

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE RANITIDINA *via* H₂O₂ ELETROGERADO/FENTON EM UM REATOR ELETROQUÍMICO COM ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA

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

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 26/2/08; aceito em 25/7/08; publicado na web em 20/1/09

STUDY OF THE RANITIDINE DEGRADATION BY H₂O₂ ELECTROGENERATED/FENTON IN A ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH GAS DIFFUSION ELECTRODE. The study of the electrochemical degradation of the ranitidine was developed using an electrochemical reactor with a gas diffusion electrode (GDE) as cathode. The electrolysis experiments was performed at constant current ($1 \leq A \leq 10$) and flow rate of 200 L h⁻¹. The process of drug degradation, chemical/electrochemical and electro-Fenton ways, using electrochemical reactor showed best efficiency at current values of ≥ 4 A. The process reached a production of 630 mg L⁻¹ of the H₂O₂ at 7 A. The ranitidine concentrations was reduced in 99.9% (HPLC) and chemical oxygen demand (COD) was reduced in 86.7% by electro-Fenton.

Keywords: ranitidine degradation; hydrogen peroxide; gas diffusion electrodes.

INTRODUÇÃO

Os processos produtivos utilizados nas indústrias farmacêuticas geram um tipo de despejo característico, pois além da formulação de medicamentos, muitas plantas industriais produzem os princípios ativos por processos de síntese química direta ou através de processos fermentativos com a posterior extração. Anualmente são produzidas grandes quantidades de produtos farmacêuticos com aplicação nas áreas da saúde humana e animal.

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Estudos relatam que a presença de fármacos residuais em águas superficiais pode ser um indicativo de contaminação por esgoto das ETEs.¹

Após a administração do fármaco, uma parte significativa do princípio ativo é excretada pelo corpo humano para o esgoto doméstico. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETEs. Sendo assim, muitas substâncias residuais persistem a vários processos de tratamento convencional de água. Os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico, ou seja, 50 a 90% de uma dosagem do fármaco são excretados inalterados e persistem no meio ambiente. O uso desenfreado de diversos princípios ativos acarreta dois problemas ambientais, um é a contaminação dos recursos hídricos e o outro, é que alguns microorganismos presentes na biota tendem a criar resistência a esses fármacos. As bactérias podem fazer, e frequentemente o fazem, mudanças no seu material genético, adquirindo resistência aos fármacos. Assim, uma bactéria presente em um rio que contenha traços do princípio ativo ou até mesmo de seus metabólicos pode adquirir resistência a essas substâncias.¹⁻⁴

Os fármacos residuais merecem uma atenção especial, pois têm sido amplamente discutidos na literatura, devido ao seu potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente e por serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana, quanto na medicina veterinária (crescimento do gado, na aquicultura e produção avícola e suína).⁴⁻⁸

Uma outra fonte de contaminação ambiental que tem sido observada é conseqüente da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas cercanias do aterro.⁹

Os resíduos da indústria farmacêutica provêm, principalmente, das áreas de produção, desde a pesagem das matérias-primas até a embalagem e o acondicionamento do produto final. Porém os tratamentos dos efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas apresentam restrições quanto à utilização dos processos químicos e biológicos, tornando a incineração térmica o processo mais eficaz, apesar do seu elevado custo e da geração de outros tipos de efluentes que necessitam de tratamento.^{9,10}

Um tipo de composto, representativo da categoria dos antiulcerosos, produzido e utilizado em grande escala pelas suas propriedades farmacológicas e que pode estar presente nos efluentes advindos das linhas de produção de indústrias farmacêuticas é a ranitidina. A aplicação deste composto é indicada em casos de prevenção e tratamento de úlceras duodenais e gástricas, síndrome de Zollinger-Ellison, esofagite de refluxo, hemorragia intestinal alta, prevenção de pneumonite de aspiração e como auxiliar no tratamento de artrite. A sua fórmula mínima é C₁₃H₂₂N₄O₃S e a sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 1.

Como alternativa ao tratamento convencional de efluentes farmacêuticos, a tecnologia eletroquímica pode ser considerada uma tecnologia não-convencional que 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*.^{11,12}

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

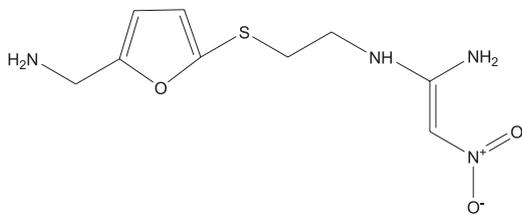


Figura 1. Fórmula estrutural da ranitidina

Entre as tecnologias não-convencionais, a tecnologia eletroquímica de tratamento de resíduos e efluentes apresenta como grande vantagem a sua compatibilidade ambiental, considerando-se o fato de que o principal reagente, o elétron, é um “reagente limpo”. A aplicação deste tipo de tecnologia à cadeia produtiva pode seguir duas estratégias sinérgicas: o desenvolvimento de novos processos que apresentem menor impacto ambiental e o tratamento de resíduos e efluentes gerados na cadeia produtiva. No tratamento eletroquímico de efluentes orgânicos, como os gerados nas indústrias farmacêuticas, as moléculas orgânicas são degradadas por reações que ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada.^{11,12}

A aplicação da tecnologia eletroquímica em processos de remediação aos problemas ambientais oferece um promissor impacto a esta causa, principalmente por colaborar com os tratamentos de poluentes aquosos. A utilização de reatores eletroquímicos com eletrodos de difusão gasosa (EDG) na geração *in situ* de H_2O_2 permite o tratamento de soluções contendo substâncias orgânicas, podendo ser empregado como pré ou pós-tratamento, juntamente a outros processos como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs).¹²⁻¹⁶

A produção de H_2O_2 em eletrodos do tipo EDG baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio. Este tipo de eletrodo não sofre limitações impostas pela concentração do gás no meio aquoso e nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo, como nos eletrodos convencionais.¹⁶⁻¹⁸

Os EDG atuam como um suporte para as reações eletroquímicas, favorecendo o contato entre os reagentes, facilitando a rápida remoção dos produtos de reação e transportando facilmente a corrente elétrica do/para o eletrodo.

Estes eletrodos apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma grande variedade de canais, interligando duas interfaces maiores de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo adsorva e promova um consumo de gás eficiente, a partir de um grande número de partículas catalíticas distribuídas no interior dessa estrutura porosa.¹⁷⁻¹⁹

Os eletrodos do tipo EDG são compostos por uma matriz condutora, uma fase hidrófoba e um coletor de corrente elétrica. A construção de um eletrodo de difusão gasosa necessita de uma matriz condutora, geralmente um pigmento grafítico condutor. Esse eletrodo deve permitir um contato íntimo das partículas catalíticas com a solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa.¹⁶⁻¹⁸

Neste trabalho são apresentados os resultados do tratamento eletroquímico da ranitidina via geração de H_2O_2 e utilização do processo Fenton em um reator eletroquímico com catodos de EDG.

PARTE EXPERIMENTAL

Para os ensaios eletroquímicos de produção de H_2O_2 e degradação da ranitidina foi construído um reator eletroquímico em placas de PVC, com dimensões de 49,5 x 15,0 x 1,0 cm, do tipo *flow-by* de um único compartimento. Foi utilizada como eletrodos, uma chapa de $DSA^{®}-Cl_2$ com área geométrica de 250 cm² como anodo e como

catodo foram utilizados três eletrodos do tipo EDG como 20% de PTFE, totalizando uma área geométrica catódica de 60 cm². Para garantir vedação do reator e permitir o escoamento do fluxo do eletrólito perpendicularmente ao sentido do fluxo de corrente foi empregada uma manta de borracha de 0,5 cm de espessura, o que promoveu uma distância entre catodo e anodo de aproximadamente 0,36 cm depois de fixadas as placas do reator. Na Figura 2 pode ser observado o esquema da montagem do reator eletroquímico.

Os ensaios de eletrólise foram realizados à corrente constante em uma fonte de tensão/corrente estabilizada modelo TCA 40 Vcc/50 A da Tectrol acoplada ao sistema de recirculação acoplado ao reator eletroquímico. Na Figura 3 pode-se observar que o sistema de recirculação ao qual o reator eletroquímico (A) estava acoplado era composto por um medidor de vazão (E), uma bomba hidráulica (D), um reservatório de PVC de 4,5 L (B) com amostrador (C) e conexões hidráulicas interligando o sistema.

Para os ensaios de degradação do princípio ativo da ranitidina (Luper Farmacêutica Ltda de Bragança Paulista-SP, lote n° 05020137/05) foi simulado um efluente sintético de 200 ppm de concentração. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo regular, totalizando aproximadamente 40 mL em um período de 120 min de eletrólise. Como eletrólito foi utilizado 4,0 L K_2SO_4 0,1 M, sob regime de

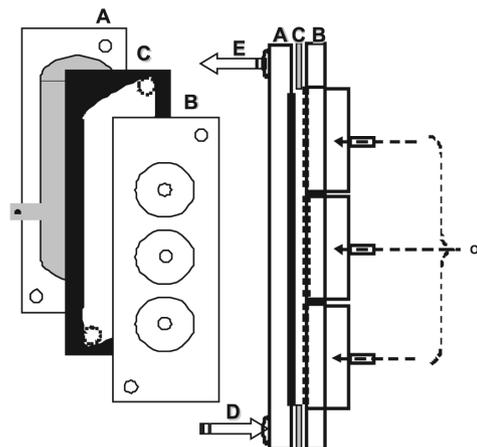


Figura 2. Representação esquemática do reator eletroquímico: (A) placa anódica ($DSA^{®}$), (B) placa catódica (EDG e suas respectivas câmaras de gás), (C) borracha de vedação que permite o fluxo do eletrólito, (D) entrada do eletrólito e (E) saída do eletrólito

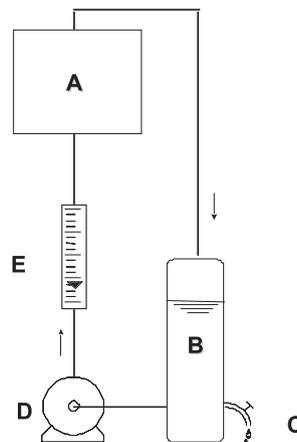


Figura 3. Representação esquemática do sistema de recirculação do reator eletroquímico, sendo: (A) reator eletroquímico, (B) reservatório, (C) amostrador, (D) bomba hidráulica e (E) medidor de vazão

recirculação a 20 °C e insuflamento de O₂ com pressão de 0,2 Kgf cm². Os valores de corrente aplicada estiveram entre 1 A ≤ i ≤ 10 A e vazão de 200 L h⁻¹.

Para verificação da eficiência do reator eletroquímico na eletrogeração de H₂O₂ utilizado na degradação da ranitidina, foi utilizado um método espectrofotométrico de quantificação de H₂O₂ através da complexação com molibdato de amônia ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 2,4 mmol dm⁻³) em meio ácido (0,5 mol dm⁻³) e analisado 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 foi determinada em 350 nm. A diminuição da concentração da molécula da ranitidina foi acompanhada por CLAE da Shimadzu modelo 20A, com detector UV/Visível SPD-20A. Utilizou-se uma fase estacionária reversa, coluna 250 x 4,6 mm (coluna C₁₈) de marca Shimadzu Shim – Pack CLC – ODS (M), e a fase móvel composta de uma mistura de metanol e acetato de amônia 100 mM em uma proporção de 65:35. A velocidade de fluxo da fase móvel foi de 1,0 mL min⁻¹ e o comprimento de onda analisado pelo detector UV/Visível foi 322 nm. Para medir o grau de degradabilidade do fármaco foi realizada a análise de 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 triplicata em tubos Hach com reagente na faixa de concentração de 0-150 mg L⁻¹ de DQO, 0,1 N de dicromato de potássio em meio ácido.¹²⁻²⁰

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrólise a corrente constante

Com o objetivo de estudar a degradação da molécula de ranitidina foram realizadas eletrólises a corrente constante, utilizando uma fonte de corrente contínua, para o processo de eletrogeração *in situ* do H₂O₂, e um processo oxidativo avançado (POA's) utilizando íons de Fe²⁺, conhecido como eletro-Fenton. A seguir são apresentados e discutidos os resultados da eletrogeração do H₂O₂ e a degradação da Ranitidina no reator eletroquímico, que foram acompanhadas por técnicas analíticas, como UV-Vis, HPLC e DQO.

Espectrofotometria (UV-visível)

A espectrofotometria Uv-Vis foi utilizada para a determinação do teor de H₂O₂ nas amostras eletrogeradas durante as eletrólises de produção de H₂O₂. O complexo de molibdato formado juntamente com o H₂O₂ apresenta uma coloração amarela, que é absorvida em 350 nm.²⁰

Considerando que a eletrogeração de H₂O₂ ocorre pela reação de redução do oxigênio na superfície do EDG, esta produção de H₂O₂ no interior do reator eletroquímico pode ser visualizada na Figura 4, que demonstra o aumento da concentração da espécie oxidante com o aumento da corrente, porém, a eficiência da produção *in situ* de H₂O₂ no reator atingiu a concentração máxima de 630 mg L⁻¹ na corrente de 7 A.

Em valores de correntes superiores a 7 A a produção de H₂O₂ foi inferior, chegando a 537 mg L⁻¹ em 10 A, porém, nesta corrente os valores de concentração foram superiores às demais corrente inferiores. Este fato pode estar associado ao aumento dos valores de densidade de corrente, que faz com que a energia fornecida para a produção do H₂O₂ esteja favorecendo paralelamente a degradação da espécie oxidante produzida, ou seja, quando se trabalha em um reator de um único compartimento, ocorrem reações catódicas e anódicas ao mesmo tempo, o que depende dos parâmetros aplicados, para maximizar a degradação da carga orgânica.

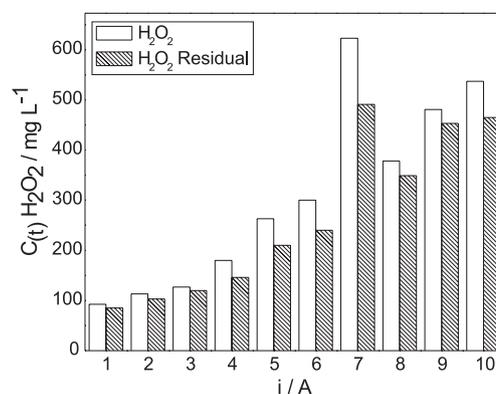


Figura 4. Concentração de peróxido de hidrogênio produzido pelo reator eletroquímico durante 120 min de eletrólise aplicando as correntes: 1 A ≤ i ≤ 10 A, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$ $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$

Os resultados obtidos das eletrólises de degradação do fármaco via H₂O₂ podem também ser observados na Figura 4, sendo que as amostras apresentaram uma elevada quantidade de H₂O₂ residual. Ao final de 120 min de eletrólise há uma concentração de aproximadamente 492 mg L⁻¹ de H₂O₂ remanescente na corrente de 7 A, o que quando comparado à produção do H₂O₂, representa que aproximadamente 78% do H₂O₂ ainda está disponível na amostra eletrolisada, o que sugere a utilização deste peróxido por outro processo de oxidação.

Na tentativa de promover uma ação mais eficaz do H₂O₂, optou-se em utilizar um processo combinado com Fe(II)/H₂O₂. A reação de Fenton (Processo Oxidativo Avançado – POA) ocorre da adição de íons de Fe²⁺ juntamente ao H₂O₂ e é conhecido por ter um alto potencial de oxidação (2,80 V), sendo utilizada na degradação e remediação de compostos orgânicos.

A degradação de orgânicos via H₂O₂ ocorre através do ataque do OH na molécula orgânica, porém esse ataque é lento devido à baixa taxa de conversão do H₂O₂ em OH. Considerando que a cinética de reação do H₂O₂ na oxidação de compostos orgânicos é lenta e apresenta um potencial de oxidação de 1,77 V, a potencialidade reacional do catalisador, quando apenas o peróxido de hidrogênio não é eficiente em uma reação de oxidação, pode promover uma reação de forma parcial gerando subprodutos ou uma reação total dos compostos, convertendo toda a matéria orgânica em CO₂.⁹⁻¹⁵

Considerando sua alta velocidade ($\sim 10^9$ a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e por ser não seletivo, padronizou-se para todos os ensaios a concentração de 10 mmol L⁻¹ de FeSO₄ para a promoção radical. Na tentativa de acompanhar e quantificar o efeito da degradação da ranitidina, pelo decaimento da concentração das amostras eletrolisadas, foi analisado por CLAE e DQO.

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) pode-se estudar o decaimento da ranitidina durante os processos de oxidação via produção de H₂O₂ e via Fenton. O tempo de retenção do fármaco foi de 3,36 min, e os dois processos nos revelam que os ensaios utilizando o reagente Fenton apresentam uma melhor transformação da molécula do fármaco em um menor intervalo de tempo.

A molécula da ranitidina quando eletrolisada via geração de H₂O₂ começa a mostrar os efeitos da oxidação em 30 min de eletrólise, através da diminuição da área do pico referente ao fármaco, possivelmente devido à baixa taxa conversão do H₂O₂ em radicais OH. Já os ensaios de degradação contendo íons metálicos de ferro (Figura 5) apresentaram alteração da molécula do fármaco nos primeiros 10 min,

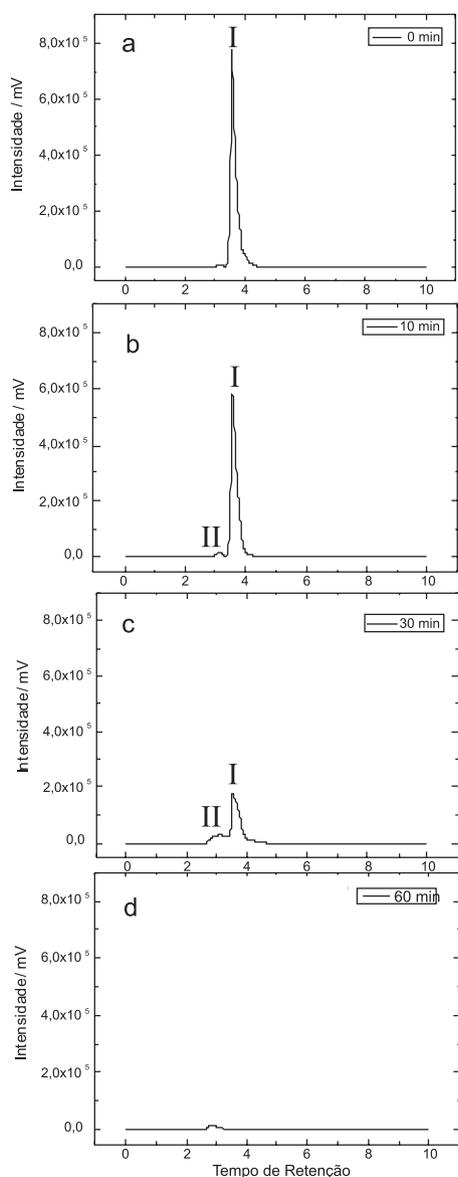


Figura 5. Cromatogramas das amostras de ranitidina obtidas a partir da eletrólise de 200 mg L^{-1} , $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$, $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$, corrente de 7 A: (a) tempo 0 min – (b) 10 min – (c) 30 min – (d) 60 min

podendo este estar associado ao excesso de radicais $\cdot\text{OH}$, gerados a partir da utilização do catalisador, o que fez com que a área do pico do fármaco atingisse 22% de sua área original em 30 min de reação, e praticamente toda sua molécula não pudesse ser identificada pelo sistema de cromatografia em 60 min após o início da eletrólise. Um provável subproduto (II) em 2,99 min foi observado durante a degradação, porém, neste trabalho não foi possível identificá-lo.

Analisando os cromatogramas mostrados, percebe-se que a presença dos íons de Fe^{2+} promove um decaimento mais rápido da área do pico da molécula da ranitidina, se comparado às eletrólises por *via* H_2O_2 *in situ*. A Tabela 1 mostra esta relação na diminuição da intensidade de pico da molécula da ranitidina com e sem o catalisador, utilizando-se a corrente de 7 A.

A diminuição da concentração do fármaco foi mais eficiente quando se utilizou o FeSO_4 como catalisador. A diminuição da área do pico da ranitidina atingiu 99,9%, representando uma concentração de aproximadamente $1,95 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ ao final de 120 min de eletrólise com corrente de 7 A, com uma taxa de decaimento de $1,692 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Para se

Tabela 1. Decaimento na área do pico da ranitidina analisado por CLAE durante a eletrólise de 7 A sem e com a presença do reagente de Fenton

Tempo (min)	Sem catalisador (%)	Com catalisador (%)
30	60,5	77,7
60	89,1	98,4
90	97,7	99,7
120	98,1	99,9

verificar a eficiência do efeito eletro-Fenton na degradação, foi calculada a DQO, para obter um parâmetro de quanto a carga orgânica do fármaco pode ter sido mineralizada durante a realização das eletrólises.

Demanda química de oxigênio (DQO)

Considerando a demanda química de oxigênio, DQO, como um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas, que se oxidam sob condições definidas, no caso de águas de abastecimento o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como para se estimar o impacto ambiental.

Os valores de DQO foram obtidos pela média aritmética das amostras eletrolisadas analisadas em triplicata a partir de degradação de 200 mg L^{-1} de ranitidina em K_2SO_4 0,1 M. Em todas as eletrólises realizadas na degradação da ranitidina foram observadas uma diminuição dos valores de DQO com o aumento da corrente aplicada, tanto nas oxidações *via* H_2O_2 como na utilização do reagente Fenton, onde novamente as eletrólises para a corrente de 7 A alcançaram quedas de até 90% do valor inicial de DQO.

A Figura 6 mostra a taxa de decaimento da eletrólise da ranitidina sem e com catalisador, na corrente de 7 A, onde esta apresentou o melhor perfil do decaimento e eficiência na degradação do fármaco.

A Tabela 2 mostra as diferenças entre os valores de concentração e o percentual do decaimento da ranitidina durante a realização das eletrólises na corrente de 7 A com e sem a utilização de catalisador.

A diferença entre as taxas de decaimento da concentração da ranitidina, com a adição de FeSO_4 , promoveu um aumento na velocidade reacional, fazendo com que a degradação se tornasse mais acentuada. Este aumento na velocidade de degradação do fármaco está diretamente relacionado com o aumento da formação de $\text{OH}\cdot$, produzido pela adição do reagente Fenton, que tiveram respectivamente velocidades de degradação de 1,69 e $1,45 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ entre a eletrólises *via* H_2O_2 *in situ* e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

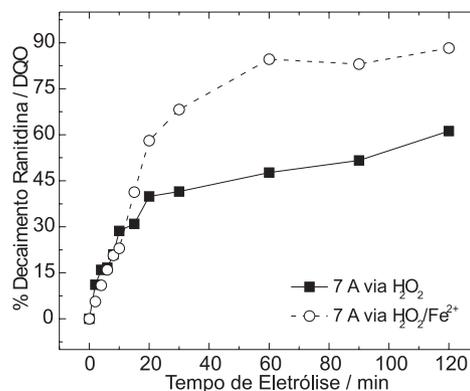


Figura 6. Valores de decaimento DQO durante as eletrólises de 7 A na degradação da ranitidina com 200 mg L^{-1} , sem e com do reagente de Fenton

Tabela 2. Porcentagem de decaimento da concentração da ranitidina analisada por DQO durante a eletrólise de 7 A sem e com do reagente de Fenton

Tempo (min)	Sem catalisador		Com catalisador	
	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	%
0	206	0,0	215	0,0
30	117	41,5	31,7	68,3
60	105	47,6	33,8	83,1
90	96,8	51,6	30,6	84,7
120	77,6	61,2	23,0	88,5

Consumo energético do sistema

Visando complementar o estudo da produção de H₂O₂ neste reator eletroquímico foi feita uma análise comparativa do consumo energético deste, uma vez que o consumo de energia elétrica na produção de peróxido de hidrogênio é um assunto muito importante, pois a produção desse composto *via* eletroquímica vem sendo uma das alternativas para conciliar o baixo custo energético com uma melhor eficiência no processo, diminuindo também o impacto ambiental causado por outros métodos para a produção de H₂O₂.^{4,5}

Durante as eletrólises realizadas, o potencial de célula (E_{cel}) e a corrente elétrica (i) aplicada no processo foram registrados, já que o consumo de energia elétrica depende dos cálculos envolvendo esses valores. Para calcular o consumo elétrico (CE), primeiramente calculou-se o valor da Potência (P), que é dado pela Equação 1:

$$P = E_{cel} \times i \quad (1)$$

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos durante as diversas eletrólises. Valores de concentração de H₂O₂ em mg L⁻¹ produzido e o consumo de energia elétrica em kWh necessário para produzir cada quilo de H₂O₂ durante os 120 min de experimento são esboçados na Equação 2.

Esse tipo de cálculo foi feito para se obter o gasto de energia elétrica por kg de H₂O₂ produzido conforme a configuração do sistema eletroquímico, respeitando-se todas as unidades de medida.

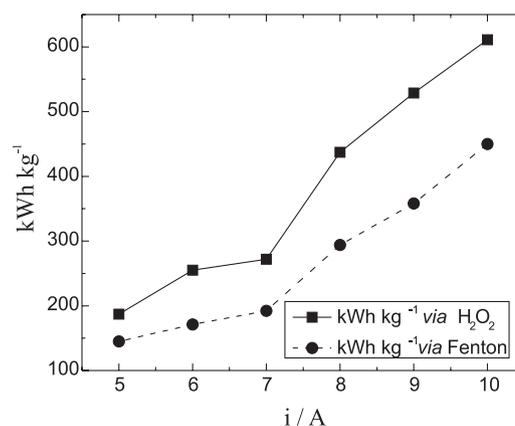
$$E = \frac{P}{m} \quad (\text{kWh/h}) \quad (2)$$

Tabela 3. Resultados obtidos nas eletrólises a corrente constante, tendo como referência o consumo energético

i / A	mg L ⁻¹	kWh kg ⁻¹
1	92,5	7,5
2	113	24,1
3	127	48,2
4	180	60,4
5	263	64,6
6	300	81,7
7	623	53,4
8	378	115,1
9	481	114,4
10	537	126,6

Quando se comparam estes valores de produção de peróxido de hidrogênio à degradação da ranitidina *via* H₂O₂ e *via* Fe(II)/H₂O₂, observa-se nas mesmas condições experimentais um aumento no consumo energético, ou seja, a taxa de produção do oxidante *in situ* é energeticamente mais fácil de se realizar que a taxa de degradação da ranitidina, que apresenta uma resistência devido à estabilidade de sua carga orgânica.

Na Figura 7 e na Tabela 4 pode-se observar a taxa de decaimento da concentração do fármaco com relação ao consumo energético, o que nos mostra que quando se utiliza um POA este, por sua vez, catalisa o meio e apresenta uma economia de 54% no consumo de energia elétrica. A taxa de remoção de concentração do orgânico alcançou 176,5 mg L⁻¹ o que corresponde um consumo energético de 192,3 kWh kg⁻¹ de orgânico removido quando utilizado o processo *via* Fenton, o processo *via* H₂O₂ apresenta uma menor taxa na diminuição da concentração da ranitidina, com um maior consumo energético, o que representa 122,5 mg L⁻¹ com um consumo 272,1 kWh kg⁻¹.

**Figura 7.** Taxa de decaimento da concentração da ranitidina em função da energia consumida durante a eletrólise de 7 A, sem e com do reagente de Fenton**Tabela 4.** Taxa de decaimento da concentração em função da energia consumida durante a eletrólise de 7 A sem e com do reagente de Fenton

i / A	H ₂ O ₂		H ₂ O ₂ /Fenton	
	Concentração (mg L ⁻¹)	Consumo energético (kWh kg ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Consumo energético (kWh kg ⁻¹)
5	90,9	187,0	125,1	144,9
6	96,0	255,0	152,4	171,3
7	122,5	272,1	176,5	192,3
8	99,6	437,1	160,6	293,9
9	104,2	528,7	167,3	358,0
10	111,3	611,0	174,4	450,1

CONCLUSÃO

O reator eletroquímico mostrou-se eficiente na eletrogeração de H₂O₂, a partir da reação de redução do O₂ utilizando corrente constante, alcançando em 120 min de eletrólise o máximo de 630 mg L⁻¹ na corrente de 7 A. Dois sistemas foram estudados para a degradação da ranitidina, mostrando que o acréscimo de íons ferro ao meio reacional fez com que promovesse um aumento na velocidade de modificação

e de degradação do fármaco. Devido à alta taxa de conversão do H_2O_2 em radical $\cdot OH$, a molécula do fármaco apresentou em 60 min de experimento uma diminuição da área do pico da ranitidina acompanhada por CLAE. Enquanto a redução da concentração da ranitidina *via* H_2O_2 alcançou 98% e a mineralização, 61,3% do total da carga orgânica, a degradação *via* Fenton reduziu a concentração da ranitidina em 99,9% e a mineralização alcançou 86,7% da carga orgânica total. Estes resultados mostram que a degradação *via* Fenton é a mais indicada para a redução da concentração do fármaco e diminuição da carga orgânica.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; *Sci. Total Environ.* **1999**, 225, 135.
2. Ternes, T. A.; *Water Res.* **1998**, 32, 3245.
3. Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R.-D.; Servos, M.; *Sci. Total Environ.* **1999**, 225, 81.
4. Bower, C. K.; Daeschel, M. A.; *Int. J. Food Microbiol.* **1999**, 50, 33.
5. Guardabassi, L.; Wong, D. M. A. L.; Dalsgaard, A.; *Water Res.* **2002**, 36, 1955.
6. Guillemot, D.; *Curr. Opin. Microbiol.* **1999**, 2, 494.
7. Mckeon, D. M.; Calabrese, J. P.; Bissonnette, G. K.; *Water Res.* **1995**, 29, 1902.
8. Miranda, C. D.; Castillo, G.; *Sci. Total Environ.* **1998**, 224, 167.
9. Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 523.
10. Braile, P. M.; Cavalcanti, J. E. W. A.; *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB: São Paulo, 1993.
11. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, 2ª ed., Ed. USP: São Paulo, 2005.
12. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2001.
13. Amadelli, R.; Bonato, T.; De Battisti, A.; Velichenko, A.; *Proc. Electrochem. Soc.* **1998**, 97, 28.
14. Pletcher, D.; Ponce, De L.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 307.
15. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 400.
16. Forti, J. C.; Nunes, J. A.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 527.
17. Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 63, 601.
18. Harrington, T.; Pletcher, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 8, 146.
19. Florey, K.; *Analytical Profiles of Drug Substances*, Academic Press: New York, 1986.
20. Franson, M. A. H.; *Standard methods for the examination of water & wastewater*, 21ª ed., Contennial Edition: Washington, 2005.