

ANÁLISE TÉRMICA DO ACETAMINOFENO

Jonatha de Freitas, Ana P. G. Ferreira, Éder T. G. Cavalheiro

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP)

fjonatha26@usp.br; cavalheiro@iqsc.usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho é propor um mecanismo para o comportamento térmico do paracetamol desde a temperatura ambiente até sua completa degradação, usando as técnicas TG, DTA e DSC. Os gases evolvidos nestes processos foram investigados usando termogravimetria acoplada a espectroscopia de infravermelho (TG-FTIR).

Métodos e Procedimentos

A amostra de acetaminofeno (>99 %) foi adquirida da Sigma Aldrich e usada como recebida.

A curva TG foi obtida em um módulo SDT-Q600, *TA Instruments*. A massa de amostra foi de 7,3 mg, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de 10 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, em suporte de α -alumina e sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} .

A curva DSC foi obtida em um módulo calorimétrico Q10 da *TA Instruments*. Foram usados massa de amostra de 5,0 mg em suporte de amostra de alumínio com um furo central na tampa de 0,7 mm, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas foram obtidas no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento no intervalo de temperatura de -50 a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os difratogramas foram obtidos através do difratômetro de raios X da Brüker, modelo Advance equipado com uma fonte de radiação de Cobre ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$). Os difratogramas foram adquiridos no modo $\theta / 2\theta$ acoplado com um passo de 0,02 graus e tempo de acumulação de 0,5s.

Os gases liberados durante o aquecimento do paracetamol foram caracterizados utilizando o modulo SDT-Q600 (TA Instruments) acoplado a um espectrômetro

Nicolet iS10 FTIR. As medidas de FTIR foram obtidas com um detector DTGS em uma célula de gás, aquecida a uma temperatura constante de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas foram realizadas com uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de 16 mg, a partir da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Resultados

A curva TG, em nitrogênio apresentou apenas uma perda de massa, a qual corresponde a sua decomposição, que está entre $178,2$ a $314,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma perda de massa de 99,6% e resíduo final de 0,7%. As curvas de DSC revelaram um pico endotérmico em $168,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à fusão do fármaco em sua Forma I, estrutura monoclinica. No resfriamento há um pico exotérmico em $93,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se refere à recristalização do paracetamol em sua Forma II, estrutura ortorrômbica. No segundo aquecimento observou-se dois picos exotérmicos em um endotérmico em $78,7$, $133,1$ e $158,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Os dois primeiros são relativos ao processo de recristalização a frio da fração amorfa do fármaco na Forma II (ortorrômbica). A Figura 1 apresenta as curvas TG/DTG

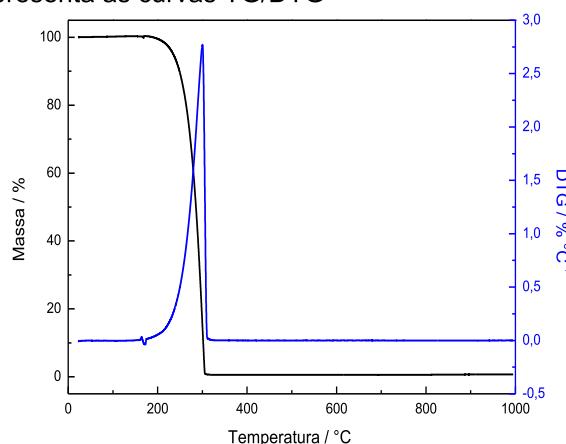


Figura 1. Curva TG/DTG do acetaminofeno sob atmosfera dinâmica de N₂ (vazão: 50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, em suporte de amostra aberto de α -alumina com massa de aproximadamente 7,2 mg.

Os difratogramas mostraram que a medida realizada do paracetamol diretamente coletado do frasco se assemelha com a medida de 100 °C coletada no segundo aquecimento. Já o difratograma da amostra coletada no ciclo de resfriamento à 50 °C, tem-se um perfil análogo ao difratograma da medida de 140 °C coletada no segundo aquecimento. Está última apresentando picos com maior intensidade, o que sugere maior grau de cristalinidade.

A análise dos gases evolvidos indicou uma saída constante no decorrer da medida de dióxido de carbono e água. Em 73 minutos (755 °C) nota-se a saída de monóxido de carbono. Além disso, há indícios da liberação de benzeno e dimetilamida pela amostra em 23 minutos (255 °C). A Figura 2 apresenta os espectros mais relevantes dos produtos gasosos da decomposição térmica do paracetamol, juntamente com os espectros da base de dados

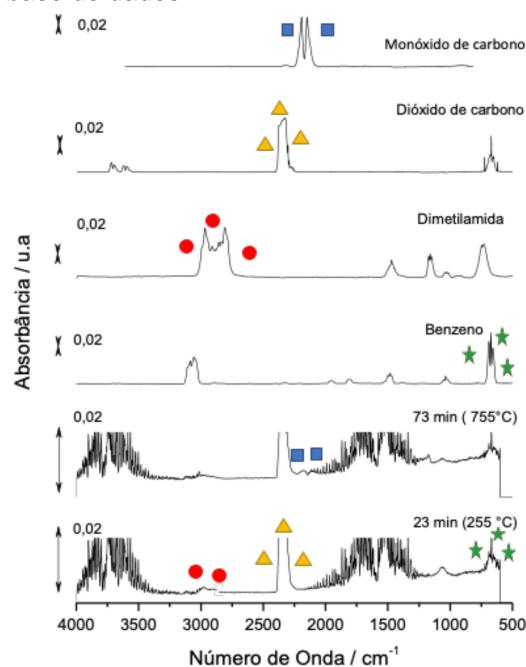


Figura 2. Espectros de FTIR dos produtos e possíveis produtos gasosos evolvidos durante a decomposição do paracetamol.

A análise dos gases evolvidos também indicou que há indícios da volatilização do paracetamol no decorrer da medida, pois nota-se a sobreposição de algumas bandas em comum dos espectros experimentais com o espectro teórico.

Conclusões

As curvas TG mostraram que o acetaminofeno se decompõe em uma única etapa de perda de massa, tanto em N₂ quanto em ar seco.

As curvas DSC mostraram no primeiro aquecimento um pico endotérmico referente à fusão da estrutura cristalina. Em seguida, na etapa de resfriamento, foi observado um pico exotérmico relativo à recristalização. No segundo aquecimento, observam-se dois pequenos picos exotérmicos que estão relacionados com a recristalização na sua segunda forma e um pico endotérmico, referente à fusão.

Nos difratogramas, a medida do paracetamol coletada diretamente do frasco se assemelhou à medida de 100 °C coletada no segundo aquecimento. O difratograma da amostra coletada no ciclo de resfriamento à 50 °C tem um perfil análogo ao difratograma da amostra coletada no segundo aquecimento.

Os espectros TG-FTIR mostraram que a decomposição térmica do paracetamol se inicia com a saída dos voláteis desde o começo da medida, sendo os gases liberados a água e dióxido de carbono. Em 73 minutos (755 °C) também é visto o monóxido de carbono. Em 23 minutos (255 °C), há indícios de sinais relativos à liberação de benzeno e dimetilamida. Além disso, os espectros experimentais mostraram a hipótese do paracetamol se volatilizar no decorrer da medida.

Referências Bibliográficas

1. P. Cervini, B. Ambrozini, L.C.M. Machado, A.P.G. Ferreira, E.T.G. Cavalheiro, Thermal behavior and decomposition of oxytetracycline hydrochloride J. Therm. Anal. Calorim. 121 (2015), 347-352.