

Cálculos Teóricos na Identificação de Intermediários: Degradação Fotocatalítica do Diclofenaco

Leydy K. A. Pinto¹ (PG), Bianca F. da Silva² (PQ), Maria V. B. Zandoni² (PQ), Emmanuela F. de Lima³ (PQ)*, Aline A. Oliveira¹ (PG), Eduardo B. Azevedo¹ (PQ). *emmanuela.lima@ifgoiano.edu.br

¹Instituto de Química de São Carlos – USP, Av. Trab. São-Carlense, 400 – CEP: 13566-590 – São Carlos/SP

²Instituto de Química de Araraquara – UNESP, R. Prof. Francisco Degni, 55 – CEP: 14800-060 – Araraquara/SP

³Instituto Federal Goiano, Campus Morrinhos, Rodovia BR-153, km 633 – CEP: 75650-000 – Morrinhos/GO

Palavras-Chave: diclofenaco, degradação, fotocatalise, cálculos quânticos, método NBO

Introdução

O diclofenaco (DCF) é um Anti-Inflamatório Não Esteróide (AINE) amplamente usado. É ministrado também como analgésico, antiartrítico e antirreumático, sendo frequentemente encontrado como um resíduo tóxico persistente em águas naturais¹.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido usados como uma alternativa de degradação de produtos farmacêuticos, a fim de remover os efeitos ecotóxicos dessas substâncias. A fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) é um dos POA já utilizados na degradação do DCF, sendo capaz de mineralizar poluentes orgânicos (transformá-los em CO₂, H₂O e ácidos minerais)².

Nesse trabalho, cálculos quânticos foram realizados a fim de se indicar os intermediários mais prováveis dentre as possibilidades identificadas por HPLC-MS-MS, após a degradação fotocatalítica (TiO₂) do DCF. Isso permite a proposição mais segura de uma rota de degradação inicial do DCF por fotocatalise heterogênea. Foram utilizados os métodos NBO (do inglês *Natural Bond Orbital*)³ que transformam orbitais canônicos em orbitais localizados, aproximando-se assim do conceito de ligação química, com o objetivo de investigar estruturas mais estáveis dentre um grupo de estruturas propostas.

Resultados e Discussão

Os fragmentogramas obtidos indicaram que, inicialmente, o DCF é hidroxilado, como mostrado na estrutura 1 da Figura 1. Por sua vez, o DCF hidroxilado segue dois caminhos: nova hidroxilação (estrutura 2) e descloração (estrutura 3). No entanto, há várias possibilidades de substituição no DCF; algumas são dificilmente distinguíveis pelos fragmentogramas e outras virtualmente indistinguíveis. O mesmo ocorre com a entrada de uma nova hidroxila (estrutura 2) e com a saída de um dos átomos de cloro (estrutura 3). Com o propósito de indicar as estruturas mais prováveis, foram feitas análises de NBO. Todas as estruturas derivadas das possíveis posições de substituição nas moléculas pela hidroxila e da saída de um átomo de cloro foram investigadas. Para isso, foram analisados os valores de energia de deleção dessas estruturas, buscando-se aquelas mais estáveis. Esses valores são obtidos deletando-se os orbitais virtuais. Com isso, a função

de onda resultante é perfeitamente localizada, com todos os orbitais do tipo Lewis duplamente ocupados. O método Hartree-Fock com função de base 6-31++G(d,p) implementado no programa Gaussian 09 foi utilizado para otimização das moléculas e para as análises de NBO.

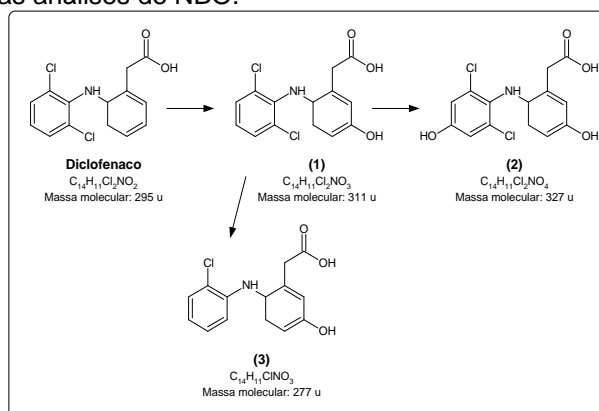


Figura 1. Rota inicial proposta.

Inicialmente, foram calculadas as energias de deleção para todas as possíveis estruturas, variando-se a posição da hidroxila. A estrutura 1 apresentou a maior estabilidade, sendo observada, por exemplo, uma diferença de 22,4 kcal mol⁻¹ em relação à segunda estrutura mais estável. O mesmo procedimento foi repetido, indicando as estruturas 2 e 3.

Conclusões

Os cálculos teóricos se mostraram um complemento importante às análises de massas e de fragmentação. Essa associação mostrou-se capaz de apontar as estruturas mais prováveis, embora a identificação indubitável de intermediários seja ainda um desafio.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Calza, P.; Sakkas, V.; Medana, C.; Baiocchi, C.; Dimou, A.; Pelizzetti, E. e Albanis, T. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *67*, 197.

² San, N.; Hatipoglu, A.; Koçturk, G.; Çinar, Z. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, *146*, 189.

³ Glendening, E. D.; Landis, C. R. e Weinhold F. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, *2*, 1.

