

Entretanto, a eliminação completa de antibióticos em matrizes complexas, como os efluentes da carcinicultura, ainda constitui um desafio ambiental. O tratamento eficiente desses efluentes é fundamental para mitigar os impactos da tetraciclina, proteger a biota aquática e evitar o avanço da resistência antimicrobiana. Nesse contexto, o planejamento experimental, como o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tem se mostrado uma ferramenta essencial para otimizar variáveis operacionais — densidade de corrente, tempo de eletrólise e vazão —, reduzindo o número de experimentos e aumentando a confiabilidade dos resultados.

Dessa forma, este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência da oxidação eletroquímica na degradação da tetraciclina em efluentes da carcinicultura, utilizando um reator filtro-prensa com recirculação em sistema fechado. A aplicação conjunta da OE e do planejamento experimental visa não apenas aprimorar o desempenho do processo, mas também contribuir para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis de tratamento de efluentes, em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) — ODS 6 (Água Limpa e Saneamento), ODS 14 (Vida na Água) e ODS 3 (Saúde e Bem-Estar) —, reforçando a importância da proteção dos recursos hídricos e da promoção da qualidade ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência do processo de oxidação eletroquímica, utilizando um ânodo de $Ti/RuO_2-Sb_2O_4-TiO_2$, na degradação da tetraciclina presente em efluentes da carcinicultura, por meio de um sistema reator filtro-prensa com recirculação, considerando diferentes condições operacionais determinadas via planejamento experimental.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar físico-quimicamente o efluente proveniente de viveiros de camarão, identificando parâmetros relevantes para o tratamento eletroquímico;
- Montar e operacionalizar um sistema eletroquímico de reator filtro-prensa empregando o ânodo $Ti/RuO_2-Sb_2O_4-TiO_2$ para a degradação da tetraciclina;

- Aplicar um planejamento experimental (DCCR) para avaliar a influência das variáveis independentes — densidade de corrente, tempo de eletrólise e vazão — na eficiência da oxidação eletroquímica de efluente sintético contendo tetraciclina;
- Validar as condições otimizadas do processo de degradação aplicando-as ao tratamento de efluente real da carcinicultura;
- Analisar os resultados obtidos quanto à eficiência do processo e à sua contribuição para os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS 6, ODS 14 e ODS 3), relacionados à qualidade da água, vida aquática e saúde pública.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Carcinicultura em Sergipe: expansão e desafios ambientais

A aquicultura tem se consolidado mundialmente como uma das principais estratégias para atender à crescente demanda por alimentos de origem aquática, especialmente diante da sobrepesca e da redução dos estoques naturais (FAO, 2023). No Brasil, a carcinicultura marinha destaca-se como uma das atividades de maior expansão e relevância socioeconômica, caracterizada pelo cultivo do camarão *Litopenaeus vannamei* em viveiros escavados próximos ao litoral. Em Sergipe, o setor apresenta expressivo crescimento nas últimas décadas, impulsionado pela alta demanda comercial e pelo valor agregado do produto. Entretanto, esse avanço produtivo tem sido acompanhado por desafios ambientais significativos, relacionados principalmente ao manejo inadequado de efluentes, ao uso de antibióticos e à ausência de políticas de ordenamento territorial específicas para a atividade.

No contexto nacional, a aquicultura apresenta um ritmo de crescimento acelerado, corroborando com os dados do IBGE (2023), que apontam que entre 2019 e 2023 a produção brasileira de camarão em cativeiro mais do que dobrou, saltando de 54 mil para 127 mil toneladas, sendo que mais de 99% concentram-se na Região Nordeste. Essa expansão reflete a consolidação da espécie *Litopenaeus vannamei* como principal organismo cultivado no país, devido à sua alta adaptabilidade e à eficiência zootécnica, fatores que sustentam a competitividade do setor.

A produção dessa espécie ocorre predominantemente em pequenas propriedades rurais, tradicionalmente administradas por famílias que habitam as margens estuarinas e costeiras do Brasil. Essas unidades produtivas de caráter familiar desempenham papel essencial na economia regional, especialmente no Nordeste, onde a carcinicultura está fortemente associada às práticas culturais e ao sustento das comunidades pesqueiras (Bull *et al.*, 2021).

Em Sergipe, como em outros estados nordestinos, os viveiros de camarão são comumente implantados em áreas de apicum — zonas adjacentes aos manguezais —, conectadas hidrologicamente por canais represados (Figura 1). Essa configuração facilita a drenagem e o abastecimento dos viveiros, mas também favorece a descarga de efluentes nos ecossistemas próximos (Lacerda *et al.*, 2021).



Figura 1. Viveiro de camarão inserido na região de apicuns em São Cristóvão/SE. Fonte: Autoria própria.

Atualmente, o estado ocupa a quarta posição no ranking nacional de produção de camarão, atrás apenas do Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba, com cerca de 7,2 mil toneladas anuais. Entre 2018 e 2020, o valor gerado pela atividade passou de R\$ 53,5 milhões para aproximadamente R\$ 83 milhões, representando mais de 80% da receita da produção aquícola estadual, juntamente com a piscicultura (Souza *et al.*, 2022).

Apesar dos benefícios econômicos e sociais, a rápida expansão da carcinicultura em Sergipe tem gerado desafios ambientais relevantes. O crescimento desordenado da atividade, associado à ausência de um ordenamento territorial específico e à fragilidade das regulamentações estaduais, resultou em impactos expressivos sobre os ecossistemas costeiros. Até 2017, apenas uma pequena parcela dos empreendimentos encontrava-se regularizada (Souza *et al.*, 2022), refletindo a carência de instrumentos de gestão e fiscalização adequados. Essa lacuna normativa tem contribuído para o desmatamento de manguezais, a introdução de espécies exóticas, o desequilíbrio ecológico e a degradação da qualidade da água em decorrência do lançamento inadequado de efluentes.

Nesse contexto, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece os padrões de qualidade da água e os limites máximos permitidos para o lançamento de efluentes. Contudo, o atendimento integral a esses parâmetros ainda representa um desafio para o setor aquícola em geral. Empreendimentos de pequeno e médio porte enfrentam limitações técnicas e financeiras para implantação de sistemas de tratamento adequados, enquanto unidades de maior porte podem apresentar dificuldades operacionais decorrentes do elevado volume de efluentes gerados. A liberação de efluentes sem tratamento compromete diretamente a qualidade da água nos ecossistemas receptores, afetando a biodiversidade aquática e intensificando processos de eutrofização.

Outro aspecto crítico refere-se ao uso recorrente de antibióticos e outros insumos veterinários, especialmente as tetraciclinas, amplamente empregadas para o controle de doenças infecciosas em camarões (Rebouças *et al.*, 2011; Luu *et al.*, 2021). Embora seu uso vise à prevenção de enfermidades e ao aumento da produtividade, o emprego inadequado desses compostos pode causar sérios impactos à saúde humana e ao meio ambiente. De acordo com a FAO e a OMS, o uso indiscriminado de antimicrobianos na aquicultura contribui para o surgimento e disseminação da resistência bacteriana — considerada uma das maiores ameaças à saúde pública global. Essa situação é agravada em regiões onde há baixa fiscalização e ausência de programas de monitoramento da qualidade da água e dos resíduos.

Estudos demonstram que, em 2015, no Vietnã, a tetraciclina representava cerca de 21% dos antibióticos utilizados em fazendas de camarões (Luu *et al.*, 2021). No Brasil, a resistência bacteriana à tetraciclina foi observada em 38,7% das amostras de *Vibrio spp.* isoladas de ambientes de cultivo (Rebouças *et al.*, 2011). O uso continuado dessas substâncias, aliado à falta de controle sobre os efluentes, acentua os riscos de disseminação de genes de resistência e de impactos ecotoxicológicos nos ecossistemas aquáticos (Machado *et al.*, 2023).

Diante desse cenário, a adoção de estratégias de manejo sustentável torna-se essencial para reduzir a carga de poluentes e minimizar os impactos ambientais. Entre as práticas recomendadas destacam-se o controle rigoroso da alimentação, o manejo adequado de medicamentos e produtos químicos, a implantação de lagoas de sedimentação e zonas de vegetação ao redor dos viveiros, que atuam como filtros naturais para nutrientes e sólidos. Além disso, o uso de sistemas de recirculação de água contribui para a eficiência hídrica e a redução do volume de efluentes descartados.

Nesse contexto, tecnologias de tratamento e reuso de efluentes têm se mostrado alternativas promissoras para aumentar a sustentabilidade da carcinicultura. Entre as mais estudadas, destacam-se as zonas úmidas construídas (*wetlands*), sistemas de biofiltração,

reatores anaeróbios de fluxo ascendente e métodos avançados, como a eletro-oxidação. Esses processos apresentam bons resultados na remoção de matéria orgânica, nutrientes e resíduos de antibióticos, favorecendo o controle ambiental e o uso mais racional da água nos sistemas produtivos.

Assim, embora a carcinicultura em Sergipe apresente elevado potencial de desenvolvimento econômico e social, sua sustentabilidade a longo prazo depende da integração de políticas públicas eficazes, da regulamentação do uso de insumos químicos e da adoção de tecnologias que promovam o equilíbrio entre produtividade e conservação ambiental.

3.2. Poluentes emergentes

Os poluentes emergentes, embora ainda não amplamente regulamentados, representam uma classe crescente de substâncias químicas que vêm se tornando uma preocupação significativa devido à sua detecção em efluentes e aos potenciais impactos adversos sobre os ecossistemas e a saúde humana (Deblonde *et al.*, 2011). Esses compostos incluem uma variedade de produtos como fármacos, pesticidas, microplásticos, substâncias químicas industriais e produtos de cuidados pessoais (Aquino *et al.*, 2013). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), os poluentes emergentes são novos produtos químicos que carecem de regulamentação formal e cujos efeitos ambientais e sobre a saúde ainda são pouco compreendidos.

Dentro dessa categoria, os compostos farmacêuticos emergem como uma das principais fontes de poluição ambiental. Utilizados em contextos domésticos, veterinários e hospitalares, esses fármacos são frequentemente excretados pelos seres humanos em sua forma original ou metabolizados, podendo ser detectados em águas residuais urbanas, esgotos hospitalares, águas superficiais e até em águas subterrâneas e potáveis (Machado *et al.*, 2023). Além disso, o uso de águas residuais contendo fármacos, usadas para irrigação contribui para a ampliação da presença desses poluentes no solo. A detecção generalizada de substâncias farmacêuticas em diferentes matrizes ambientais destaca a necessidade urgente de estabelecer estratégias de monitoramento mais rigorosas e o desenvolvimento de regulamentações específicas para gerenciar a crescente carga de contaminantes no meio ambiente (Miège *et al.*, 2009).

Os antibióticos, uma subcategoria dos compostos farmacêuticos, apresentam particular preocupação devido à sua ampla utilização no tratamento de infecções bacterianas em humanos e animais. Estima-se que cerca de 15 % de todos os medicamentos comercializados sejam antibióticos, com uma significativa proporção (50 % a 90 %) das dosagens administradas sendo excretada inalterada através da urina e fezes (Parra *et al.*, 2015). A estrutura química complexa

desses compostos dificulta sua biodegradabilidade, o que favorece seu acúmulo no ambiente, além de contribuir para o aumento da resistência bacteriana. Embora os efeitos ambientais completos desses fármacos ainda não sejam totalmente compreendidos, a necessidade de estratégias eficazes para sua remoção e a crescente preocupação com seus impactos à saúde pública e ambiental são amplamente reconhecidas (Zhao *et al.*, 2020).

3.2.1. Tetraciclina

A tetraciclina, um antibiótico de amplo espectro, destaca-se como um dos mais utilizados globalmente, especialmente no tratamento de infecções causadas por bactérias gram-positivas e gram-negativas, além de fungos, micoplasmas e parasitas (Hidayati *et al.*, 2021). No entanto, seu uso prolongado pode acarretar efeitos adversos significativos, como hepatotoxicidade, problemas dentários e ósseos, entre outros efeitos colaterais. Além de seu uso terapêutico, a tetraciclina é amplamente empregada como aditivo em alimentos e na produção animal intensiva, sendo utilizada em sistemas de confinamento como avicultura, suinicultura e bovinocultura (Santana *et al.*, 2023). Esse uso extensivo resulta na presença generalizada da tetraciclina em ambientes agrícolas e aquáticos, o que levanta preocupações sobre seus potenciais impactos ecológicos e sua contribuição para o desenvolvimento de resistência bacteriana (Maleky *et al.*, 2022).

Estudos detectaram tetraciclina em solos, sedimentos e até em águas potáveis, evidenciando sua ampla disseminação no meio ambiente (Aquino *et al.*, 2013). A tetraciclina apresenta baixa solubilidade devido à sua estrutura química (Figura 2), o que dificulta sua remoção por métodos convencionais de tratamento de águas residuais, como coagulação, floculação e processos biológicos. As limitações dos métodos convencionais para a remoção de tetraciclina e demais poluentes emergentes têm motivado investigações voltadas ao aprimoramento e à criação de tecnologias mais eficazes (Xu *et al.*, 2021). Entre as abordagens estão os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm demonstrado alta eficiência na degradação de compostos farmacêuticos (Saravanann *et al.*, 2022). Além disso, métodos de adsorção em materiais específicos e o uso de tecnologias de membranas, como osmose reversa e ultrafiltração, têm sido investigados por sua capacidade de remover substâncias de difícil eliminação. Essas tecnologias têm se mostrado mais eficazes na remoção de poluentes emergentes do que os métodos convencionais, oferecendo uma alternativa viável para mitigar o impacto ambiental causado por compostos como a tetraciclina (Zhang *et al.*, 2022). Dessa forma, a aplicação dessas tecnologias pode representar um avanço significativo na gestão ambiental e no controle da poluição provocada por substâncias farmacêuticas.

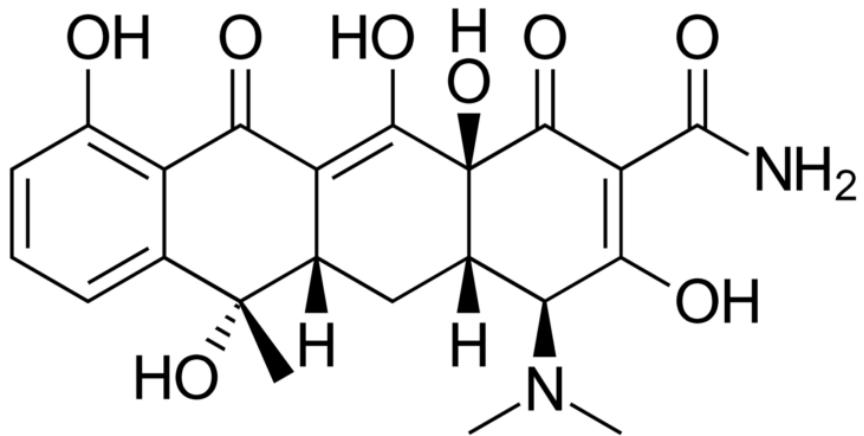


Figura 2. Estrutura química da tetraciclina.

3.3. Tratamento convencional de efluentes

As estações de tratamento de águas residuárias são projetadas principalmente para remover excesso de matéria orgânica e patógenos. Contudo, devido às suas características químicas específicas, os compostos farmacêuticos e de higiene pessoal podem não ser completamente degradados durante as etapas do tratamento convencional (Saravanann *et al.*, 2022).

A degradação de antibióticos presentes em efluentes é uma necessidade urgente devido aos riscos ambientais e à saúde pública. Esses compostos são altamente resistentes à degradação biológica convencional, permanecendo ativos nos ecossistemas e contribuindo para o desenvolvimento de bactérias resistentes (Panizza & Cerisola, 2009; Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

Assim, em virtude da necessidade de avanços no tratamento que consiga abranger os diversos poluentes, as tecnologias que envolvem processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes começaram a ganhar destaque devido à sua abrangência para tratar diversos compostos químicos. Além disso, se apresenta como uma opção ecologicamente correta, em que se pode utilizar fonte de energia elétrica renovável, gera o mínimo de lodo e, em geral, ocupam menos espaços que os tratamentos convencionais, como lagoas de estabilização ou sistemas de filtração (Moussa *et al.*, 2017).

3.4. Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam um conjunto de tecnologias que utilizam radicais livres, em destaque o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a degradação de

poluentes ambientais (Fioreze *et al.*, 2014). O conceito de POA foi introduzido em 1987, quando foi descrito como processos que se caracterizam pela alta reatividade dos radicais gerados, capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos, incluindo aqueles considerados emergentes, ou seja, substâncias que são extremamente difíceis de degradar por métodos convencionais de tratamento, como processos biológicos ou de filtração. De acordo com Glaze *et al.* (1987), a principal vantagem dos POAs é a sua capacidade de tratar compostos que são persistentes e resistentes à biodegradabilidade, oferecendo uma alternativa eficiente para degradação destes compostos, incluindo o tratamento de efluentes de indústrias têxteis (Araújo *et al.*, 2016), farmacêuticas e na remoção de poluentes emergentes, como antibióticos e disruptores endócrinos (Kiejza *et al.*, 2021).

Outra vantagem dos POAs é a capacidade de oxidar substâncias estáveis e difíceis de degradar biologicamente, transformando-as em produtos como CO₂, água e sais inorgânicos (Saravanann *et al.*, 2022). Além disso, esses processos apresentam alta eficiência mesmo em concentrações muito baixas de poluentes (na faixa de microgramas por litro) sendo capazes de produzir subprodutos mais biodegradáveis e menos tóxicos em comparação com métodos convencionais (Saravanann *et al.*, 2022). No entanto, a formação de subprodutos potencialmente tóxicos durante a oxidação eletroquímica representa uma limitação. Tem sido um desafio contínuo o desenvolvimento de estratégias para minimizar a formação desses intermediários indesejados e aumentar a eficiência dos catalisadores, de modo a tornar os POAs mais sustentáveis e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes (Saravanann *et al.*, 2022).

Embora os POAs representem uma alternativa promissora ao tratamento de efluentes, a sua adoção em larga escala ainda enfrenta desafios significativos, especialmente no que diz respeito aos custos operacionais. O consumo elevado de energia, juntamente com a complexidade das condições de operação, limita a viabilidade desses métodos em termos econômicos (Araújo *et al.*, 2016).

A eficiência dos POAs pode ser impactada por variáveis como a composição dos efluentes, pH, temperatura e a presença de substâncias interferentes, o que exige um controle rigoroso para garantir resultados consistentes. A busca por materiais que combinem alta eficiência com custos reduzidos é fundamental para ampliar a aplicação desses processos. Pesquisas direcionadas para otimização das condições operacionais, bem como na minimização da formação de subprodutos tóxicos são relevantes para melhorar o desempenho e a sustentabilidade ambiental desses processos (Sirés *et al.*, 2014; Long *et al.*, 2024). A eficiência dos POAs, portanto, deve ser maximizada não apenas em termos de tratamento de

efluentes, mas também considerando os impactos econômicos e ambientais associados ao seu uso em larga escala.

Diversos tipos de POAs têm sido desenvolvidos para atender as diferentes necessidades de tratamento de águas residuais e efluentes, entre os mais comuns, destacam-se os processos baseados em peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como os sistemas Fenton e Foto-Fenton, que geram radicais hidroxila para a degradação de poluentes (Fioreze *et al.*, 2014). Outros processos incluem a fotocatálise heterogênea, que utiliza materiais sólidos e luz ultravioleta para a geração de radicais livres, bem como sistemas baseados em ozônio, que utilizam este gás como agente oxidante (Fioreze *et al.*, 2014).

3.4.1. Oxidação eletroquímica

Um exemplo promissor dos POAs é a oxidação eletroquímica (OE), que se destaca como uma técnica eficiente para a degradação de poluentes orgânicos, baseada na transferência de elétrons e geração *in situ* do radical hidroxila (Sirés *et al.*, 2014). Esse processo pode ocorrer por duas vias principais: a oxidação eletroquímica direta, em que o poluente é oxidado por transferência de elétrons na interface entre a superfície do eletrodo e o meio eletrolítico; e a oxidação indireta, onde espécies eletroativas como cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito são geradas no ânodo e liberadas no meio eletrolítico oxidando os poluentes (de Menezes *et al.*, 2017).

A principal vantagem ambiental da OE é a utilização de elétrons como reagentes, que não geram resíduos adicionais, além de sua versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação e operação em condições amenas. Estudos demonstram que a técnica é especialmente eficaz na degradação da tetraciclina, superando outras abordagens de oxidação avançada, tornando-a uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes contaminados (Cheng *et al.*, 2020; Moreira *et al.*, 2017). Além da eficiência na mineralização de compostos orgânicos refratários, ainda possibilita a inativação de microrganismos, sendo vantajosa especialmente para sistemas descentralizados (García-Espinoza *et al.*, 2021).

A OE permite um controle preciso das condições operacionais, como densidade de corrente e potencial aplicado, possibilitando a degradação seletiva de poluentes. Essa tecnologia tem se mostrado particularmente eficaz no tratamento de efluentes contendo concentrações variáveis de compostos orgânicos, como antibióticos (Martínez-Huitel & Panizza, 2018). A viabilidade dos processos eletroquímicos, contudo, depende fortemente do desenvolvimento de materiais anódicos com maior eficiência e menor custo.

Segundo Santos *et al.* (2022), os principais fatores que influenciam a remoção e desintoxicação de fármacos em sistemas baseados em OE são a natureza dos eletrodos — que podem ser classificados como ativos ou não ativos — e os parâmetros operacionais, com destaque para a densidade de corrente, considerada um dos fatores mais limitantes em reações eletrocatalíticas. Além disso, o tipo de eletrólito e o pH da solução também exercem influência significativa, podendo afetar a formação de diferentes subprodutos.

Na eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes, os materiais utilizados como ânodo desempenham papel crucial na eficiência e seletividade das reações de oxidação. Conforme a classificação proposta por Comninellis (1994), os ânodos podem ser divididos em ativos e não ativos, a depender do grau de interação com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados durante a eletrólise da água.

Ânodos ativos apresentam afinidade com os radicais hidroxila, promovendo a formação de intermediários superficiais que conduzem à oxidação parcial dos poluentes orgânicos. Esse tipo de processo ocorre predominantemente por reações indiretas, com a participação de espécies oxidantes secundárias, como hipoclorito e oxigênio ativo. Como consequência, a degradação pode resultar na formação de subprodutos intermediários que requerem etapas complementares de tratamento. Dentre os materiais mais comumente utilizados como ânodos ativos, destacam-se os eletrodos de platina (Pt), óxidos de rutênio (RuO_2) e óxidos de irídio (IrO_2), frequentemente aplicados na forma de ânodos DSA (*Dimensionally Stable Anodes*).

Por outro lado, os ânodos não ativos apresentam baixa afinidade com os radicais hidroxila, permitindo que essas espécies altamente reativas permaneçam livres na interface eletrodo/solução. Essa característica favorece reações de oxidação direta, mais intensas, resultando na mineralização completa dos compostos orgânicos até dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Devido a essa capacidade de promover a degradação total de poluentes recalcitrantes, com baixa formação de subprodutos tóxicos, os ânodos não ativos são amplamente empregados em processos avançados de tratamento. Exemplos representativos dessa categoria incluem o diamante dopado com boro (DDB), o dióxido de chumbo (PbO_2) e o dióxido de estanho dopado com antimônio ($\text{SnO}_2\text{--Sb}$).

A distinção entre ânodos ativos e não ativos tem sido amplamente discutida na literatura especializada (Martínez-Huitle & Panizza, 2018), constituindo um critério essencial para a seleção de materiais em sistemas de eletro-oxidação aplicados ao tratamento de águas contaminadas.

Além desses, os ânodos de mistura de óxidos metálicos (MOMs) têm demonstrado grande potencial nos processos eletroquímicos voltados ao tratamento de compostos orgânicos

persistentes. Esses eletrodos são geralmente constituídos por um substrato metálico, como o titânio, recoberto por camadas de óxidos metálicos ativos, a exemplo de IrO_2 , RuO_2 ou SnO_2 . As camadas condutoras são projetadas para otimizar a geração de espécies oxidantes, sobretudo os radicais hidroxila, que desempenham papel central na degradação eletroquímica de contaminantes (Salazar-Banda *et al.*, 2021).

A principal vantagem dos ânodos MOMs reside em sua durabilidade e custo mais acessível em comparação com opções como o DDB. Eles também apresentam uma elevada eficiência na oxidação de compostos persistentes, incluindo corantes, fármacos e pesticidas. Estudos recentes indicam que ânodos como $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ e $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ são particularmente eficazes na degradação de compostos orgânicos complexos e na remoção de nutrientes em águas residuais, além de apresentarem alta resistência à corrosão em condições operacionais rigorosas (Salazar-Banda *et al.*, 2021).

Além disso, a integração desses ânodos em reatores de fluxo contínuo tem mostrado resultados promissores, pois promove maior transporte de massa e utilização dos sítios ativos, reduzindo o tempo de tratamento e os custos energéticos. A aplicação de ânodos MOMs em configurações industriais é ampliada devido à sua robustez e capacidade de operar em altas densidades de corrente, ajustando-se a diferentes condições de efluentes (Dória *et al.*, 2021).

Esta tecnologia continua sendo objeto de pesquisa com a finalidade de otimizar as propriedades catalíticas e a estabilidade dos materiais, tornando-os ainda mais eficientes e econômicos para aplicações em larga escala. Isso inclui a exploração de novos compósitos e métodos de síntese que possam reduzir os custos e melhorar a sustentabilidade do processo.

3.5. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial em experimentos de eletro-oxidação devido à complexidade envolvida no estudo de múltiplas variáveis que podem influenciar significativamente os resultados. Em processos de eletro-oxidação, variáveis como a densidade de corrente, o tipo de eletrodo, a concentração do poluente, o pH da solução e o tempo de reação interagem de maneira complexa, dificultando a identificação dos fatores mais relevantes por meio de abordagens empíricas ou não sistemáticas. Assim, o planejamento experimental permite estruturar os ensaios de forma eficiente, reduzindo o número de experimentos necessários para compreender o comportamento do sistema.

Entre os métodos disponíveis para realizar um planejamento experimental, destaca-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), amplamente utilizado devido à sua capacidade de gerar modelos preditivos robustos e explorar de forma detalhada a influência e

as interações entre variáveis. Além disso, metodologias como o Método de Superfície de Resposta (MSR) são frequentemente empregadas para otimizar variáveis críticas e identificar condições operacionais ideais.

Por fim, ao empregar essas técnicas de planejamento experimental, é possível otimizar os processos de eletro-oxidação, identificando as condições operacionais que maximizam os resultados desejados enquanto minimizam custos e impactos ambientais. A aplicação do DCCR, por exemplo, possibilita explorar não apenas os efeitos lineares, mas também os efeitos quadráticos e as interações entre as variáveis, permitindo ajustes mais precisos no sistema. Dessa forma, essa abordagem sistemática contribui para o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes e sustentáveis no tratamento de resíduos e efluentes utilizando eletro-oxidação.

3.6. Objetivos de desenvolvimento sustentável

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Assembleia Geral das Nações Unidas em 2015, são um conjunto de 17 metas globais destinadas a promover o desenvolvimento econômico, social e ambiental até 2030 (ONU Brasil, 2024). Entre eles, destacam-se os ODS 3 – Saúde e Bem-Estar, ODS 6 – Água Potável e Saneamento e ODS 14 – Vida na Água (Figura 3), todos diretamente relacionados aos desafios e soluções abordados nesta pesquisa.



Figura 3. Símbolos dos ODS correlacionados a esta pesquisa. Fonte: ONU, 2015.

Entre as alternativas atuais para mitigar os impactos da poluição hídrica e atender ao ODS 6, destaca-se a eletro-oxidação, técnica aplicável ao tratamento de efluentes contaminados e capaz de promover a melhoria da qualidade da água por meio da redução da carga poluente. Esse processo tem demonstrado elevada eficiência na remoção de compostos farmacêuticos

presentes em águas residuais, configurando-se como uma estratégia promissora para o controle da poluição e a preservação dos recursos hídricos (Martínez-Huitle & Panizza, 2018).

Além disso, os objetivos propostos nesta pesquisa também se relacionam com o ODS 3, ao contribuir para a mitigação de um dos maiores desafios globais da atualidade: a resistência antimicrobiana. A resistência aos antibióticos é uma ameaça crescente à saúde pública e a presença de antibióticos como a tetraciclina no ambiente contribui diretamente para o aumento dessa resistência. Ao reduzir a carga de antibióticos nos ecossistemas aquáticos, a eletro-oxidação ajuda a prevenir a proliferação de bactérias resistentes, promovendo um ambiente mais seguro tanto para a saúde humana quanto para os organismos aquáticos (Machado *et al.*, 2023).

Essa proposta tecnológica também está em consonância com o ODS 14, uma vez que a proteção dos ecossistemas aquáticos é essencial para garantir a sustentabilidade dos oceanos e a preservação da biodiversidade marinha. As atividades de carcinicultura, quando não gerenciadas adequadamente, podem contribuir para a degradação dos habitats marinhos e a poluição dos ecossistemas costeiros. No entanto, ao adotar práticas de tratamento de efluentes mais eficientes e sustentáveis, como a eletro-oxidação, é possível minimizar os impactos dessas atividades, promovendo a saúde dos oceanos e a conservação dos recursos marinhos.

Esta pesquisa sobre a eletro-oxidação possui um respaldo tecnológico significativo, contribuindo de maneira relevante para a ciência e para a sociedade. Ao investigar e implementar tecnologias de tratamento eficazes, como a eletro-oxidação, o estudo avança nos ODS 6, 3 e 14, promovendo a preservação dos recursos hídricos, a proteção dos ecossistemas aquáticos e a melhoria da qualidade ambiental. Além de garantir água limpa para as populações, essas tecnologias impulsionam a sustentabilidade de atividades econômicas, como a carcinicultura, ao mesmo tempo em que reduzem riscos ambientais e promovem a saúde pública.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos empregados na condução dos experimentos de degradação eletroquímica da tetraciclina, bem como o delineamento experimental adotado.

4.1. Reagentes e soluções

As análises foram realizadas a partir de reagentes e soluções de padrão analítico preparadas com água ultrapura (sistema *Gehaka MS 2000*), sendo o meio eletrolítico a solução

composta por sulfato de sódio, cloreto de sódio e tetraciclina, todos os reagentes foram fornecidos pela *Sigma-Aldrich* (99% de pureza).

4.2. Desenho experimental

Este estudo foi conduzido com base no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), de segunda ordem, para avaliar a influência das variáveis independentes: tempo de tratamento (h), densidade de corrente (mA cm^{-2}) e vazão (L min^{-1}) na porcentagem de remoção de tetraciclina. Os valores reais e codificados das variáveis independentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores codificados e reais dos parâmetros utilizados no DCCR.

Valores codificados	Valores reais dos parâmetros estudados		
	Tempo (h)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Vazão (L min^{-1})
-1,68	0,32	6.36	2,64
-1	1	20	4
0	2	40	6
1	3	60	8
1,68	3,68	73,64	9,36

Quatro pontos centrais foram incluídos no planejamento experimental com o objetivo de possibilitar a estimativa do erro experimental, uma vez que os ensaios não foram realizados em duplicata. Os testes foram conduzidos de forma randomizada para minimizar erros sistemáticos e aumentar a robustez dos resultados.

A análise dos dados obtidos foi realizada com o auxílio do software PROTIMIZA EXPERIMENTAL DESIGN, que gerou as superfícies de resposta e formulou o modelo matemático para otimização do processo. A significância estatística do modelo foi verificada por meio da Análise de Variância (ANOVA), com o objetivo de identificar a contribuição individual e combinada das variáveis independentes sobre a variável resposta. Adotou-se um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), que representa a probabilidade máxima de se cometer um erro tipo I (rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira). O p-valor obtido na ANOVA foi comparado a esse nível, permitindo avaliar se os efeitos incluídos no modelo são

estatisticamente significativos, bem como a adequação do ajuste e a confiabilidade dos resultados.

4.3. Sistema eletroquímico

O sistema de degradação foi desenvolvido por meio do acoplamento de um reator eletroquímico filtro-prensa a um sistema hidráulico para operar com fluxo em regime fechado com recirculação ascendente do efluente. O reator eletroquímico (Figura 4) foi estruturado com duas placas de acrílico que alojam o cátodo e o ânodo, separadas por uma junta de vedação de borracha que mantém uma distância de 3 mm entre os eletrodos, permitindo a circulação do eletrólito. Neste estudo, foi utilizado um ânodo tipo placa $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{(0.8)}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{(0.1)}(\text{TiO}_2)_{(0.1)}$, produzido pelo método do líquido iônico (Jara *et al.*, 2011), utilizando o líquido iônico acetato de 2-hidroxietilamônio como solvente na preparação dos sais metálicos precursores. A calcinação foi realizada em micro-ondas a 400 °C, segundo metodologia proposta por Gonzaga *et al.* (2020). O ânodo possui dimensões de 4 cm × 7 cm × 1 mm, com 28 cm² de área de contato, e o cátodo (uma placa de aço inoxidável) de 4 cm × 15 cm × 20 cm, com 68 cm² de área de contato. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação (Icel Manaus, modelo PS-5000, 0-30V, 0 -3A).

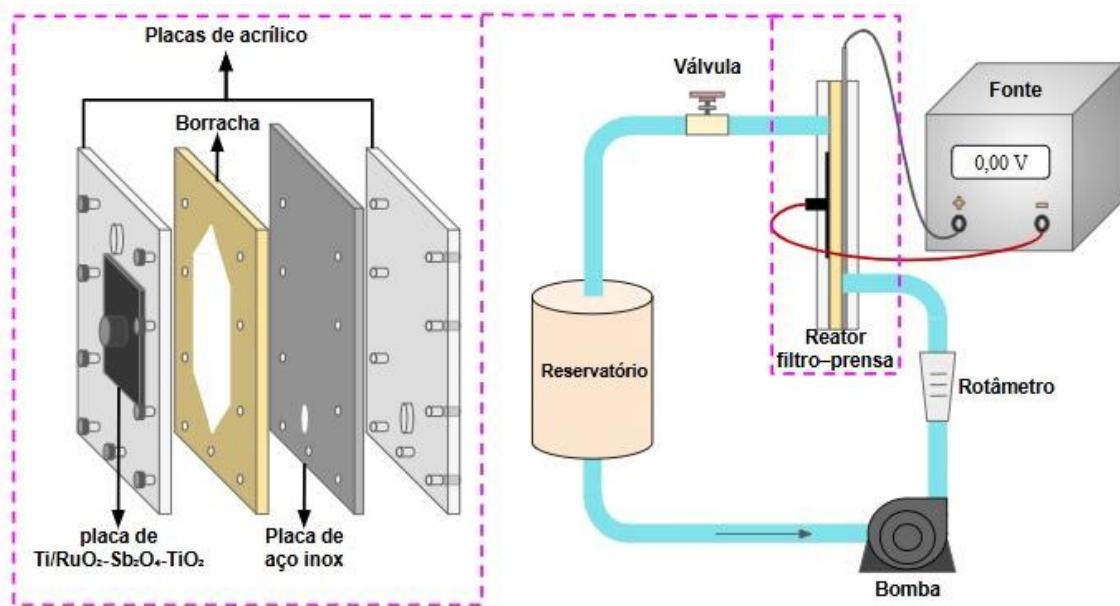


Figura 4. Sistema de degradação contendo um reator de filtro-prensa acoplado a um reservatório, bomba centrífuga, rotâmetro, fonte de alimentação e conexões hidráulicas. Detalhe: diagrama das partes do reator eletroquímico de filtro-prensa. Fonte: Autoria própria, 2025.

O reator filtro-prensa foi acoplado a um tanque de policloreto de vinila (PVC) de 2 L e a uma bomba centrífuga de água (Emicol, modelo 32216310000, 127 V) por meio de

mangueiras e conexões hidráulicas de PVC de 3/4" de diâmetro. A vazão do efluente foi monitorada por um rotâmetro e ajustada por meio de uma válvula reguladora, garantindo o controle preciso da vazão e a estabilidade operacional do sistema.

4.4. Coleta das amostras

A coleta das amostras de efluente foi realizada em um viveiro de camarões, localizado em São Cristóvão/SE, com dimensões aproximadas de 20 x 30 m e profundidade média de 1,20 m, caracterizado como produção semi-intensiva. A coleta foi realizada a uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície utilizando-se frascos estéreis e seguindo os procedimentos padrão para amostragem de água.

As amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento das análises laboratoriais, a fim de preservar suas características físicas e químicas. O tipo de frasco, forma de preservação e prazo para realização das análises de cada parâmetro foi realizado segundo estabelecido na metodologia padrão (APHA, 2005).

4.5. Caracterização das soluções

- Efluente real

O material coletado no viveiro, neste estudo denominado de efluente real, foi submetido a ensaios laboratoriais para análise de propriedades físico-químicas como pH, condutividade, nitrato, nitrito, amônia, cloreto, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO). Os dados obtidos foram comparados com os padrões estabelecidos pela legislação ambiental vigente, Resolução Conama 430/2011 e 357/2005, visando avaliar a conformidade do efluente com os limites permitidos. bem como serviram para verificar as variações nos parâmetros após o tratamento por eletroxidação.

- Efluente sintético – água ultrapura, sais e tetraciclina.

Considerando a complexidade dos efluentes reais e a importância de avaliar a eficácia do processo de oxidação eletroquímica em condições que simulem mais a perto a realidade, muitos estudos optam por utilizar soluções sintéticas de composição conhecida. A elaboração de um composto sintético objetivou a determinação dos valores de absorbância da tetraciclina sem que houvesse interferência das diversas substâncias presentes em efluentes reais.

Sabendo a condutividade do efluente real, foram preparadas 18 soluções de 1,5 L contendo: 0,05g/L de tetraciclina, 1,5 g de cloreto de sódio (NaCl) e 26 g de sulfato de sódio (Na₂SO₄) em água ultrapura. Esses sais foram escolhidos por serem comumente descritos na literatura por apresentarem propriedades eletrolíticas fortes, possuírem ionização completa em

solução aquosa, liberando íons que conduzem eletricidade, como pode ser observado nas Equações 1 e 2.

- $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (Equação 1)
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (Equação 2)

Além disso, NaCl e Na_2SO_4 são altamente solúveis em água, facilitando a preparação de soluções homogêneas, são quimicamente estáveis em água e não reagem facilmente com outros componentes presentes, tornando-os ideais para criar uma solução de condutividade controlada. Além de apresentarem alta disponibilidade comercial e baixo custo, ambos os compostos são quimicamente estáveis e seguros para o manuseio em laboratório.

4.6. Degradção e análise de tetraciclina

Os testes iniciais foram realizados utilizando um efluente sintético (ES) composto por tetraciclina ($0,05 \text{ g L}^{-1}$), cloreto de sódio ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) e sulfato de sódio (26 g L^{-1}). O efluente real (ER) foi coletado de um viveiro semi-intensivo *de Litopenaeus. vannamei* localizadas no município de São Cristóvão, Sergipe, Brasil ($11^{\circ}1'21.02''\text{S}$ $37^{\circ}14'10.22''\text{W}$). As análises físico-químicas do efluente real incluíram a determinação do pH, condutividade elétrica, concentrações de cloreto, nitrato, nitrito e amônia, além da demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de acordo com os métodos descritos no APHA (2005). Como a amostra de efluente coletada não apresentou tetraciclina quantificável, e visando validar operacionalmente o reator filtro-prensa e o ânodo $\text{Ti/RuO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ em condições controladas, foi adicionada ao efluente real uma concentração de 50 mg L^{-1} de tetraciclina para validar a aplicação prática do processo eletroquímico.

A degradação eletroquímica da tetraciclina foi realizada usando ES e ER com um volume de tratamento de $1,5 \text{ L}$, a uma temperatura de 25°C , sem ajuste inicial de pH. As amostras coletadas foram avaliadas usando um espectrofotômetro Shimadzu 2600 UV-Vis, a 357 nm (referente à tetraciclina). Para a curva de calibração, as leituras foram feitas no modo de varredura com um comprimento de onda de 250 a 400 nm variando a concentração de tetraciclina entre 10 e 60 mg L^{-1} (Figura 5).

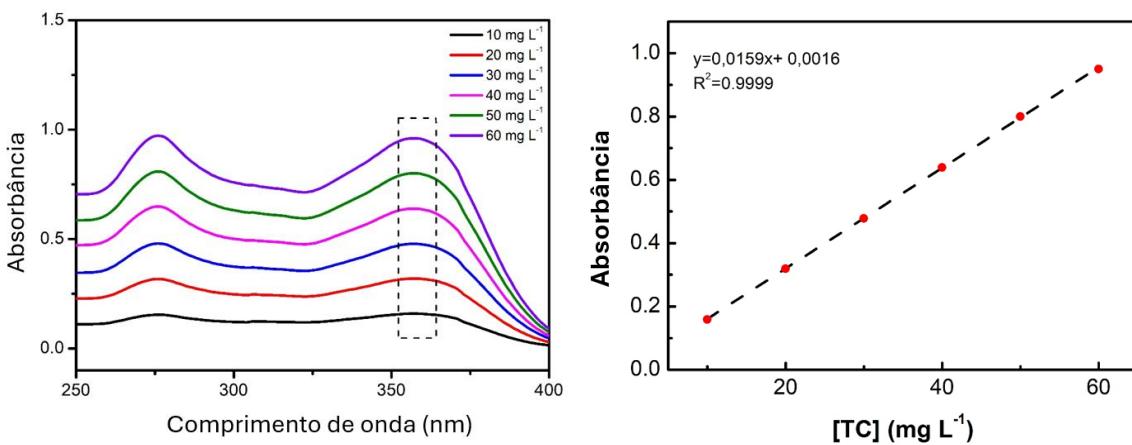


Figura 5. Curva de calibração da tetraciclina no modo de varredura com comprimento de onda de 250 a 400 nm variando a concentração de tetraciclina entre 10 e 60 mg L⁻¹. Fonte: Autoria própria, 2025.

A variável dependente analisada foi a degradação da tetraciclina (%), calculada de acordo com a Equação 3, onde C_i e C_f são as concentrações inicial e final de tetraciclina (g L⁻¹).

$$\% \text{ degradação} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Para avaliar o impacto operacional do processo de eletrólise, o consumo energético específico (CEE), em Wh L⁻¹, associado ao tratamento foi avaliado, utilizando a Equação 4, onde E é a tensão média do sistema (V), I é a corrente aplicada (A), t é o tempo (h) e V é o volume do reator (L).

$$CEE = \frac{E \times I \times t}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

Para a obtenção do custo energético, considerou-se o valor do consumo multiplicado pela tarifa de energia elétrica. Adotou-se uma tarifa média de R\$ 0,666 kW h⁻¹, correspondente ao valor praticado no estado de Sergipe, conforme a Equação 5.

$$CE = CEE \times \text{Tarifa de energia} \quad (\text{Equação 5})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Projeto experimental de DCCR com efluente sintético

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no planejamento experimental DCCR para as variáveis operacionais — tempo de eletrólise (X_1), densidade de corrente (X_2) e vazão (X_3) — e seus respectivos percentuais de degradação da tetraciclina.

Tabela 2. Matriz experimental do DCCR com valores reais das variáveis independentes e respectivos percentuais de degradação da tetraciclina.

Experimentos	Tempo (h)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Vazão (L min^{-1})	Degradação (%)
1	1,00	20,00	4,00	63,15
2	3,00	20,00	4,00	99,16
3	1,00	60,00	4,00	99,04
4	3,00	60,00	4,00	99,42
5	1,00	20,00	8,00	77,20
6	3,00	20,00	8,00	99,23
7	1,00	60,00	8,00	98,09
8	3,00	60,00	8,00	98,97
9	0,32	40,00	6,00	76,38
10	3,68	40,00	6,00	98,66
11	2,00	6,36	6,00	78,72
12	2,00	73,64	6,00	98,59
13	2,00	40,00	2,64	98,72
14	2,00	40,00	9,36	98,09
15	2,00	40,00	6,00	98,59
16	2,00	40,00	6,00	98,85
17	2,00	40,00	6,00	98,72
18	2,00	40,00	6,00	99,04

As leituras espectrofotométricas UV-Vis (Figura 6) evidenciam a degradação efetiva da tetraciclina em função das condições aplicadas.

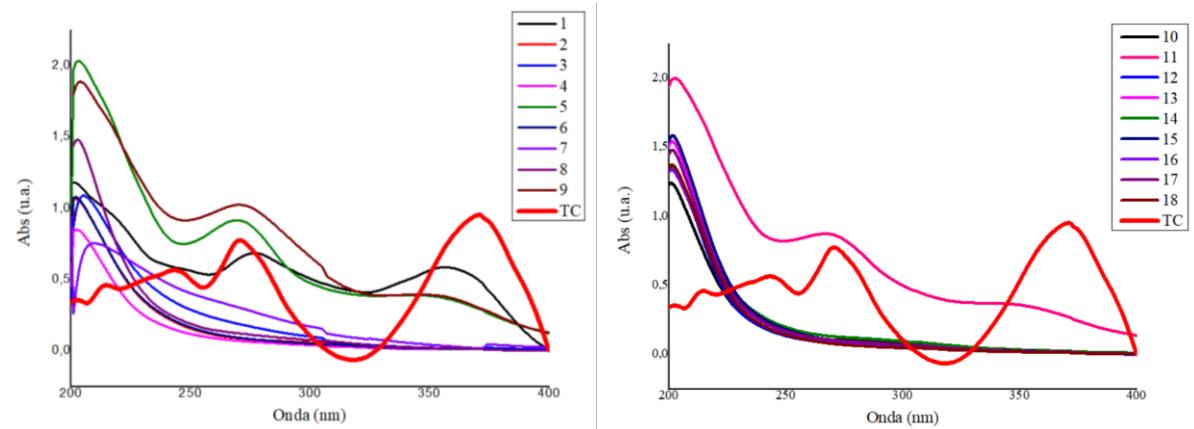


Figura 6. Leitura UV-vis dos experimentos em comparação com a tetraciclina. Fonte: Autoria própria, 2025.

De modo geral, o processo apresentou eficiência de remoção entre 63,15% e 99,42%, demonstrando bom desempenho do reator filtro-prensa sob as condições avaliadas. As menores eficiências foram observadas em condições de baixa densidade de corrente (20 mA cm^{-2}) e curto tempo de eletrólise (1 h), enquanto as maiores taxas de remoção ocorreram em tempos mais longos e correntes mais elevadas, indicando forte dependência dessas variáveis sobre o processo de oxidação.

5.1.1. Modelo de regressão e significância dos coeficientes

Com base na análise de regressão, foi obtido o modelo matemático representado pela Equação 6, que descreve a eficiência de degradação da tetraciclina (Y) em função das variáveis operacionais codificadas (X_1 , X_2 e X_3).

$$Y = 98,77 + 7,09 X_1 - 3,84 X_1^2 + 6,60 X_2 - 3,44 X_2^2 + 0,85 X_3 + 0,01 X_3^2 - 7,10 X_1 X_2 - 1,69 X_1 X_3 - 1,94 X_2 X_3 \quad (\text{Equação 6})$$

Os coeficientes positivos de X_1 e X_2 indicam efeito direto sobre a resposta, enquanto os termos quadráticos negativos (X_1^2 e X_2^2) revelam comportamento não linear, característico de sistemas em que há ponto ótimo de operação. A contribuição da vazão (X_3) apresentou coeficiente positivo, mas de baixa magnitude, sugerindo efeito secundário sobre a resposta global.

A Tabela 3 apresenta os coeficientes, erros padrão, valores de $t_{calculado}$ e p-valores das variáveis do modelo de regressão. Observa-se que X_1 (tempo de eletrólise) e X_2 (densidade de corrente) apresentaram significância estatística ($p < 0,05$), enquanto X_3 (vazão) não foi significativa ($p = 0,22$). Além disso, os termos quadráticos negativos de X_1^2 e X_2^2 sugerem que, a partir de certo ponto, o aumento das variáveis pode reduzir a eficiência do processo devido à predominância de reações paralelas.

Esses resultados indicam que a remoção da tetraciclina depende principalmente do tempo de eletrólise e da densidade de corrente, parâmetros diretamente associados à geração de espécies oxidantes no ânodo $Ti/RuO_2-Sb_2O_4-TiO_2$.

Tabela 3. Valores e significâncias das variáveis do modelo matemático.

Regressão				
Variáveis	Coeficiente	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	98,77	1,19	83,33	0,0000
X_1	7,09	0,64	11,03	0,0000
X_1^2	-3,84	0,67	-5,75	0,0004
X_2	6,60	0,64	10,28	0,0000
X_2^2	-3,44	0,67	-5,15	0,0009
X_3	0,85	0,64	1,33	0,2205
X_3^2	0,01	0,67	0,02	0,9869
$X_1 \cdot X_2$	-7,10	0,84	-8,46	0,0000
$X_1 \cdot X_3$	-1,69	0,84	-2,01	0,0796
$X_2 \cdot X_3$	-1,94	0,84	-2,31	0,0496

5.1.2. Influência das variáveis e validação do modelo.

A Figura 7 apresenta o Diagrama de Pareto, que evidencia a magnitude e a significância dos efeitos padronizados das variáveis independentes. Nota-se que o tempo de eletrólise (X_1) e a densidade de corrente (X_2) exercem as maiores influências positivas sobre a resposta, seguidos por interações de menor impacto, como X_1X_2 .

A vazão (X_3) apresentou contribuição positiva, porém não significativa, corroborando os resultados obtidos na Tabela 3. Esse comportamento reforça que o desempenho do sistema eletroquímico é controlado majoritariamente por fatores que afetam a geração e disponibilidade de espécies oxidantes, e não apenas pelo tempo de residência hidráulica.

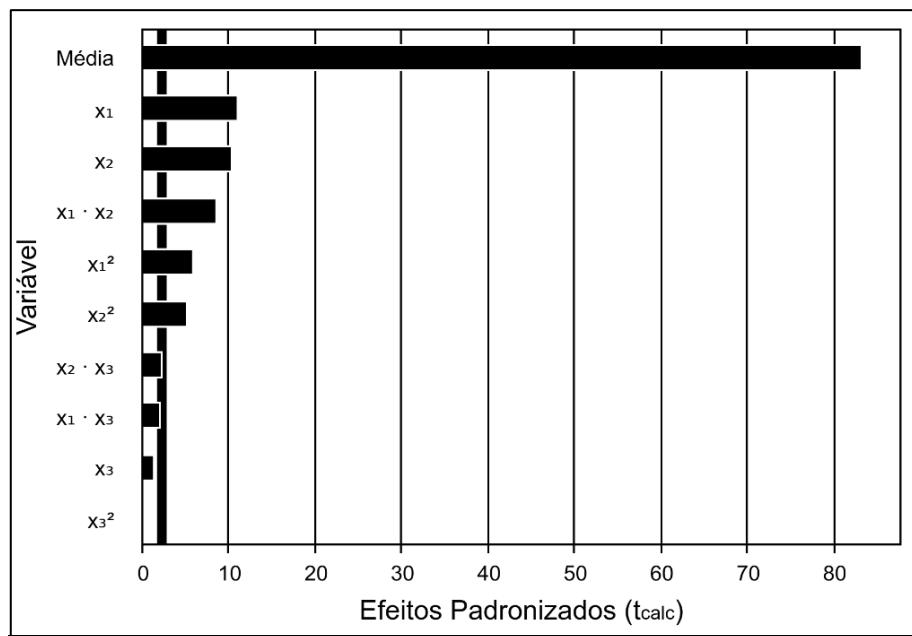


Figura 7. Diagrama de Pareto indicando a significância dos parâmetros analisados. Fonte: Autoria própria, 2025.

A significância estatística do modelo de regressão foi verificada por meio da Análise de Variância (ANOVA), Tabela 4, considerando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 4. Resultados da ANOVA para o modelo de regressão obtido do DCCR.

Análise da ANOVA						
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	quadrado médio	F_{tab}	F_{calc}	valor p
Regressão	2047,1	9	227,5	3,39	40,4	0,00001
Resíduos	45,1	8	5,6	-	-	-
Falta de ajuste	45,0	5	9,0	9,01	244,0	0,00041
Erro puro	0,1	3	0,0	-	-	-
Total	2092,2	17	-	-	-	-

$R^2 = 97,84\%$

Para o teste da regressão, o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi 40,4, enquanto o F_{tabelado} correspondente aos graus de liberdade do numerador ($df_1 = 9$) e do denominador ($df_2 = 8$) é 3,39. Como $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, conclui-se que o modelo é estatisticamente significativo, indicando que pelo menos uma das variáveis independentes tem efeito relevante sobre a variável resposta.

Para o teste de falta de ajuste, o $F_{\text{calculado}}$ foi 244, enquanto o F_{tabelado} , considerando os graus de liberdade do numerador ($df_1 = 5$) e do denominador ($df_2 = 3$), é 9,01. A condição $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ indica que há falta de ajuste significativa, sugerindo que o modelo não consegue capturar totalmente a variabilidade dos dados, apontando para a necessidade de revisão do modelo ou inclusão de termos adicionais.

A Figura 8 demonstra alta correlação linear entre os valores observados e os calculados pelo modelo, com pontos próximos à linha de tendência 1:1. Esse comportamento confirma a adequação do modelo e sua capacidade de representar o processo de degradação eletroquímica da tetraciclina com fidelidade.

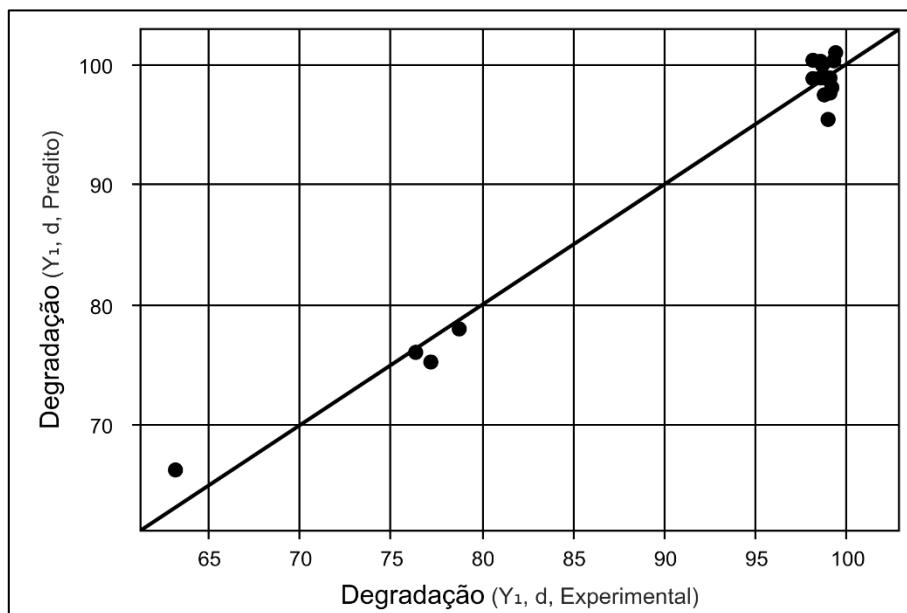


Figura 8. Gráfico do Preditivo x Experimental. Fonte: Autoria própria, 2025.

5.1.3. Superfícies de resposta do modelo

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 9 permitem a visualização da interação entre os parâmetros operacionais mais significativos (tempo de eletrolise por densidade de corrente) na variável de resposta (remoção de tetraciclina). Essas representações gráficas complementam a análise estatística realizada pela ANOVA.

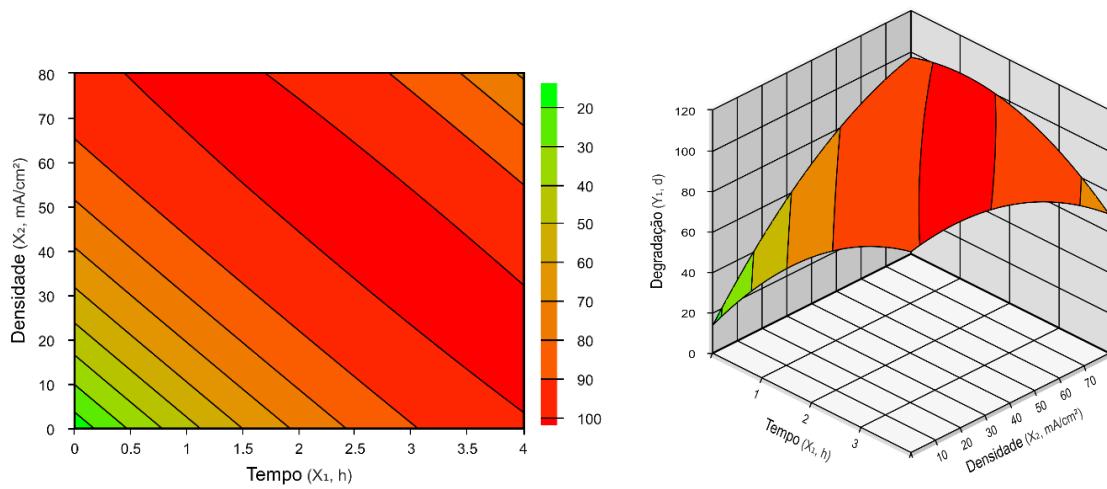
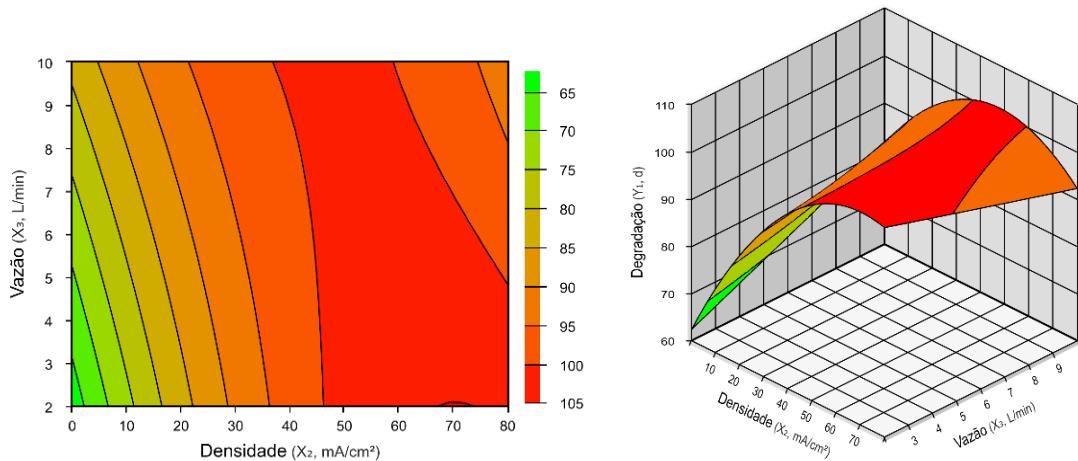


Figura 9. Superfícies de resposta da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise. Fonte: Autoria própria, 2025.

As superfícies de resposta (tempo por densidade de corrente) indicam que, para atingir eficiências de degradação superiores a 90%, são necessárias densidades acima de 60 mA cm^{-2} em tempos curtos (1 h) ou superiores a 10 mA cm^{-2} em tempos longos (3 h). As regiões de maior eficiência (em vermelho) representam a zona ótima de operação, onde há maximização da taxa de oxidação e formação eficiente de espécies reativas. Por outro lado, as superfícies de resposta vazão por densidade de corrente – Figura 10 (a) e vazão por tempo – Figura 10 (b) apresentaram similaridades entre si, com pouca significância para o modelo.

a)



b)

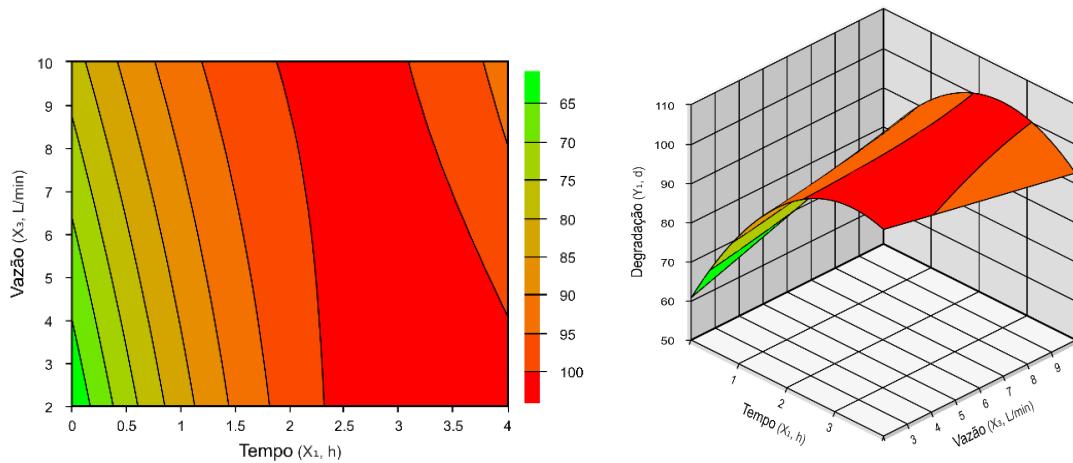


Figura 10. Superfícies de resposta comparadas: (a) vazão por densidade de corrente e (b) vazão por tempo.

Fonte: Autoria própria, 2025.

5.2. Consumo e custo energético do processo eletroquímico

A partir dos dados de tempo, corrente e tensão de eletrólise apresentados na Tabela 5, foi possível calcular o consumo específico de energia elétrica (CEE) e o custo energético (CE) correspondentes a cada condição experimental.

Tabela 5. Parâmetros operacionais, CEE e CE obtidos para cada experimento realizado.

Experimento	Tempo (h)	Corrente (A)	Voltagem (V)	Consumo (Wh L ⁻¹)	Custo (R\$ m ⁻³)	Custo (US\$ m ⁻³)
1	1,00	0,56	4,10	1,50	1,00	0,18
2	3,00	0,56	4,10	4,60	3,06	0,55
3	1,00	1,68	5,00	5,60	3,73	0,67
4	3,00	1,68	5,00	16,80	11,19	2,00
5	1,00	0,56	4,10	1,50	1,00	0,18
6	3,00	0,56	4,10	4,60	3,06	0,55
7	1,00	1,68	5,00	5,60	3,73	0,67
8	3,00	1,68	5,00	16,80	11,19	2,00
9	0,32	1,12	4,50	1,10	0,73	0,13
10	3,68	1,12	4,50	12,40	8,26	1,47
11	2,00	0,18	3,90	0,90	0,60	0,11
12	2,00	2,06	5,10	14,00	9,32	1,67
13	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80
14	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80
15	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80
16	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80

17	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80
18	2,00	1,12	4,50	6,70	4,46	0,80

Observou-se que o aumento do tempo de eletrólise e da densidade de corrente resultou em maior CEE, uma vez que a energia consumida é diretamente proporcional à potência elétrica (produto entre corrente e tensão) e ao tempo de operação. Esse comportamento é evidente nos experimentos conduzidos com 0,56 A e 4,1 V, nos quais o aumento do tempo de 1 h para 3 h elevou o consumo de 1,5 para 4,6 Wh L⁻¹, correspondendo a um acréscimo no custo energético de aproximadamente R\$ 1,00 para R\$ 3,10 por metro cúbico tratado.

De modo semelhante, a elevação da corrente de 0,56 A para 1,68 A, com tensão de 5,0 V e mesmo tempo de 1 h, quadruplicou o consumo energético (de 1,5 para 5,6 Wh L⁻¹), indicando o impacto direto da densidade de corrente sobre a demanda elétrica do processo. Esses resultados são consistentes com os relatados por Scialdone *et al.* (2012), que observaram aumento do consumo de energia com a elevação da corrente e do tempo de tratamento na eletro-oxidação de fármacos.

Em termos de custo, os valores médios variaram entre R\$ 0,60 e R\$ 7,40 m⁻³, equivalentes a US\$ 0,11–1,32 m⁻³ (considerando a taxa de câmbio de R\$ 5,60 US\$⁻¹). Essa faixa demonstra que, embora o consumo energético em escala laboratorial seja relativamente baixo, sua ampliação em processos industriais exige avaliação do custo-benefício, principalmente quando se objetiva o tratamento contínuo de grandes volumes.

De modo geral, os experimentos conduzidos em condições mais intensas (maior corrente e/ou tempo) apresentaram as maiores eficiências de remoção de tetraciclina (> 99%), como nos experimentos 3 e 4. Essa tendência está de acordo com os resultados de García-Segura *et al.* (2018), que associaram o aumento da densidade de corrente à elevação da taxa de oxidação de poluentes orgânicos, ainda que às custas de maior gasto energético. Em contrapartida, condições mais brandas (corrente ≤ 1,2 A e tempo ≤ 1 h), representadas pelos experimentos 1 e 9, resultaram em menores taxas de remoção (63,15% e 76,38%), mas com CEE reduzido, o que implica menor custo operacional e maior viabilidade econômica.

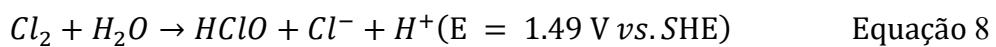
Os experimentos 13 a 18, correspondentes aos pontos centrais do DCCR, apresentaram um equilíbrio satisfatório entre eficiência e consumo, com CEE médio de 6,7 Wh L⁻¹ e eficiência de degradação variando entre 98,09% e 99,04%, configurando as melhores condições de compromisso entre desempenho e custo. Esses achados são compatíveis com Martínez-Huitle *et al.* (2015), que destacaram a importância da otimização energética em reatores eletroquímicos como indicador de sustentabilidade.

A análise integrada entre eficiência de remoção e custo energético evidencia a relevância da eficiência energética como critério de otimização. Condições muito intensas, embora maximizem a degradação, acarretam aumento expressivo no consumo elétrico e, consequentemente, no custo. Assim, o equilíbrio entre tempo de operação, densidade de corrente e eficiência obtida se mostra fundamental para aplicações reais, nas quais o custo energético pode representar fator limitante para a adoção do processo.

Por fim, a comparação entre o custo obtido neste estudo e os valores reportados em processos de eletro-oxidação de fármacos indica competitividade, especialmente quando adotadas condições intermediárias de operação. Segundo Panizza e Cerisola (2022), a avaliação conjunta de eficiência de remoção e consumo energético é essencial para determinar a viabilidade técnica e econômica da eletro-oxidação em escala industrial.

5.3. Degradação de tetraciclina em efluente real

A degradação da tetraciclina no efluente real foi conduzida com base nos parâmetros do experimento 4: tempo de 3 h, densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} e vazão de 4 L min^{-1} . A análise espectrofotométrica UV-Vis mostra uma mudança significativa no perfil de absorção ao longo do tempo de eletro-oxidação (Figura 11). Inicialmente (tempo 0), observa-se um pico de absorção bem definido em 357 nm, característico da tetraciclina, indicando sua presença em alta concentração no meio. Entretanto, após 10 minutos de tratamento eletroquímico, esse sinal desaparece completamente, sugerindo rápida degradação da molécula alvo. Com o passar do tempo, observa-se o surgimento e a intensificação de um novo pico no comprimento de onda de 293 nm, referente à produção de íons hipoclorito (ClO^-), atribuído à presença de íons cloro no efluente real. Esses íons geram espécies oxidantes como gás cloro (Equação 7), ácido hipocloroso (Equação 8) e íons hipoclorito (Equação 9). Essas espécies ativas de cloro são capazes de oxidar compostos orgânicos formando intermediários até a mineralização completa do poluente. Assim, a rápida remoção de tetraciclina ($< 10 \text{ min}$) pode estar associada à presença dessas espécies ativas de cloro produzidas pela eletrólise do ER.



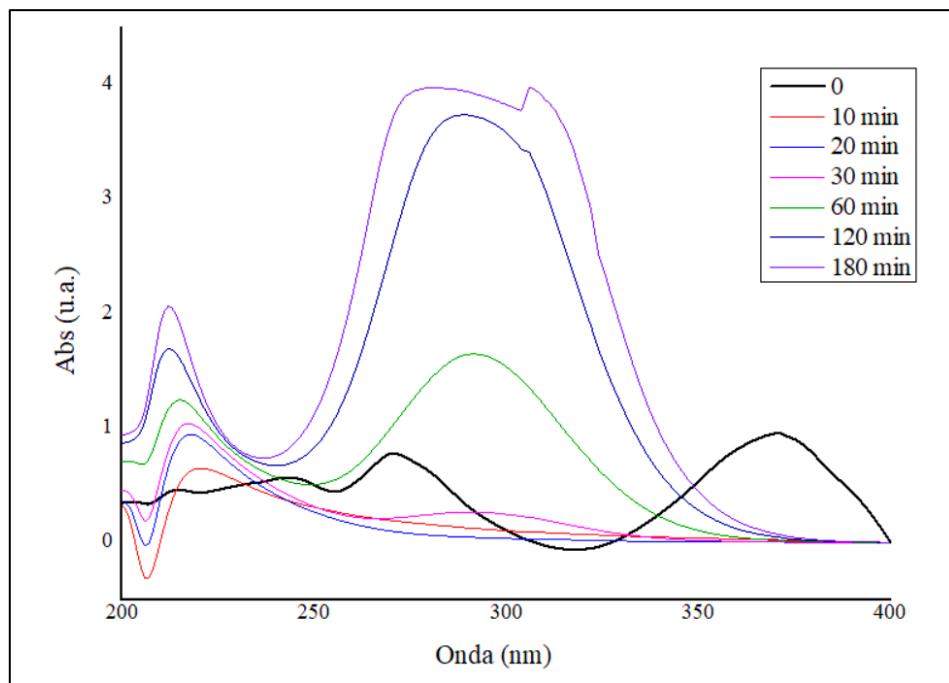


Figura 11. Perfis espectrofotométricos durante a eletro-oxidação tetraciclina em efluente real. Fonte: Autoria própria, 2025.

5.4. Caracterização de efluente real

A caracterização físico-química da matriz complexa real antes e após o tratamento eletroquímico está expressa na Tabela 6, incluindo parâmetros de qualidade da água exigidos pela legislação ambiental brasileira.

Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente antes e após 3 h de eletrólise, comparado aos limites estabelecidos pela US EPA e CONAMA - Águas Salobras - classe 1.

Parâmetro	US EPA	CONAMA	Viveiro	Pós-eletrólise
pH	6,5-9,0	6,5-8,5	7,76	8,12
Conduvidade (mS cm^{-1})	-	-	24,15	25,62
Nitrato (mg L^{-1})	≤ 10	0,40	10,20	31,50
Nitrito (mg L^{-1})	$\leq 1,0$	-	$< 0,0082$	-
Amônia (mg L^{-1})	-	-	0,71	$< 0,039$
Fosfato (mg L^{-1})	-	$\leq 0,05$	0,22	$< 0,03$
DQO (mg L^{-1})	-	-	1219,64	828,25
DBO (mg L^{-1})	-	-	14,20	33,40

O pH das amostras analisadas variou de 7,76 no efluente do viveiro a 8,12 após a eletrólise, mantendo-se em ambos os casos dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011. Esse intervalo indica que o processo eletroquímico não promoveu alterações significativas na acidez da água, preservando condições compatíveis com organismos aquáticos sensíveis.

A condutividade é um parâmetro essencial para a avaliação da qualidade da água, refletindo a concentração de sais dissolvidos. No manguezal estudado, esse parâmetro é fortemente influenciado pela maré, pois, durante a maré alta, a predominância da água do mar sobre a água doce do rio aumenta a salinidade. No efluente analisado, a condutividade apresentou valor de 24 mS cm^{-1} , dentro da faixa esperada para ambientes estuarinos. Embora não seja diretamente regulamentada pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, sua medição é fundamental tanto para monitorar a qualidade do efluente quanto para avaliar a intensidade da corrente durante o tratamento eletroquímico, uma vez que os eletrólitos presentes influenciam diretamente a eficiência do processo. De forma análoga, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA) reconhece a condutividade como um indicador-chave da composição iônica e do impacto antropogênico, mesmo não estabelecendo limites nacionais específicos, embora alguns estados adotem critérios regionais, especialmente para corpos d'água sensíveis ou degradados. Esses dados permitem avaliar o impacto potencial do efluente no ecossistema receptor, garantindo que os lançamentos sejam compatíveis com a dinâmica natural do manguezal e assegurando a eficiência operacional do sistema eletroquímico.

Além do pH e da condutividade, a presença de compostos nitrogenados no efluente é um fator crítico para a qualidade ambiental, e o monitoramento das diferentes formas de nitrogênio é essencial para avaliar os impactos da carcinicultura e prevenir a eutrofização.

No presente estudo, a concentração total de nitrogênio foi de $10,2 \text{ mg L}^{-1}$, valor próximo ao limite de 10 mg L^{-1} estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas de Classe 1, e coincidente com o padrão de potabilidade definido pela EPA (EUA). O nitrito (NO_2^-) apresentou concentração de $0,008 \text{ mg L}^{-1}$, bem inferior aos limites nacionais e internacionais, indicando baixo risco de toxicidade imediata para organismos aquáticos.

Após o processo eletroquímico, observou-se elevação do nitrato (de $10,20 \text{ mg L}^{-1}$ para $31,50 \text{ mg L}^{-1}$), comportamento compatível com a oxidação de amônia e outras espécies nitrogenadas a NO_3^- em meios contendo cloro ativo. Esse efeito colateral é amplamente documentado na literatura, que descreve a oxidação parcial ou completa de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ até NO_2^- e NO_3^- em sistemas de oxidação eletroquímica com eletrólitos clorados. Estudos recentes, como o de Iovino *et al.* (2023), confirmam que, em águas salobras, a oxidação eletroquímica tende a gerar

NO_3^- como produto, o que reforça a necessidade de uma etapa complementar de tratamento, como a desnitrificação biológica, quando houver exigência normativa para controle de nitrato.

O fósforo, determinado na forma de íon fosfato (PO_4^{3-}), apresentou concentração de $0,22 \text{ mg L}^{-1}$, valor superior ao limite de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para fósforo total em águas doces de Classe 1, e acima da orientação técnica da EPA (EUA), que recomenda valores $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em córregos e rios para prevenção da eutrofização. O fosfato é a principal forma de fósforo biodisponível na coluna d'água e atua como nutriente limitante em ecossistemas aquáticos, podendo desencadear floração de algas e desequilíbrio ecológico quando presente em excesso. Assim, a concentração observada ($0,22 \text{ mg L}^{-1}$) indica potencial risco de eutrofização, especialmente em corpos d'água de baixa renovação ou sob condições de acúmulo de nutrientes.

A remoção de 32% de DQO após 3 h de eletro-oxidação a 60 mA cm^2 e 4 L min^{-1} , embora moderada, é compatível com os valores frequentemente relatados para efluentes reais, cuja complexidade e presença de substâncias recalcitrantes dificultam a mineralização completa da matéria orgânica. Embora o CONAMA não especifique limites de DQO para águas naturais — isto é, corpos hídricos superficiais como rios, lagos e estuários — esse parâmetro é rotineiramente utilizado no monitoramento de efluentes. Da mesma forma, a EPA dos EUA não regulamenta a DQO em águas receptoras, mas a inclui nas autorizações de descarga do Sistema Nacional de Eliminação de Descargas de Poluentes (SNEDP), particularmente para descargas industriais e municipais.

A análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) revelou um aumento de $14,20 \text{ mg L}^{-1}$ para $33,40 \text{ mg L}^{-1}$ após o tratamento eletroquímico. Embora o resultado pareça contraintuitivo, esse incremento é explicado pela fragmentação de compostos orgânicos complexos em moléculas menores e mais biodisponíveis, promovida durante a eletrólise, o que eleva temporariamente a fração biodegradável da matéria orgânica (Moreira *et al.*, 2017). Tal comportamento indica oxidação parcial dos poluentes, frequentemente observada em processos de eletro-oxidação indireta.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, o limite de DBO $\leq 3 \text{ mg L}^{-1}$ aplica-se a águas doces Classe 1, sendo usado aqui apenas como referência comparativa, pois a norma não define valor específico para águas salobras. Já a US EPA não estabelece um limite nacional único, mas reconhece a DBO como parâmetro crítico para avaliação da eficiência de tratamento e da qualidade da água.

Esse comportamento indica que, embora a eletrólise seja altamente eficiente na degradação rápida de poluentes recalcitrantes, como a tetraciclina, uma fração da matéria

orgânica residual permanece disponível para assimilação biológica. Assim, a integração de um tratamento biológico subsequente — como reatores de lodo ativado ou sistemas de biofilme fixo — pode promover a mineralização complementar dessa fração, resultando em redução da DQO e controle da DBO, além da remoção de nutrientes excedentes (N e P). Essa abordagem híbrida, que combina a degradação química eficiente do processo eletroquímico com o polimento biológico, assegura maior sustentabilidade, desempenho operacional e conformidade ambiental, sobretudo em ecossistemas sensíveis, como os manguezais.

5.5. Considerações sobre aplicabilidade e perspectiva

O custo energético é um fator crítico na avaliação da aplicabilidade de processos de eletro-oxidação para a degradação de antibióticos em efluentes industriais. Neste estudo, utilizou-se um ânodo de mistura de óxidos metálicos Ti/RuO₂–Sb₂O₄–TiO₂, reconhecido por sua alta estabilidade eletroquímica, elevada capacidade de oxidação de contaminantes emergentes e resistência à corrosão em operação contínua. A escolha deste material permitiu otimizar a eficiência do processo sem comprometer a durabilidade do eletrodo, oferecendo desempenho superior em comparação a outros materiais metálicos convencionais (Santos *et al.*, 2021; Cavalcante, 2020).

Considerando a tarifa média de energia elétrica industrial em Sergipe, estimada em 0,666 R\$/kWh, o custo energético do processo utilizando o ânodo Ti/RuO₂–Sb₂O₄–TiO₂ foi relativamente competitivo, estimado em aproximadamente R\$ 4,0 m⁻³, significativamente inferior aos valores observados para eletrodos de alumínio ou ferro, que podem atingir R\$ 28,0 m⁻³ e R\$ 15,0 m⁻³, respectivamente. Esses dados destacam que a seleção adequada do material do eletrodo é essencial para viabilidade econômica, sobretudo em aplicações piloto ou industriais, mantendo alta eficiência (> 99% de remoção da tetraciclina) sem perda de seletividade.

Além da eficiência operacional, a eletro-oxidação contribui diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU: o ODS 6, ao garantir tratamento eficiente de efluentes e disponibilidade de água limpa; o ODS 14, ao reduzir poluentes em corpos d'água e proteger ecossistemas aquáticos; e o ODS 3, ao minimizar riscos à saúde humana relacionados à presença de antibióticos em águas naturais. Dessa forma, o investimento em eletro-oxidação, mesmo com custos energéticos relativamente altos, justifica-se pelo impacto ambiental e social positivo, aliado à robustez técnica do sistema.

O desempenho do ânodo Ti/RuO₂–Sb₂O₄–TiO₂ se mostrou determinante para a viabilidade do processo. Sua estabilidade, baixo consumo energético e possibilidade de

regeneração parcial conferem vantagens em operações contínuas. Em escala piloto, o sistema apresentou degradação rápida e consistente da tetraciclina, embora o monitoramento do consumo energético e ajustes na densidade de corrente e vazão sejam necessários para otimização. Perspectivas de aprimoramento incluem o aumento da área ativa do eletrodo, otimização de parâmetros operacionais e integração com processos biológicos subsequentes, de forma a reduzir custos e ampliar a eficiência, tornando o processo mais sustentável e competitivo em aplicações industriais.

6. CONCLUSÕES

O processo eletroquímico avaliado demonstrou elevada eficiência na degradação da tetraciclina, com remoções variando de 63,15% a 99,42%, sendo os melhores resultados associados a maiores tempos de eletrólise e densidades de corrente. A avaliação de consumo energético mostrou que condições intermediárias, como 3 h de eletrólise a 60 mA cm^{-2} e vazão de 4 L min^{-1} , proporcionaram alto desempenho ($> 99\%$) com consumo médio de $6,7 \text{ Wh L}^{-1}$.

O uso do ânodo de mistura de óxidos metálicos $\text{Ti/RuO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ foi determinante para o desempenho observado, combinando estabilidade eletroquímica, durabilidade e baixa demanda energética. Considerando a tarifa industrial local ($0,666 \text{ R\$/kWh}$), o custo energético estimado foi de aproximadamente $\text{R\$ } 4,0 \text{ m}^{-3}$, reforçando a viabilidade operacional do processo em escala piloto. Aplicado ao efluente real, o processo promoveu rápida degradação da tetraciclina, com desaparecimento do sinal espectrofotométrico nos primeiros 10 minutos.

A caracterização físico-química do efluente revelou parâmetros próximos aos limites da Resolução CONAMA nº 430/2011, com pH entre 7,76 e 8,12, condutividade de 24 mS cm^{-1} , nitrogênio total de $10,2 \text{ mg L}^{-1}$ e fosfato de $0,22 \text{ mg L}^{-1}$, este último acima do valor de referência para prevenção da eutrofização. O processo de eletro-oxidação promoveu redução de 32% na DQO, acompanhada de aumento da DBO, refletindo a formação de intermediários mais biodegradáveis e a oxidação parcial da matéria orgânica. Esses resultados demonstram o potencial do sistema eletroquímico como pré-tratamento, facilitando a integração com processos biológicos que completam a mineralização e garantem a conformidade ambiental do efluente.

Assim, confirma-se a aplicabilidade do processo eletroquímico com ânodo $\text{Ti/RuO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ como técnica eficiente, economicamente viável e ambientalmente adequada para o tratamento de efluentes de carcinicultura, equilibrando desempenho, consumo energético, custo operacional e compatibilidade com ecossistemas sensíveis, como os manguezais.

7. REFERÊNCIAS

- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. D. E. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>
- ADNAN, F. H.; PONS, M. N.; MOUSSET, E. Mass transport evolution in microfluidic thin film electrochemical reactors: New correlations from millimetric to submillimetric interelectrode distances. *Electrochemistry Communications*, v. 130, p. 107097, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107097>
- ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. Processos avançados de oxidação: Uma revisão sobre os fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e águas residuais industriais. *Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>
- ASSIS, R. C.; MAGESTE, A. B.; LEMOS, L. R.; ORLANDO, R. M.; RODRIGUES, G. D. Application of aqueous two-phase system for selective extraction and clean-up of emerging contaminants from aqueous matrices. *Talanta*, v. 223, p. 121697, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121697>
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 24th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2023.
- BARBOSA, M. P. R.; LIMA, N. S.; MATOS, D. B.; FELISARDO, R. J. A.; SANTOS, G. N.; SALAZAR-BANDA, G. R.; CAVALCANTI, E. B. Degradation of pesticide mixture by electro-Fenton in filter-press reactor. *Journal of Water Process Engineering*, v. 25, p. 222-235, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.008>
- BROWN, C. J.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C.; HAMMOND, J. K.; ROBINSON, D. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyzer. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 613-619, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF01092609>
- BULL, E. G.; CUNHA, C. L. N.; SCUDELARI, A. C. Water quality impact from shrimp farming effluents in a tropical estuary. *Water Science and Technology*, v. 83, n. 1, p. 123-136, 2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.559>
- CASTRO, J. A.; LÓPEZ-MALDONADO, J. T.; CÁRDENAS, J.; OROZCO, G.; BUSTOS, E.; RIVERA, F. F. Design of an electrochemical flow reactor prototype to the electro-oxidation of amoxicillin in aqueous media using modified electrodes with transition metal oxides.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 10, n. 2, p. 107165, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107165>

CHEN, T.-S.; TSAI, R.-W.; CHEN, Y.-S.; HUANG, K.-L. Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, n. 12, p. 8422-8434, 2014. (DOI informado na lista original não confere com esta revista)
CHENG, D.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; ZHANG, X.; VARJANI, S.; LIU, Y. Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 720, p. 137662, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137662>

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11–12, p. 1857-1862, 1994.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)

CORNEJO, O. M.; NAVA, J. L. Mineralization of the antibiotic levofloxacin by the electro-peroxone process using a filter-press flow cell with a 3D air-diffusion electrode. *Separation and Purification Technology*, v. 254, p. 117661, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117661>

DE MENEZES, F. L. G.; DA SILVA, A. J. C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Tratamento eletroquímico de efluente da carcinicultura: papel do material eletrocatalítico. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 7, p. 6061-6070, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7408-4>

DE SOUZA, Z. N.; DE MOURA, D. F.; DE ALMEIDA CAMPOS, L. A.; CÓRDULA, C. R.; CAVALCANTI, I. M. F. Antibiotic resistance profiles on pathogenic bacteria in Brazilian environments. *Archives of Microbiology*, v. 205, n. 5, p. 185, 2023.
<https://doi.org/10.1007/s00203-023-03524-w>

DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTIAGO SANTOS, G. de O.; VILAR, D. da S.; TORRES, N. H.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; CAVALCANTI, E. B.; BARRIOS EGUILUZ, K. I.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 198, p. 110659, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110659>

FIORZE, M.; SANTOS, E. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014. <https://doi.org/10.5902/2236117010541>
FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). *The State of World Fisheries and*

Aquaculture 2022: Towards Blue Transformation. Rome: FAO, 2022.
<https://doi.org/10.4060/cc0461en>

GARCÍA-ESPINOZA, D.; MIJAYLOVA NACHEVA, P. Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, v. 691, p. 417-429, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.118>

GARCÍA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Advances in electrochemical technologies for water treatment: Trends and perspectives. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 22, 84-90, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.001>

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, v. 9, p. 335-352, 1987. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

IOVINO, P.; FENTI, A.; GALOPPO, S.; NAJAFINEJAD, M. S.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Electrochemical removal of nitrogen compounds from a simulated saline wastewater. *Molecules*, v. 28, n. 3, p. 1306, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28031306>
 KIEJZA, D.; KOTOWSKA, U.; POLIŃSKA, W.; KARPIŃSKA, J. Perácidos – Novos oxidantes em processos de oxidação avançados: O uso de ácido peracético, peroximonossulfato e sais de persulfato na remoção de micropoluentes orgânicos de preocupação emergente – Uma revisão. *Science of the Total Environment*, v. 790, p. 148195, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148195>

KUMARI, P.; KUMAR, A. Advanced oxidation process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutants. *Results in Surface and Interfaces*, v. 11, p. 100122, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>

LACERDA, L. D.; WARD, R. D.; GODOY, M. D. P.; MEIRELES, A. J. A.; BORGES, R.; FERREIRA, A. C. 20-Years cumulative impact from shrimp farming on mangroves of northeast Brazil. *Frontiers in Forests and Global Change*, v. 4, p. 653096, 2021. <https://doi.org/10.3389/ffgc.2021.653096>

LEICHTWEIS, J.; VIEIRA, Y.; WELTER, N.; SILVESTRI, S.; DOTTO, G. L.; CARISSIMI, E. A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 160, p. 25-40, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.024>

LONG, F.; GHANI, D.; HUANG, R.; ZHAO, C. Versatile electrode materials applied in the electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: A systematic review. *Separation and Purification Technology*, (art. 128725), 2024 / 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128725>

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105-145, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 328, p. 122430, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430>

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

OTURAN, N.; WU, J.; ZHANG, H.; SHARMA, V. K.; OTURAN, M. A. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 140, p. 92-97, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.035>

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>

PARRA, K. N.; GUL, S.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 4, p. 1001-1009, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2833-8>

PÉREZ, J. F.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; LÓPEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A microfluidic flow-through electrochemical reactor for wastewater treatment: a proof-of-concept. *Electrochemistry Communications*, v. 82, p. 85-88, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.06.010>

REBOUÇAS, R. H.; SOUSA, O. V.; LIMA, A. S.; VASCONCELOS, F. R.; CARVALHO, P. B.; VIEIRA, R. H. S. F. Antimicrobial resistance profile of *Vibrio* species isolated from marine shrimp farming environments (*Litopenaeus vannamei*) at Ceará, Brazil. *Environmental Research*, v. 111, n. 1, p. 21-24, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.09.012>

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow – A review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8336-8367, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Aquatic life ambient water quality criteria – ammonia (freshwater) [EPA 822-R-13-001]. Washington, DC: US EPA, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). National primary drinking water regulations [EPA 816-F-09-004]. Washington, DC: US EPA, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Nutrient criteria technical guidance manual: rivers and streams [EPA-822-B-00-002]. Washington, DC: US EPA, 2000.