

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO DICLOFENACO SÓDICO UTILIZANDO H₂O₂/FENTON EM REATOR ELETROQUÍMICO

Robson S. Rocha e André A. G. F. Beati

Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, CP 6122, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Joaquim G. Oliveira e Marcos R. V. Lanza*

Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Eletroanalítica, Universidade São Francisco de Assis, 12916-900 Bragança Paulista - SP, Brasil

Recebido em 29/2/08; aceito em 26/9/08; publicado na web em 5/2/09

EVALUATION OF THE DEGRADATION OF SODIUM DICLOFENAC USING H₂O₂/FENTON IN ELECTROCHEMICAL REACTOR. This paper describes a degradation study of the anti-inflammatory sodium diclofenac in aqueous medium using an electro-chemical flow reactor with a gas diffusion electrode as cathode. Two degradation processes were compared: by H₂O₂ electro-generated and H₂O₂ electro-generated/Fe(II). Concentration of sodium diclofenac was determined during the experiments by HPLC. The changes in chemical oxygen demand (COD) were also evaluated. Under the specific reaction conditions, 350 mg L⁻¹ of H₂O₂ was electro-generated and 99.2% of sodium diclofenac was degraded, with 27.4% COD reduction. At the same conditions, but using Fe(II), drug degradation was 99.4% and the COD reduction was 63.2%.

Keywords: sodium diclofenaco; electrochemical reactor; gas diffusion electrode.

INTRODUÇÃO

A indústria farmacêutica ocupa um lugar de destaque, tanto no âmbito nacional quanto no internacional, quanto ao volume de recursos destinados ao desenvolvimento de novos fármacos e a sistemas de produção mais eficientes. Anualmente são produzidas grandes quantidades de produtos farmacêuticos com aplicação nas mais diversas áreas da saúde humana e animal, sendo que a maioria dos princípios ativos utilizados é de compostos orgânicos biologicamente ativos.

Considerando que os processos de produção mais modernos são planejados para maximizar a produção e minimizar a geração de resíduos ou efluentes líquidos, as operações de manutenção e limpeza das áreas de fabricação e equipamentos geram efluentes líquidos que necessitam de um tratamento adequado antes de serem descartados no meio ambiente. Outra fonte de efluentes é o processo de inutilização e/ou destruição de lotes de medicamentos com prazos de validade vencidos, que são recolhidos do mercado.

Um exemplo de princípio ativo largamente comercializado é o diclofenaco sódico, um fármaco não-esteróide com pronunciadas propriedades anti-reumática, anti-inflamatória, analgésica e anti-pirética. Este fármaco é um dos princípios ativos mais vendido no Brasil e esse grande consumo é devido a uma ampla diversidade de aplicações, que vão desde o tratamento pós-operatório até o tratamento pós-traumático da dor.^{1,2}

O grande consumo do diclofenaco sódico, sua diversificada forma de apresentação e sua variada fonte de geração de resíduos dentro da indústria, torna o estudo da degradação desse composto ativo e o conseqüente tratamento das águas residuárias da indústria farmacêutica de grande importância, devido ao impacto que esses compostos biologicamente ativos causam no meio ambiente. Para controle desses compostos ativos existentes nos despejos da indústria farmacêutica, existem vários processos de tratamento de efluentes

aquosos que podem ser utilizados, como o tratamento químico, biológico e a incineração do efluente.

As dificuldades observadas no tratamento usual de compostos da indústria farmacêutica abrem precedentes para a utilização de técnicas não convencionais, como as técnicas eletroquímicas de tratamento de resíduos e efluentes.³

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indireta, através de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos evitando, assim, a possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado.

Nesse sentido, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*. Alguns processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes, contendo substâncias orgânicas, propõem a conjugação dos processos anódicos de oxidação com a produção catódica *in situ* de espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio.

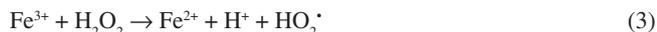
Neste âmbito, os reatores eletroquímicos que utilizam eletrodos de difusão gasosa (EDG) apresentam um grande avanço no processo catódico de geração de H₂O₂; a utilização destes eletrodos em reatores eletroquímicos permite, além da possibilidade de gerar catodicamente em meio ácido (Equação 1) peróxido de hidrogênio *in situ*, diminuir a diferença de potencial catodo/anodo, implicando em uma economia de energia elétrica considerável quando pensamos em uma escala industrial.^{4,5}



Diante da eletrogeração catódica *in situ* de peróxido de hidrogênio, o tratamento de efluentes ganha uma nova perspectiva, onde o H₂O₂ gerado atua diretamente na degradação de compostos orgânicos ou o H₂O₂ pode ser combinado com um catalisador metálico com o objetivo

*e-mail: marcos.lanza@saofrancisco.edu.br

de maximizar sua ação na degradação de orgânicos como, por exemplo, o eletro-Fenton, que combina H₂O₂ (eletrogerado catodicamente) com sulfato ferroso em meio ácido. Em uma primeira etapa, ocorre a formação do radical hidroxila (Equação 2) e posteriormente ocorre a regeneração do catalisador Fe²⁺, conforme as Equações 3 e 4.⁶



A utilização do sulfato ferroso como catalisador é largamente abordada na literatura, onde sua utilização associada ao H₂O₂ é colocada como uma das técnicas mais eficientes e abrangentes na degradação de compostos orgânicos, devido à alta taxa de formação de $\cdot\text{OH}$ a partir de H₂O₂ na presença de íons ferrosos.⁶⁻⁹

O objetivo deste artigo foi estudar o tratamento eletroquímico de efluentes simulados da indústria farmacêutica, contendo compostos biologicamente ativos, utilizando reatores de fluxo construídos com catodo de EDG e anodo de DSA[®].

PARTE EXPERIMENTAL

O estudo da degradação química/eletroquímica do diclofenaco sódico foi realizado em duas etapas. Na primeira realizou-se o estudo das reações redox da molécula do diclofenaco sódico, utilizando-se voltametria hidrodinâmica. Na segunda etapa, foi construído um reator eletroquímico de bancada, no qual foram feitos ensaios eletroquímicos com soluções contendo o fármaco. Nesta fase, foi avaliada a influência das principais condições operacionais sobre a constante de velocidade de degradação do diclofenaco sódico.

Estudo das reações redox do diclofenaco sódico

Para o estudo das reações de oxi-redução da molécula de diclofenaco sódico, foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando um eletrodo disco rotatório (RDE) de carbono vítreo. Para o registro das voltametrias utilizou-se um sistema potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT-30 com módulo de alta corrente (BSTR 10A) interfaciado com um computador PC. Para realização dos experimentos utilizou-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ durante cinco ciclos, na faixa de potencial de -1,5 a +1,0 V vs. Ag/AgCl. Como eletrólito de suporte, utilizou-se um meio não aquoso (250 mL de N,N Dimetil Formamida com 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de sódio).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos com um eletrodo de trabalho conectado ao módulo RDE, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Preparação do eletrodo de difusão gasosa

Para a construção do EDG utilizou-se uma massa composta com pigmento gráfico condutivo do tipo negro de fumo da família Printex 6L da Degussa e como aglomerante hidrofóbico, uma dispersão Dyneon TF 3035 PTFE da 3M (dispersão com 60% de PTFE). A preparação da massa catalítica e construção do EDG seguiu procedimentos descritos na literatura.^{10,11}

Reator eletroquímico

Para o registro das voltametrias e para a realização das eletrólises foi utilizado um reator eletroquímico do tipo *flow-by*, com apenas um

compartimento, tendo sido construído com placas de PVC montadas na forma de um filtro-prensa, projetado para ser acoplado em um sistema de recirculação com capacidade de 2,0 L.

No reator utilizou-se um eletrodo do tipo EDG (com 20% de PTFE) na placa catódica (com uma área geométrica total de aproximadamente 20 cm²), um *Dimensionally Stable Anodes* (DSA-Cl₂[®]) da De Nora do Brasil Ltda na placa anódica (com uma área geométrica total de 250 cm²) e como referência um fio de platina, localizado na face de um EDG, conectado a uma eletrodo de referência Ag/AgCl. Entre as duas placas, anódica e catódica, foi colocado um espaçador, promovendo uma distância uniforme de 3 mm entre as duas placas. O reator foi conectado a um sistema de recirculação, composto por bombas e medidores de vazão, responsável pela vazão estável do eletrólito através do reator.

Degradação do diclofenaco sódico

O estudo da degradação do diclofenaco sódico foi dividido em duas etapas: estudo da eletrogeração de H₂O₂ no reator eletroquímico e, estudo da degradação química/eletroquímica do diclofenaco sódico. Para estas duas etapas utilizou-se a técnica de eletrólise à corrente constante no reator eletroquímico em interface com uma fonte de tensão estabilizada Tectrol TC 20-05. Para a realização das eletrólises foram estabelecidas as correntes 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 A em relação ao catodo. O volume do eletrólito utilizado foi 1,2 L de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ para a eletrogeração de H₂O₂ e para o estudo da degradação do fármaco (200 mg L⁻¹ de diclofenaco sódico) ambos os eletrólitos com pH natural de 5,8. Para os ensaios de degradação via Fenton foi acrescido 1x10⁻² mol L⁻¹ de FeSO₄ e em todos os ensaios foi aplicado fluxo de O₂ com pressão de 0,20 Bar aproximadamente e a vazão foi de 200 L h⁻¹. Durante os experimentos foram retiradas amostras (aproximadamente 15 mL) em intervalos de tempo regulares.

Instrumentação e procedimento de análise

Para quantificar o H₂O₂ eletrogerado no reator eletroquímico, as amostras coletadas foram analisadas utilizando uma solução de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 2,4x10⁻³ mol dm⁻³ e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Lambda 40 da Perkin Elmer Instruments), os espectros foram registrados no intervalo de 200 a 500 nm e a absorbância da solução determinada em 350 nm. A concentração do H₂O₂ eletrogerado foi determinado conforme descrito na literatura.¹⁰

Com relação à degradação do diclofenaco, as amostras retiradas durante as eletrólises foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu modelo 20A, com detector UV/Visível SPD-20A. A fase estacionária utilizada foi uma coluna 250 x 4,6 mm (coluna C₁₈) e a fase móvel composta de uma mistura de metanol e ácido fosfórico 18,7x10⁻³ mol L⁻¹ em uma proporção de 80:20.¹² Para estas amostras das eletrólises, foi determinada a demanda química de oxigênio (DQO), utilizando um reator de digestão da Hach, e para a leitura dos resultados foi utilizado um espectrofotômetro Visível Hach modelo Odyssey. Todas as análises foram efetuadas em duplicata em tubos Hach com reagente na faixa de concentração de 0-1500 mg L⁻¹ de DQO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo das reações redox do diclofenaco sódico

O objetivo de se utilizar o N,N Dimetil Formamida (DMF), como eletrólito não aquoso, foi por ser tratar de um solvente orgânico isento de água e conseqüentemente livre de H⁺, característica essa que auxilia na observação das reações redox. O H⁺, em excesso no caso do meio aquoso, pode interferir na reação (protonando ou desprotonando a

molécula orgânica) quando o H^+ entra rapidamente em equilíbrio, estabiliza a molécula e assim encobre possíveis sinais de reações redox que podem estar ocorrendo.

A Figura 1 mostra a influência da adição do diclofenaco em DMF. Observa-se o aparecimento de dois picos de oxidação (A e C), em aproximadamente $-0,33$ V vs. Ag/AgCl e $0,57$ V vs. Ag/AgCl respectivamente e também o aparecimento de dois picos de redução (B e D), em aproximadamente $0,72$ V vs. Ag/AgCl e $0,05$ V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Observando o voltamograma do diclofenaco nota-se que a oxidação do diclofenaco pode estar acontecendo em duas etapas, região (A) e região (C), nota-se ainda que a reação de oxidação do fármaco, nessa faixa de potencial, não está sofrendo influência do fenômeno de adsorção no eletrodo pois, entre cada um dos dois picos, a corrente retorna a valores próximos às correntes do eletrólito, região (E).

Observando ainda a Figura 1, nota-se na região (D) um discreto pico de redução e na região (B) outro pico de redução, porém com uma corrente de pico maior. As análises das reações do diclofenaco sódico no eletrodo de carbono vítreo em meio não aquoso mostram que o fármaco sofre reações redox. Diante destes resultados, assumiu-se que o diclofenaco apresenta reações redox e é passível de degradação eletroquímica, por esse motivo estabeleceu-se como próxima etapa a degradação do fármaco em um reator eletroquímico.

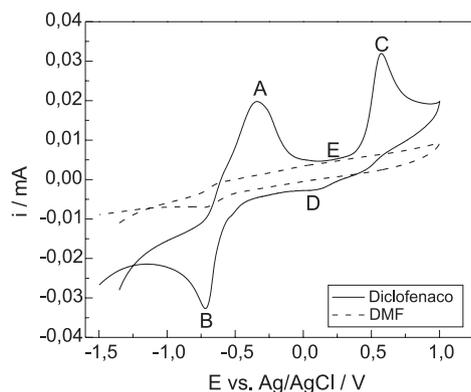


Figura 1. Voltamograma do primeiro ciclo do eletrodo RDE de CV em DMF com e sem 200 ppm de Diclofenaco, na faixa de potencial determinada: $-1,50$ a $+1,00$ V, com velocidade de varredura de 20 $mV s^{-1}$ e 0 rpm de rotação do eletrodo

Estudo da degradação do diclofenaco sódico

A degradação do diclofenaco sódico em reator eletroquímico baseia-se na oxidação via H_2O_2 eletrogerado no catodo (EDG) e na oxidação do fármaco na superfície do anodo (DSA). Diante da importância da concentração do H_2O_2 para a degradação, foram realizados diversos experimentos com o objetivo de determinar a eficiência do reator eletroquímico em eletrogerar H_2O_2 , para isso utilizou-se uma fonte de tensão conectada ao reator eletroquímico, para verificar em qual corrente ocorre a formação da maior quantidade de H_2O_2 no reator eletroquímico.

A geração de H_2O_2 no reator eletroquímico baseia-se na reação de redução do oxigênio, essa reação ocorre no eletrodo de difusão gasosa, utilizado como catodo no reator. A seguir são apresentados os resultados da geração do H_2O_2 em relação à densidade de corrente aplicada.

A Figura 2 mostra o comportamento da eletrogeração de H_2O_2 em reator eletroquímico. Nota-se que o aumento da corrente aplicada influencia proporcionalmente na geração do H_2O_2 , onde a menor corrente (1 A) alcançou a menor concentração, 214 $mg L^{-1}$, ao final da eletrólise e, conseqüentemente, a maior corrente aplicada (4 A)

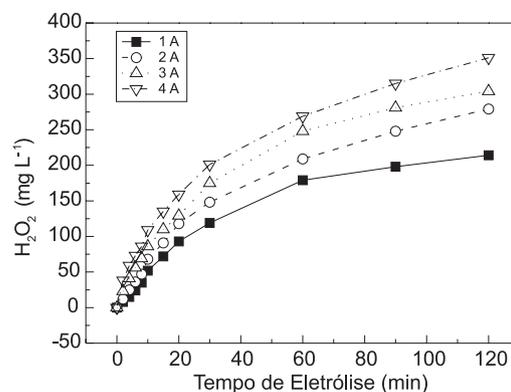


Figura 2. Eletrogeração de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise para as diferentes correntes aplicadas; eletrólito: $1,2$ L de K_2SO_4 $0,1$ M com uma vazão de 200 $L h^{-1}$

alcançou a maior concentração, 351 $mg L^{-1}$.

Observando a variação da concentração do H_2O_2 gerado em função do tempo de eletrólise, nota-se o início da estabilização da concentração do peróxido nos últimos 30 min dos experimentos. Essa estabilização da concentração do H_2O_2 pode estar associada à oxidação do H_2O_2 na superfície do anodo, sendo que reator é dotado de apenas uma câmara interna e este fato pode contribuir para que o peróxido gerado no catodo se oxide em contato com o anodo.

Considerando que o reator eletroquímico é eficiente na eletrogeração de H_2O_2 , iniciou-se o estudo da degradação do diclofenaco sódico, utilizando H_2O_2 gerado. Durante as eletrólises, a concentração do fármaco foi monitorada por CLAE a partir das amostras retiradas do reator eletroquímico.

Na Figura 3 observa-se o comportamento da concentração do diclofenaco durante as eletrólises no reator. A concentração do fármaco diminui rapidamente nos primeiros 20 min de experimento, comportamento que se reproduz em todas as eletrólises. A Tabela 1 relaciona as reduções na concentração do diclofenaco durante as eletrólises à corrente aplicada.

Comparando a Figura 3 com as reduções do diclofenaco da Tabela 1, nota-se que a molécula do fármaco é facilmente modificada, pois sua concentração decai rapidamente nos primeiros 20 min de experimento e a partir desse ponto as concentrações variam com uma taxa reduzida até o final do experimento. Observando ainda o decaimento da concentração do fármaco, verificou-se que a degradação do diclofenaco está associada diretamente à corrente aplicada ao sistema, pois as maiores correntes alcançaram as maiores reduções do diclofenaco e em um menor tempo de experimento.

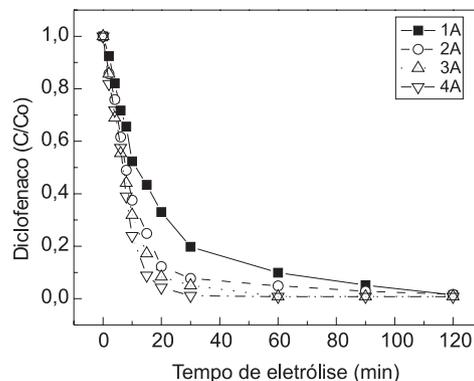
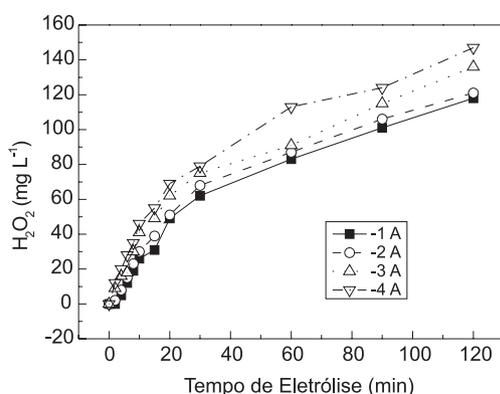


Figura 3. Decaimento da concentração normalizada de diclofenaco em função do tempo de eletrólise, nas correntes mostradas na figura. Utilizou-se $1,2$ L de K_2SO_4 $0,1$ M com 200 $mg L^{-1}$ de diclofenaco com vazão de 200 $L h^{-1}$

Tabela 1. Decaimento da concentração do Diclofenaco e DQO via H_2O_2 e via Fenton

Corrente Aplicada	Via H_2O_2		Via Fenton	
	Decaimento Diclofenaco (%)	Decaimento DQO (%)	Decaimento Diclofenaco (%)	Decaimento DQO (%)
1A	98,4	15,0	98,7	27,1
2A	98,5	15,5	99,2	32,6
3A	99,1	22,0	99,3	49,6
4A	99,2	27,4	99,4	63,2

Diante das características da degradação química/eletroquímica estarem associadas também à oxidação química do fármaco via H_2O_2 e considerando que a próxima etapa é o estudo da degradação via Fenton/oxidação eletroquímica, quantificou-se o H_2O_2 residual durante os experimentos de degradação do diclofenaco e os resultados são apresentados na Figura 4.

**Figura 4.** Concentração de H_2O_2 residual em função do tempo de degradação do diclofenaco para as diferentes correntes aplicadas; eletrólito: 1,2 L de K_2SO_4 0,1 M + 200 mg L^{-1} de diclofenaco com uma vazão de 200 $L h^{-1}$

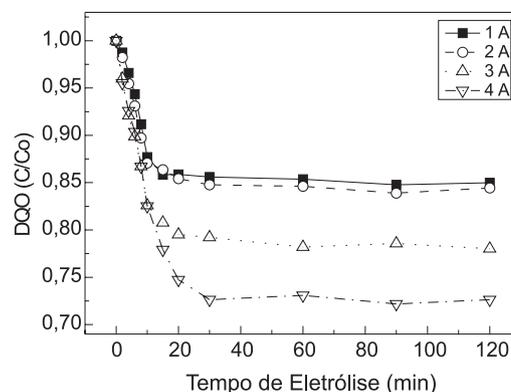
Na Figura 4, observam-se as concentrações de H_2O_2 residual durante as eletrólises com diclofenaco sódico; essa concentração de peróxido se forma, provavelmente, devido à baixa velocidade de formação de radicais hidroxila (OH) a partir do H_2O_2 .⁶⁻⁹

Diversos trabalhos publicados mostram que a degradação de compostos via H_2O_2 ocorre através do ataque do OH na molécula orgânica, porém esse ataque é lento devido à baixa taxa de conversão do H_2O_2 em OH ; devido a esse fato, ocorreu um acúmulo de peróxido residual, no qual o tempo de eletrólise não foi suficiente para a conversão para OH e conseqüente oxidação da molécula do diclofenaco.¹²⁻¹⁶

Observando os resultados (Figura 3 e Tabela 1), nota-se que o fármaco foi degradado quase totalmente. Com o objetivo de estabelecer o grau de diminuição da demanda de oxigênio das amostras, foi determinada a demanda química de oxigênio (DQO) e os resultados são apresentados na Figura 5.

A Figura 5 mostra ainda, uma diminuição na DQO nos primeiros 20 min de eletrólise, seguida de uma estabilização da DQO em função do tempo. Esse comportamento mostra que a oxidação dos compostos orgânicos (diclofenaco e sub-produtos) acontece no início da eletrólise, mas não ocorre a oxidação completa da carga orgânica, como mostra a Tabela 1.

Observando a Figura 5 e a Tabela 1, nota-se que a carga orgânica foi oxidada, porém sua DQO decai rapidamente nos primeiros 20 min de experimento e a partir desse ponto a concentração se comporta de

**Figura 5.** Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise para todas as correntes aplicadas, descontados os valores de DQO referente ao H_2O_2 residual

forma quase linear em função do tempo de eletrólise. Observando ainda o decaimento da DQO, nota-se que a oxidação da matéria orgânica está associada diretamente à corrente aplicada ao sistema, pois as maiores correntes alcançaram as maiores reduções de DQO.

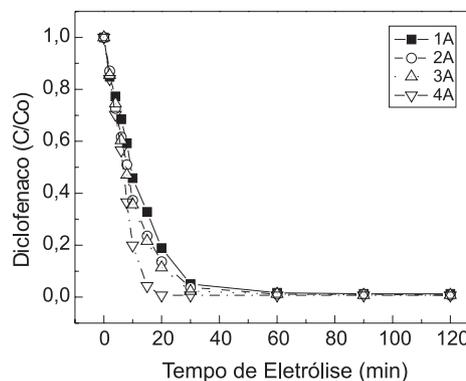
Diante dos resultados apresentados, planejou-se utilizar o H_2O_2 residual para melhorar os resultados da DQO, através do acréscimo de um catalisador Fe^{2+} ($FeSO_4$) que atuou na formação de OH a partir do H_2O_2 presente no eletrólito; a associação do H_2O_2 com o íon Fe^{2+} é conhecido na literatura como reagente de Fenton.^{6-9,13-20}

Na Figura 6 observa-se o comportamento da concentração do diclofenaco durante as eletrólises no reator na presença de íons Fe^{2+} . A concentração do fármaco diminui rapidamente nos primeiros 20 min de experimento, comportamento que se reproduz em todas as eletrólises. A Tabela 1 relaciona as reduções na concentração do diclofenaco durante as eletrólises à corrente aplicada.

Observando a Figura 6 com a Tabela 1, nota-se que o fármaco foi degradado quase totalmente e para se estudar o quanto foi reduzida a carga orgânica durante estes experimentos com sulfato ferroso, foi quantificada a demanda química de oxigênio (DQO).

A Figura 7 mostra o decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise na presença de 10 $mM L^{-1}$ $FeSO_4$. Nota-se uma diminuição acentuada da DQO até 20 min de eletrólise, a partir desse ponto observa-se uma estabilização da demanda de oxigênio. A Tabela 1 compara a redução da carga orgânica em função da corrente aplicada.^{21,22}

Comparando a Figura 7 com as reduções da DQO da Tabela 1, nota-se que a carga orgânica foi oxidada, porém sua concentração decai

**Figura 6.** Decaimento da concentração normalizada de diclofenaco em função do tempo de eletrólise, nas correntes mostradas na figura. Utilizou-se 1,2 L de K_2SO_4 0,1 M com 200 mg L^{-1} de diclofenaco + 10 mM de $FeSO_4$ e com vazão de 200 $L h^{-1}$

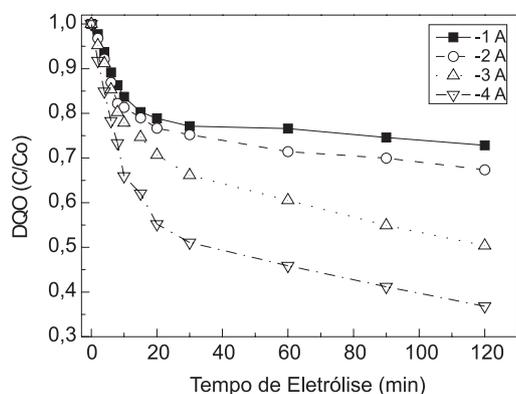


Figura 7. Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise para todas as correntes aplicadas na presença de íons Fe^{2+}

rapidamente nos primeiros 20 min de experimento e a partir desse ponto a concentração cai lentamente até o fim da eletrólise. Observando ainda o decaimento da DQO, nota-se que a oxidação da matéria orgânica está associada diretamente à corrente aplicada ao sistema, pois as maiores correntes alcançaram as maiores reduções de DQO.¹⁶⁻²¹

Comparando os resultados da degradação Fenton/eletroquímica do diclofenaco sódico, onde o fármaco se oxida via OH catalisado pela presença de íon ferroso e na superfície do anodo, ocorre o decaimento quase total da sua concentração (degradação de 99,4% em 4 A), porém a diminuição da DQO não acompanha esse efeito, pois mostra um relativo decaimento da demanda de oxigênio (63,2% em 4 A), estes resultados mostram que a degradação forma subprodutos, que não são identificados na CLAE, nas condições de análise.^{23,24}

Consumo energético do sistema

Para uma comparação mais completa do tratamento eletroquímico de efluentes simulados contendo diclofenaco sódico, foi analisado o consumo de energia elétrica envolvido no processo de remoção da demanda química de oxigênio.

Nas eletrólises realizadas, o potencial de célula (E_{cel}) e a corrente elétrica (i) aplicada ditam o consumo elétrico (CE), associado a quantidade de DQO removida obtém-se o gasto de energia elétrica por kg de remoção, conforme a Equação 5.

$$E \text{ (kW/h)} = \frac{E_{cel} \cdot i \text{ (A)}}{m \text{ (kg)}} \quad (5)$$

Quando se compara o processo de degradação via H_2O_2 com o processo via Fenton, observa-se nas mesmas condições experimentais um aumento no consumo energético, onde o processo via H_2O_2 gastou 528,8 kWh por kg de DQO removido, enquanto o processo de degradação via Fenton gastou 354,8 kWh por kg de DQO removido, ou seja, a diminuição da DQO é energeticamente mais favorável via Fenton, possivelmente associada a maior formação de espécies $\cdot OH$ na presença de Fe^{2+} , se comparado com o processo via H_2O_2 onde não existe um catalisador para essa função.

CONCLUSÃO

O reator eletroquímico utilizado para degradação eletroquímica do diclofenaco sódico mostrou-se eficiente na eletrogeração de H_2O_2 , a partir da reação de redução do O_2 . Em todas as correntes estudadas, o máximo na concentração de peróxido foi alcançado com a corrente de 4,0 A, chegando a 351 mg L^{-1} em 2 h de eletrólise.

A degradação do diclofenaco, nos dois sistemas estudados, mos-

trou que o acréscimo de íons ferroso no sistema aumenta a cinética de diminuição da DQO. A base da degradação de compostos orgânicos é a formação de $\cdot OH$ no meio reacional; em virtude disso, as melhores cinéticas ocorreram nas eletrólises a 4,0 A, devido a maior geração de H_2O_2 nessas correntes.

Quanto à redução das concentrações iniciais, a degradação via H_2O_2 reduziu em 99,2% a concentração inicial do diclofenaco e alcançou uma redução na DQO de 27,4% do total da carga inicial com um gasto energético de 528,8 kWh por kg de DQO removido. Com relação à degradação via Fenton, a redução do diclofenaco alcançou 99,4% da concentração inicial, enquanto a DQO chegou a 63,2% da carga orgânica total com um gasto energético de 354,8 kWh por kg de DQO removido.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

REFERÊNCIAS

- Holst, A.; Evers, H.; *Experimental studies of new topical anaesthetics on the oral mucosa* **1989**, *58*, 1345.
- Bonfim, J. R. A.; *Boletim Sobravime* **2004**, *40/41*, 23.
- Di Bernardo, L.; A. D. B. Dantas, A. D. B.; *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*, 2ª ed., Rima: São Paulo, 2005, vol. 2.
- Ragnini, C. A. R.; Di Iglia, R. A.; Bertazzoli, R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 252.
- Vielstich, W.; *Fuel Cells – Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy*, 1970, p. 501.
- Skoumal, M.; Cabot, P.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Garrido, J. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal.* **2006**, *66*, 228.
- Sires, I.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Cabot, P.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E.; *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D1.
- Gaudiano, M. C.; Valvo, L.; Bertocchi, P.; Manna, L.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2003**, *32*, 151.
- Pérez-Estrada, L. A.; Malato, S.; Gernjak, W.; Agüera, A.; Thurman, E. M.; Ferrer, I.; Fernández-Alba, A. R.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8300.
- Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 63.
- Forti, J. C.; Nunes, J. A.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 527.
- Florey, K.; *Analytical Profiles of Drug Substances* **1990**, *19*, 123.
- Harrington, T.; Pletcher, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2983.
- Hofmann, F.; Freier, U.; *Appl. Catal.* **2007**, *70*, 447.
- Zwiener, C.; Frimmel, F. H.; *Water Res.* **2000**, *34*, 1881.
- Vogna, D.; Marotta, R.; Napolitano, A.; Andreozzi, R.; d'Ischia, M.; *Water Res.* **2004**, *38*, 414.
- Molinari, R.; Pirillo, F.; Loddo, V.; Palmisano, L.; *Catal. Today* **2006**, *118*, 205.
- Sharma, V. K.; Mishra, S. K.; *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *3*, 182.
- Skoumal, M.; Cabot, P.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Garrido, J. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal.* **2006**, *66*, 228.
- Waterston, K.; Wang, J. W.; Bejan, D.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 277.
- Ravina, M.; Campanella, L.; Kiwi, J.; *Water Res.* **2002**, *36*, 3553.
- Pérez-Estrada, L. A.; Maldonado, M. I.; Gernjak, W.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; Ballesteros, M. M.; Malato, S.; *Catal. Today* **2005**, *101*, 219.
- Weigel, S.; Kallenborn, R.; Hühnerfuss, H.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1023*, 183.
- Galmier, M. J.; Bouchon, B.; Madelmont, J. C.; Mercier, F.; Lartigue, C.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *38*, 790.