

## RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO

# APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FOTÓLISE E UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PARA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO LEVOTIROXINA SÓDICA EM MEIO AQUOSO

**Renata Cristina Mafra** – renatacmafra@hotmail.com

Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE

**Marcela Prado Silva** - marpradosilva@hotmail.com

Universidade do Oeste Paulista - UNOESTE

## 1. RESUMO

Estudou-se a degradação do hormônio levotiroxina sódica (LTX) em solução aquosa através de fotólise e peroxidação fotoassistida UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As degradações foram realizadas em um reator fotoquímico constituído por um recipiente (béquer de 1 litro), agitador magnético, lâmpadas de 254nm e concentrações iniciais de 50 mg L<sup>-1</sup>. A quantificação da LTX foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os processos fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradaram grande porcentagem da concentração inicial de LTX. O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou maior porcentagem de remoção de LTX pois o mesmo provavelmente reage melhor com o  $\bullet\text{OH}$  e por isso a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levou ao aumento da degradação. Não houve mineralização das amostras, formando assim produtos intermediários. De forma geral, os processos propostos foram eficientes, podendo assim ser aplicado ao tratamento terciário de ETE, ajudando na eliminação de poluentes persistentes que não são totalmente removidos por tratamentos convencionais.

**Palavras-chave:** Fotólise, peroxidação fotoassistida, processos oxidativos avançados, levotiroxina sódica.

## 2. INTRODUÇÃO/OBJETIVO

Estudos relataram que uma grande proporção de fármacos são detectados pela comunidade científica nos corpos d'água, sabendo que as estações de tratamento convencionais de água e efluentes, salvo em alguns casos, não têm processos de tratamento adequados para degradá-los, eliminá-los ou removê-los completamente da matriz aquosa (SILVA e COLLINS, 2011). Os processos de oxidação avançada (POA), são baseadas na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização completa ou parcial do contaminante, podendo assim converter-los a produtos menos prejudiciais à saúde humana e ao ambiente aquático (TAMBOSI, 2008). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos POA. Quanto mais eficientemente esses radicais forem gerados, melhor o desempenho do processo de tratamento (KASUMATA, 2014 apud DEZOTTI, 1998). Neste trabalho o objetivo é estudar a degradação do hormônio sintético levotiroxina sódica-T4 (LTX) que está entre os medicamentos mais vendidos no mundo, sendo a droga mais eficaz no tratamento do hipotireoidismo (Cappelli *et al.*, 2013). A degradação

deste hormônio é realizada por meio dos processos de fotólise UV e peroxidação fotoassistida (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), analisando as amostras antes e após o tratamento para avaliar o desempenho eficiência dos processos estudados, além disso neste trabalho também foi analisado a remoção de carbono orgânico total (TOC).

### 3. METODOLOGIA

Neste trabalho foi utilizado o hormônio sintético levotiroxina sódica (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>I<sub>4</sub>NNaO<sub>4</sub>, CAS 25416-65-3) e foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas utilizando água purificada por osmose inversa.

Para as análises HPLC, acetonitrila (grau HPLC) e ácido fórmico (100%), foram adquiridos da Merck. Hidróxido de sódio, ácido perclórico, vanadato de amônio foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um reator fotoquímico constituído por um recipiente (béquer de 1 litro), agitador magnético e lâmpadas de 254nm. A temperatura do reator foi mantida por caixa de material isolante térmico e placas de gelo.

No preparo das soluções aquosas contendo levotiroxina, foi utilizada uma balança analítica de precisão; a massa pesada foi dissolvida em água purificada por osmose inversa em balão volumétrico de 100 mL.

No estudo da fotólise UV da LTX em 254nm foram preparadas e tratadas 100mL soluções de 25 e 50 mg L<sup>-1</sup> de LTX, em pH natural (aproximadamente 6), as soluções eram mantidas sob agitação durante todo o experimento e as amostras foram retiradas em tempos determinados (0, 30, 60, 90 e 120min).

Os experimentos de degradação pelo processo UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados de forma análoga aos experimentos de fotólise, as soluções iniciais continham 50 mgL<sup>-1</sup> de LTX e solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrada era adicionada à soluções aquosas, previamente à irradiação.

O volume de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado era tal que este estivesse em excesso em relação quantidade necessária para mineralização total do fármaco, estimada com base na estequiometria.

A concentração de carbono orgânico total (TOC) das amostras foi determinada empregando-se o equipamento Shimadzu, modelo TOC-5000A. O TOC foi determinado indiretamente pela diferença entre o conteúdo de carbono total da amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI).

A quantificação da LTX foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), empregando-se um cromatógrafo Shimadzu modelo 10-AD, com detector UV-visível modelo SPD 20A e coluna Phenil. Acetonitrila (80%) e água (20%) foram utilizadas como fase móvel, acidificadas com 0,2% de ácido fórmico. A vazão utilizada foi 1 mL/min e o comprimento de onda de detecção 245nm.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O estudo da fotólise direta do fármaco LTX foi realizado em um reator fotoquímico equipado com 4 lâmpadas emitindo em 254 nm. Soluções contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de LTX foram irradiadas por 120 minutos e a cada 30 minutos foram retiradas amostras para determinação da concentração de LTX por cromatografia de alta eficiência. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A fotólise em 254 nm se mostrou eficaz na degradação de LTX, apresentando remoção de LTX igual a 85%, após 120 minutos de irradiação, como mostra a Figura 1.

Podemos observar que a taxa de remoção de LTX é 76,6 vezes maior nos primeiros 30 minutos de irradiação em relação aos 30 minutos finais do experimento. Uma possível explicação para diminuição da taxa de degradação de LTX com o tempo de irradiação é que os produtos gerados pela degradação deste hormônio sintético podem competir pela absorção de fótons com a LTX.

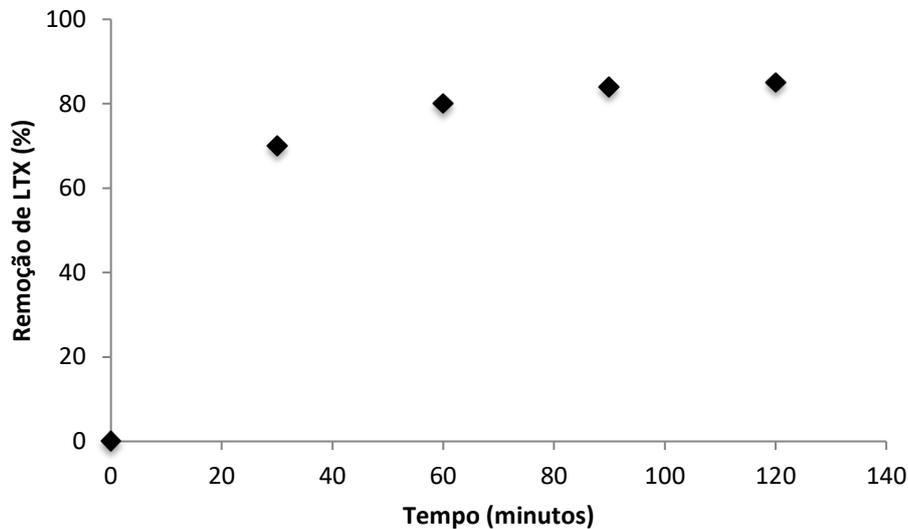


Figura 1 – Resultado do experimento de fotólise com a LTX indicando a porcentagem de remoção do fármaco na solução aquosa.

A investigação da degradação do fármaco LTX pelo processo UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada em um reator fotoquímico com lâmpada emitindo em 254 nm, soluções contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de LTX foram irradiadas por 120 minutos na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso.

A Figura 2 apresenta as porcentagens de remoção de LTX em função do tempo de irradiação no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Assim como a fotólise direta, este processo também foi eficiente na degradação de LTX.

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou 95% de remoção de LTX ao final de 120 minutos, 10% a mais em relação a fotólise direta. Este resultado indica que a reação entre LTX e o radical  $\dot{Y}OH$ , gerado pela irradiação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é um importante caminho de degradação da LTX. De fato, trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa estudaram o destino ambiental fotoquímico da LTX e concluíram que a reação do fármaco com o radical  $\bullet OH$  é a principal via de remoção da LTX em águas superficiais iluminadas pela luz solar.

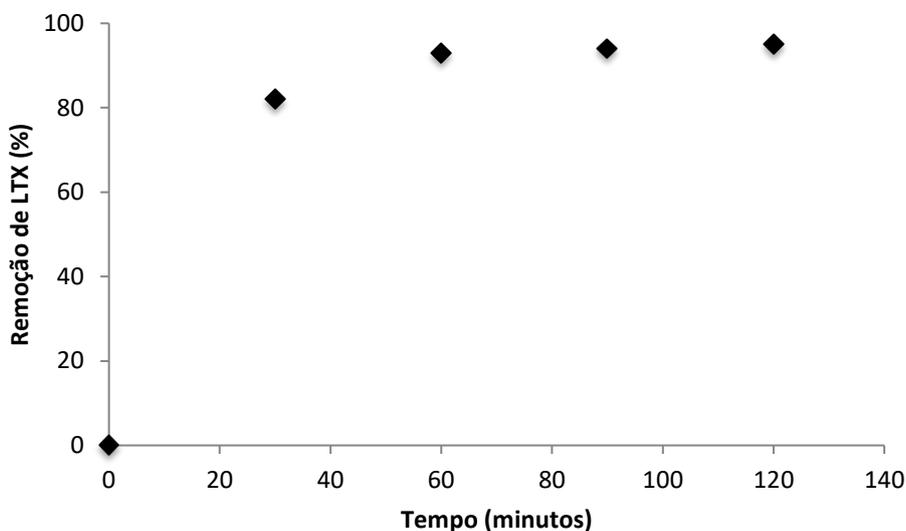


Figura 2 – Resultado do experimento de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a LTX indicando a porcentagem de remoção do fármaco na solução aquosa.

O aumento da taxa de remoção de fármacos observado em nosso trabalho pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação a fotólise direta também foi relatado por diferentes autores. Comparando os gráficos da Figura 2 e 3, observa-se que a influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponde a um aumento da velocidade de degradação dos fármacos em relação ao processo de fotólise apenas.

Apesar das altas taxas de remoção obtidas pelos processos oxidativos estudados, fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, análise de TOC mostraram que não houve remoção de carbono nas amostras após os experimentos de degradação. Este fato está associado a formação de produtos de degradação persistentes.

## 5. CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Os processos fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradaram grande porcentagem da concentração inicial de LTX, observando assim a eficiência no tratamento em águas contaminada pelo fármaco estudado. O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou maior porcentagem de remoção de LTX, pois o mesmo provavelmente reage melhor com o •OH e por isso a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levou ao aumento da degradação. No entanto, não

houve a mineralização, então produtos intermediários foram formados durante os processos. Os resultados deste trabalho indicam que é possível utilizar as técnicas para tratamento de águas e efluentes, mas para a aplicação desses processos fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer-se o estudo de outros fatores, como por exemplo, considerar a presença de mais fármacos nesses efluentes; realizar estudos com menores concentrações; avaliar economicamente diferentes processos etc. Os processos fotólise UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem ser aplicados como tratamentos terciários de ETE, ajudando na eliminação de poluentes persistentes que não são totalmente removidos por tratamentos convencionais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KATSUMATA, C. P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida.** São Paulo, 116 p., 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo.

SILVIA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** Florianópolis, 141p., 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.