

LABORATÓRIO DE ANÁLISE TÉRMICA Prof. Dr. IVO GIOLITO

LATIG



Universidade de São Paulo  
**Faculdade de Ciências  
Farmacêuticas**



**Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito  
(LATIG)**

**DISCIPLINA: FBF5751 Introdução aos Métodos  
Termoanalíticos**

**DOCENTES: Jivaldo do Rosário Matos**  
*[jdrmatos@gmail.com](mailto:jdrmatos@gmail.com)*

**Gabriel Lima Barros de Araujo**  
*[gabriel.araujo@usp.br](mailto:gabriel.araujo@usp.br)*

**SÃO PAULO**  
**-2017-**

## PROFESSOR IVO GIOLITO

Ivo Giolito, who died on 20 November 1992, son of Domingos Giolito and Maria Elvira Traldi Giolito, was born in Sao Paulo, Brazil on 10 March 1933. He was married to Cely Bertolaso Giolito and the father of Ivo, Jr. and Cintia. He graduated in pharmacy at the University of Sao Paulo in 1957 and was awarded a Ph.D. in 1968. He became "Privat



Dozent" in 1987, Associate Professor in 1989 and Professor in 1990 at the same University. In 1974, he started the operation of the laboratory for thermoanalytical studies, with the supervision of two Ph.D. thesis. He supervised, in total, one MS and nine Ph.D. theses. In 1976, Prof. Giolito visited the laboratories of Professor

Concerning thermal analysis he is considered one of the pioneers in the introduction and dissemination of this technique in our country. He dedicated a large part of his academic activities to teaching analytical chemistry in undergraduate courses, a number of disciplines in graduate courses, conferences and seminars, especially on thermal analysis. He wrote six books on a variety of topics. Prof.

Analytical Chemical Nomenclature Committee, chairman of the XXIV-Congresso Brasileiro de Quimica in 1983 and of the II-Encontro de Termo Analise (II-ETA) (2nd Brazilian Thermoanalytical Meeting) in 1989. He is succeeded by Dr. Jivaldo do Rosario Matos, his deputy for four years.

Giolito was a very gentle and friendly man and extremely respected by all his colleagues.

G. Vicentini



- 1) Apresentação: Nome, formação, origem (graduação), pós-graduação (Instituto, área, orientador, projeto de pesquisa)**
- 2) Porque você escolheu a disciplina de Introdução à Análise Térmica para fazer parte do seu currículo?**

## Disciplina FBF5751 - 1

### Introdução aos Métodos Termoanalíticos

**Unidade:** Faculdade de Ciências Farmacêuticas

**Número de vagas:**

Alunos regulares	Alunos especiais	Total
20	5	25

**Número mínimo de alunos:** 1

**Data inicial:** 29/08/2017    **Data final:** 09/11/2017

**Data limite de cancelamento:** 16/09/2017

**Número de créditos:** 10

#### Docente(s) Ministrante(s)

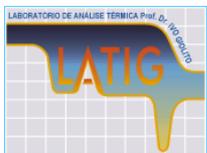
Gabriel Lima Barros de Araujo  
Jivaldo do Rosario Matos

#### Horário / Local:

Segunda	17:30 - 19:30	Sala de aula do bloco 15
Segunda	19:30 - 21:30	Horário de estudo
Terça	18:00 - 22:00	Sala de aula bloco 15
Quarta	18:00 - 21:00	Horário de estudo
Quinta	18:00 - 22:00	Sala de aula bloco 15

## **FBF5751 - Introdução aos Métodos Termoanalíticos**

9139	ME	7949175	Alessandra M. Goshiyama
9138	ESP	10578185	Alexey Grosso
9139	DO	8719430	Aline de Souza
9138	ESP	10567439	Amanda C. Cunha
9139	ME	10121122	Bruna A. C. Fogaça
9139	ME	10357247	Edilson M. N. Junior
9138	ESP	5671270	Fabiana C. Cantos
9138	ESP	8696422	Fagner M. Souza
9139	ME	10121202	Ilia A. Repin
9139	DO	7930400	Katherine J. C. Melo
9138	ESP	10567471	Lais M. H. de Oliveira
9139	ME	9892110	Natalia M. R. de Brito
9139	ME	8696892	Octavio V. Lourenço Agostinho
9139	ME	10089631	Rosmery Merma Leon



### **Docentes Responsáveis:**

Jivaldo do Rosario Matos  
Gabriel Lima Barros de Araujo

### **Objetivos:**

Apresentar e discutir os fundamentos teóricos, a instrumentação, a evolução e as aplicações dos métodos termoanalíticos

### **Justificativa:**

Devido à difusão dos métodos termoanalíticos nos diferentes campos das ciências aplicadas, esta disciplina visa apresentar os conceitos fundamentais e evidenciar a importância da sua aplicação, associada a outras técnicas analíticas e físico-químicas. Em especial, na área de farmácia é crescente a procura da análise térmica na solução de problemas e desenvolvimento de estudos envolvendo fármacos e medicamentos, alimentos e materiais biológicos.

### **Conteúdo:**

Desenvolvimento de pequenos projetos de pesquisa utilizando as principais técnicas termoanalíticas. Terminologia recomendada pela ICTA e IUPAC. Termogravimetria (TG). Termogravimetria Derivada (DTG). Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Termodilatometria (TD), análise termomecânica (TMA), termomecanometria dinâmica (DMA) Detecção (EGD) e análise de gás desprendido (EGA).

**Forma de Avaliação:** Exercícios, apresentação de seminários

### **Horário / Local:**

Segunda	17:30 - 19:30	Sala de aula do bloco 15
Segunda	19:30 - 21:30	Horário de estudo
Terça	18:00 - 22:00	Sala de aula bloco 15
Quarta	18:00 - 21:00	Horário de estudo
Quinta	18:00 - 22:00	Sala de aula bloco 15

## Bibliografia

- 1) R.C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis, vol. I, II, Academic Press. N. York, 1970.
- 2) T. Daniels, "Thermal Analysis", Kogan Page, Londres, 1972.
- 3) W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", Wiley, New York, 3a ed., 1986.
- 4) J.L. Ford, P. Timmins, "Pharmaceutical Thermal Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1989B.
- 5) Wunderlich, "Thermal Analysis", Academic Press, San Diego, 1990.
- 6) P.J. Haines, "Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems", Blackie Academic & Professional - 1a ed., 1995.
- 7) E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, San Diego, 1997.
- 8) Artigos publicados, principalmente, nos periódicos *Thermochimica Acta* e *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*.
- 9) Machado, L.D.B. & Matos, J.R.; Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 229-261, 2004. 10) Matos, J.R. & Machado, L.D.B.; Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 209-228.
- 10) C. G. Mothé – A. D. De Azevedo, ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS. Editora Artliber, 2009.**
- 11) Matos, J.R.; Mercuri, L.P.; Araújo, G. L. B. . Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Medicamentos. In: Sílvia Storpirtis; José Eduardo Gonçalves; Chang Chiann; María Nella Gai. (Org.). Ciências Farmacêuticas: Biofarmacotécnica. 1ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2009, v. Único, p. 32-65.
- 12) Rouquerol, J., Wadsö, I., Lovar, T. S. and Haines, P. J., Developments in Nomenclature, in: Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Volume 5, Further Advances, Techniques and Applications, P. Gallagher and M. Brown Eds, Elsevier, Amsterdam, 2007

## Disciplina – Cronograma das atividades

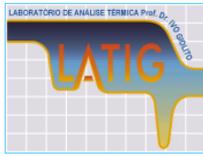
Data	Tópicos
29-ago	Apresentação. Introdução a análise térmica
31-ago	Termogravimetria
12-set	Termogravimetria
14-set	Aplicações da termogravimetria
19-set	Término da TG e Início da DTA/DSC
21-set	DTA/DSC
3-out	Aplicações da DTA/DSC
5-out	Elaboração do seminário – livre
12-out	Seminários
17-out	Seminários
19-out	Seminários
<b>OBS. A presença as aulas será computada na avaliação final</b>	

# seminários

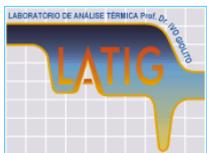
## Orientação quanto aos seminários

- 1) Os seminários serão proferidos em duplas ou individualmente. A escolha do **tema** e **data** para apresentação devem ser notificados **até 21/09**. Veja a sugestão de temas.
- 2) Tempo de duração: entre **25 e 30** minutos (**Não exceder**). No dia do seminário entregue para a plateia um **resumo** (no máximo uma página, com referências) do que será abordado. Enviar para o Professor por E-mail o arquivo da apresentação ou entregue no dia apresentação.
- 3) Os seminários devem enfatizar a utilização de técnicas termoanalíticas no estudo ou na solução de problemas. Use corretamente as recomendações de nomenclatura.

# QFL5714 - SUGESTÕES DE TEMAS PARA SEMINÁRIOS



- 1) Análise térmica aplicada a alimentos.
- 2) Determinação de pureza de fármacos via DSC.
- 3) Utilização da técnica de DSC na construção de diagramas de fase.
- 4) Estudo de polimorfismo via análise térmica.
- 5) Análise térmica aplicada na caracterização de produtos naturais.
- 6) Complexos de inclusão e sua caracterização via análise térmica.
- 7) Análise térmica aplicada a materiais biológicos.
- 8) Avaliação do tempo de meia vida de materiais por análise térmica.
- 9) Importância e utilização da análise térmica na caracterização de sistemas poliméricos contendo aditivos.
- 10) Como empregar análise térmica na pré-formulação de medicamentos.
- 11) Análise térmica aplicada ao estudo e desenvolvimento de produtos liofilizados.
- 12) Análise térmica aplicada a nanotecnologia farmacêutica.
- 13) Estudo cinético da degradação térmica de materiais por TG/DTG.
- 14) Estudo cinético da degradação térmica de materiais por DSC.
- 15) Análise térmica aplicada ao estudo de emulsões.
- 16) Análise térmica aplicada a sistemas poliméricos (termorrígidos, termoplásticos, revestimentos, aditivos, adesivos, etc.).
- 18) Normas da ASTM que envolvem técnicas termoanalíticas aplicadas a materiais poliméricos.
- 19) Estudos de microorganismos por Análise Térmica.
- 20) Determinação dos diferentes tipos de água em compostos ou materiais empregando análise térmica.
- 21) Análise termomecânica (TMA).
- 22) Termomecanometria dinâmica ou análise dinâmico-mecânica
- 23) Estudo de Estabilidade por Análise Térmica.
- 24) Análise Térmica aplicada ao estudo de sistemas eutéticos farmacêuticos
- 25) Análise térmica aplicada ao estudo de dispersões sólidas.
- 26) Análise Térmica e controle de qualidade de fármaco e medicamentos
- 27) Outros, desde que enfatize a utilização de técnicas termoanalíticas no estudo ou na solução de problemas



# QUÍMICA ANALÍTICA

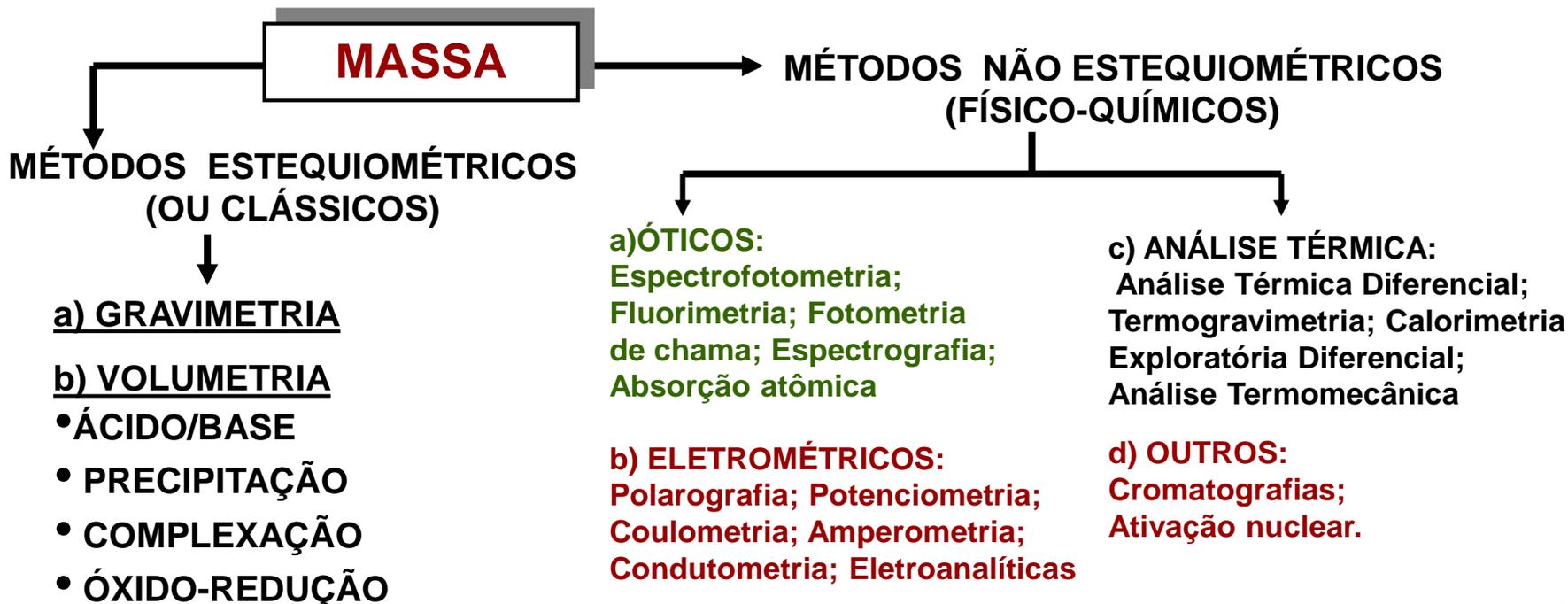
Procura obter respostas ou informações que servirão para definir os constituintes de uma **AMOSTRA** sob aspectos **QUALITATIVOS** e **QUANTITATIVOS** dentro do **MENOR TEMPO** possível e de **MENOR CUSTO**.

Dinheiro

Estatística de amostragem

Controle de qualidade e de produção

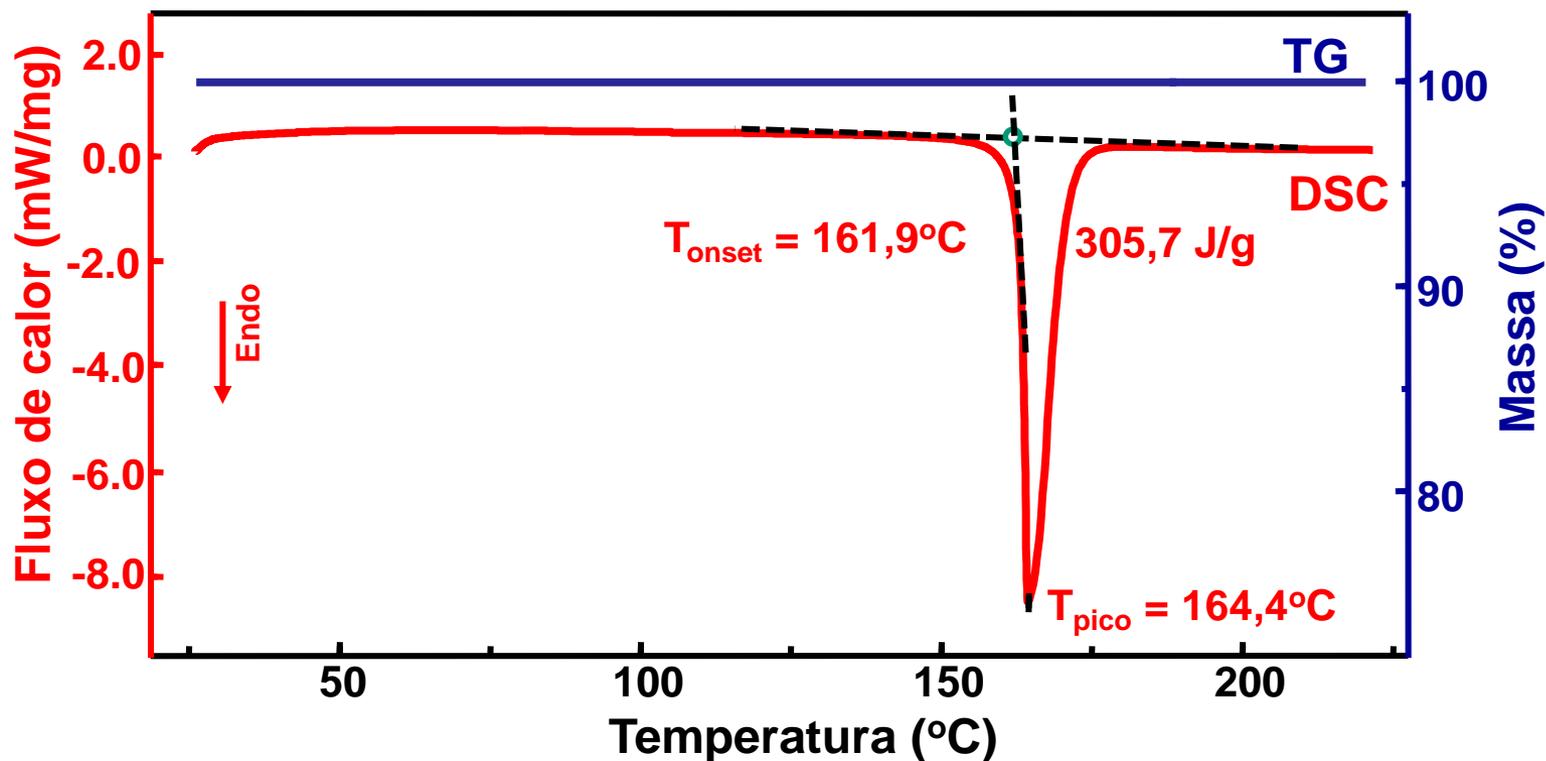
Identificação  
Reação Específica  
Sensibilidade  
Seletividade/Interferência





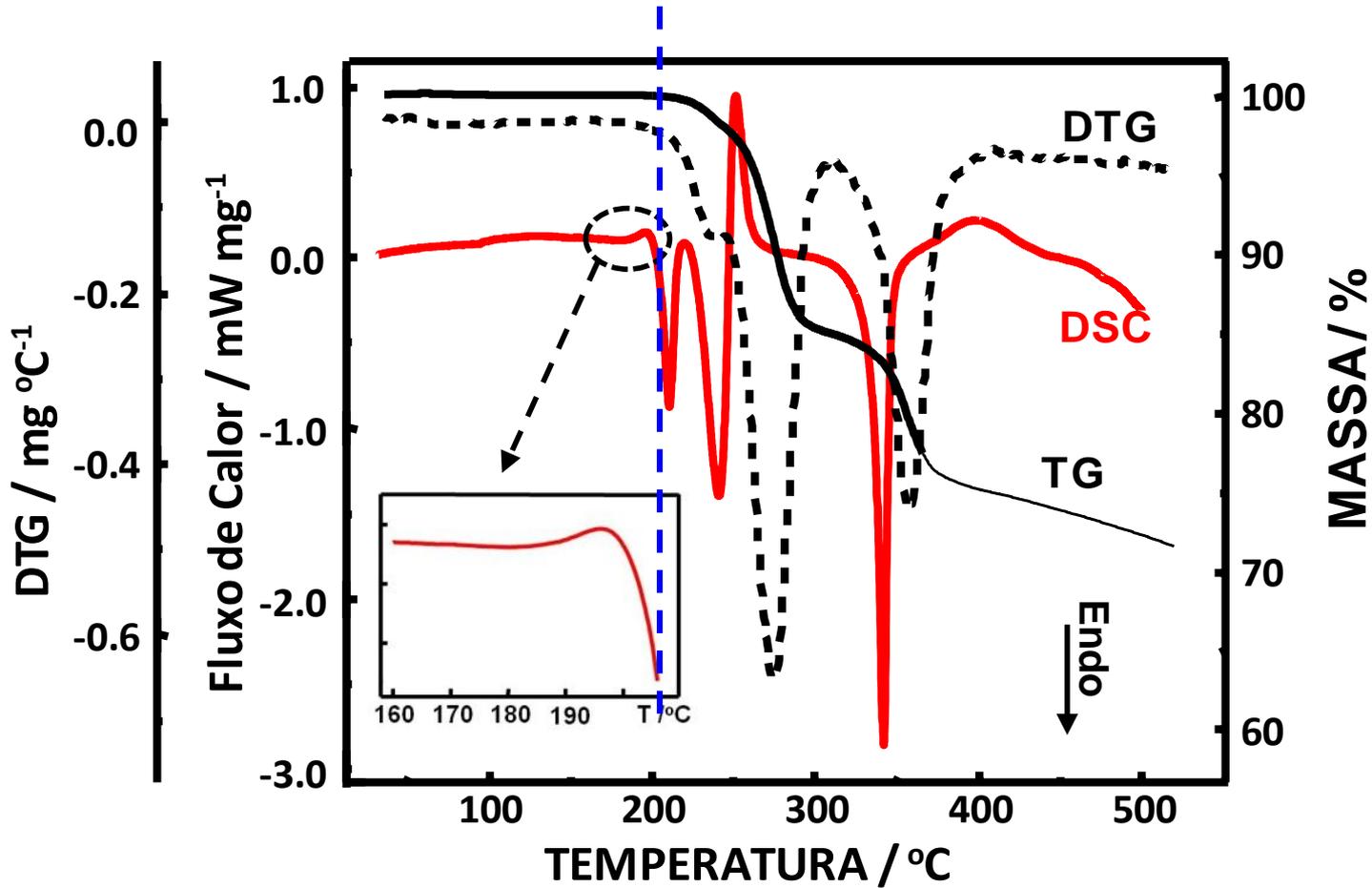
# ALGUMAS APLICAÇÕES DA ANÁLISE TÉRMICA

# ESTABILIDADE TÉRMICA



Curvas TG e DSC obtidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de uma amostra de manitol.

C → A



Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> da amostra de mebendazol

# TRANSIÇÃO DE FASE

retículo  
cristalino  
tetragonal



**ESTANHO  $\beta$**   
(cinza)

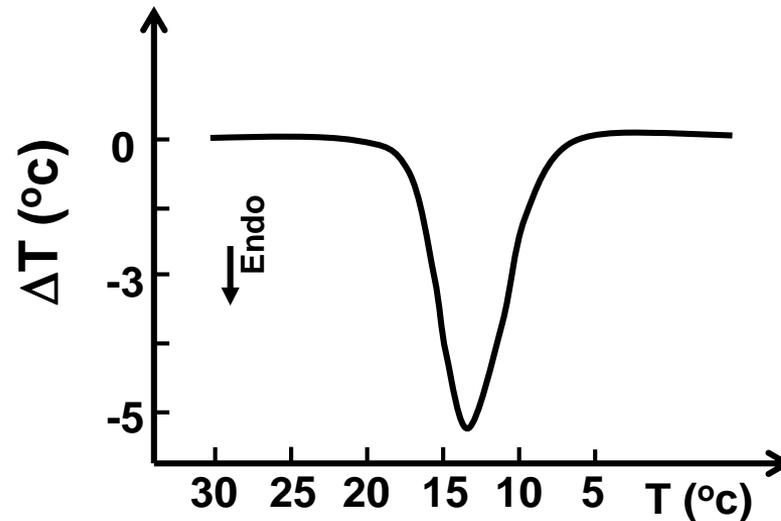
estável entre 13 e 161°C



pó amorfo,  
não-metálico

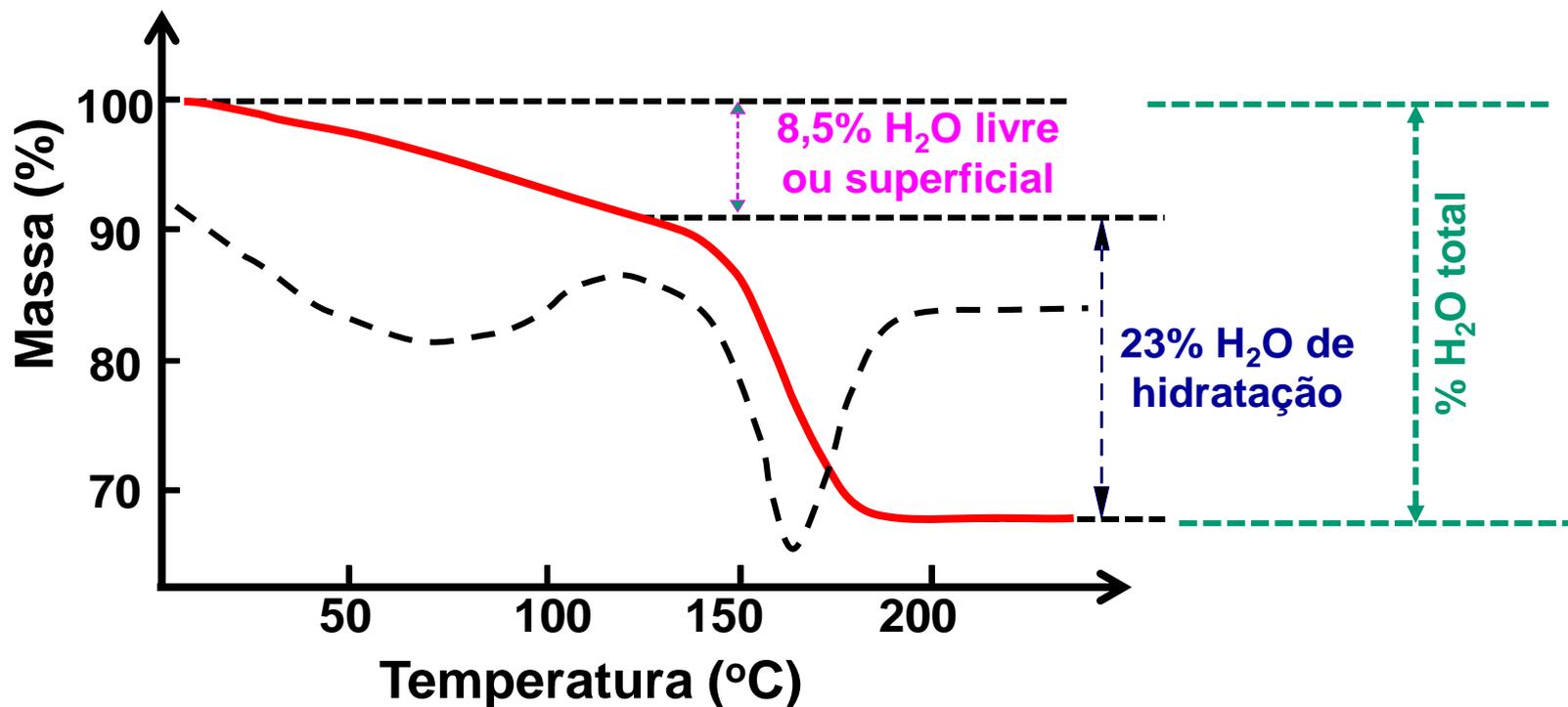
**ESTANHO  $\alpha$**   
(marrom)

estável abaixo de 13°C

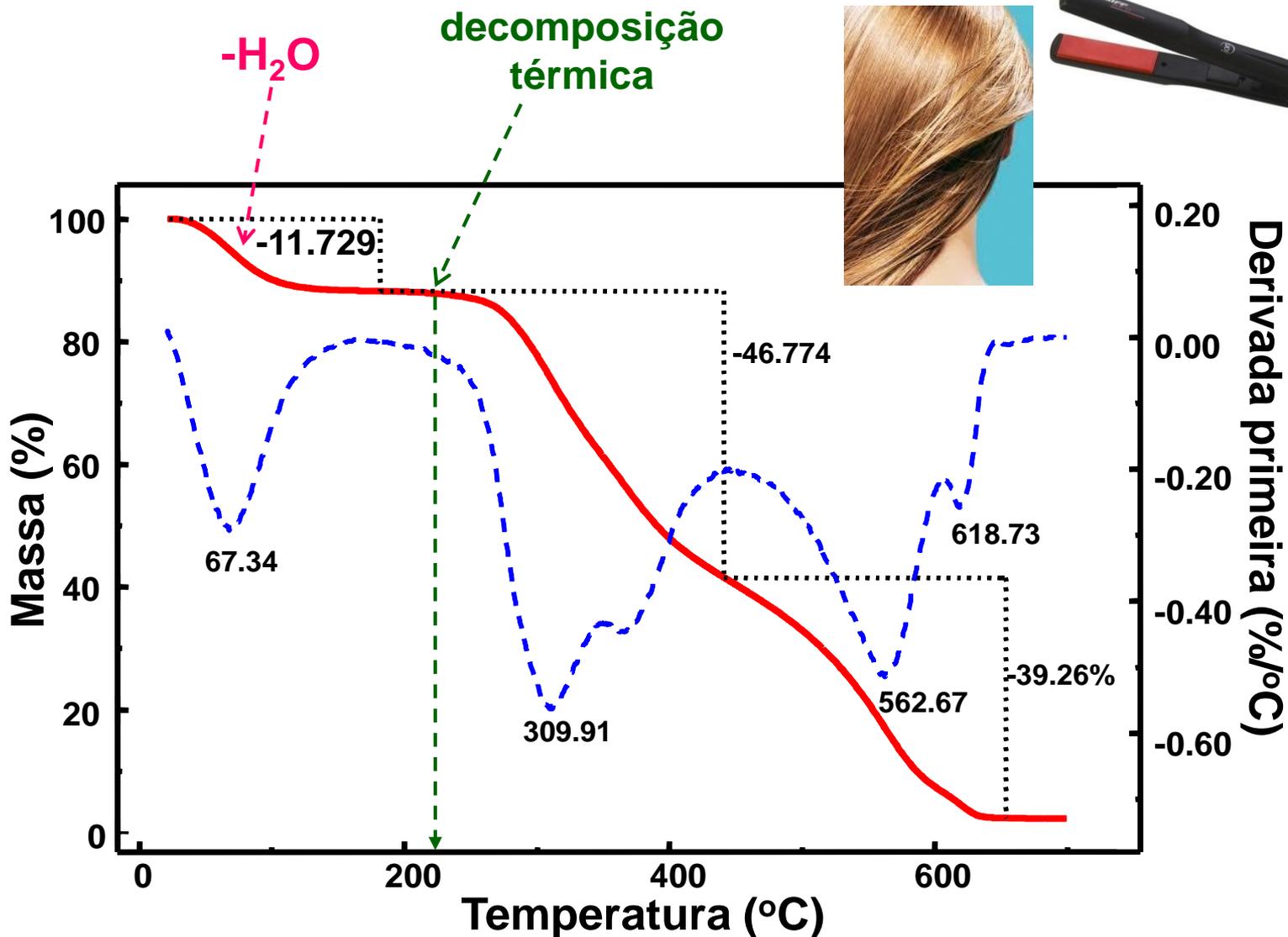


Curva DSC de uma amostra de Sn<sup>0</sup>  
(Resfriamento)

# DETERMINAÇÃO DE UMIDADE



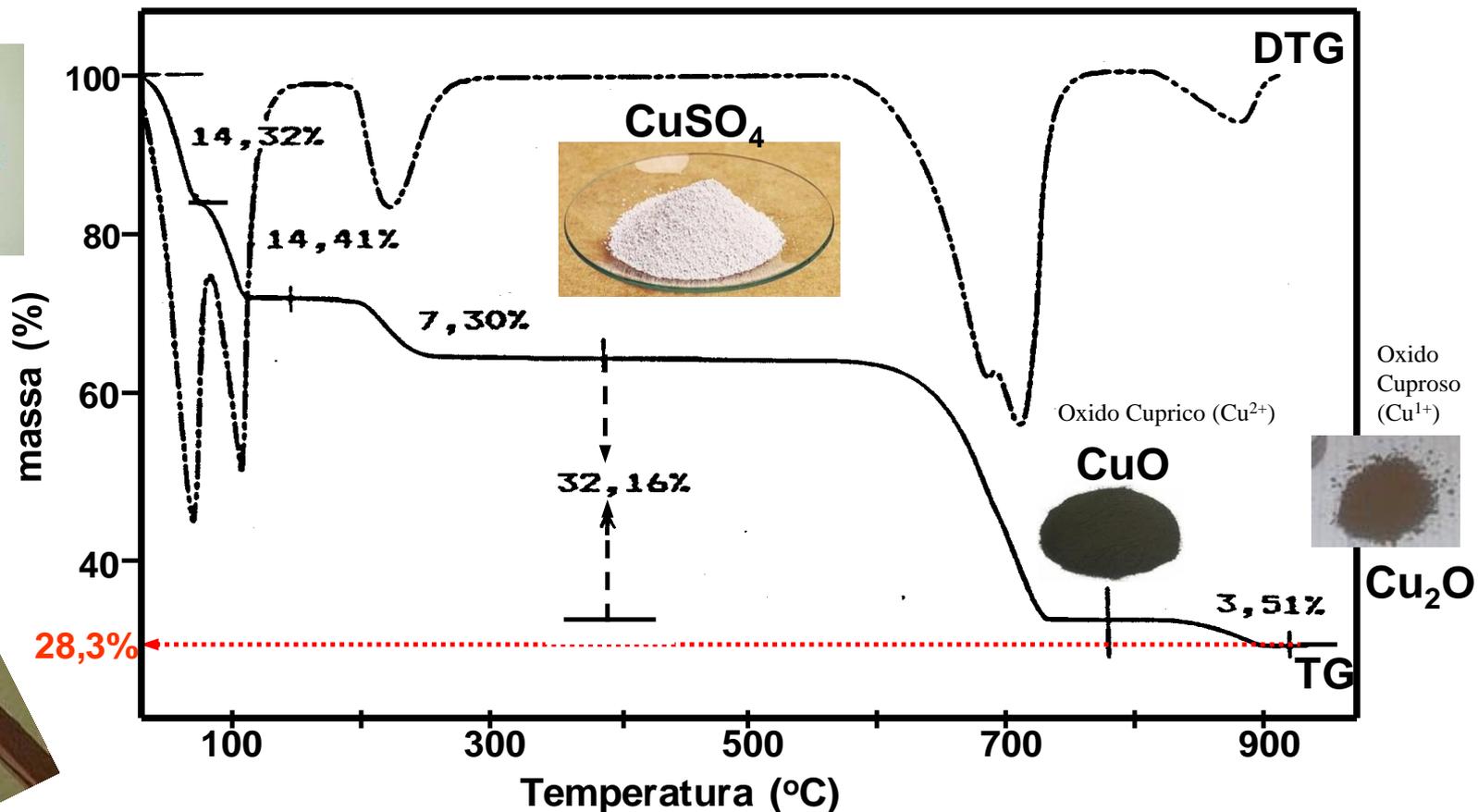
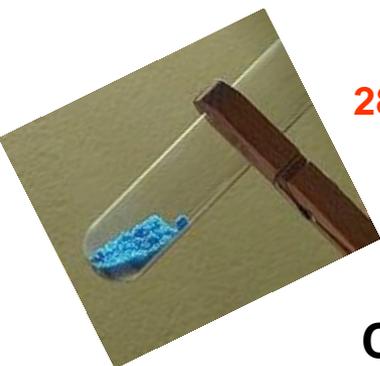
**Curvas TG/DTG representativa para determinação do teor de H<sub>2</sub>O.**



Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelo (Pó).

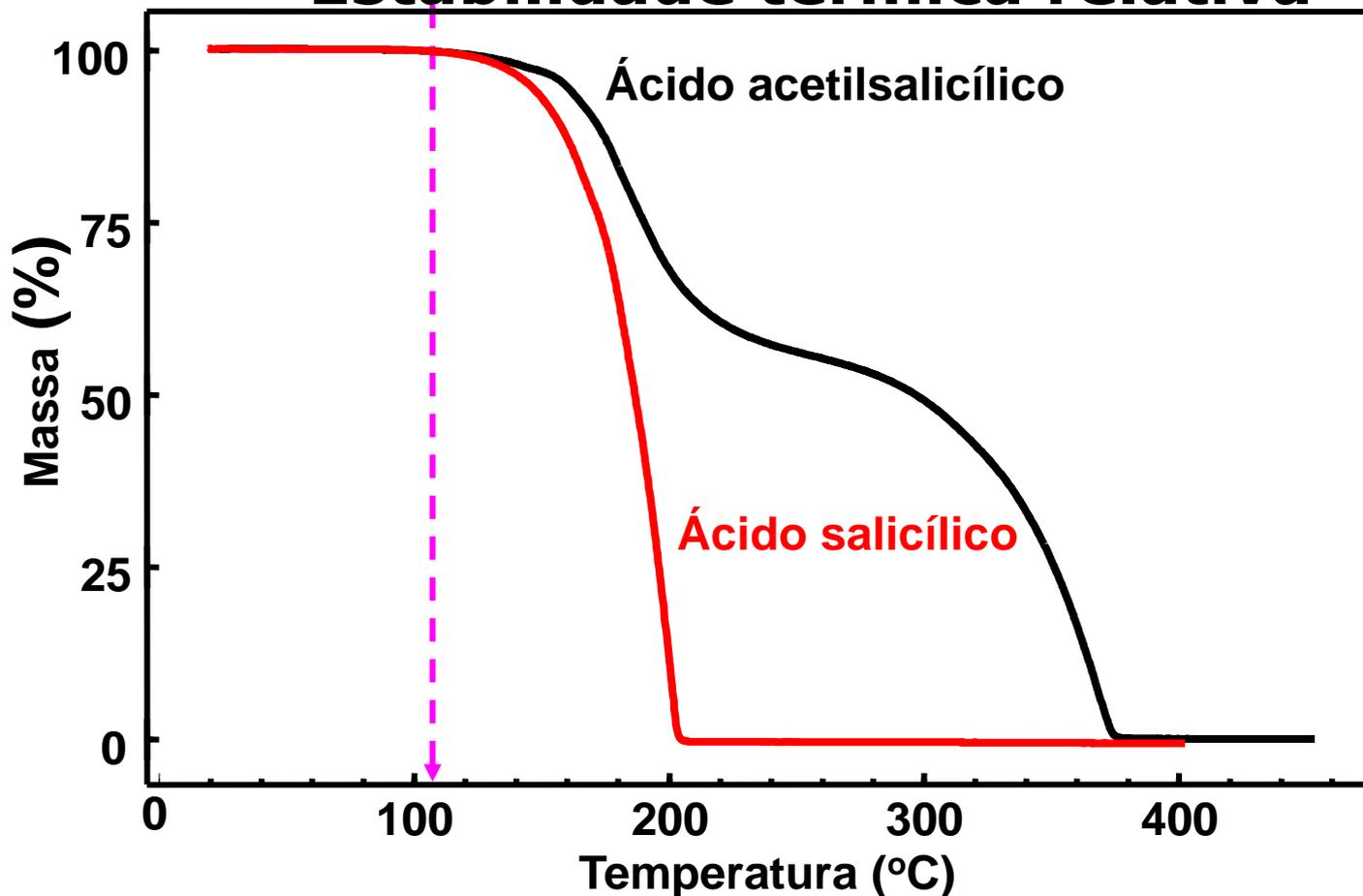
# Decomposição Térmica do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

MW: 249.677 g/mol



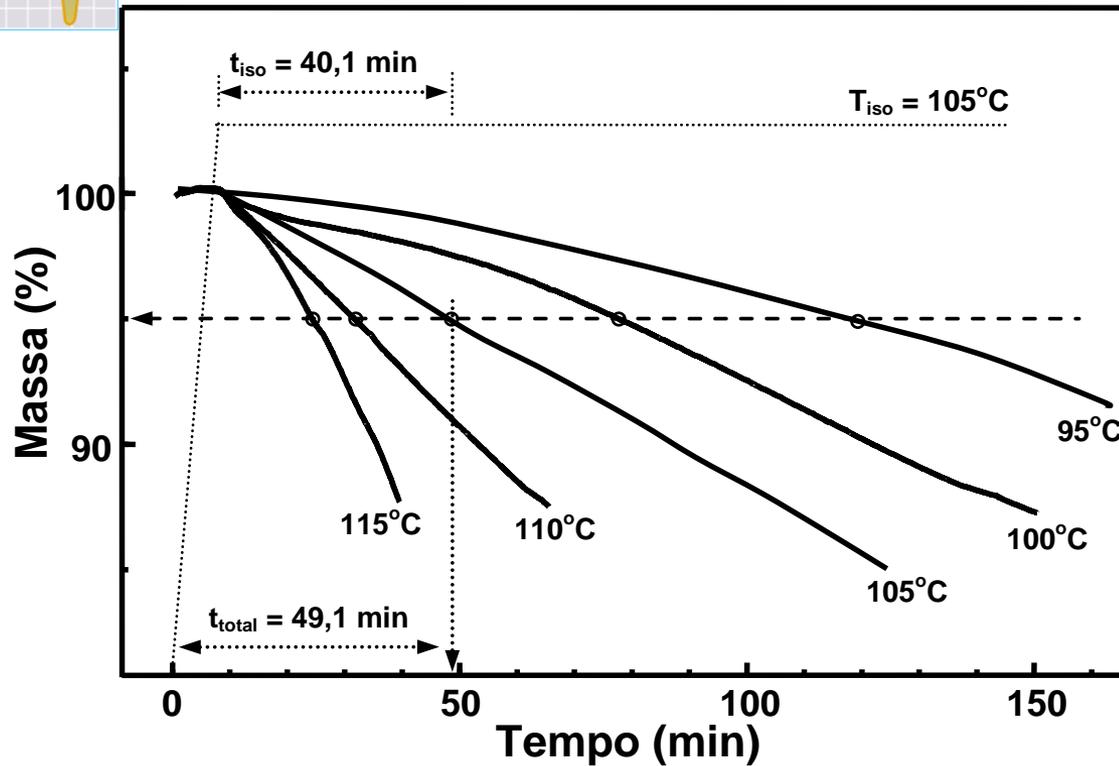
Curvas TG/DTG de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obtidas sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $m = 4,207 \text{ mg}$

## Estabilidade térmica relativa



Curvas TG dinâmica obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do ácido acetilsalicílico do ácido salicílico

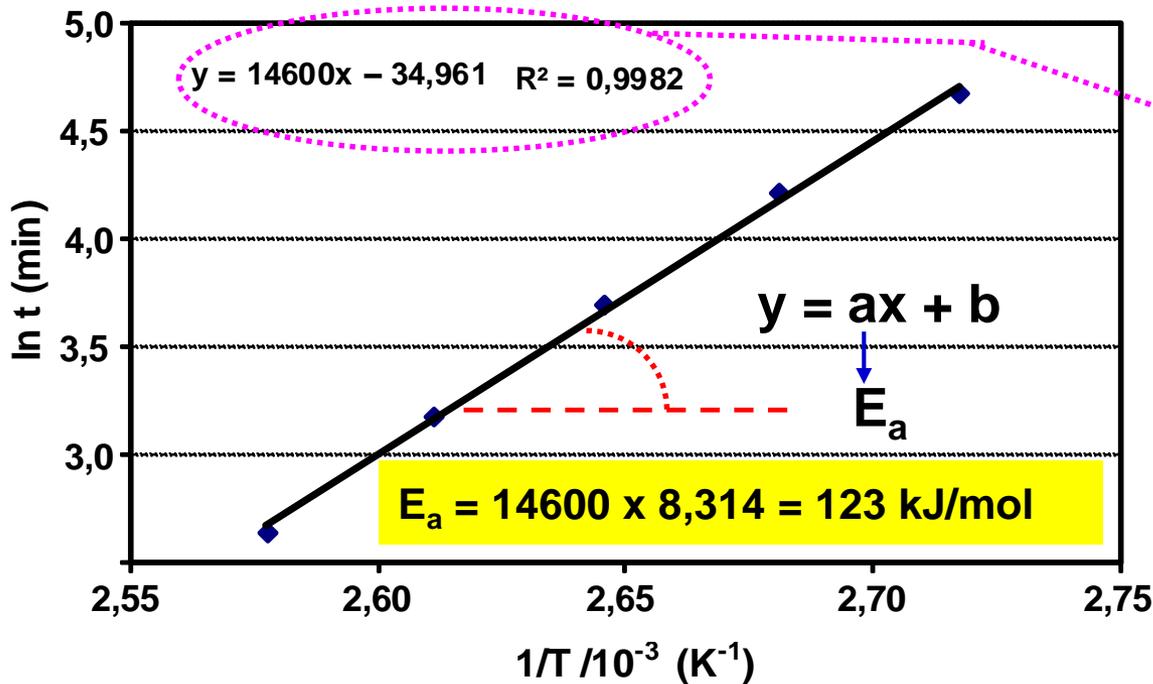
# Cinética de decomposição térmica de medicamento



**Curvas TG isotérmicas obtidas sob atmosfera dinâmica de ar do AAS.**

**Dados obtidos das curvas TG isotérmicas da amostra de AAS para  $\Delta m = 5\%$**

$T_{isoterma}$ (K)	$1/T_{isoterma}$ (K)	$t_{isoterma}$ (min) p/ $\Delta m=5\%$	Int(min)
388	0,002577	13,94	2,63477
383	0,002611	21,60	3,07269
378	0,002646	40,10	3,69137
373	0,002681	67,40	4,21065
368	0,002717	107,02	4,67301



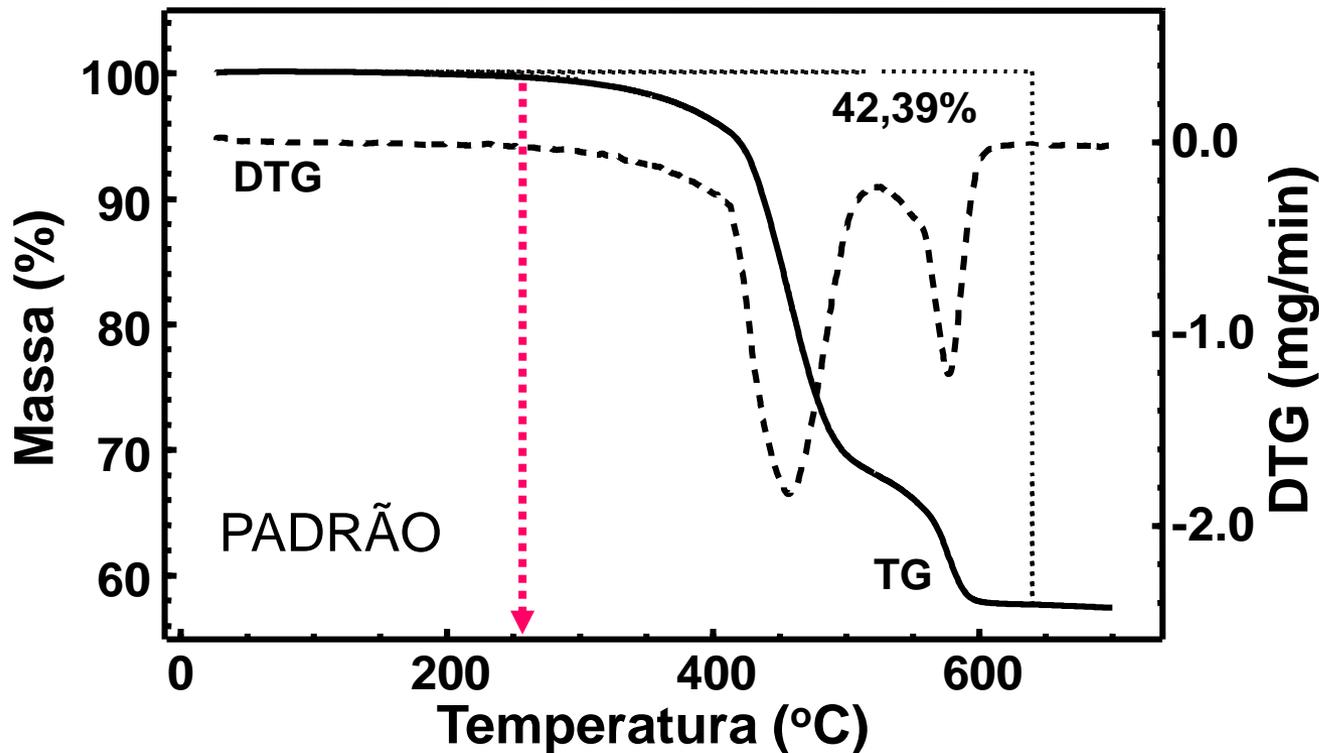
Previsão decomposição para 25 e 40°C

$T_{\text{iso}}$ (°C)	$1/T_{\text{iso}}$ (K)	$\text{Ln } t$ (min)	$t_{\text{iso}}$ (dias) p/ $\Delta m=5\%$
25	0,003354	14,01	843
40	0,003193	11,66	80,2

Gráfico de Arrhenius ( $\ln t$  vs  $1/T$ ) para a amostra de AAS construído a partir dos dados de TG isotérmica sob atmosfera dinâmica de ar.

# COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BLENDA POLIMÉRICAS

**Padrão**



$T_i = 265^\circ\text{C}$

%polímero = 42,4

% Carga Inorg. = 57,6

Curvas TG/DTG obtidas a  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e sob atmosfera de ar da amostra de blenda polimérica (Padrão)

# **Desnaturação de proteína de ovo e gelatinização de amido em uma dispersão aquosa ....**



## **A Study of the Baking Process by Differential Scanning Calorimetry**

John W. Donovan

*Western Regional Research Center, US Department of Agriculture,  
Agricultural Research Service, Berkeley, California 94710*

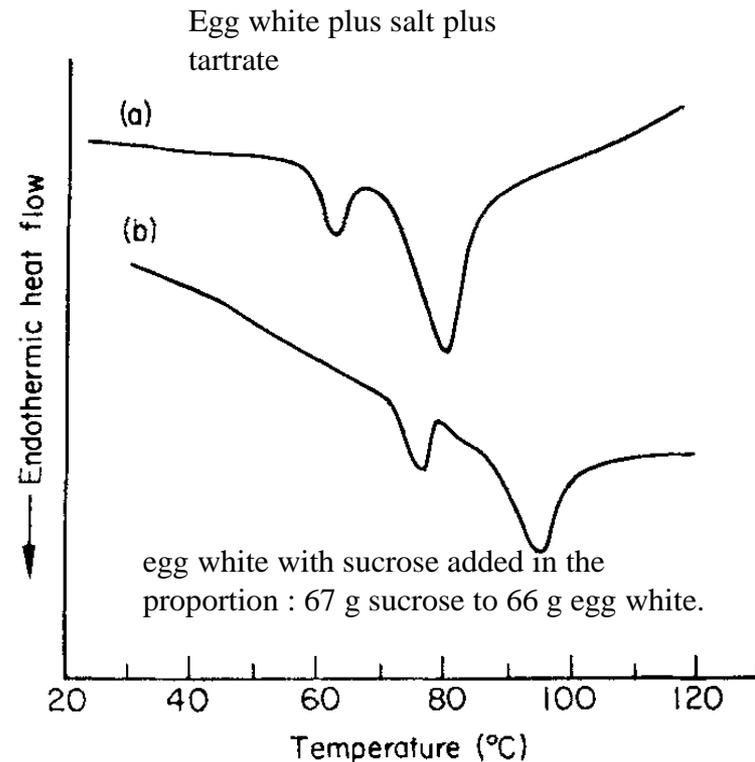
*(Manuscript received 19 October 1976)*

---

The denaturation of the components of a baked product such as cake or bread can be observed under simulated baking conditions by differential scanning calorimetry. When starch or protein denaturation occurs, an increased flow of heat shows the temperature range over which that process takes place. Experimental results are presented for angel cake. In the absence of sucrose, the egg-white proteins are denatured predominantly near 65 and 85°C. For wheat flour, starch denaturation is observed near 65°C, and protein denaturation over a broad range from 80 to 110°C. In the presence of the concentration of sucrose used in a standard batter, both the starch and the major portion of the egg-white proteins are denatured near 95°C, at approximately the maximum temperature attained by the cake when it reaches maximum volume in the oven. Apparently, the main function of sucrose in an angel cake is to raise the denaturation temperature ranges of the starch and protein. Decreasing the amount of sucrose in batters designed for high altitudes causes denaturation of starch and protein at the lower maximum temperatures attained at those altitudes. This assures formation of a structural framework of denatured starch and protein which will not allow the cake to "fall" after it attains its maximum volume.

# Efeito da sacarose na temperatura de desnaturação de proteínas de ovo branco.

- Conalbumina ( $65^{\circ}\text{C}$ )
- Ovalbumina ( $84^{\circ}\text{C}$ )



# Effect of Sugars on Starch Gelatinization<sup>1</sup>

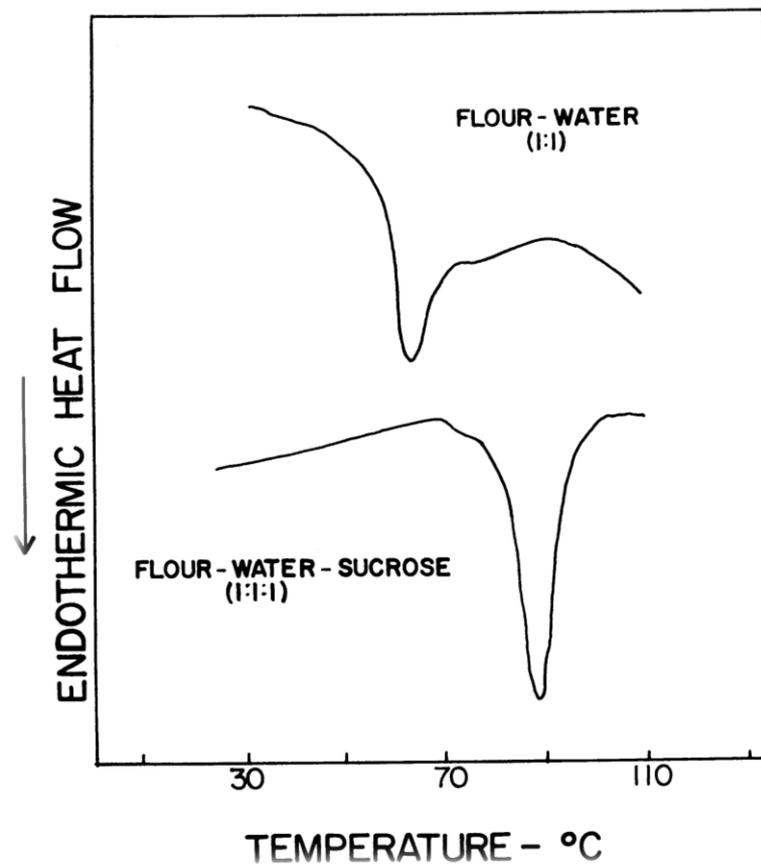
R. D. SPIES<sup>2</sup> and R. C. HOSENEY<sup>3</sup>

## ABSTRACT

Cereal Chem. 59(2):128-131

As the concentration of sugar in sugar-flour-water solutions was increased, the gelatinization temperature of the starch also increased. The gelatinization-delaying characteristics of a sugar solution were shown to be related to the water activity of the solution and to the molecular size of the sugar. As the water activity of a sugar solution decreased, gelatinization temperature of starch in the solution increased. But at equal water activities,

not all sugars delayed gelatinization to the same extent. Sugars with longer chain lengths delayed gelatinization more than did shorter-chain sugars. Starch-sugar interactions may play a role in delaying starch gelatinization. Interaction of sugar with starch chains in the amorphous regions of the starch granule stabilizes those regions, thus increasing the energy required for gelatinization.



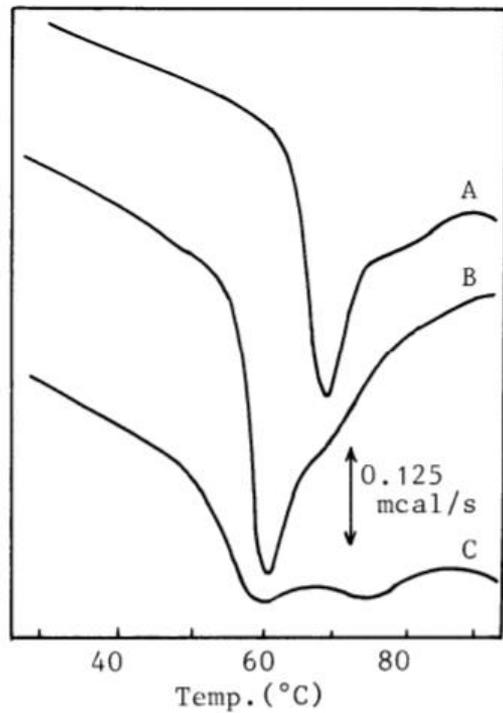


Figure 1 DSC curve of gelatinization of starch

Water content : 50%

Heating rate : 3°C/min

A : Corn starch

B : Potato starch

C : Wheat starch

## Application Brief

Hitachi HighTech

HITACHI

Hitachi High-Tech Science Corporation

8th Floor, 15F, Shintoshin 2-Chome, Chuo-Ku, Tokyo 104-0041

TEL: +81-3-6205-0000 FAX: +81-3-6205-0075

<http://www.hitachi-hitec-science.com>

TA NO.6 JAN.1980

Measurements of Gelatinization of Starch by DSC

# DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA POR DSC

Bioresource Technology 102 (2011) 5873–5877

Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/biortech](http://www.elsevier.com/locate/biortech)

**Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area**

Juliana J.R. Pardauil<sup>a</sup>, Luiz K.C. Souza<sup>a</sup>, Fábio A. Molfetta<sup>b</sup>, José R. Zamian<sup>a</sup>, Geraldo N. Rocha Filho<sup>a</sup>, C.E.F. da Costa<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO), KEN, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém – Pará, Brazil  
<sup>b</sup>Laboratório de Modelagem Molecular, KEN, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém – Pará, Brazil

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 7 October 2010  
Received in revised form 2 February 2011  
Accepted 4 February 2011  
Available online 15 March 2011

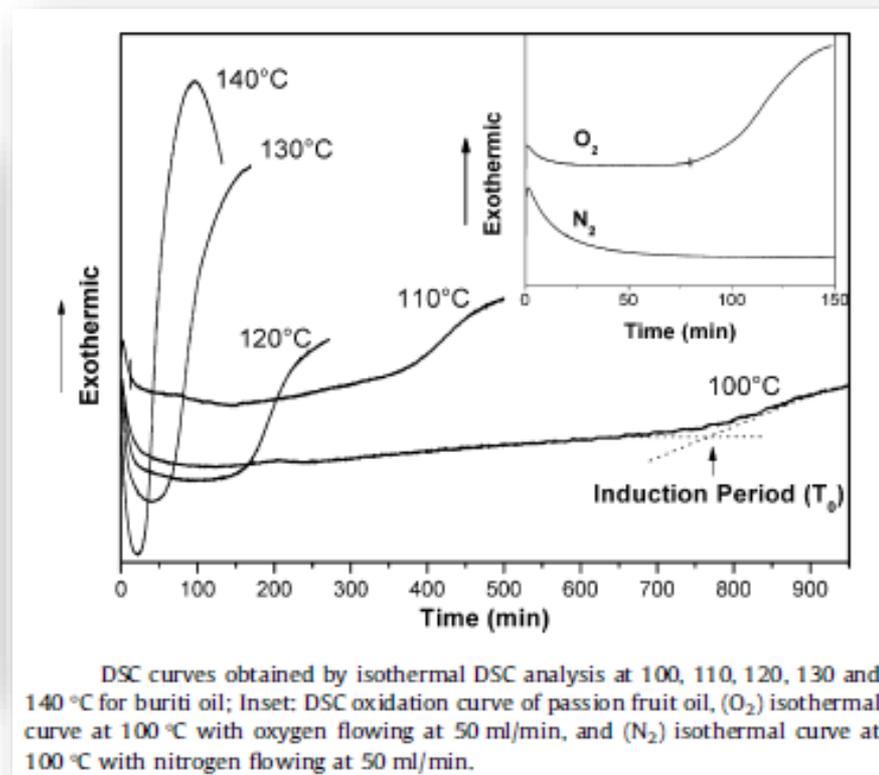
*Keywords:*  
Vegetables oils  
Fatty acids  
Oxidative stability  
DSC  
Statistical analysis

---

**ABSTRACT**

Differential scanning calorimetry (DSC) and a Rancimat method apparatus were applied to evaluate the oxidative stability of buriti pulp oil (*Mauritia flexuosa Mart.*), rubber seed oil (*Hevea brasiliensis*), and passion fruit oil (*Passiflora edulis*). The Rancimat measurements taken for the oxidative induction times were performed under isothermal conditions at 100 °C and in an air atmosphere. The DSC technique involved the oxidation of oil samples in an oxygen-flow DSC cell. The DSC cell temperature was set at five different isothermal temperatures: 100, 110, 120, 130 and 140 °C. During the oxidation reaction, an increase in heat was observed as a sharp exothermic curve. The value  $T_0$  represents the oxidative induction time, which is determined from the downward extrapolated DSC oxidative curve versus the time axis. These curves indicate a good correlation between the DSC  $T_0$  and oxidative stability index (OSI) values. The DSC method is useful because it consumes less time and less sample.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.



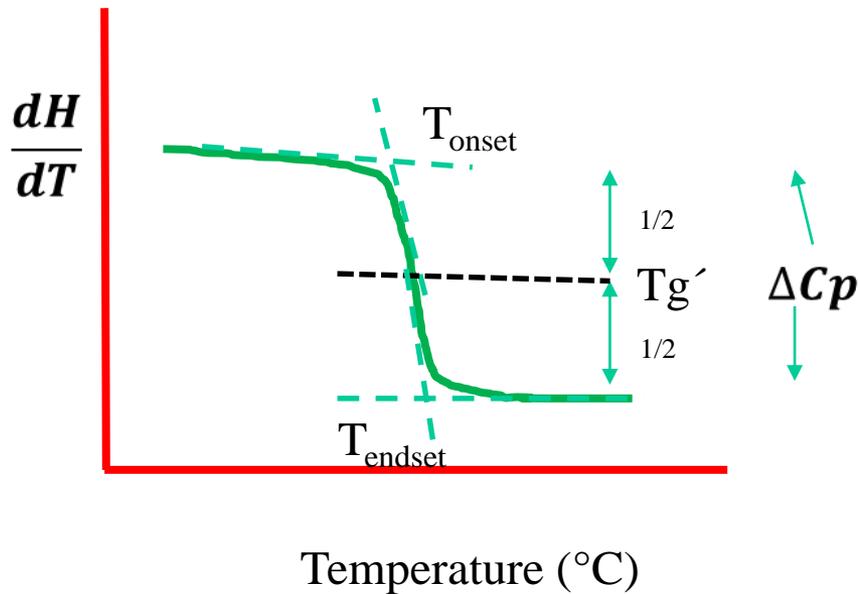
DSC curves obtained by isothermal DSC analysis at 100, 110, 120, 130 and 140 °C for buriti oil; Inset: DSC oxidation curve of passion fruit oil, ( $O_2$ ) isothermal curve at 100 °C with oxygen flowing at 50 ml/min, and ( $N_2$ ) isothermal curve at 100 °C with nitrogen flowing at 50 ml/min.



# Liofilização

- **Design e otimização do ciclo (DSC)**
  - Determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g'$ ) e temperatura eutética ( $T_e$ ) – Até que temperatura devo congelar?
  - Grau de cristalização
  - Identificação de fases metaestáveis
  - Estudos de Tratamento Térmico
- **Umidade residual e estabilidade do líofilo (TG).**

# Transição vítrea



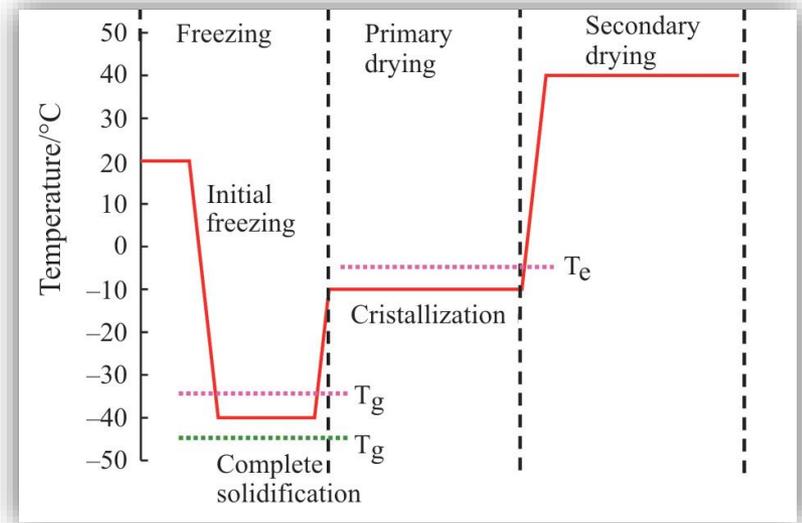
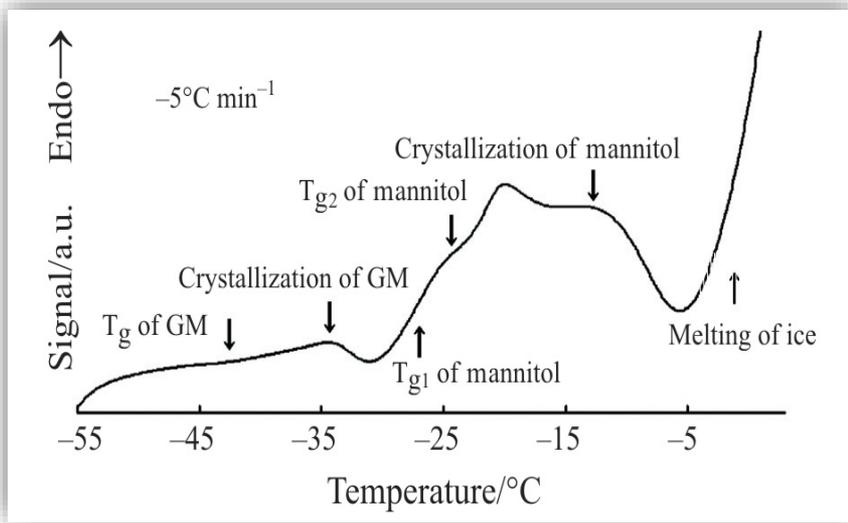
$$\frac{dH}{dT} = f(\Delta C_p)$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{sample}) - C_p(\text{reference})$$

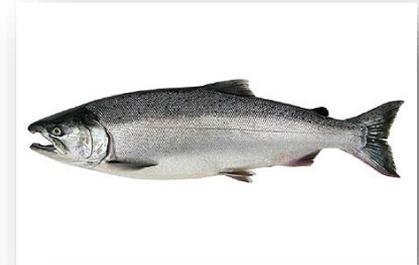
$$\Delta C_p = \Delta \left( \frac{dH}{dT} \right)_p = \Delta \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT}$$

- Baseline shift = mudança no calor específico da amostra
- Transição de segunda ordem, não há variação entálpica envolvida

# Curva DSC e Liofilização



“All freezable water is considered to be in the solid state below  $-40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and only unfreezable water remains in the system as a liquid ([Heldman, 1974](#)). The unfrozen solution in the fish muscles is complicated, and contains protein, ions, droplets of fat, etc. The amount of unfreezable water is quite high, and reaches up to 40.0% from the protein weight ([Schwartzberg, 1976](#)). Different deteriorative reactions happen at temperatures below  $-40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , due to the presence of the liquid state”

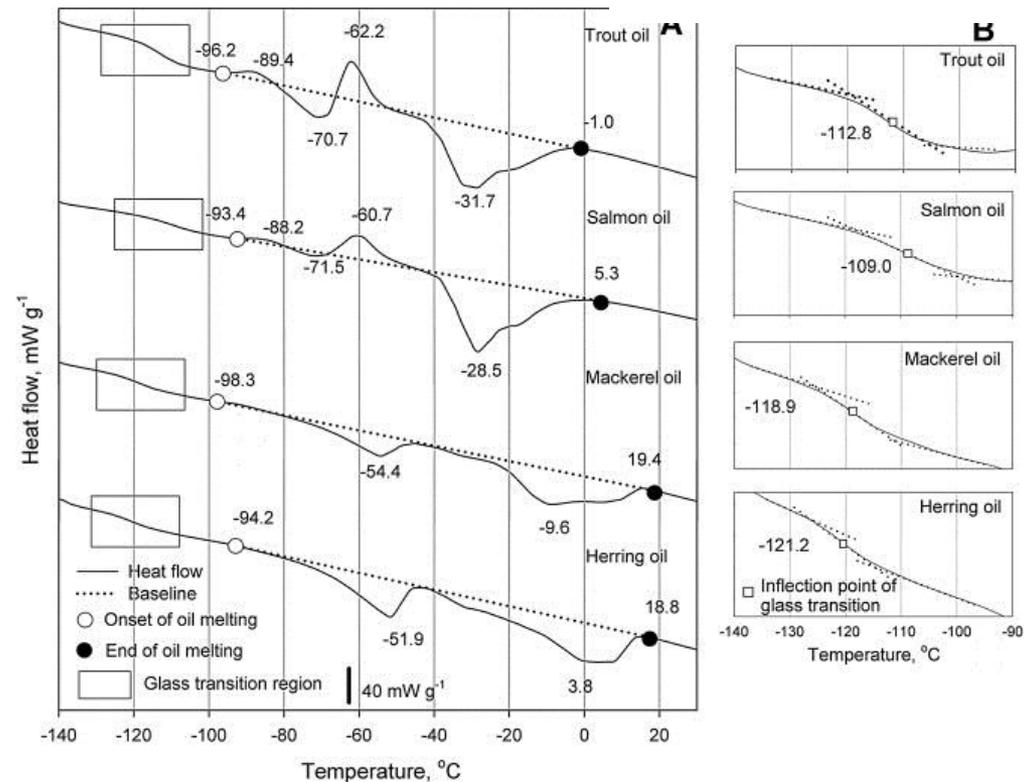


Tolstorebrov, I., T. M. Eikevik, and M. Bantle. "A DSC study of phase transition in muscle and oil of the main commercial fish species from the North-Atlantic." *Food research international* 55 (2014): 303-310.



“Trout and Salmon oils showed two endo- and two exothermic peaks, respectively, at approximately similar temperatures. This was expectable due to the same type of feeding of these fish species ([Baron, Hyldig, & Jacobsen, 2009](#)).”

Tolstorebrov, I., T. M. Eikevik, and M. Bantle. "A DSC study of phase transition in muscle and oil of the main commercial fish species from the North-Atlantic." *Food research international* 55 (2014): 303-310.



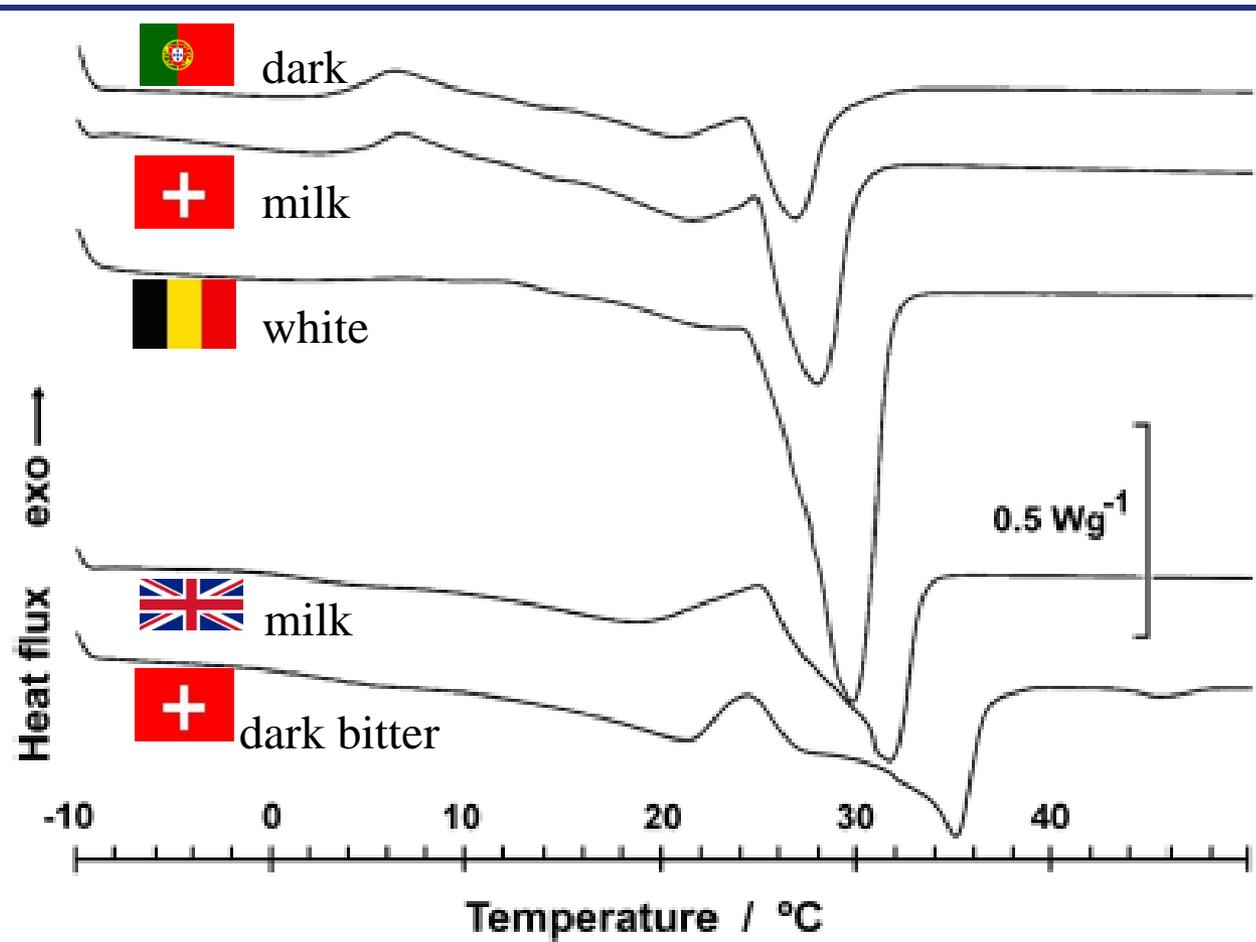
The DSC heating curves of fish oil (A) and the glass transition region of fish oil (B).

# Estabilidade dos seis polimorfos da manteiga de cacau.

Form	Melting Range (°C)	Conditions of Formation of Polymorph
I or $\gamma$	-8 to 18	rapid cooling of melt
II or $\alpha$	17-24	rapid cooling of melt and storage at 0 °C
III or $\beta_1'$	20-27	cooling and storage of melt at 5-10 °C
IV or $\beta_2'$	25-28	cooling and storage of melt at 16-21 °C
V or $\beta_2$	29-34	cooling and storage of melt at 30 °C
VI or $\beta_1$	34-36	several months of storage of melt at 30 °C

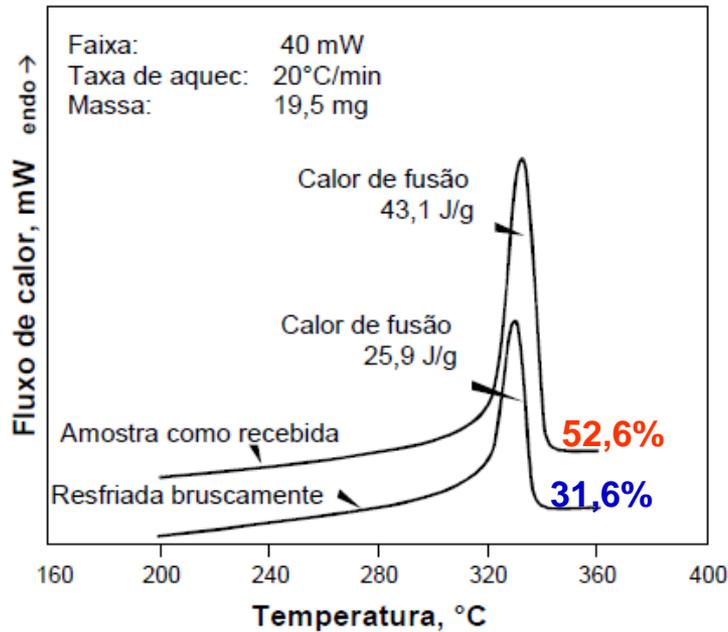
Smith, Michael J. "Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate." *Journal of Chemical Education* 93.5 (2016): 898-902.

**Melhores propriedades organolépticas**



Smith, Michael J. "Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate." *Journal of Chemical Education* 93.5 (2016): 898-902.

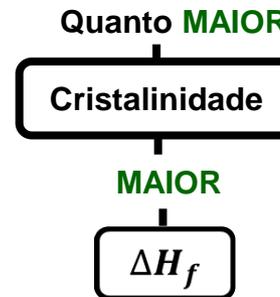
## Grau de



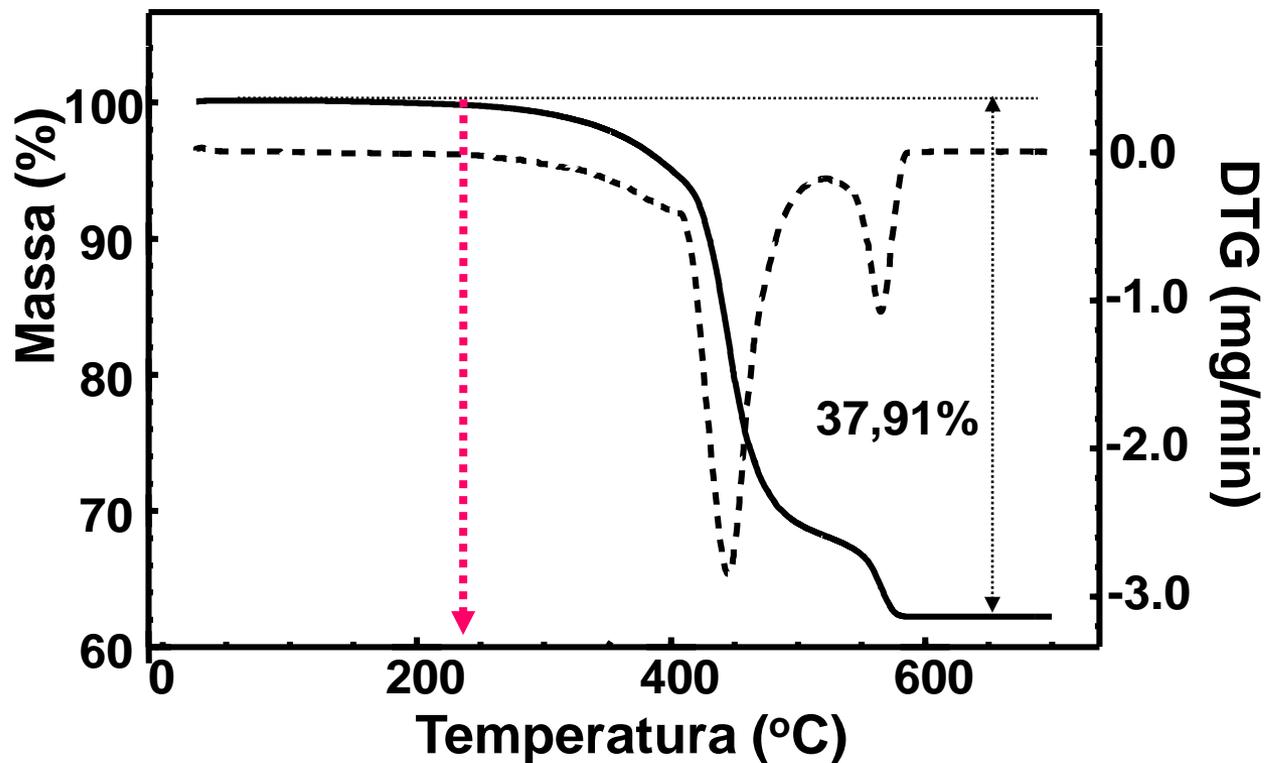
Curvas DSC com redução da cristalinidade em função do tratamento térmico.

É possível verificar o grau de cristalinidade ( $X$ ) conhecendo-se o  $\Delta H^0_{\text{fusão}}$  do material 100% cristalino.

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^0_f} 100 \quad \Delta H^0_f = 82 \text{ J/g}$$



# Blenda Polimérica (Formulação Nova)



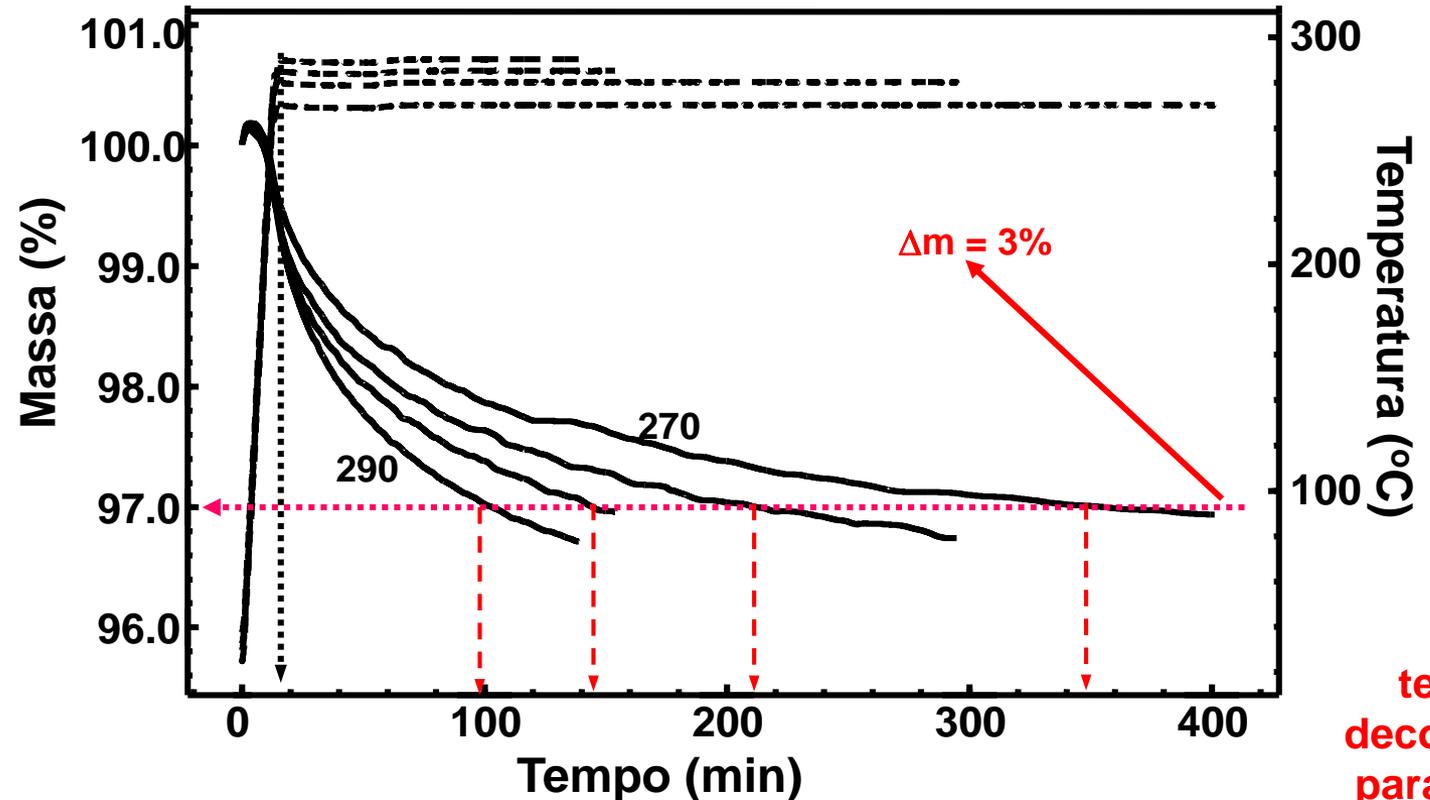
$T_i = 235^\circ\text{C}$

%polímero = 37,9

% Carga Inorg = 62,1

Curvas TG/DTG obtidas a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e sob atmosfera de ar da amostra de blenda polimérica (Formulação Nova).

# Blenda Polimérica (Padrão) de Cinética de decomposição térmica

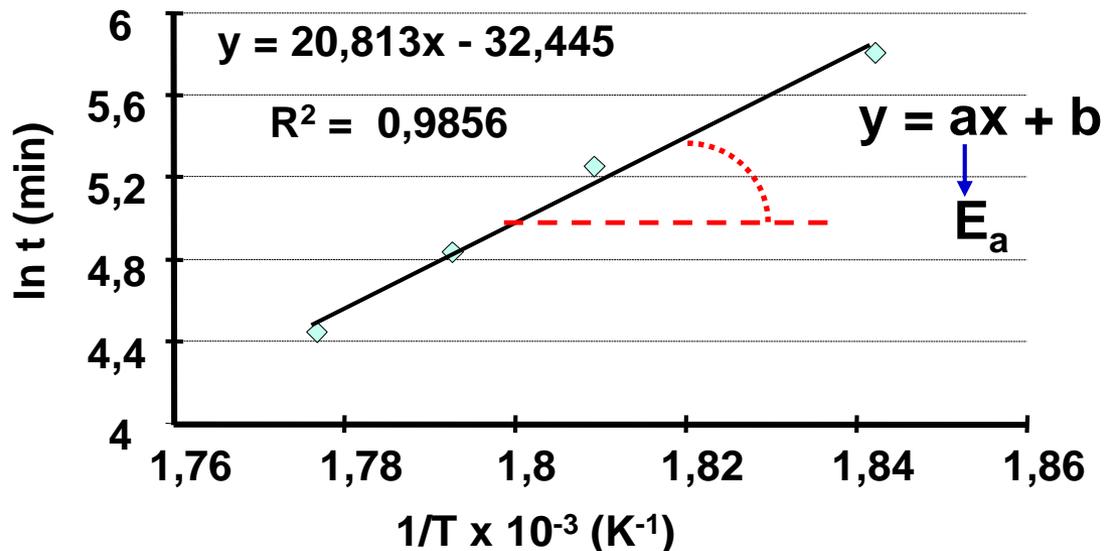


tempo de decomposição para  $\Delta m = 3\%$

Curvas TG e T (isotérmicas: 270 a 290°C) ar da amostra de blenda polimérica (Padrão).

<u>Resultados de TG isotérmica (Blenda Padrão)</u>				
$T_{iso}(^{\circ}C)$	$T_{iso}(K)$	$1/T \times 10^{-3}(K^{-1})$	t(min)	ln t
290	563	1,77619	87,04	4,46637
285	558	1,79211	129,46	4,86337
280	553	1,80832	197,72	5,28685
270	543	1,84162	342	5,83481

# Blenda Polimérica (Padrão) de Cinética de decomposição térmica



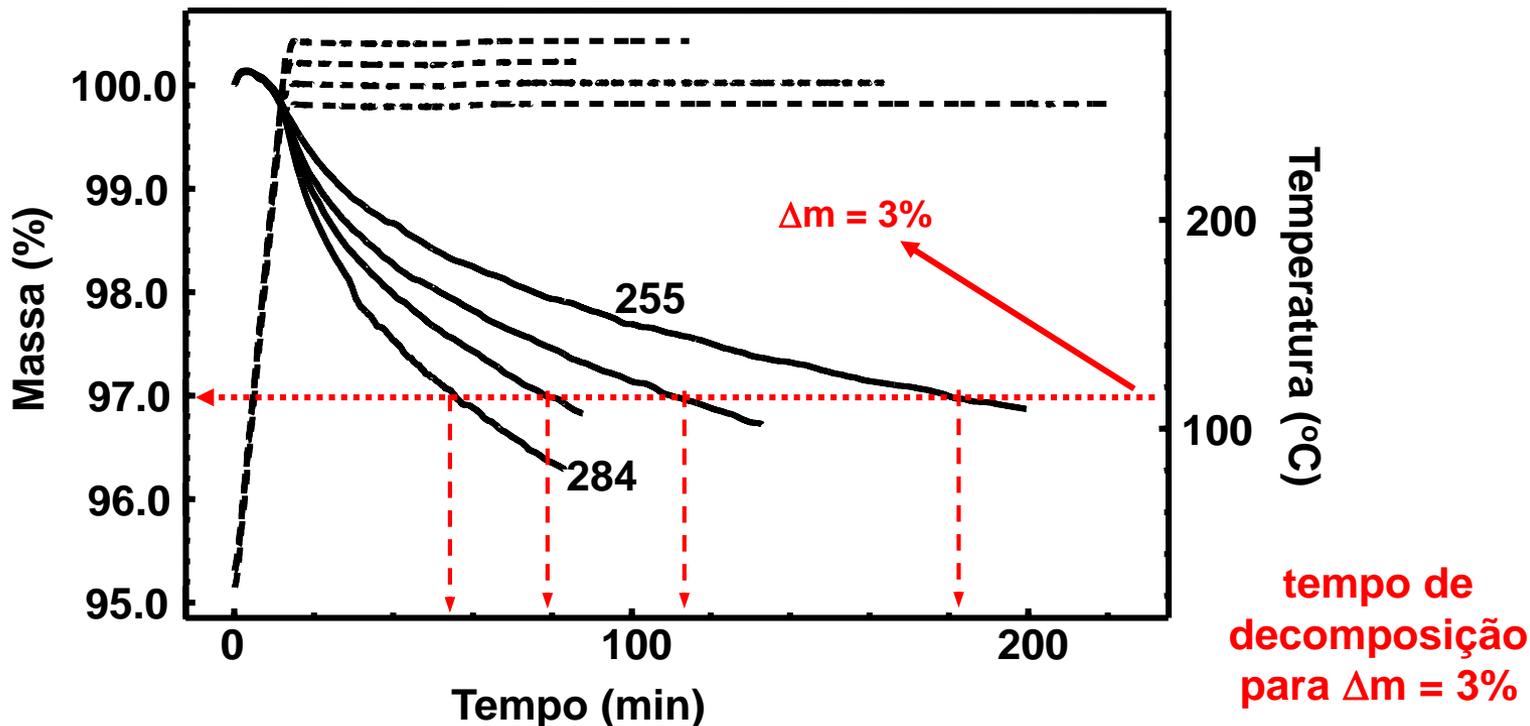
$E_a = a \cdot R$   
 $E_a = 173 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gráfico de Arrhenius para a cinética isotérmica de decomposição térmica ( $\Delta m = 3\%$ ) do material polimérico, na faixa de temperatura de 275 a 295°C.

Previsão a partir dos resultados obtidos do estudo cinético por TG isotérmica – Amostra Padrão ( $y = 20,813x - 32,445$ )

$T_{iso} (^{\circ}C)$	$T_{iso} (K)$	$1/T (K^{-1})$	$\ln t$	$t(h)$
100	373	0,002681	23,36	232.791.890
120	393	0,002544	20,51	13.465.688

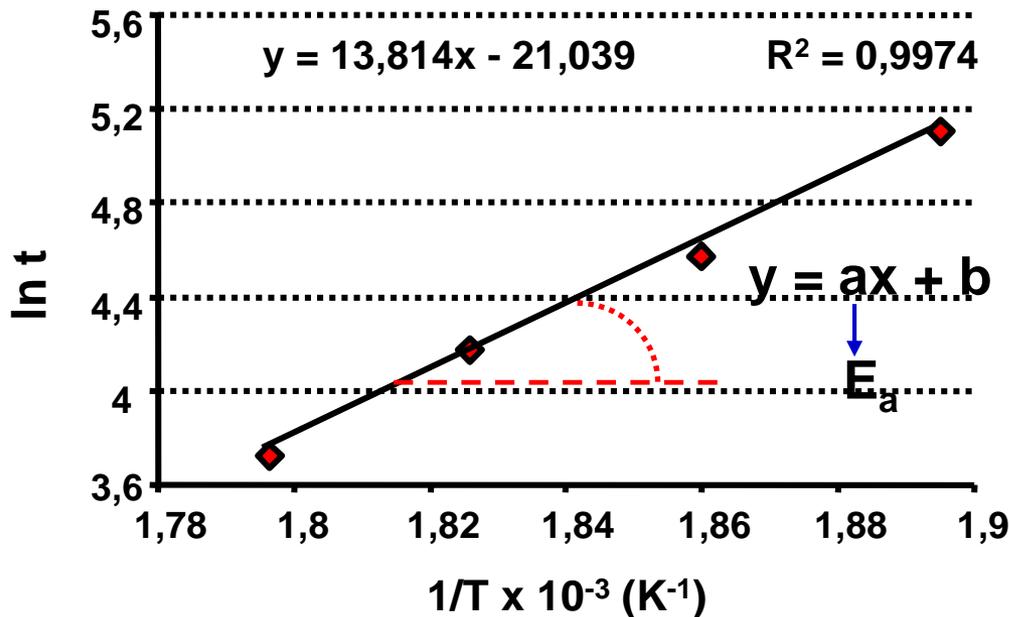
# Blenda Polimérica (Formulação Nova) de Cinética de decomposição térmica



**Curvas TG e T (isotérmicas: 255 a 284°C) ar da amostra de blenda polimérica (Padrão)**

Resultados de TG isotérmica				
T(°C)	T(K)	1/T x10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )	t(min)	ln t
284	557	1,7953	42,61	3,75209
275	548	1,82482	66,85	4,20245
265	538	1,85874	100,51	4,60126
255	528	1,89394	170,39	5,13809

# Blenda Polimérica (Formulação Nova) de Cinética de decomposição térmica



$E_a = a \cdot R$   
 $E_a = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gráfico de Arrhenius para a cinética isotérmica de decomposição térmica ( $\Delta m = 3\%$ ) do material polimérico, na faixa de temperatura de 255 a 284°C.

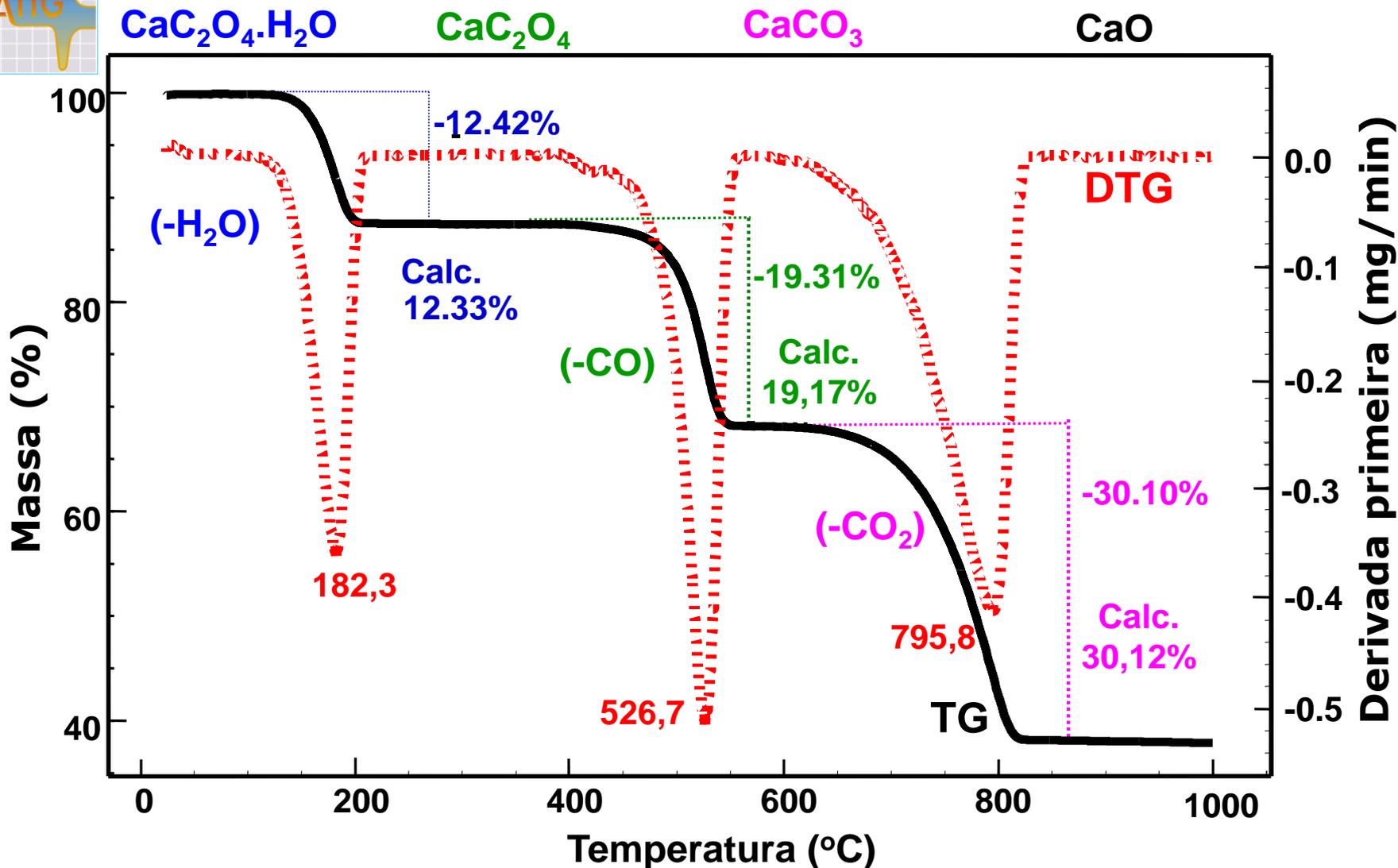
Previsão a partir dos resultados obtidos do estudo cinético por TG isotérmica – nova formulação ( $y = 13,814x - 21,039$ )

$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$	$T_{iso}(\text{K})$	$1/T (\text{K}^{-1})$	$\ln t$	$t(\text{h})$
100	373	0,002681	15,99	147.559
120	393	0,002544	14,10	22.151

## COMPARAÇÃO DO RESULTADOS ENTRE AS DUAS BLENIDAS

Blenda	$T_i$ (°C)	%Polímero	Para $\Delta m = 3\%$	
			$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	t (h) (120°C)
Padrão	265	42,4	173	13.465.688
Formulação Nova	245	37,9	115	22.151

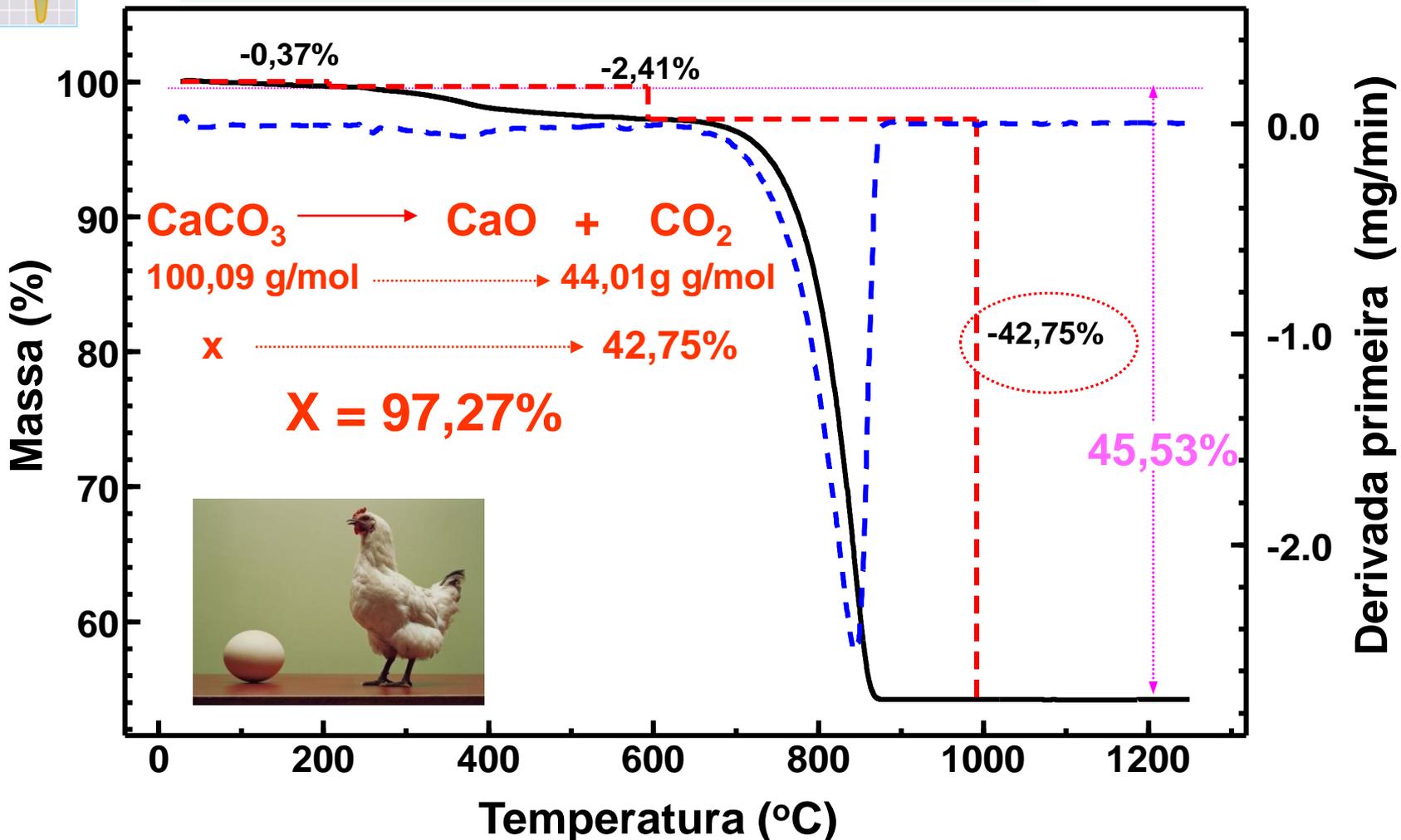
# **Estudo de Decomposição térmica e definição de etapas de decomposição empregando substância padrão**



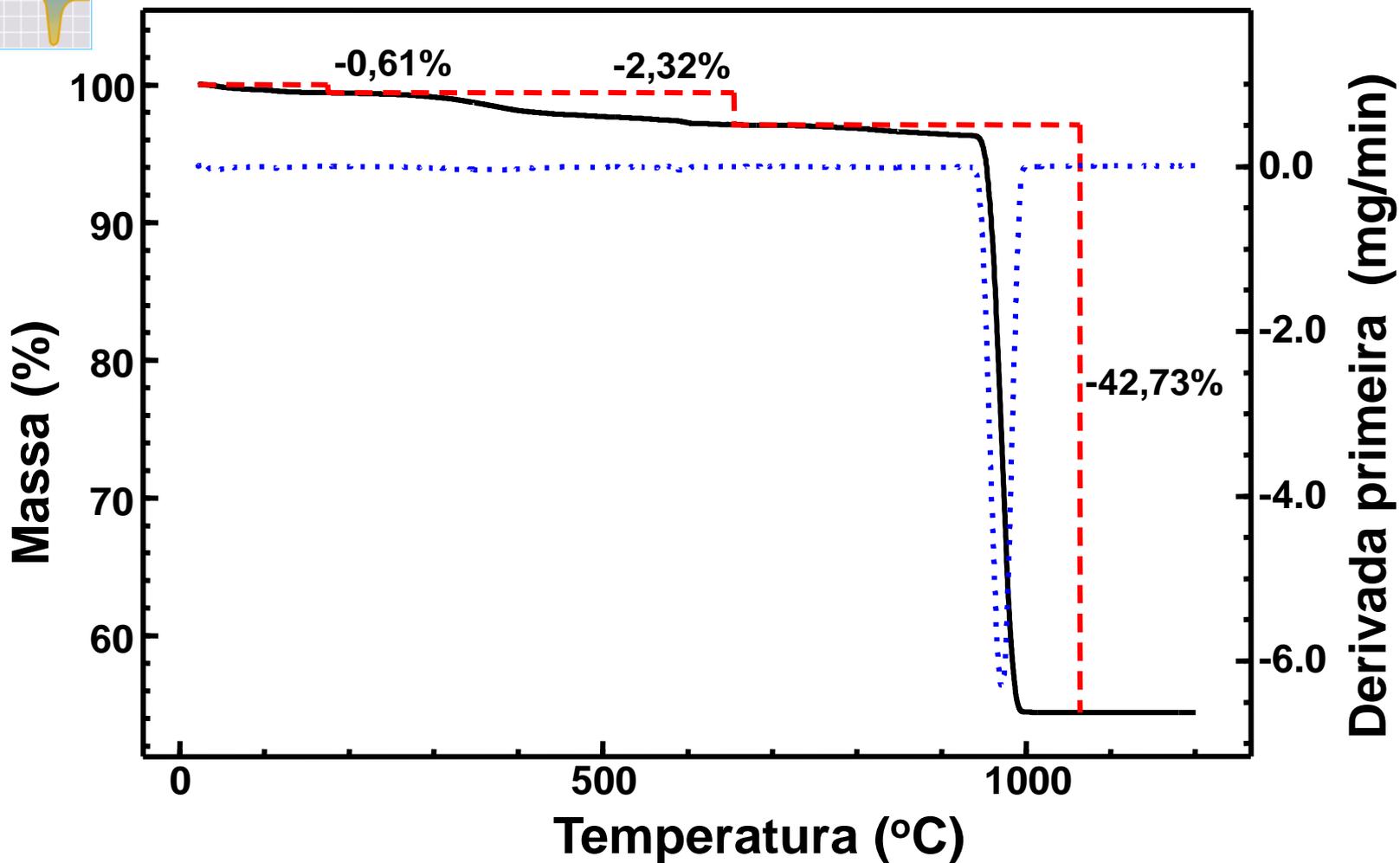
**Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera de ar (50mL/min) de amostra de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**



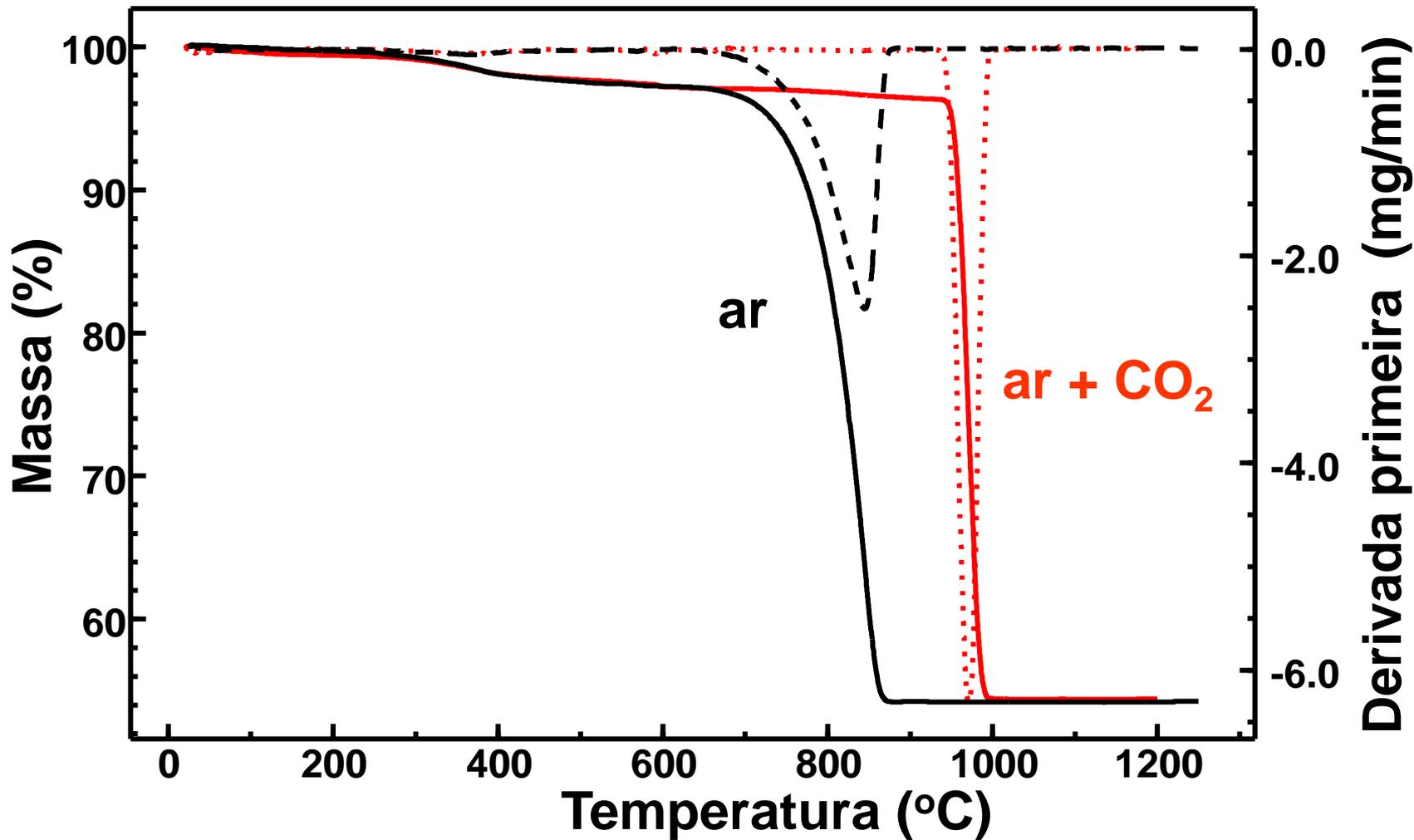
# Determinação quantitativa de $\text{CaCO}_3$ em amostra de casca de ovo



Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de casca de ovo de galinha



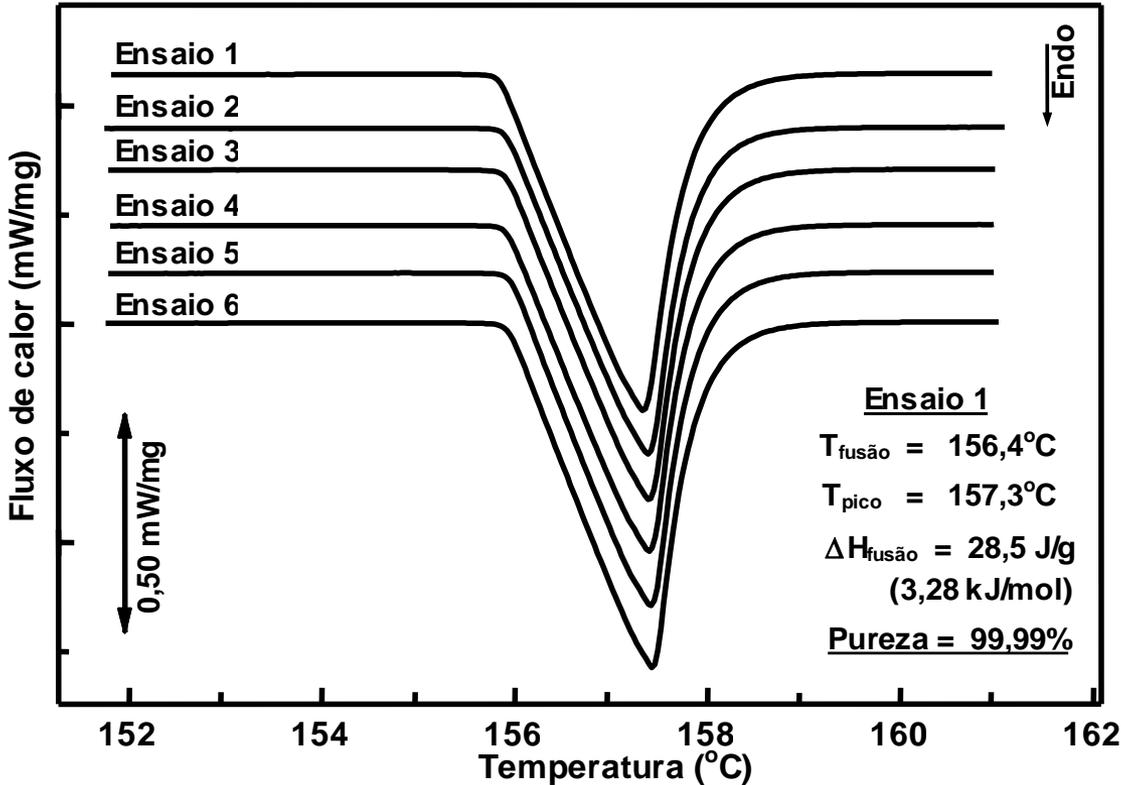
**Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar + CO<sub>2</sub> de uma amostra de casca de ovo**



**Sobreposição das curvas TG/DTG de uma amostra de casca de ovo**

# Determinação de pureza

J.R.Matos, 2017

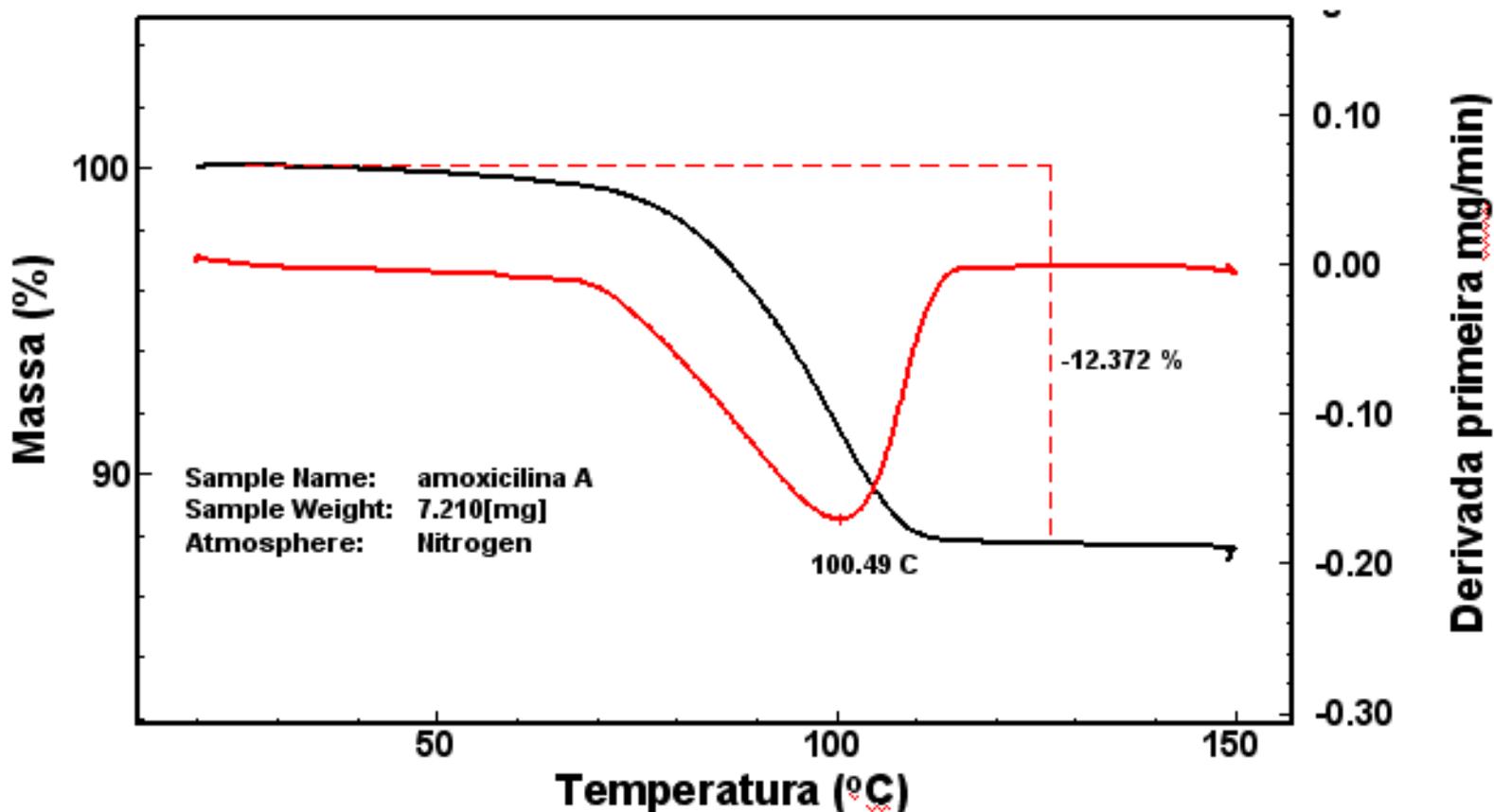


$$\Delta T = m \cdot K_{cr}$$

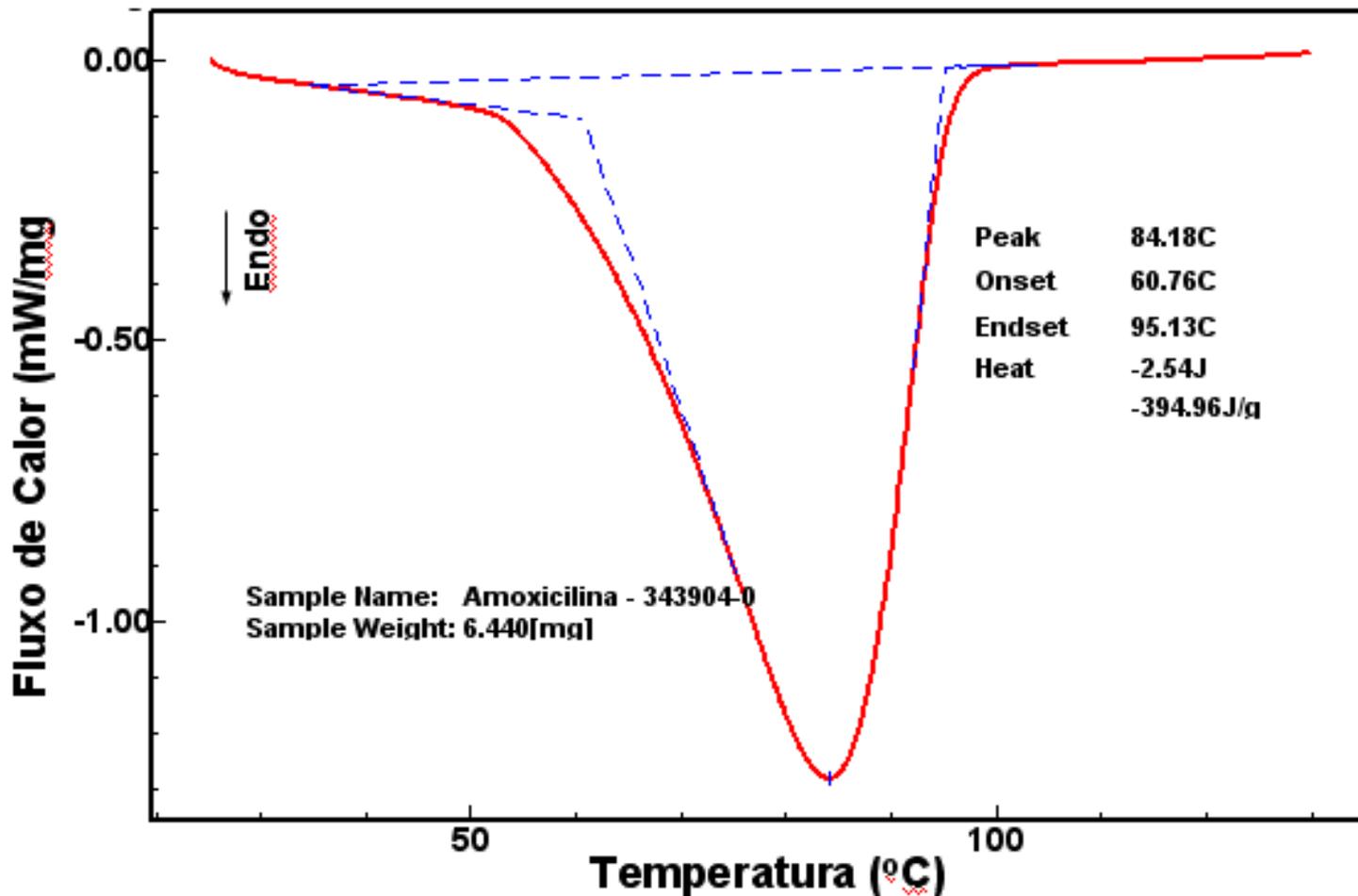
**Dados de %pureza das amostras do padrão de In<sup>0</sup> e gestodeno obtidos por DSC**

Amostra	Valores de pureza (%)						Média	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6		
In <sup>0</sup>	99,99	99,99	99,94	99,99	99,96	99,93	<b>99,97</b>	<b>0,027</b>
<b>Gestodeno</b>	<b>99,63</b>	<b>99,34</b>	<b>99,37</b>	<b>99,24</b>	<b>99,31</b>	<b>99,27</b>	<b>99,36</b>	<b>0,14</b>

## Desidratação de amostras de amoxicilina trihidratada



Curvas TG/DTG obtidas a 5°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de uma amostra de amoxicilina



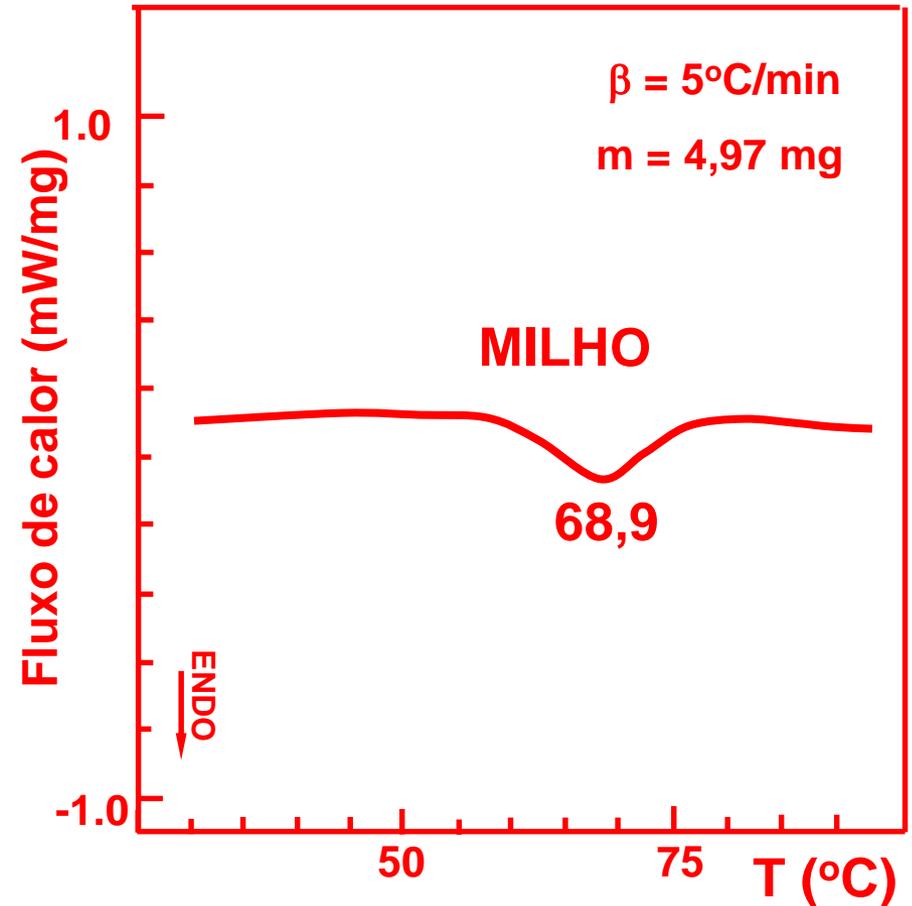
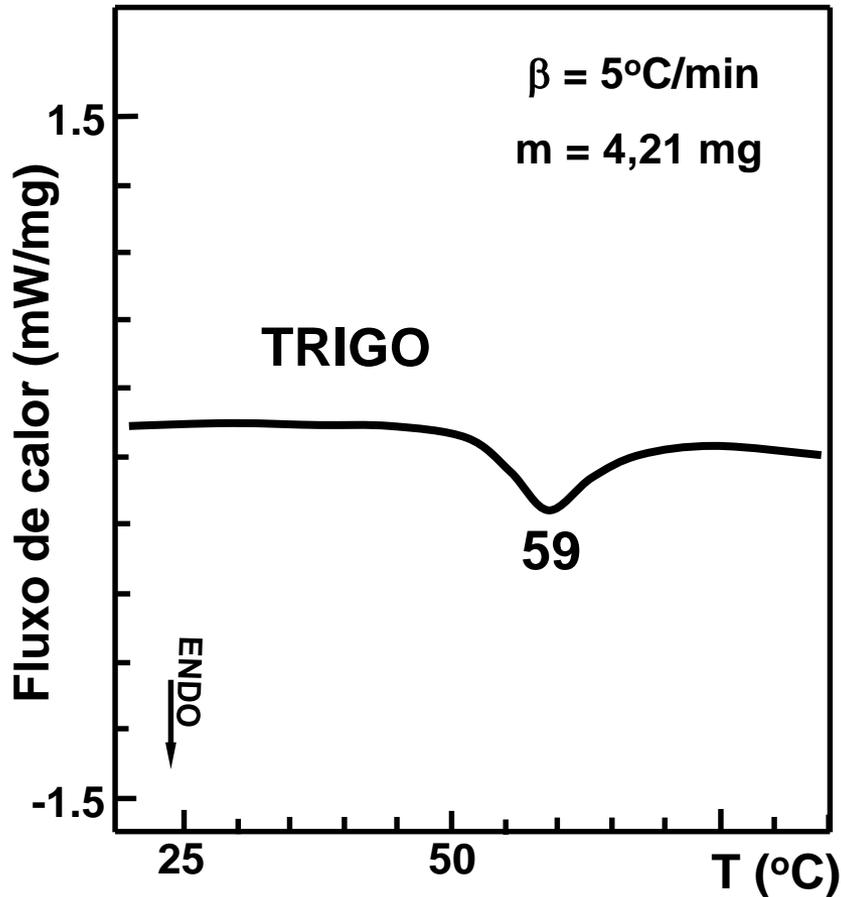
**Curva DSC obtidas a 5°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de uma amostra de amoxicilina**

## Dados $\Delta H$ (J/g) e $T$ (°C) extraídos das curvas DSC obtidas a 5°C/min

Procedência da Matéria Prima	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\text{pico DSC}}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\text{pico DSC}}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\text{pico DSC}}$ (°C)
A	409	80,1	416	82,6	-	-
B	408	80,5	-	-	-	-
C	414	80,1	-	-	-	-
D	406	81,9	-	-	-	-
E	409	80,1	403	80,2	412	81,0
E	414	82,1	414	82,0	417	82,4
G	419	81,1	420	81,5	-	-
H	423	83,6	-	-	-	-
I	419	83,1	408	83,0	420*	80,3*
J	382	80,7	375*	79,7*	-	-

# CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO

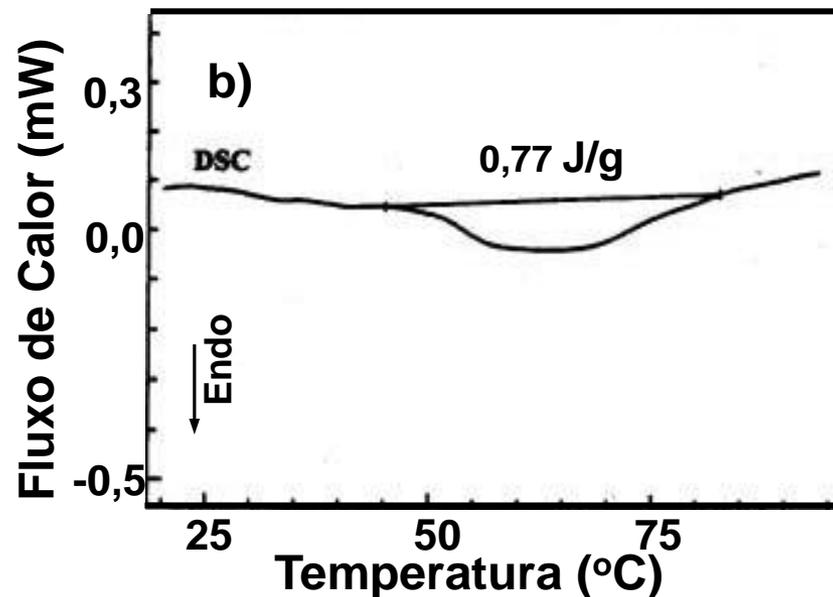
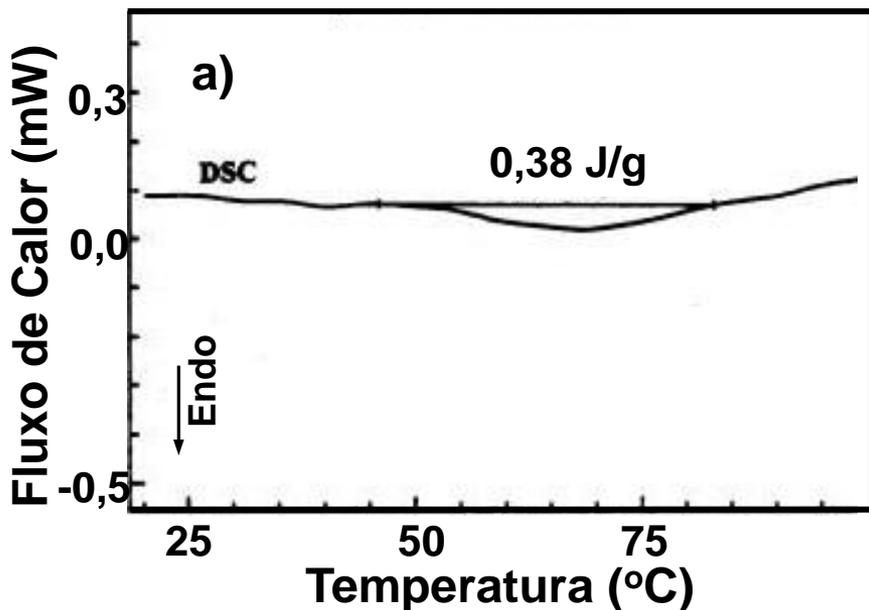
( $T_{\text{GELATINIZAÇÃO}}$ )



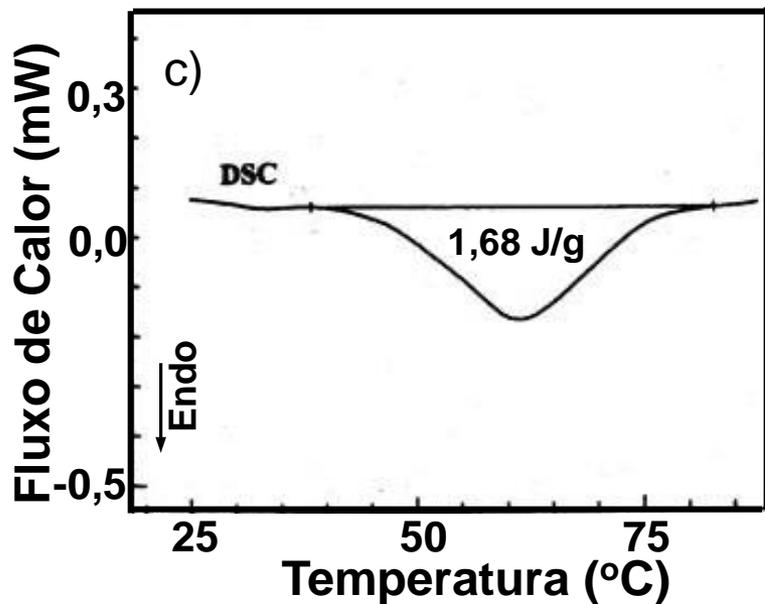
Curvas DSC de amostras amido de trigo e de milho em água

# Retrogradação do amido

Após a gelatinização, com o passar do tempo, o amido endurece devido a associação de amilopectina (retrogradação). Esse endurecimento do pão é, em parte, causado por este processo de retrogradação do amido e pode ser medido por DSC.



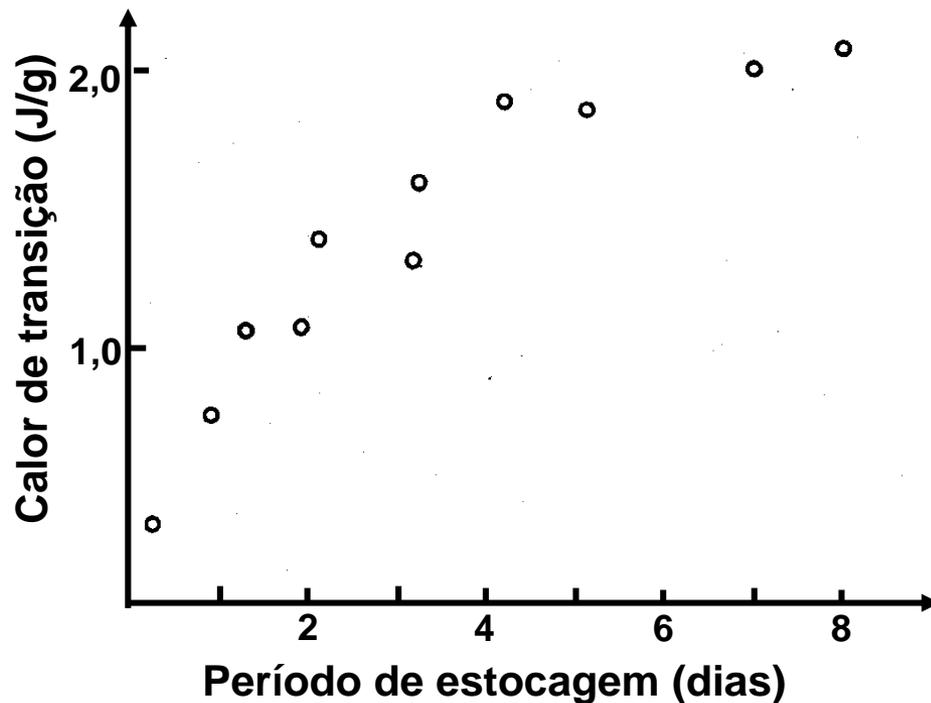
Curvas DSC de amostras de pão obtidas a 10°C/min: a) Recém-assado; b) após um dia de estocagem.



c) após três dias de estocagem.

## Avaliação do progresso da retrogradação em função do tempo de estocagem

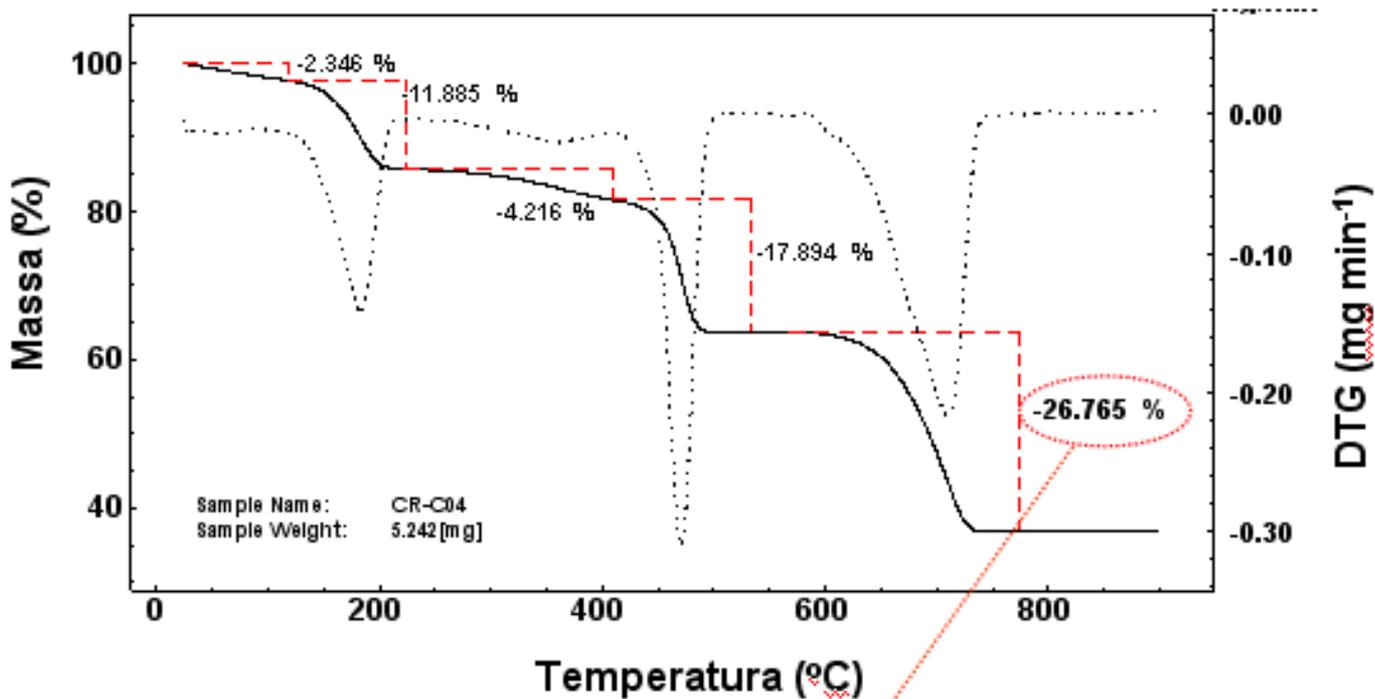
$\Delta H \longrightarrow f(\text{tempo de estocagem})$



# Caracterização termoanalítica de cálculos urinários

## CÓLICA RENAL





146,12 g/mol

x

$\text{H}_2\text{O} = 10,95\%$

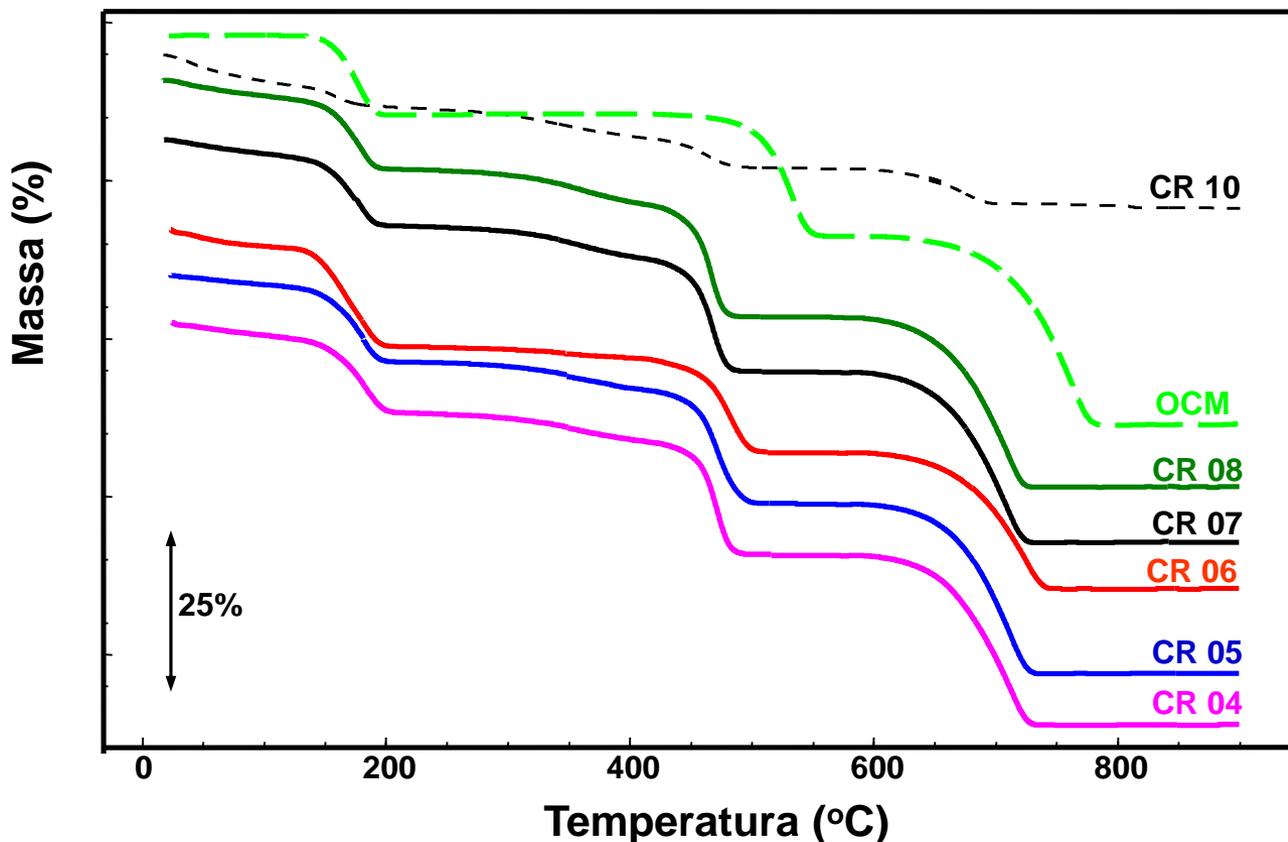
$\text{CO} = 17,02\%$



44,01 g/mol

26,76%

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 88,85\%$

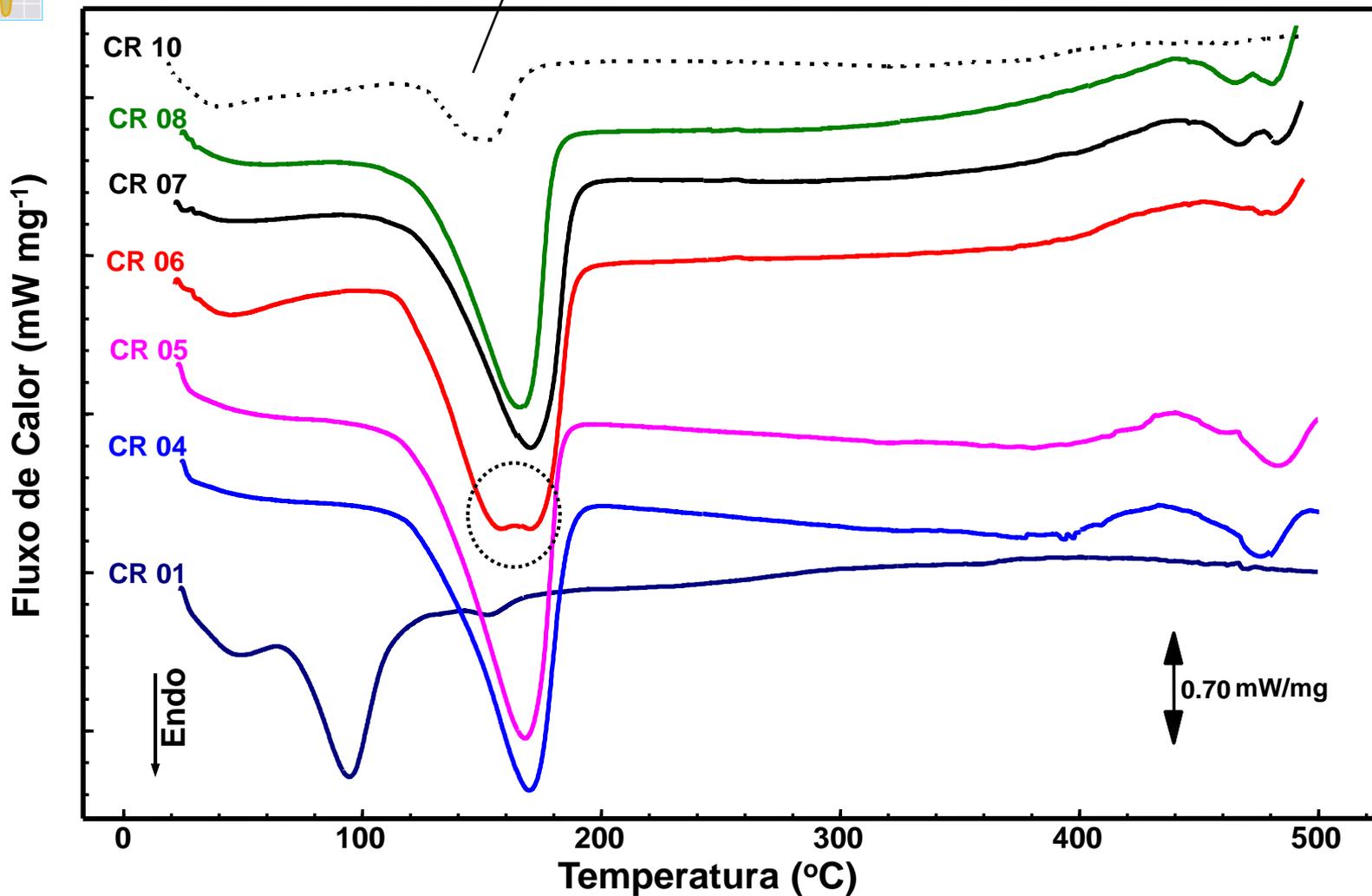


Sobreposição das curvas TG obtidas a 10°C e sob atmosfera de ar de amostras de cálculo urinários (G II) e padrão de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela - % $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  encontrada nas amostras de cálculo urinário**

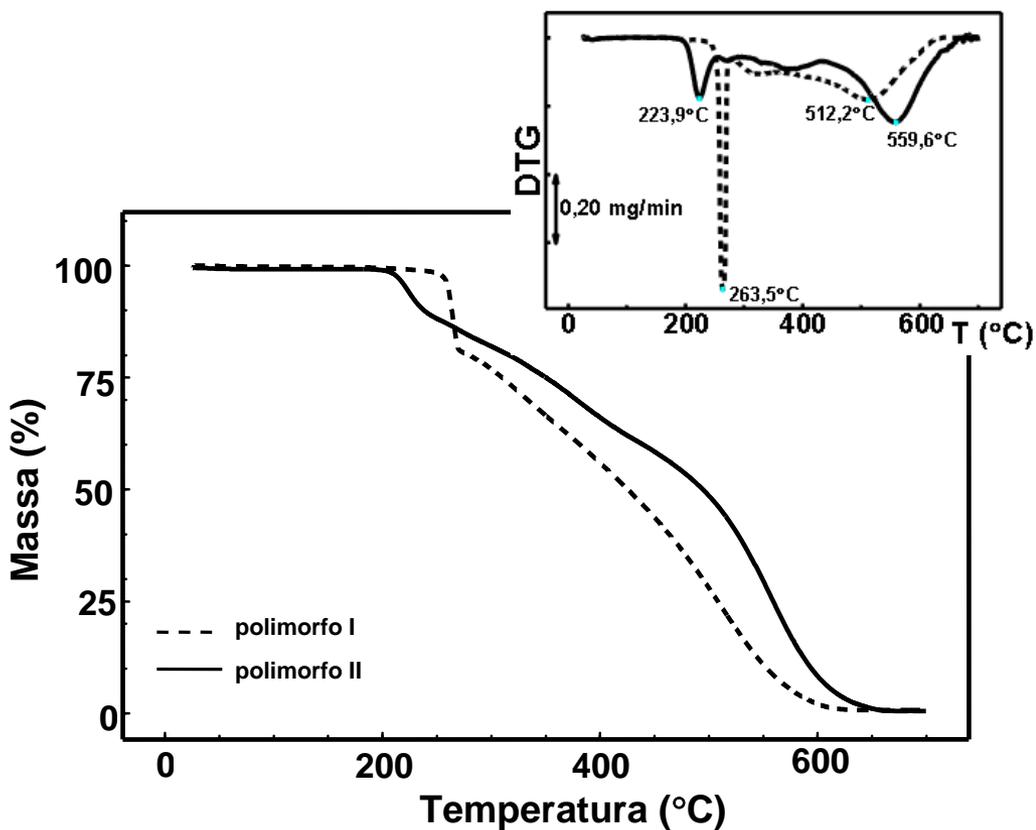
Amostra	CR 04	CR 05	CR 06	CR 07	CR 08	CR 10
%Oxalato	88,85	89,08	80,41	89,15	88,95	18,39

# Desidratação do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Curvas DSC das amostras de cálculos urinários .

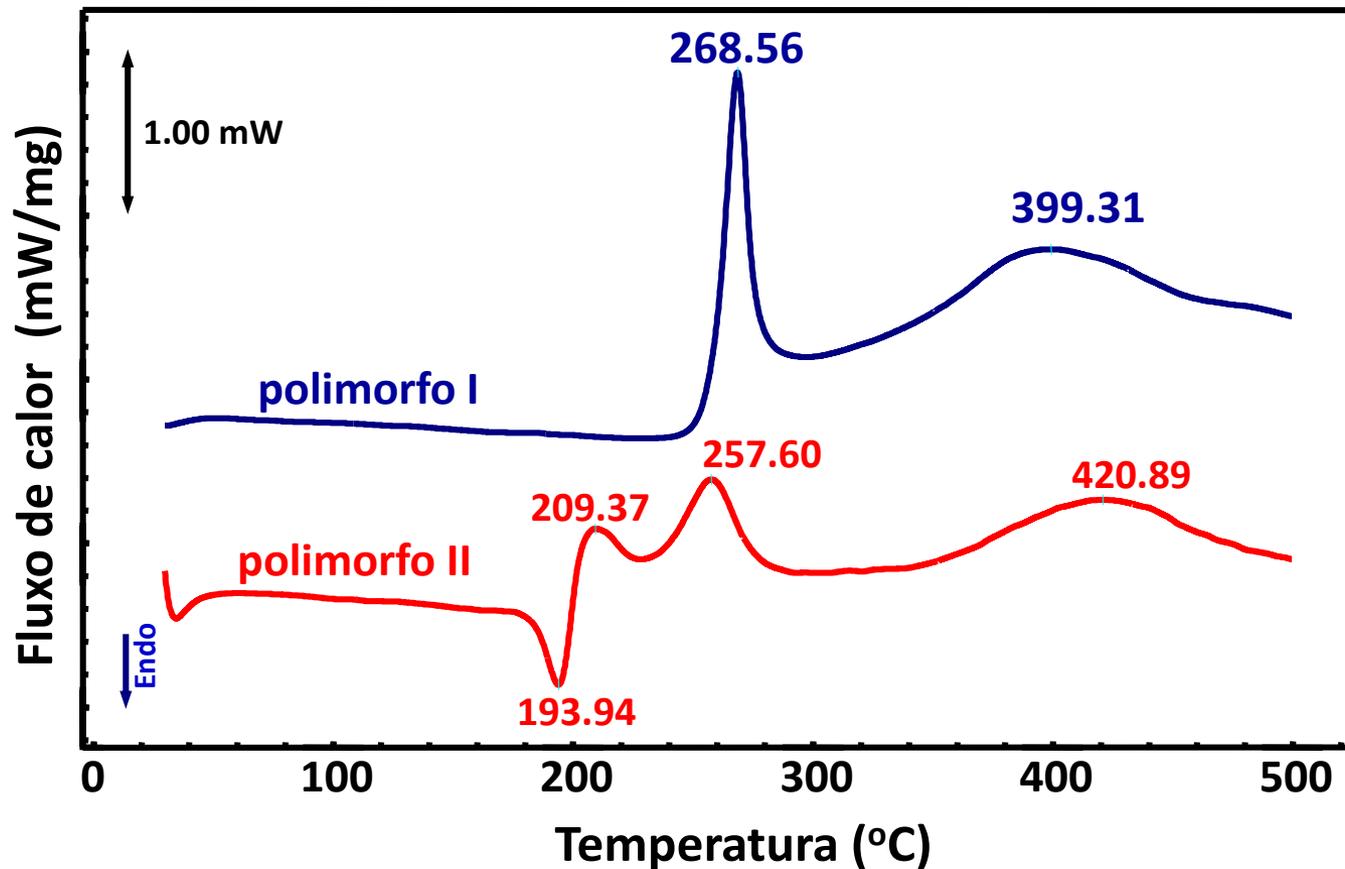
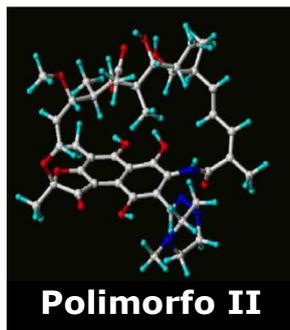
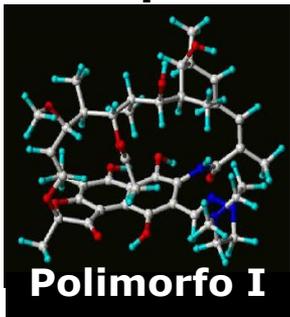
# Avaliação de Polimorfos por Análise Térmica



Sobreposição das curvas TG/DTG dos polimorfos I e II da rifampicina.

# Avaliação de Polimorfos por Análise Térmica

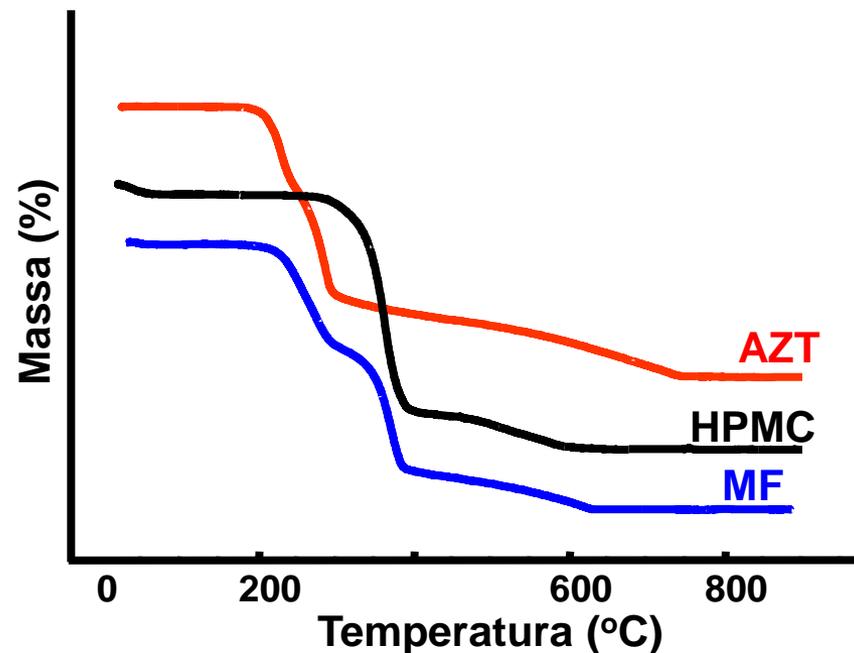
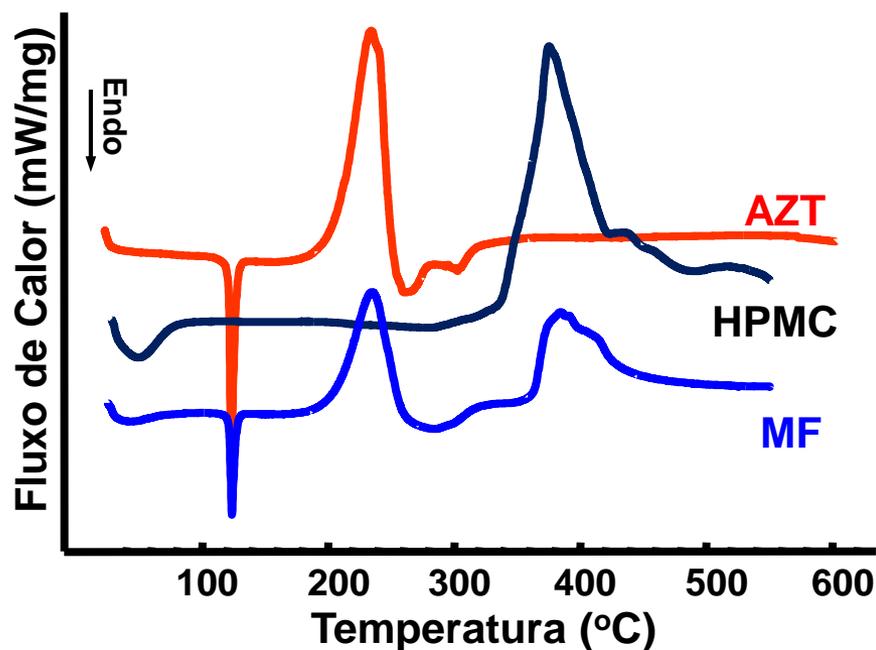
Rifampicina



Curvas DSC dos polimorfos da rifampicina

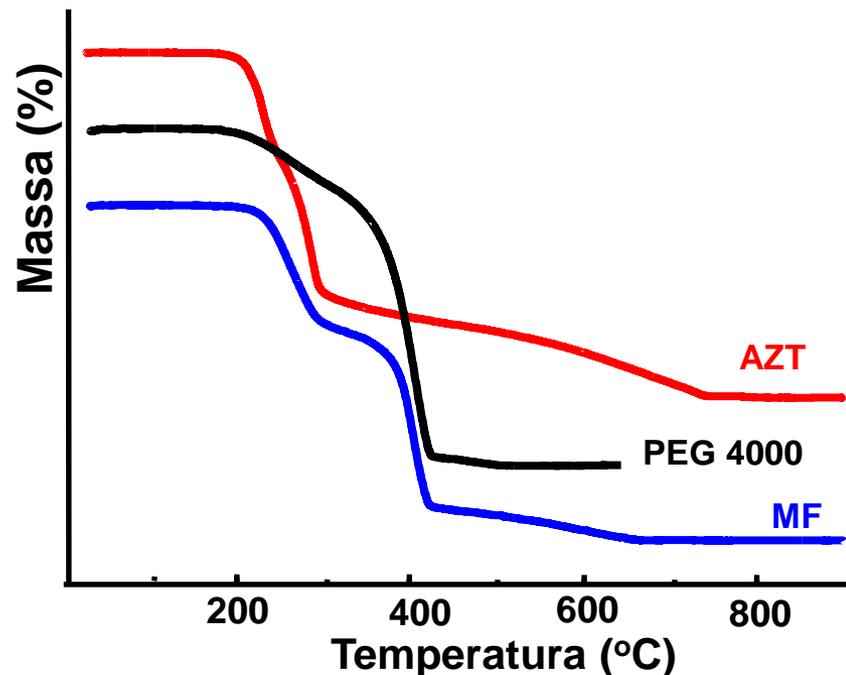
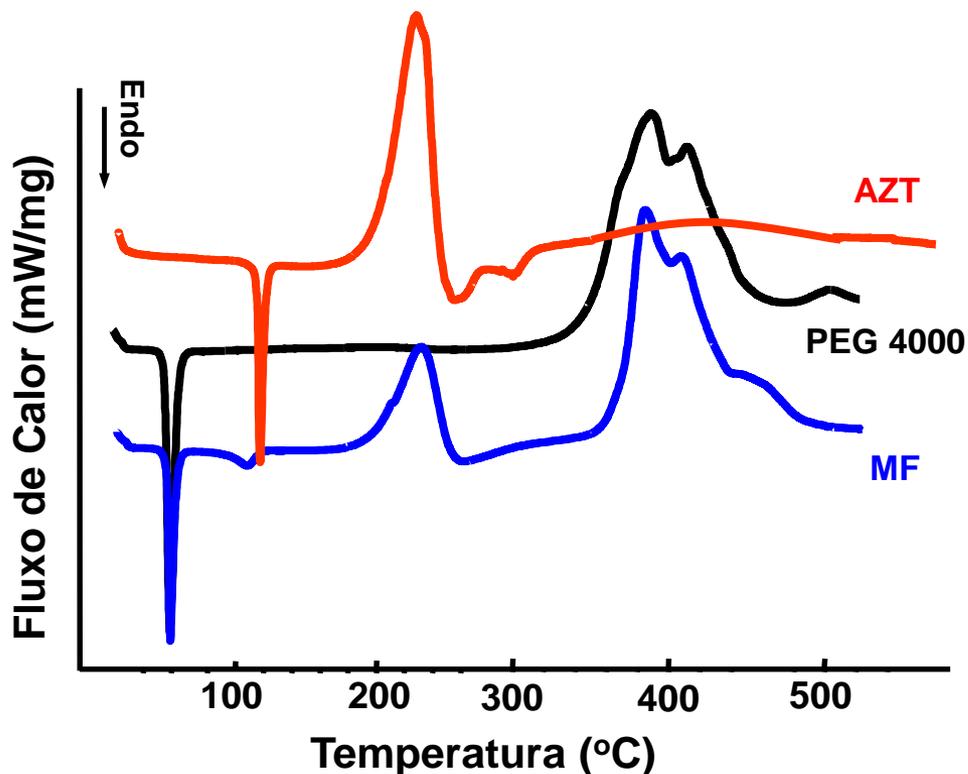
# Avaliação da interação entre espécies por Análise Térmica

(Não evidência de interação por Análise térmica)



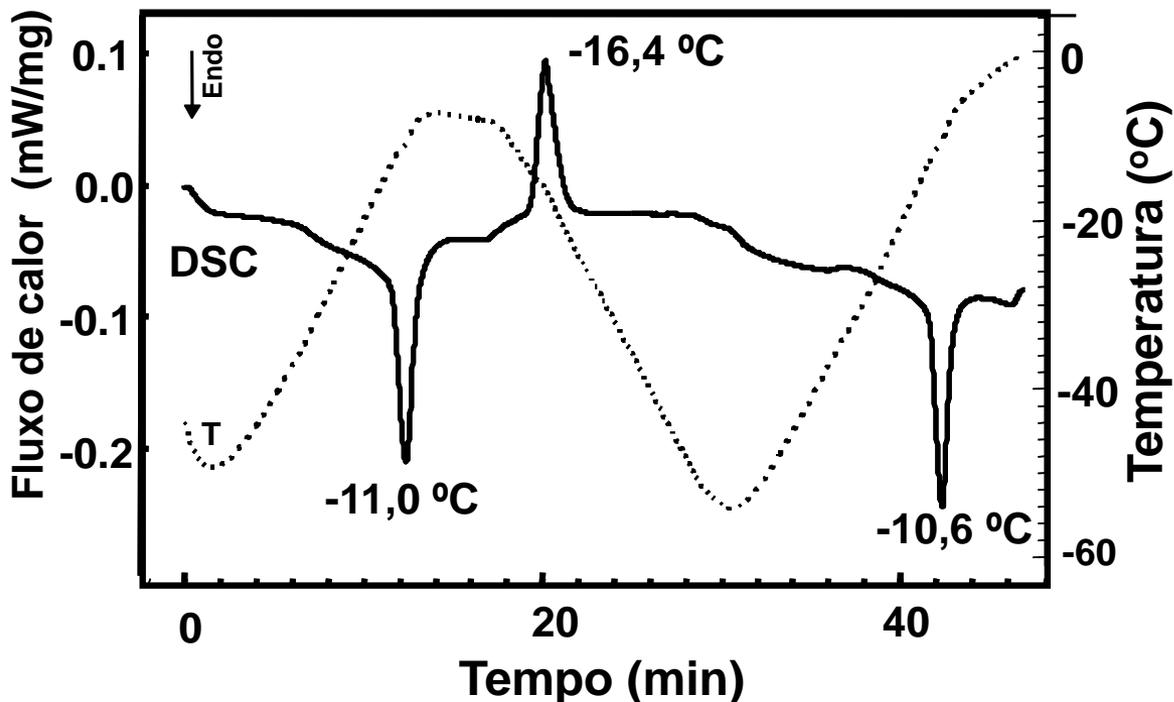
Curvas DSC e TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de amostras de AZT, de HPMC e da Mistura física AZT/HPMC (1:1).

## (Evidência de interação por Análise térmica)



Curvas DSC e TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de amostras de AZT, de PEG 4000 e da Mistura física AZT/PEG 4000 (1:1).

## Determinação da $T_{\text{fusão}}$ e $T_{\text{cristalização}}$ de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ no interior dos poros de SMAO

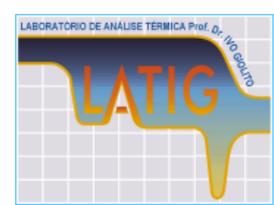


Curve DSC de amostra de sílica SBA-15/água.

$$R_p = - \frac{64.67}{\Delta T} - 0.26$$

Onde:  $\Delta T = (T - T_0)$  é o abaixamento da temperatura de congelamento da  $\text{H}_2\text{O}$  nos mesoporos.

## Termoporometria



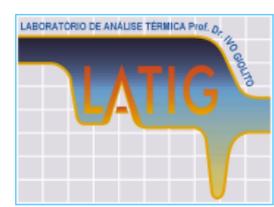
## “Potencialidades e versatilidades da análise térmica na tecnologia”

A Análise Térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

As técnicas mais largamente empregadas são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Em diferentes áreas da ciência aplicada, pesquisadores e técnicos especializados, de diferentes seguimentos do setor produtivo, têm recorrido aos métodos termoanalíticos para desenvolver estudos relacionados à:

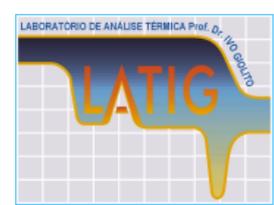
- i) estabilidade térmica de materiais;**
- ii) caracterização de materiais;**
- iii) mecanismos e cinética de decomposição térmica, visando definir vida útil de produtos;**
- iv) otimização das condições de síntese de novos materiais;**
- v) determinação do grau de pureza ou composição de algumas misturas;**
- vi) desenvolvimento de métodos termoanalíticos de análise, etc.<sup>66</sup>**



“De forma mais específica pode-se citar alguns exemplos envolvendo aplicações da análise térmica:

a) Na área de farmácia são técnicas muito adequadas para: a caracterização de fármacos sólidos e excipientes; pode-se fazer a determinação da pureza de uma dada espécie por DSC a partir da avaliação da endoterma de fusão; a caracterização de polimórfos em fármacos empregando a associação das técnicas de TG/DTG e DSC; os estudos da estabilidade térmica de produtos farmacêuticos por TG/DTG aplicando-se métodos cinéticos isotérmicos e/ou não isotérmicos; os estudos de pré-formulação visando obter informações acerca das características físicas ou interações químicas entre o ingrediente ativo e os excipientes; a determinação de umidade;

b) Na indústria de materiais poliméricos tem grande aplicabilidade para: a comparação da estabilidade térmica relativa de diferentes polímeros; determinação da temperatura de transição vítrea, de fusão e de cristalização; determinação de calor específico e do tempo de indução oxidativa; determinação do teor de umidade, voláteis leves, negro de fumo, cinzas, cargas inorgânicas; etc



c) Na área de catálise pode ser empregada para: avaliação do desempenho de catalisadores; efeitos de adsorção e dessorção de sólidos porosos (determinação de área superficial, volume de poros); regeneração de catalisadores desativados por coqueamento; otimização de processos de oxidação e de redução que conduza ao material catalítico mais adequado;

d) na reciclagem de materiais ou na transformação de lixo em produto nobre pode auxiliar na caracterização de materiais ou indicar os procedimentos mais adequados de processo. Um exemplo, prático é a definição das temperaturas ideais para calcinação da casca de arroz para obtenção de sílica ou de cascas de ovos para obtenção de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio.

Em muitas situações a solução de problemas reais envolve a associação das técnicas termoanalíticas a outras técnicas físico-química e analíticas, tais como a difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise elementar, cromatografia gasosa, etc.

# CONTEÚDO



## INTRODUÇÃO

- ✓ Origens e classificação dos métodos analíticos.
- ✓ Propriedades físicas utilizadas em análise térmica.
- ✓ Métodos de separação.
- ✓ Análise Térmica: conceito, origens e situação atual.
- ✓ Classificação das técnicas termoanalíticas.
- ✓ Terminologia recomendada pela ICTAC e IUPAC.
- ✓ Técnicas de análise térmica: parâmetro medido e curvas típicas.
- ✓ Utilização atual dos métodos termoanalíticos quanto à metodologia utilizada e aos temas e substâncias estudadas.

## TERMOGRAVIMETRIA, TG

- ✓ Evolução dos sistemas para acompanhar variações de massa em função da temperatura.
- ✓ O instrumento de Kotara Honda; a escola japonesa.
- ✓ O instrumento de Marcel Guichard; a escola francesa.
- ✓ Os sistemas termogravimétricos modernos e suas partes.
- ✓ Fornos.
- ✓ Programadores de temperatura eletromecânicos e eletrônicos: partes e funcionamento.
- ✓ Balanças.
- ✓ Medição ou controle da deflexão.
- ✓ Detectores de nulo (ou zero).
- ✓ A balança Cahn.
- ✓ Arranjos forno-balança.
- ✓ Controle da atmosfera da amostra.
- ✓ Suportes da amostra.
- ✓ Registradores.
- ✓ Sistemas termogravimétricos comerciais.
- ✓ Termogravimetria derivada, DTG.
- ✓ Interpretação das curvas TG e DTG.

- ✓ **Fatores que afetam a forma das curvas TG:**
  - Fatores instrumentais.
  - Características da amostra.
- ✓ **Causas de erro em TG.**
- ✓ **Aplicação da TG: fenômenos físicos e químicos.**
- ✓ **Considerações Finais.**

### **DTA-DSC**

- ✓ **Classificação das técnicas utilizadas para medir variações de energia.**
- ✓ **Introdução e aspectos históricos da evolução da análise térmica diferencial, DTA.**
- ✓ **Análise térmica diferencial clássica:**
  - Instrumentação fundamental.
  - Curvas DTA:
- ✓ **Suportes de amostra-referência sem e com bloco de aquecimento;**
- ✓ **Delimitação da área dos picos nas curvas DTA;**
- ✓ **Materiais de referência;**
- ✓ **Sensores de temperatura, fornos, programadores de temperatura, amplificadores do sinal diferencial, registradores, atmosfera da amostra.**
- ✓ **Fatores que afetam as curvas DTA:**
  - Suporte da amostra;
  - Razão de aquecimento;
  - Localização e natureza dos termopares;
  - Massa da amostra, tamanho das partículas, compactação;
  - Efeito do diluente;
  - Composição e pressão da atmosfera do forno.
- ✓ **Análise térmica diferencial derivada, DDTA.**
- ✓ **Aspectos teóricos: relacionamento da área dos picos com o calor de reação.**
- ✓ **Análise térmica diferencial quantitativa ou de Boersma.**
- ✓ **Medição da área dos picos.**

- ✓ **Interpretações qualitativas das curvas DTA:**
  - Deslocamento da linha base;
  - Forma do pico.
- ✓ **Interpretações quantitativas das curvas DTA:**
  - Entalpias de transição ou de reação;
  - Calores específicos a uma temperatura e sua variação com a temperatura;
  - Parâmetros cinéticos.
- ✓ **Picos DTA-DSC de origem física ou química.**
- ✓ **Aplicações DTA-DSC:**
  - Identificação de materiais;
  - Comparação de pureza;
  - Diagrama de fase;
  - Aplicações geológicas.
- ✓ **Conceito de calorimetria exploratória diferencial, DSC.**
- ✓ **Aspectos históricos da evolução da instrumentação DSC.**
- ✓ **Características fundamentais dos instrumentos DSC:**
  - DSC com compensação de potência (DSC verdadeiro);
  - DSC com fluxo de calor.
- ✓ **Operação dos instrumentos DSC:**
  - Amostra;
  - Calibração;
  - Correção da temperatura.
- ✓ **Aplicações da DSC:**
  - Calores específicos;
  - Determinação de pureza;
  - Estudos sobre a cura de polímeros;
    - Estudos térmicos sobre cristalização;
    - Estudos sobre volatização e sublimação;

**-Transições vítreas, TG, e:**

- Fatores moleculares;
- Propriedades;
- Copolímeros;
- Plastificantes;
- Fibras têxteis;
- Borrachas;
- Grau de cura.

✓ Quadro de aplicações DTA-DSC no estudo de polímeros.

## **MÉTODOS BASEADOS NA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

✓ Propriedades medidas e principais métodos:

- Termodilatometria;
- Análise termomecânica (com ou sem carga estática);
- Termomecanometria dinâmica (com carga dinâmica);
- Análise torcional de fibra.

✓ O fenômeno da dilatação.

✓ Termodilatômetros horizontais e verticais.

✓ Controle e medição da temperatura.

✓ Transdutores para medição de deslocamentos (contração-dilatação).

✓ Análise termomecânica, TMA;

- TMA: modo compressão;
- TMA: modo tensão;
- TMA: modo flexão;

Instrumentação fundamental.

✓ Aplicações da termodilatometria e da TMA, modo dilatação com carga desprezível:

- Determinação do coeficiente de dilatação.

✓ Aplicações TMA, modo compressão.

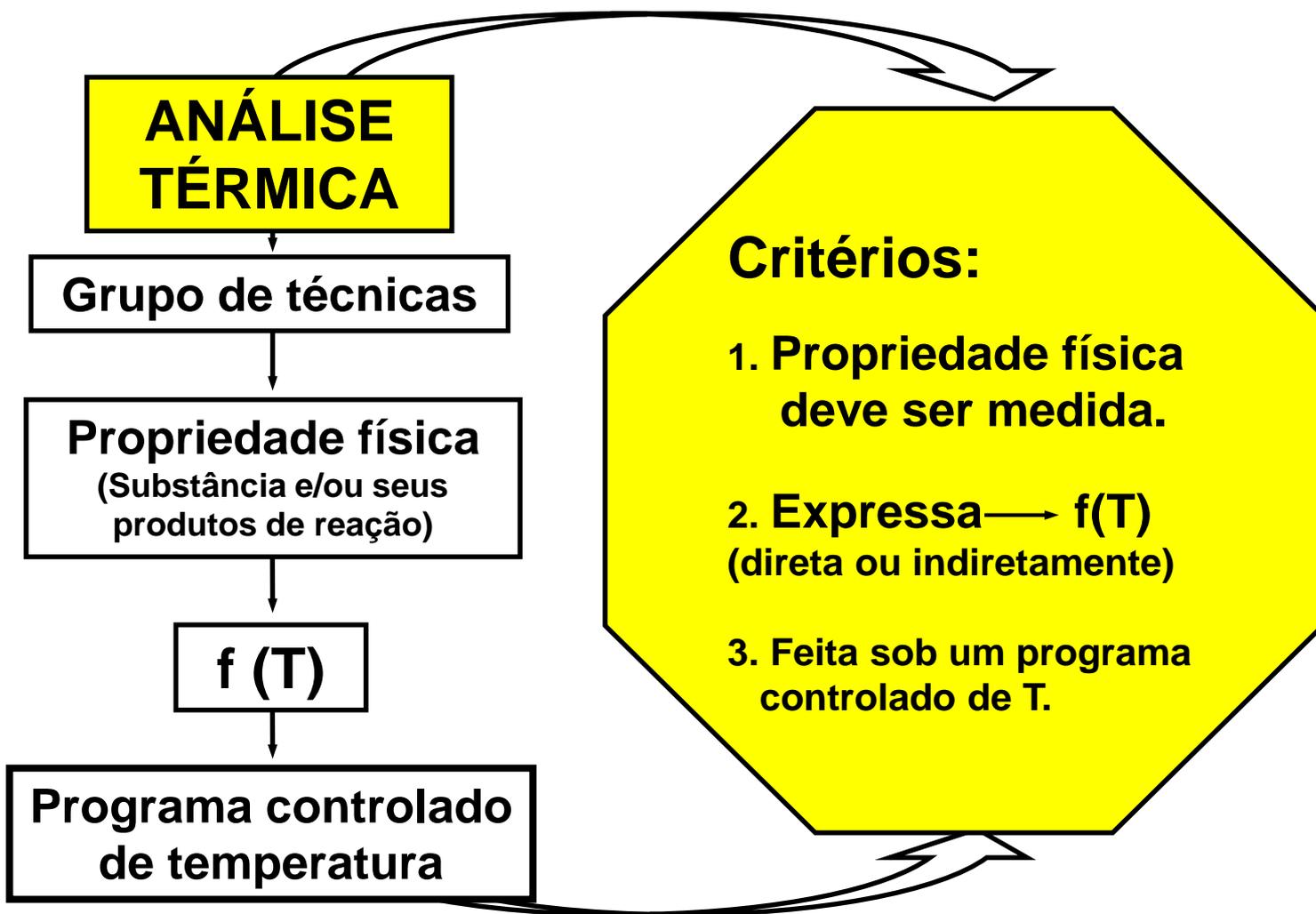
- ✓ Aplicações TMA, modo tensão.
- ✓ Termomecanometria dinâmica:
  - Analisador torcional de fibra;
  - Aplicações.

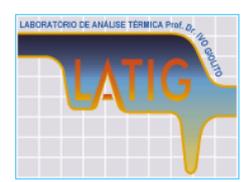
## **MÉTODOS BASEADOS NA DETECÇÃO OU ANÁLISE DE GASES OU PARTÍCULAS DESPRENDIDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

- ✓ Detecção de gás desprendido, EGD.
- ✓ Análise de gás desprendido, EGA.
- ✓ Fundamento dessas técnicas.
- ✓ Detectores de gás desprendido:
  - Radiômetro infravermelho
  - Detector de condutividade térmica;
  - Detector de ionização de chama;
  - Detectores de vácuo (pressão).
- ✓ Instrumentos EGA:
  - EGA por cromatografia GL;
  - EGA por infravermelho;
  - EGA por espectrometria de massa.
- ✓ Aplicações EGD-EGA.
- ✓ Análise térmica por rádio-emanção:
  - Fundamento da técnica;
  - Instrumentação fundamental.
- ✓ Análise por produção térmica de partículas, TPA:
  - Fundamento da técnica;
  - Instrumentação fundamental.
- ✓ Bibliografia.



**D  
E  
F  
I  
N  
I  
Ç  
Ã  
O**



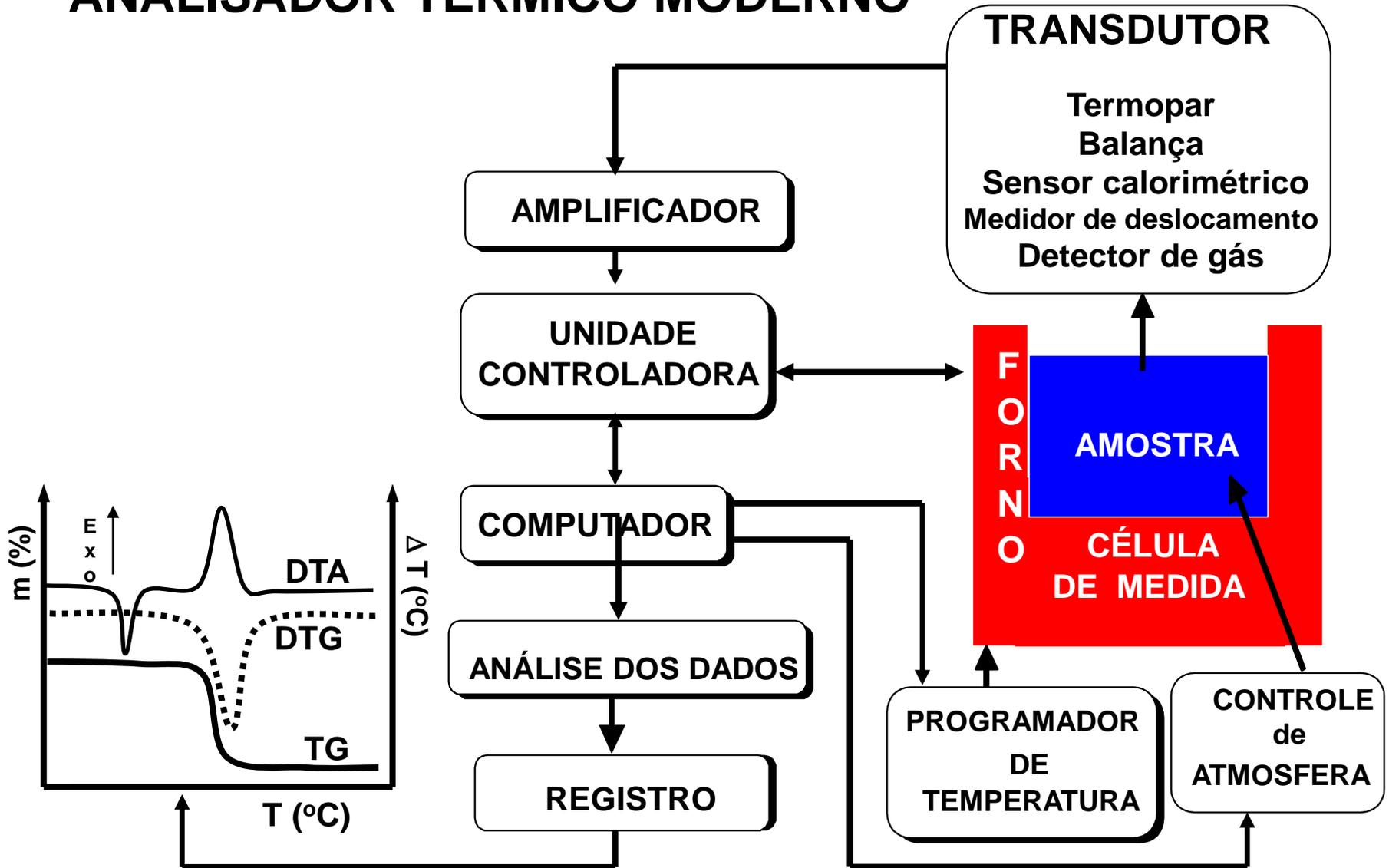


*Aprovada pelo Conselho da ICTAC*

**Thermal Analysis (TA) is the study of the relationship between a sample property and its temperature as the sample is heated or cooled in a controlled manner.**

**Análise Térmica (TA) é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto essa amostra é aquecida ou resfriada de forma controlada**

# ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM ANALISADOR TÉRMICO MODERNO



# PROGRAMADORES DE TEMPERATURA

Em análise térmica emprega-se, em geral, aquecimento a razão constante = aquecimento linear (dinâmica), podendo-se executar experimentos sob condições isotérmicas, ou combinando-se etapas entre dinâmicas e isotérmicas .

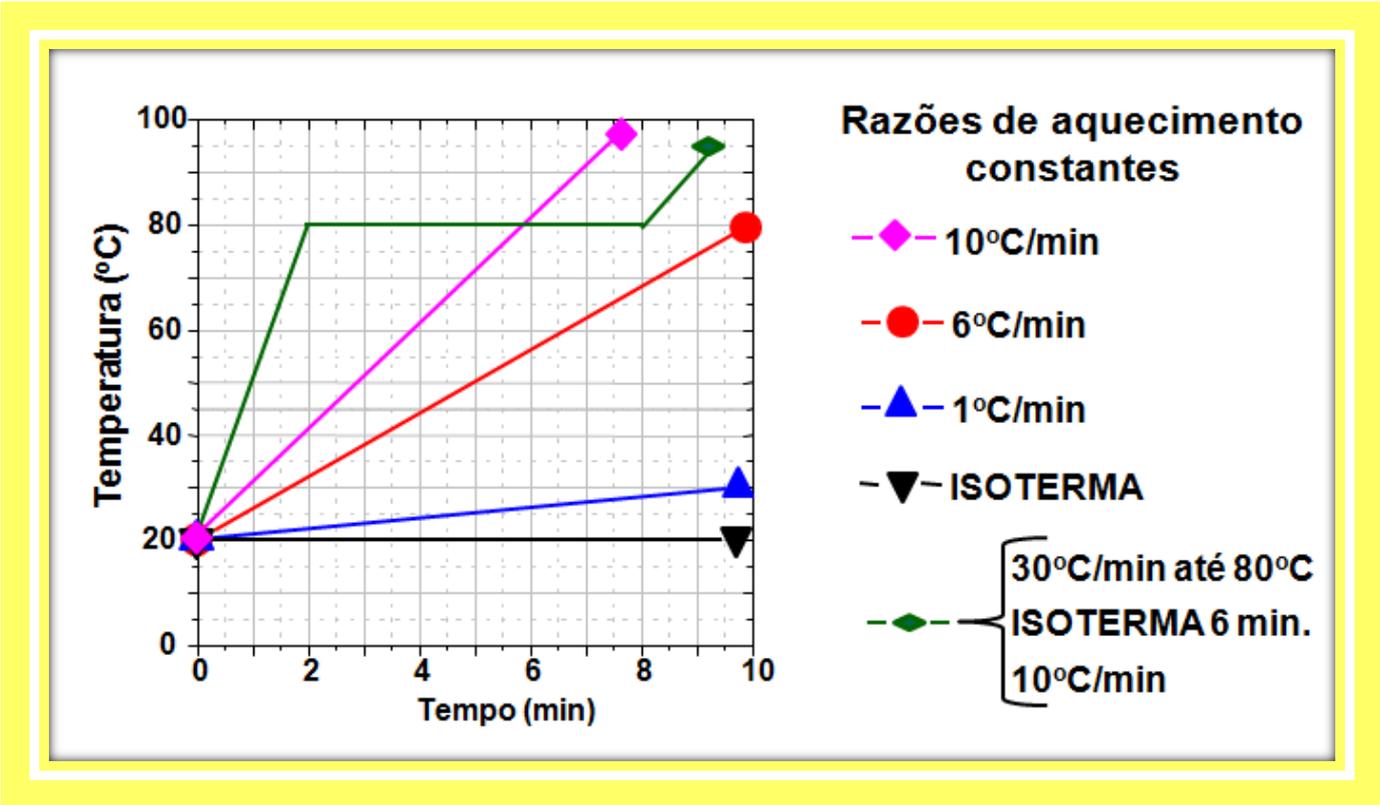
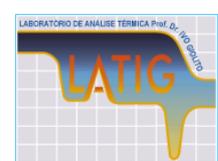


Figura . Curvas de aquecimentos obtidas em análise térmica



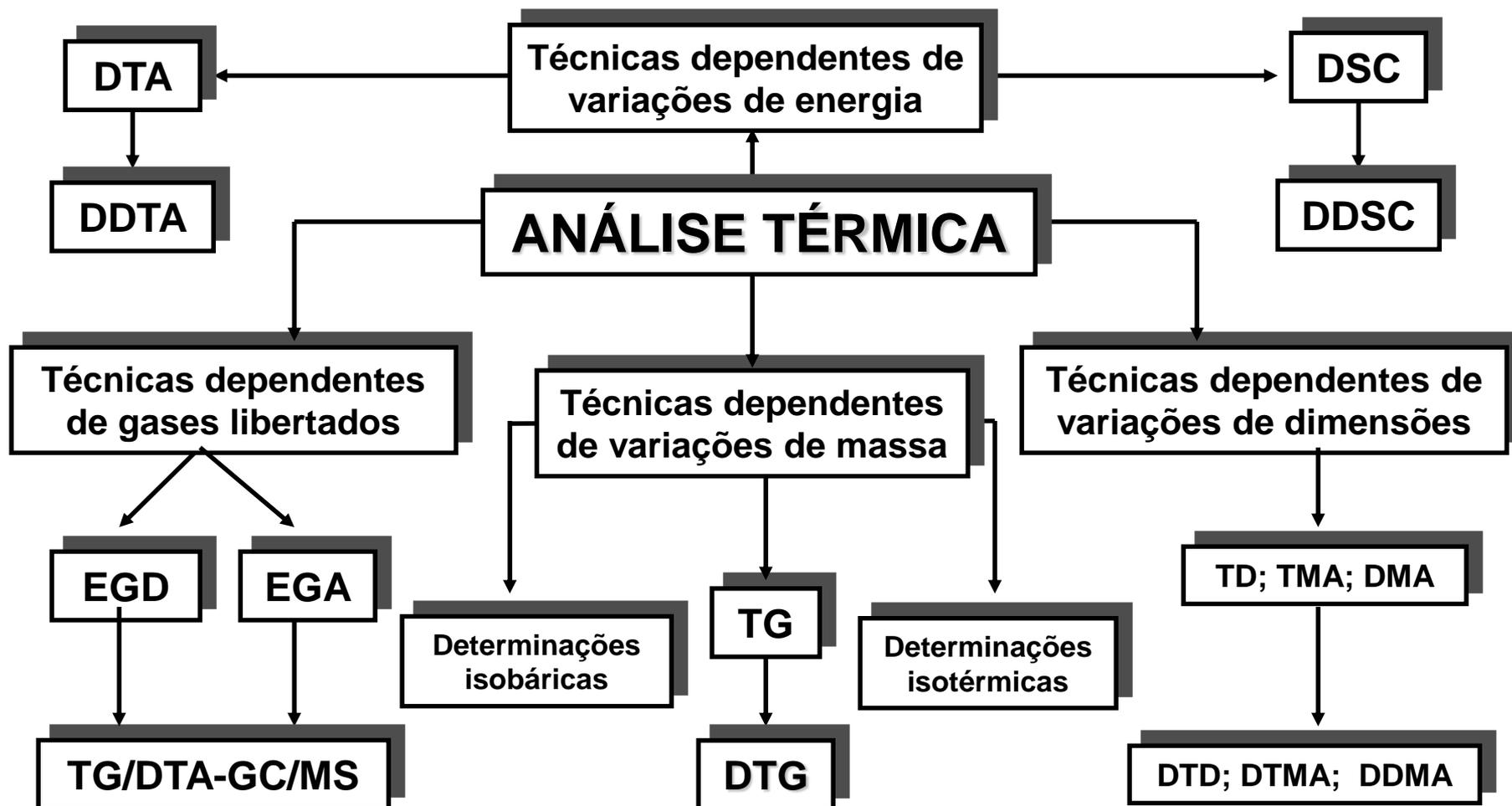
## ATMOSFERA DA AMOSTRA

**CONTROLE DA ATMOSFERA DA AMOSTRA:** Escolha de um gás reativo ou inerte, sua pressão, e se vai ser estático ou fluente, dependerá das características da amostra ou tipo de estudo.

### DESVANTAGEM DA ATMOSFERA ESTÁTICA:

- Condensação de produtos da decomposição térmica nas partes frias.
- Reações entre os voláteis libertados e a amostra residual.
- Gases corrosivos ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) não devem entrar em contato com algumas partes do sistema termoanalítico.

# Interligações entre as principais técnicas termoanalíticas



## **EVOLUÇÃO DA ANÁLISE TÉRMICA**

**OS MÉTODOS TERMOANALÍTICOS COMEÇARAM A SER INVENTADOS A PARTIR DO FINAL DO SÉCULO XIX. PRIMEIROS MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PELO HOMEM AO OBSERVAR A AÇÃO DO FOGO SOBRE OS MATERIAIS CERÂMICOS, VIDROS, METAIS, ESMALTES, ETC,.**

**A ANÁLISE TÉRMICA EVOLUIU LENTAMENTE, EMBORA A TERMODINÂMICA E AS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA JÁ ESTIVESSEM ESTABELECIDAS DESDE A METADE DO SÉCULO XIX.**

**OS 1<sup>os</sup> TRABALHOS FORAM RESULTADOS DE ESFORÇOS ISOLADOS DE ALGUNS PESQUISADORES QUE EMPREGAVAM INSTRUMENTOS RUDIMENTARES IDEALIZADOS E CONSTRUÍDOS POR ELES.**

**A PARTIR DOS ANOS 60, A INSTRUMENTAÇÃO TERMOANALÍTICA TEVE RÁPIDA E EXTRAORDINÁRIA EVOLUÇÃO DEVIDO A VÁRIOS FATORES:**

**PROGRESSOS DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA QUE PERMITIRAM APERFEIÇOAR INSTRUMENTOS E DISPOSITIVOS.**

**REDESCOBERTA DAS POTENCIALIDADES DESSES MÉTODOS EM VARIADOS SETORES CIENTÍFICOS, TECNOLÓGICOS E DE BENS DE CONSUMO.**

**BOAS PERSPECTIVAS COMERCIAIS PARA GRANDES FIRMAS EUROPÉIAS, JAPONESAS E AMERICANAS DEDICADAS AO PROJETO E CONSTRUÇÃO DE INSTRUMENTOS ANALÍTICOS.**



**DESENVOLVIMENTO DA INSTRUMENTAÇÃO TERMOANALÍTICA VEM SE CARACTERIZANDO PELA COMBINAÇÃO DE MÉTODOS TÉRMICOS COM OUTROS MÉTODOS:**

**DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, ESPECTROSCOPIA NO IR, MICROSCOPIA, CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA.**



**UMA CLARA EVIDÊNCIA DO CRESCENTE INTERESSE PELAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS FORAM OS TRÊS PERIÓDICOS FUNDADOS NO INÍCIO DA DÉCADA DE 70:**

- JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS (MARÇO 69)**
- THERMOCHIMICA ACTA (MARÇO 70)**
- THERMAL ANALYSIS ABSTRACT (MAIO 72)**

**EM 1965 FOI FUNDADA A INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS, ICTA, QUE DESDE 1966 PATROCINA REUNIÕES INTERNACIONAIS TRIENAIAS: AS ICTA'S CONFERENCES.**

**EM 1992 FOI APROVADA A MUDANÇA DE NOME PARA ICTAC (INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY).**

**DESDE 1958 O PERIÓDICO ANALYTICAL CHEMISTRY PUBLICA BIENALMENTE, OS "THERMAL ANALYSIS REVIEWS".**

<b>1958 A 1980</b>	<b>C.B. MURPHY</b>
<b>1982 A 1986</b>	<b>W.W. WENDLANT</b>
<b>1988 A 2000</b>	<b>D. DOLLIMORE</b>

# Thermal Analysis

**Sergey Vyazovkin\***

*Department of Chemistry, University of Alabama at Birmingham, 901S 14th Street, Birmingham, Alabama 35294*

---

## Review Contents

Method Development and Novel Applications	4936
Thermodynamics	4937
Kinetics	4938
Inorganic and Metallic Systems	4940
Polymeric and Organic Systems	4941
Energetics and Hazards	4944
Pharmaceutical, Biochemical, and Natural Systems	4944
Literature Cited	4946

---

This review briefly surveys 250 publications from the field of thermal analysis that appeared in print in the years 2008 and 2009. According to ISI Web of Knowledge, the thermal analysis methods have been mentioned in well over 20 000 papers published in the past 2 years. In this circumstance, selecting the most illustrative references does present a colossal challenge. In an attempt to address this challenge, a priority has been given to the publications that deal with novel techniques and applications as well as to those that report the results of high practical relevance to a certain application area and/or are of fundamental significance in general. The review is split in several general topics that

of small systems varying from nanosolids to proteins. Zielenkiewicz (7) has addressed the problem of classification of calorimeters with respect to the thermal properties measured and the heat transfer conditions used.

A new membrane-based nanocalorimeter for measuring organic glassy films has been described by Leon-Gutierrez et al. (8). In this setup, liquids are evaporated in ultrahigh vacuum and deposited onto a liquid nitrogen cooled membrane sensor. Iervolino et al. (9) present the fabrication and calibration of a novel calorimeter chip suitable for measuring the thermal conductivity and thermal diffusivity of microliter size liquid samples. The device has been calibrated using water–methanol mixtures and showed good accuracy and resolution. Lerchner et al. (10) introduce a miniaturized calorimeter for measuring small (<6  $\mu\text{L}$ ) biological samples. The instrument has been tested by successfully measuring the metabolic heat production of biofilms, bacteria cultured in suspensions, and single fish embryos. To study the photostability of pharmaceuticals, Dhuna et al. (11) have designed a photocalorimeter that uses light-emitting diode (LED) arrays to

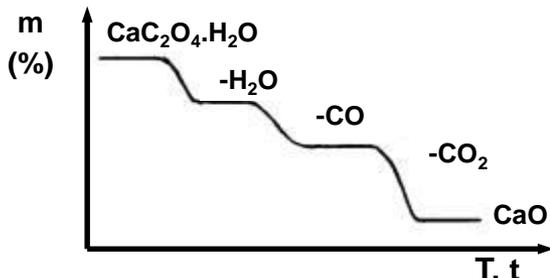
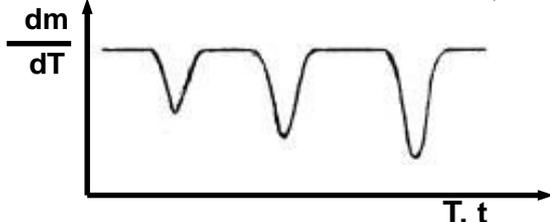
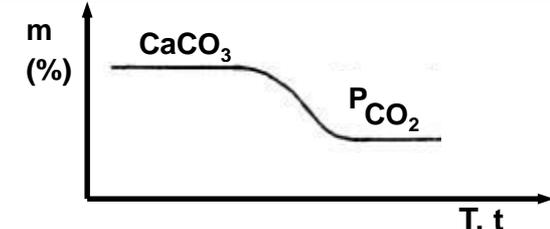
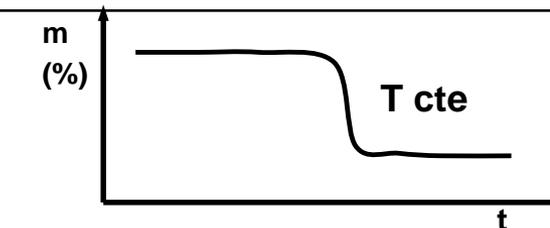
## Quadro 4.1 – Classificação das principais técnicas termoanalíticas [GIOLITO, 1988, MATOS & MACHADO, 2004]

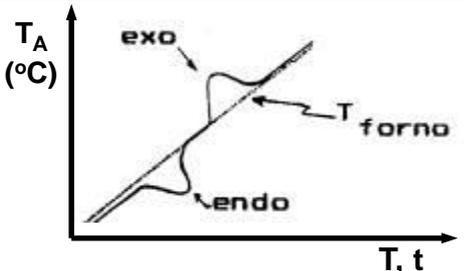
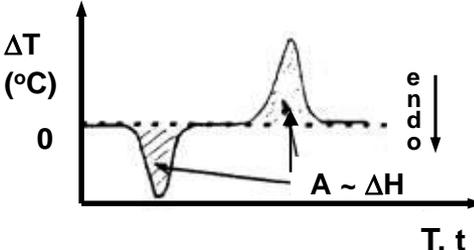
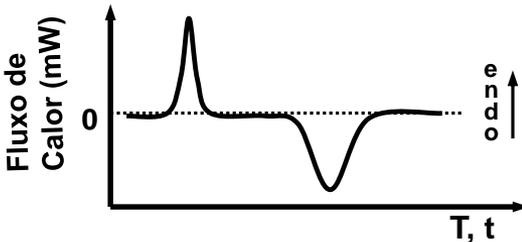
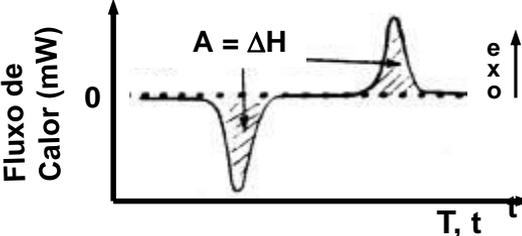
PROPRIEDADE FÍSICA	PRINCIPAIS TÉCNICAS	ABREVIATURA ACEITÁVEL
<b>Massa</b>	<b>Termogravimetria</b> Detecção de gás desprendido Análise de gás desprendido Análise térmica por emissão	<b>TG</b> EGD EGA ETA
<b>Temperatura</b>	Determinação da curva de aquecimento(*) <b>Análise térmica diferencial</b>	<b>DTA</b>
<b>Entalpia</b>	<b>Calorimetria exploratória diferencial (**)</b>	<b>DSC</b>
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica Análise termomecânica dinâmica	TMA DMA
Características acústicas	Termossonimetria Termoacustimetria	TS
Características ópticas	Termoptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

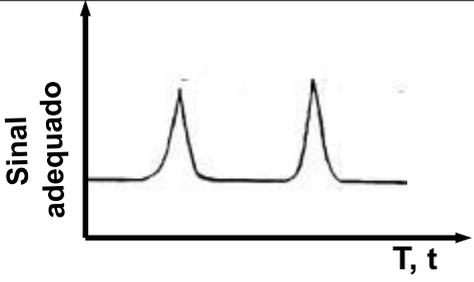
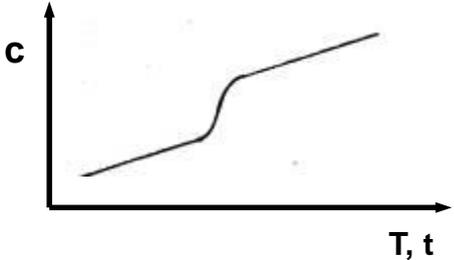
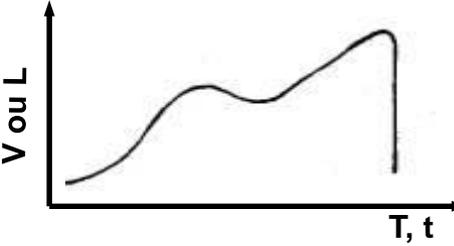
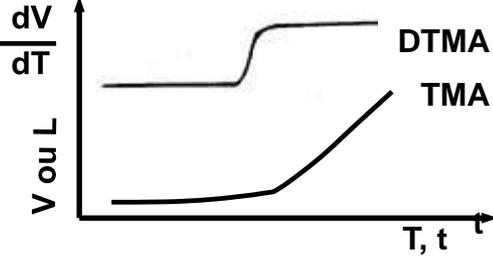
(\*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento.

(\*\*) A confusão surgida acerca desse termo parece ser mais bem resolvida separando-se duas modalidades:  
 DSC com Compensação de Potência e DSC com fluxo de calor.

# TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

TÉCNICA	PARÂMETRO MEDIDO	CURVA TÍPICA
TERMOGRAVIMETRIA (TG)	MASSA	 <p>Graph showing mass percentage (m (%)) versus temperature (T, t) for <math>\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>. The curve shows three distinct mass loss steps: <math>-\text{H}_2\text{O}</math>, <math>-\text{CO}</math>, and <math>-\text{CO}_2</math>, resulting in the final product <math>\text{CaO}</math>.</p>
TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	$\frac{dm}{dT}$ (dt)	 <p>Graph showing the derivative of mass percentage (<math>\frac{dm}{dT}</math>) versus temperature (T, t). The curve displays three downward peaks corresponding to the mass loss steps in the TG curve.</p>
DETERMINAÇÃO ISOBÁRICA DE VARIAÇÃO DE MASSA	MASSA A PRESSÃO PARCIAL CONSTANTE (Produto volátil)	 <p>Graph showing mass percentage (m (%)) versus temperature (T, t) for <math>\text{CaCO}_3</math>. The curve shows a single mass loss step labeled <math>P_{\text{CO}_2}</math>.</p>
DETERMINAÇÃO ISOTÉRMICA DE VARIAÇÃO DE MASSA	MASSA A TEMPERATURA CONSTANTE.	 <p>Graph showing mass percentage (m (%)) versus time (t) for a constant temperature (T cte). The curve shows a single mass loss step.</p>

TÉCNICA	PARÂMETRO MEDIDO	CURVA TÍPICA
<p><b>DETERMINAÇÃO DA CURVA DE AQUECIMENTO</b></p>	<p><b>TEMPERATURA DA AMOSTRA</b></p>	
<p><b>ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)</b></p> <p>(DTA quantitativo ou de Boersma)</p>	<p><math>T_A - T_R = \Delta T</math></p>	
<p><b>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</b></p> <p>(Compensação de potência)</p>	<p><b>FLUXO DE CALOR</b> <math>dH/dt</math></p>	
<p><b>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</b></p> <p>(Fluxo de calor)</p>	<p><b>FLUXO DE CALOR</b> <math>dH/dt</math></p>	

TÉCNICA	PARÂMETRO MEDIDO	CURVA TÍPICA
<p><b>DETECÇÃO DE GÁS DESPRENDIDO (EGD)</b></p> <p><b>ANÁLISE DE GÁS DESPRENDIDO (EGD)</b></p>	<p><b>MASSA</b>                      [detector de condut. térmica]</p> <p>[Espectrógrafos de massa e Cromatógrafos]</p>	 <p>Sinal adequado</p> <p>T, t</p>
<p><b>TERMODILATOMETRIA</b></p>	<p><b>COMPRIMENTO, VOLUME</b></p>	 <p>c</p> <p>T, t</p>
<p><b>ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)</b></p>	<p><b>COMPRESSIBILIDADE</b>  <b>FLEXIBILIDADE</b>  <b>MÓDULO TORCIONAL SOB CARGA ESTÁTICA</b></p>	 <p>V ou L</p> <p>T, t</p>
<p><b>ANÁLISE TERMOMECÂNICA DERIVADA (DTMA)</b></p>	<p>Idem ao caso anterior como derivada</p>	 <p><math>\frac{dV}{dT}</math></p> <p>V ou L</p> <p>T, t</p> <p>DTMA</p> <p>TMA</p>

**Num levantamento feito por G. LIPTAY sobre a utilização dos métodos termoanalíticos foi apontado:**

**1- 1975 – 1980: 12.575 ARTIGOS;**

**2- ARTIGOS CITADOS PELO THERMAL ANALYSIS ABSTRACT:  
1972: 1320 1980: 2400;**

**3- COLUNA BIBLIOGRÁFICA DO JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS: DE 1970 A 1980 FORAM CITADOS ANUALMENTE  
ENTRE 2000 E 3000 ARTIGOS;**

**4- ENTRE 1976-1980 OS ARTIGOS PUBLICADOS NESSA COLUNA TIVERAM A SEGUINTE DISTRIBUIÇÃO QUANTO À METODOLOGIA USADA, SUBSTÂNCIA E TEMAS ESTUDADOS:**

<b>METODOLOGIA</b>	<b>%</b>
<u>TG</u>	<u>18,9</u>
<u>DTA</u>	<u>20,1</u>
<u>DSC</u>	<u>12,9</u>
<u>TG-DTA SIMULTÂNEOS</u>	<u>7,4</u>
DILATOMETRIA	4,9
ESPECTROSC. MAG. (NMR, ESR, MOSS)	4,3
<u>MEDIÇÕES ELÉTRICAS</u>	<u>9,2</u>
MEDIÇÕES TERMOMECÂNICAS	5,4
CALORIMETRIA	6,9
ESPECTROMETRIA DE MASSA	2,8
<u>TÉCNICAS ISOTÉRMICAS</u>	<u>14,7</u>
DIFRAÇÃO DE R-X (ELÉTRONS, NÊUTRONS)	4,8
MEDIÇÕES MAGNÉTICAS	4,6
MÉTODOS MICROSCÓPICOS	3,5

<b>TEMAS</b>	<b>%</b>
<b>DESIDRATAÇÃO</b>	<b>6,3</b>
<b>CALOR DE REAÇÃO</b>	<b>6,4</b>
<b><u>CINÉTICA</u></b>	<b><u>14,0</u></b>
<b><u>BAIXAS TEMPERATURAS</u></b>	<b><u>12,0</u></b>
<b>FUSÃO</b>	<b>9,0</b>
<b>ESTUDOS DE DIAGRAMAS DE FASE</b>	<b>8,4</b>
<b>PRESSÃO</b>	<b>3,7</b>
<b>CALOR ESPECÍFICO</b>	<b>2,5</b>
<b>REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO</b>	<b>2,9</b>
<b>CONSTANTES TERMODINÂMICAS</b>	<b>8,7</b>
<b>ALTAS TEMPERATURAS ( &gt;1500°C)</b>	<b>1,7</b>
<b><u>ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO</u></b>	<b><u>13,4</u></b>
<b><u>CRISTALIZAÇÃO E ESTRUTURA DE CRISTAIS</u></b>	<b><u>15,0</u></b>
<b><u>DECOMPOSIÇÃO, DEGRADAÇÃO</u></b>	<b><u>18,2</u></b>
<b>TRANSIÇÕES VÍTREAS</b>	<b>7,4</b>
<b>TRANSIÇÕES DE FASE</b>	<b>8,6</b>
<b>NOVOS APARELHOS E MODIFICAÇÕES</b>	<b>5,2</b>

SUBSTÂNCIA	%
LIGAS	5,4
CATALISADORES	3,0
MATERIAIS CERÂMICOS	3,4
VIDROS	2,0
ARGILAS	3,0
<u>POLÍMEROS</u>	<u>20,7</u>
<u>SUBST. INORGÂNICAS SIMPLES</u>	<u>26,0</u>
COMPLEXOS INORGÂNICOS	6,9
METAIS	4,4
COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS	3,9
MINERAIS	6,6
<u>SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS</u>	<u>11,1</u>
MATERIAIS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS	2,8

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1- F. SZABADYARY & É. BUZAGH-GERE, "HISTORICAL DEVELOPMENT OF THERMOANALYTICAL METHODS", *J. THERMAL ANALYSIS* 15 (1979) 389-398
- 2- G. LIPTAY, "THERMAL ANALYSIS FROM A NUMERICAL ASPECT", *J. THERMAL ANALYSIS*, 25 (1982) 235-241
- 3- T. MEISEL, "IN WHAT EXTENSION THERMAL ANALYSIS IS AN ANALYTICAL METHOD", *J. THERMAL ANALYSIS* 29 (1984) 1379-1392.

# MATERIAIS DIVERSOS

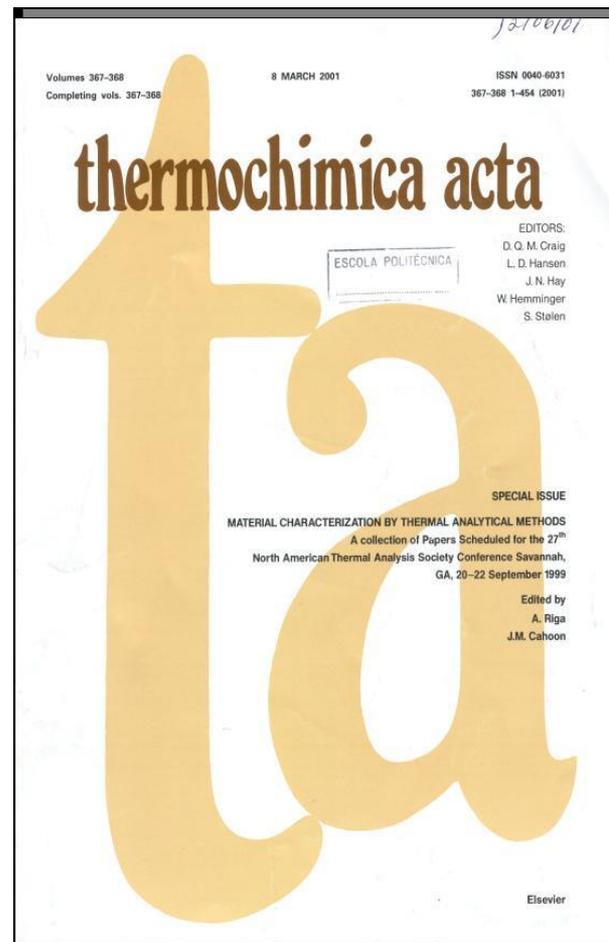
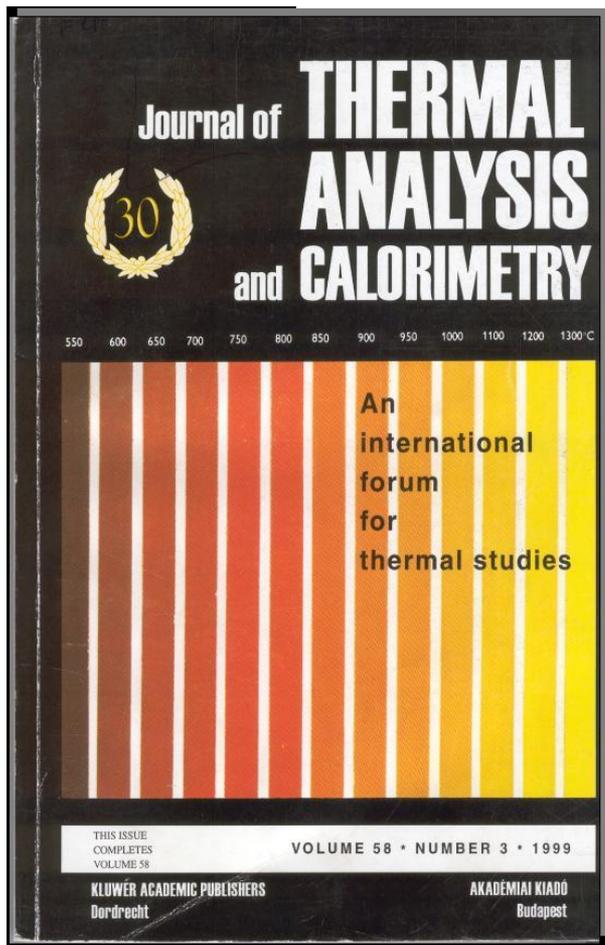


# TIPOS DE ESTUDOS



# ONDE ENCONTRAR INFORMAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA?

## Periódicos



## ESTATUTO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA

### CAPÍTULO I

#### DA DENOMINAÇÃO, SEDE E OBJETIVO

- Art. 1º - A Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria - ABRATEC, fundada em 04 de setembro de 1996, é uma Sociedade Civil de âmbito nacional, sem fins lucrativos, com sede e foro jurídico na cidade de Alfenas (MG), regida por este Estatuto e pela legislação em vigor, tendo prazo de duração indeterminado.
- Art. 2º - A ABRATEC tem por objetivo congrega pessoas físicas e jurídicas interessadas em Análise Térmica e Calorimetria, visando ao seu desenvolvimento, mediante:
- I. promoção e divulgação das técnicas termoanalíticas e calorimétricas através de atividade de ensino, pesquisa científica e tecnológica e assessoramento;
  - II. realização de exposições, cursos, conferências, reuniões técnicas, seminários, congressos e similares para estimular e desenvolver, entre seus participantes, os conhecimentos de sua área de atuação;
  - III. promoção de intercâmbio técnico e científico entre seus associados e com outras entidades congêneras do país e do exterior;
  - IV. realização bialenal do CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA - CBRATEC;
  - V. obtenção, organização e disseminação de informações técnico-científicas através de centro de documentação e banco de dados;
  - VI. publicação de livros, apostilas e periódicos especializados e edição de outros veículos de divulgação.

### CAPÍTULO II

#### DOS SÓCIOS

##### SEÇÃO I - Das Categorias de Sócios

- Art. 3º - A ABRATEC terá as seguintes categorias de sócios:
- I. Honorários;
  - II. Patrocinadores;
  - III. Individuais;
  - IV. Institucionais;
  - V. Estudantes.
- § 1º - São Sócios Honorários, pessoas físicas ou jurídicas que tenham contribuído de maneira excepcional para o desenvolvimento da Análise Térmica e da Calorimetria ou para o progresso da ABRATEC, que sejam propostos pelos Sócios, aprovados pelo Conselho Diretor e referendados pela Assembleia Geral.
- § 2º - São Sócios Patrocinadores, pessoas físicas ou jurídicas que contribuem, anualmente, com importância no valor proposto a cada ano pela Diretoria e aprovado pelo Conselho Diretor.
- § 3º - São Sócios Individuais, pessoas físicas que se interessem pelas atividades relacionadas com os objetivos da ABRATEC.
- § 4º - São Sócios Institucionais, pessoas jurídicas que se interessem pelas atividades relacionadas com os objetivos da ABRATEC, tendo direito de nomear um único representante.
- § 5º - São Sócios Estudantes, pessoas físicas com interesse nos objetivos da ABRATEC, com menos de 25 anos de idade, que sejam estudantes.
- § 6º - A Admissão dos Sócios das categorias II, III, IV e V, deverá ser aprovada pelo Conselho Diretor.
- Art. 4º - A transferência de um Sócio Estudante para a categoria de Sócio Individual ocorrerá, a qualquer tempo, a seu pedido, ou compulsoriamente, no exercício seguinte ao ano em que atingir a idade limite ou deixar de ser estudante.
- Art. 5º - Todo Associado pessoa jurídica fará jus aos direitos sociais apenas na pessoa de seus representantes indicados, os quais serão nomeados e destituídos pelo próprio Sócio, pessoa jurídica, a qualquer tempo, a seu exclusivo critério.
- Parágrafo único - Os Representantes de pessoas jurídicas que foram destituídos pelo próprio Sócio, pessoa jurídica, perderão os cargos para os quais foram eleitos pelos Sócios da ABRATEC, a menos que tal pessoa seja também sócio Individual.

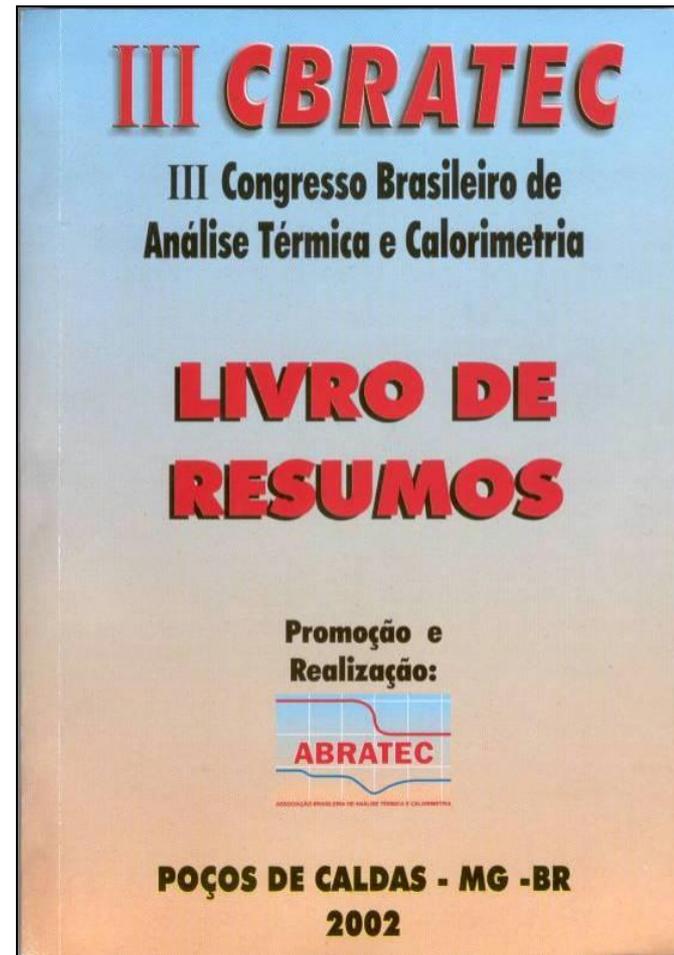
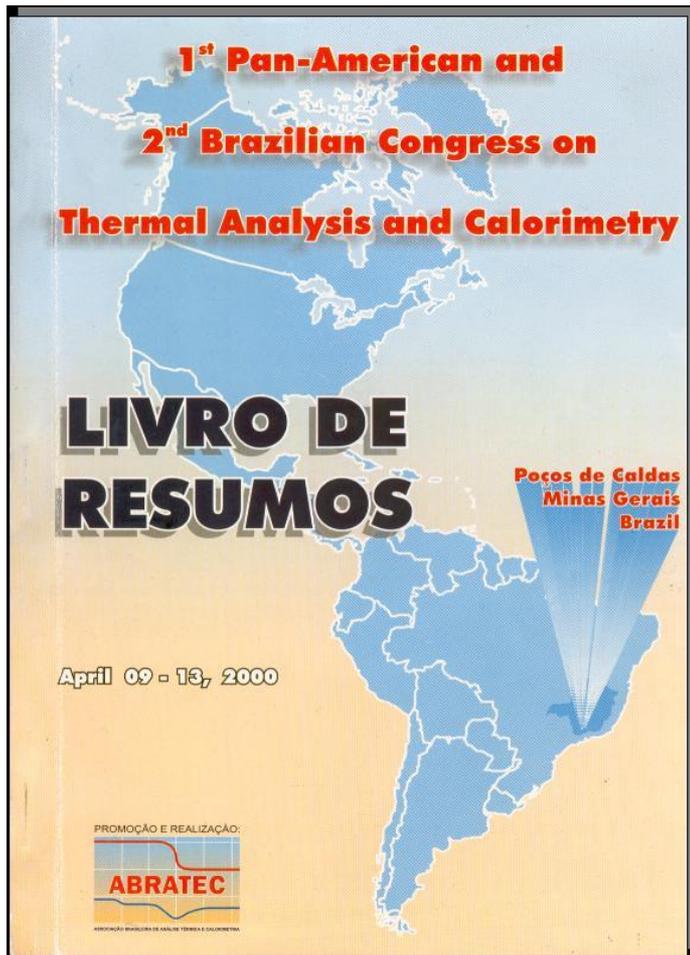
##### SEÇÃO II - Dos Direitos e Deveres

- Art. 6º - São direitos dos Sócios, desde que em dia com suas obrigações sociais:
- I. participar das Assembleias Gerais, Reuniões, Congressos e outros eventos promovidos pela ABRATEC;
  - II. receber, gratuitamente, ou com desconto, as publicações da ABRATEC;
  - III. votar e ser votado, tratando-se de Sócios Honorários, Patrocinadores, Individuais e Institucionais;
  - IV. Assistir, sem direito a voto, às reuniões dos órgãos colegiados da ABRATEC.
- Art. 7º - São deveres dos Sócios:
- I. cumprir e fazer cumprir as disposições deste Estatuto e acatar as deliberações da Administração e Assembleias da ABRATEC;
  - II. pagar, pontualmente, as contribuições que forem estabelecidas pela ABRATEC;
  - III. exercer as funções de que forem investidos.
- Art. 8º - Por decisão da Diretoria, facultado o recurso escrito do interessado ao Conselho Diretor, dar-se-á a suspensão do Sócio que deixar de cumprir qualquer de seus deveres.
- Art. 9º - Por decisão do Conselho Diretor, facultado o recurso escrito do interessado à Assembleia Geral Ordinária, dar-se-á a exclusão do Sócio que agir contra os fins da Associação, reincidir em falta pela qual tenha sido suspenso e deixar de pagar as contribuições estabelecidas, por dois anos consecutivos.
- Art. 10 - Os Sócios, inclusive membros da Diretoria ou de qualquer órgão colegiado, não respondem quer subsidiária quer solidariamente, pelas obrigações assumidas pela ABRATEC.

# Evento Nacional

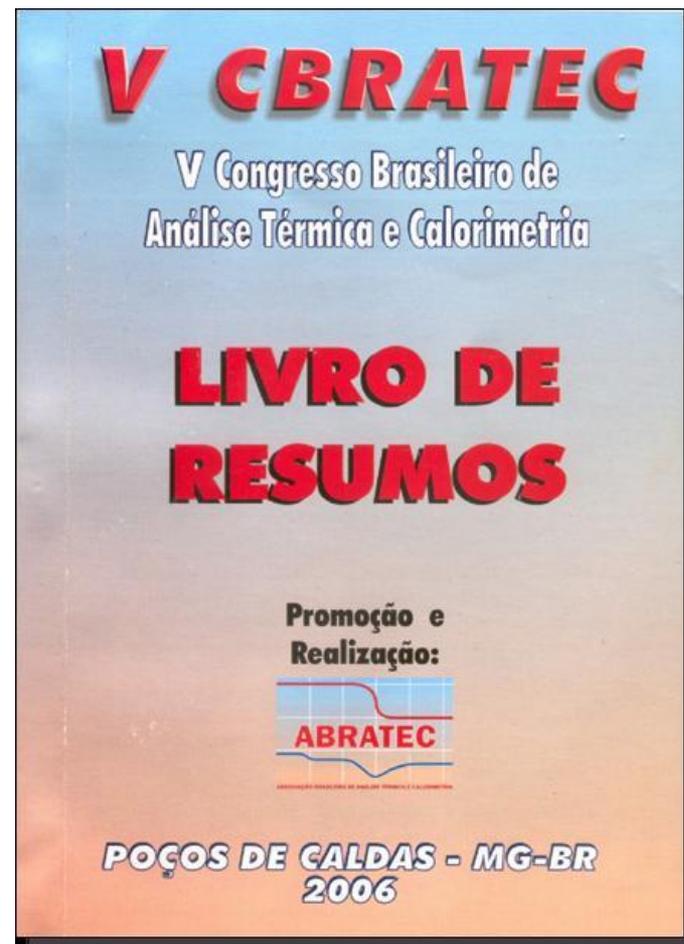
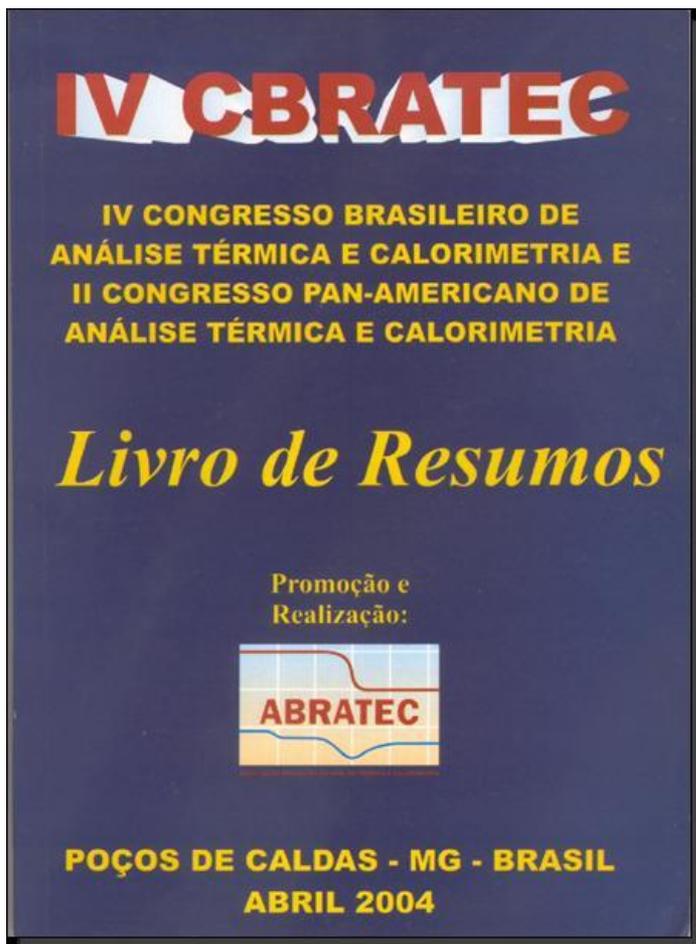
## CBRATECs

### CONGRESSOS BRASILEIROS DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA



# CBRATECs

## CONGRESSOS BRASILEIROS DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA



**14ª Edição**

**1ª vez no hemisfério sul**

**437 trabalhos submetidos  
e 402 aceitos**

**~400 inscritos (31 países)**

**4 conferências plenárias**

**3 Palestrantes convidados**

**13 apresentações orais  
ampliadas (25 min.)**

**67 apresentações orais (15 min)**

**7 Palestras técnicas**

**14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry**  
**VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry**

**14-18 September 2008 - São Pedro - SP - Brazil**

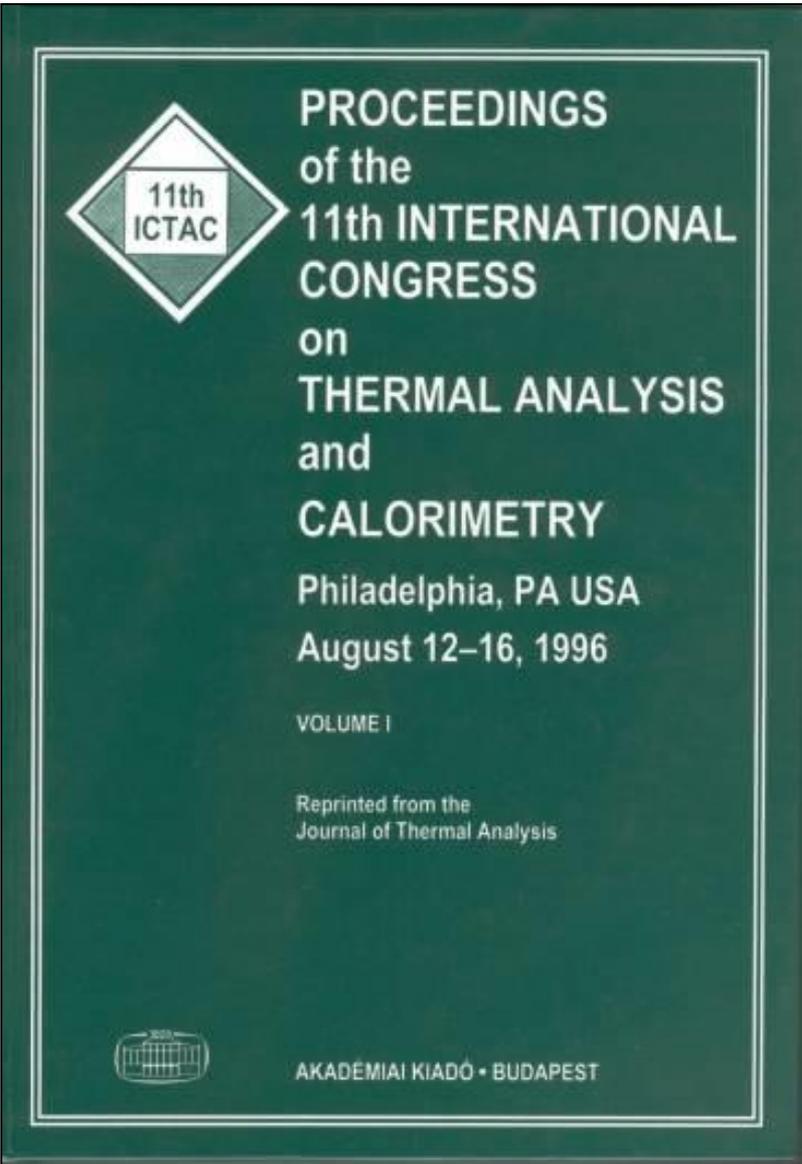
**Expanding your Knowledge and Friendships in Thermal Analysis and Calorimetry**

**Scientific and Technical Conference**

[www.ictac14.com.br](http://www.ictac14.com.br)

**Sponsors:** ABRATEC, ICTAC, ipen, unesp, USP, etc.

**Partners:** NETZSCH, SII, etc.



# Preface

## Jivaldo do Rosário Matos

The idea to organise International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) Conference in Brazil arose about 5 years ago during our domestic thermoanalytical conference (CBRATEC). After collection opinions and considering the possibilities the Brazilian Association of Thermal Analysis and Calorimetry (ABRATEC) has submitted an application to win the right of organisation of 14<sup>th</sup> ICTAC in 2008. All we were touched when in 2004 ICTAC Council entrusted ABRATEC to organise this worldwide conference.

To create a successful conference was a real challenge to the Local Organisers, since this was the first case in the history of ICTAC when such an event was held in the South American continent.

The 14<sup>th</sup> ICTAC together with the VI<sup>th</sup> Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (VI<sup>th</sup> CBRATEC) was held between September 14 and 18, 2008 in a small city, São Pedro, SP. The conference venue was Hotel Fazenda Fonte Colina Verde where most of the participants have been accommodated.

The Organising Committee established 10 sections. Besides the 'classical' ones the most fashionable topics (Pharmaceuticals, Food, Biological, Medical and Life Sciences, Process Technologies, Fuels and Biofuels) were also in the conference scope.

In the Opening Ceremony, Prof. George Liptay (Hungary) has received the ICTAC Distinguished Service Award (handed over by Don Burtet, ICTAC President) for

his long-lasting activity. The 14<sup>th</sup> ICTAC was the second occasion when the Award of *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* was presented. First, Prof. Barbara Pacewska was awarded, now Prof. Valter José Fernandes Jr., Brazil received this prize. The Hungarian Thermoanalytical Group (HUNTAG) of Hungarian Chemical Society donated five honorary memberships for the Brazilian scientists: Clovis A. Ribeiro, Fernando L. Ferronani, Luci D. Brocardo Machado, Lucídes P. Mercuri and Mariana Spirandelli Crespi. ABRATEC honored the prof. Lazaro Moscardini D'Assunção due to the excellent work as the first president.

The Conference started with Robert McKenzie Award Lecture read by prof. Lauri Niinistö, Finland. Furthermore, three other plenaries (Prof. Colette Lacabane, France—TA Instruments-ICTAC; Prof. Ingolf Lamprecht, Germany—Setam-ICTAC and Dr. Imre Miklós Szilágyi—Petkó-Elmer—ICTAC Young Scientist Award Lecture) and four Invited Lectures have been delivered.

Each session started with Keynote Presentations (15). Moreover, seven Technical Lectures (delivered by the representatives of instrumental companies) and a Course on the principles of thermal analysis and its applications (given by Dr. Csaba Nowik for about 80 participants) were organised. During the 5 days, the 330 participants (arrived from 35 countries) could enjoy about 120 oral presentations, 330 posters and around 20 exhibitors made the program me colourful.

Besides the scientific part, the social events aimed to provide some insight to the beauty of the country and the daily life of Brazilian people. The whole event took place in an atmosphere of great enthusiasm and joy. The questionnaire of evaluation accounts for 70% of participants indicated a level of approval between excellent and very good for 14<sup>th</sup> ICTAC.

During the Closing Ceremony, it was announced that the next ICTAC will be held in Japan in 2012. On that occasion the Chairman of 14<sup>th</sup> ICTAC gave to Prof. Kimura a symbolic key to the Opening Ceremony of the 15<sup>th</sup> ICTAC.

On behalf of the Organising Committee, I wish many success for the Japanese Colleagues. Last but not least, let me take this opportunity to express my sincere thanks for all who has ever helped us during the work of organisation, for the Sponsors whose financial help was essential, for all participants and accompanying persons who attended to and the staff of the *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* for their help in the preparation of this conference publication.



Prof. Jivaldo do Rosário Matos  
Chairman of the Conference

J. do Rosário Matos (✉)  
Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química,  
Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil  
e-mail: jbrmatos@gmail.com

## Foto do 14<sup>th</sup> ICTAC



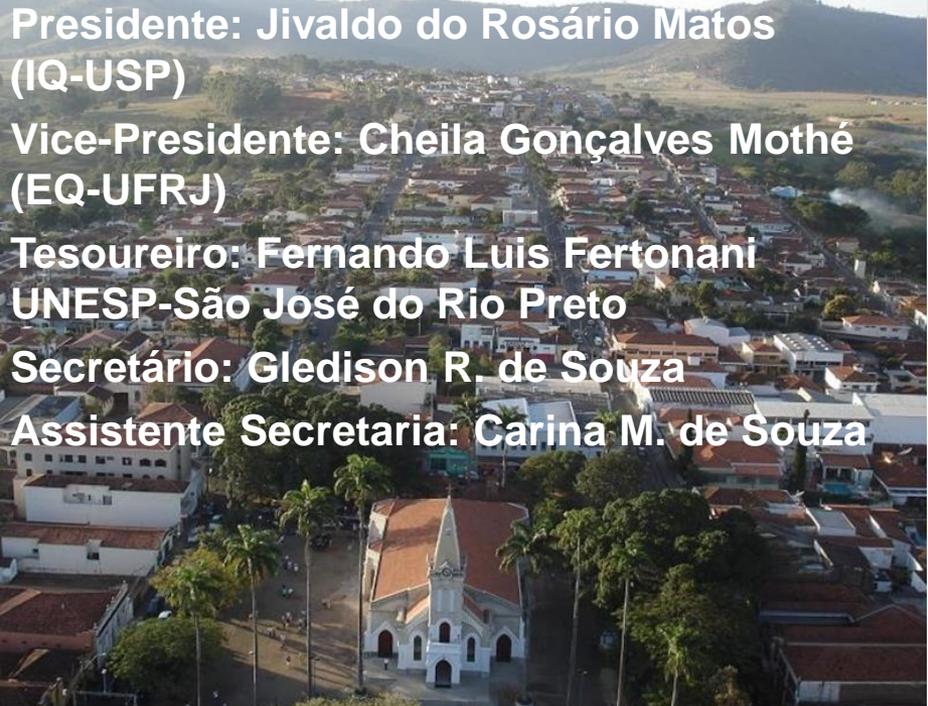
**VII CBRATEC**



**VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**

**25-28 de abril de 2010 - São Pedro - SP - Brasil**

**www.cbratec7.com.br**



**Presidente: Jivaldo do Rosário Matos (IQ-USP)**

**Vice-Presidente: Cheila Gonçalves Mothé (EQ-UFRJ)**

**Tesoureiro: Fernando Luis Fertoni UNESP-São José do Rio Preto**

**Secretário: Gledison R. de Souza**

**Assistente Secretaria: Carina M. de Souza**

**283 inscritos**

**313 trabalhos submetidos.**

**299 aceitos**

**7 Conferências plenárias**

**13 palestras Temáticas**

**9 palestras Técnicas**

**23 apresentações orais**

**Organizadores**

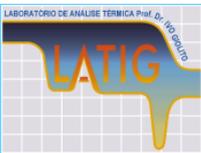


**Apoio Financeiro / Patrocínio**



***A disciplina não é uma cela trancada é a chave da porta, que lhe permite sair e voltar.***

f. Dr. IVO GIOLITO



Journal of Thermal Analysis and Calorimetry  
November 2011, Volume 106, Issue 2, pp 315-316



## 7<sup>th</sup> Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry CBRATEC7



Other actions

» [Export citations](#)



## Preface

Jivaldo do Rosário Matos

**128 MANUSCRITOS ENVIADOS**

**92 PUBLICADOS**

© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

The 7<sup>th</sup> Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (CBRATEC7) was held on 25–28 April, 2010 in a small city, São Pedro, SP. The conference venue was Hotel Fazenda Fonte Colina Verde where most of the participants have been accommodated.

The Organizing Committee established nine sections (A—thermodynamics, thermochemistry, calorimetry, and kinetics; B—Inorganic Chemistry, Metallurgy, and Ceramics; C—Earth Science and Environment; D—Polymers, Petrochemical, and Organic Chemistry; E—Food and

plenary lectures (Csaba Novák, Hungary; Watson Loh, Brazil; Peter Simon, Slovakia; Michael Feist, Germany; Jivaldo do Rosário Matos, Brazil; Alan Riga, USA). This event had 283 participants, 313 abstracts in expanded form (with 3–4 pages) were submitted, of which 299 were accepted for presentation as posters. Besides the seven plenary lectures, 13 keynote lectures, nine technical lectures, and 30 oral presentations were given. Also, nine exhibitors that sell equipment for thermal analysis and calorimetry in Brazil were present.



# VIII Congresso Brasileiro III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria

01 a 04 de abril de 2012 - Campos do Jordão - SP  
Local: Campos do Jordão Convention Center  
[www.cbratec8.com.br](http://www.cbratec8.com.br)

Presidente: Jivaldo do Rosário Matos (IQ-USP)  
Vice-Presidente: Cheila Gonçalves Mothé (EQ-UFRJ)  
Tesoureiro: Fernando Luis Fertoni (UNESP-São José do Rio Preto)  
Secretário: Gledison R. de Souza  
Assistente Secretária: Carina M. de Souza



326 inscritos  
426 trabalhos submetidos.  
404 aceitos  
8 Conferências plenárias  
03 palestras Temáticas  
8 palestras Técnicas  
44 apresentações orais

**Organizadores**



**Apoio Financeiro / Patrocínio**

**Patrocinadores**



DR. IVO GIOLITO

# CRONOGRAMA

Período	25/04 - Domingo	26/04 - Segunda-feira	27/04 - Terça-feira	28/04 - Quarta-feira		
Manhã		Curso: Análise Térmica (7:55-8:55) J.R. Matos	Curso: Análise Térmica ((7:55-8:55) Luci D.B. Machado	Curso: Análise Térmica (7:55-8:55) Clovis A. Ribeiro		
		Conferência Plenária 1 (9:00-9:40) Csaba Novak - Hungria	Conferência Plenária 3 (9:00-9:40) Peter Simon – Eslováquia	Conferência Plenária 5 (9:00-9:40) Maria Luisa Aleixo Gonçalves – UFF		
		Palestra Técnica (9:45:10:15) Andre A. Levchenko - Dairix (Setaram)	Palestra Técnica (9:45:10:15) Michelle Leali - PerkinElmer	Palestra Técnica (9:45:10:15) Rebekka Taubmann - Micronal (Linseis)		
		Coffee Break (10:20-10:40)	Coffee Break (10:20-10:40)	Coffee Break (10:20-10:40)		
		M.I. Felisberti (10:45-11:10)	A.A.S. Araujo (10:45-11:10)	Cheila G. Mothé (10:45-11:10)	F.L. Fertonani (10:45-11:10)	
		Ieda M.G. Ssntos (10:45-11:10)	M.S. Crespi (10:45-11:10)	SESSÃO DE POSTER : A, F, G (10:40-11:50) Salão de Exposição		
		025D (11:15-11:30)	133I (11:15-11:30)			207E (11:15-11:30)
		189G (11:15-11:30)	264A (11:15-11:30)			110C (11:15-11:30)
		085D (11:35-11:50)	223I (11:35-11:50)	004E (11:35-11:50)	064G (11:35-11:50)	
		040A (11:35-11:50)	292C (11:35-11:50)			
	Palestra Técnica (11:55-12:25) M. D. Uptmor - Dp Union (TA Instruments)	Palestra Técnica (11:55-12:25) Altivo Pitaluga - Mettler Toledo	Conferência Plenária 6 (11:50-12:30) Alan Riga - USA			
	ALMOÇO (12:30-14:00)	ALMOÇO (12:30-14:00)	Cerimônia de encerramento (12:35-13:05)			
Tarde		Palestra Técnica (14:15-14:45) Ekkehard Füglein - Netzsch do Brasil	Palestra Técnica (14:15-14:45) Deive Magarotto - LabControl	Almoço de encerramento (13:10-14:40)		
		Conferência Plenária 2 (14:50-15:30) Watson Loh - UNICAMP	Conferência Plenária 4 (14:50-15:30) Michael Feist - Alemanha			
		Palestra Técnica (15:35-16:05) A. Gouveia de Souza – Sinc do Brasil (Shimadzu)	Palestra Técnica (15:35-16:05) Carlos Braga - SR Grupo (Seiko)			
		Coffee Break (16:10-16:30)	Coffee Break (16:10-16:30)			
		Jo Dweck (16:35-17:00)	Gabriel L.B. Araujo (16:35-17:00)	M.A. Logli (16:35-17:00)	E.T.G. Cavalheiro (16:35-17:00)	
		L.C.S.Oliveira (16:35-17:00)	A.R. Cassella (16:35-17:00)	SESSÃO DE POSTER: B, E, H (17:45-19:00) Salão de Exposição		
		021B (17:05-17:20)	203F (17:05-17:20)			044G (17:05-17:20)
		130A (17:05-17:20)	047H (17:05-17:20)			121H (17:25-17:40)
		215B (17:25-17:40)	199I (17:25-17:40)	283F (17:25-17:40)	114G (17:25-17:40)	
		174A (17:25-17:40)				
noite	Cerimônia de abertura J. Rouquerol -França (19:30-21:00)	SESSÃO DE POSTER: C, D, I (17:45-19:00) Salão de Exposição	SESSÃO DE POSTER: C, D, I (17:45-19:00) Salão de Exposição			
	Coquetel (21:00 h)	Discussão sobre Nomenclatura em Análise Térmica no Brasil (19:05-19:55)	Assembléia da ABRATEC (19:05-19:55)			
		Jantar	Jantar do Congresso (20:30)			

MUITO OBRIGADO!  
ATÉ O VIII CBRATEC

*Nota:* TEMAS OU ESCOPO DO EVENTO: A- Termodinâmica, termoquímica, calorimetria e cinética; B- Química Inorgânica, Metalurgia e Cerâmica; C- Ciências da Terra e Meio Ambiente; D- Polímeros, Petroquímica e Química Orgânica; E- Alimentos e Ciências da Vida; F- Catálise e Ciências Aplicadas a Processos Tecnológicos; G- Ciências de Materiais e Nanotecnologia; H- Combustíveis Fósseis, Biocombustíveis e Explosivos; I- Fármacos e Polimorfismo;



  
**9 a 12 de Novembro de 2014**  
  
 IX Congresso Brasileiro de  
 Análise Térmica e Calorimetria  
**Hotel Fazenda Vale do Sol**  
 Serra Negra-SP  
[www.cbratec9.com.br](http://www.cbratec9.com.br)

Patrocínio
















Apoio









## CRONOGRAMA IX CBRATEC

Período	09/11/14 – Domingo	10/11/14 – Segunda-feira			11/11/14 – Terça-feira			12/11/14 – Quarta-feira	
Manhã		<b>Cursos:</b> Básico e Avançado (7:55 - 8:55)			<b>Cursos:</b> Básico e Avançado (7:25 - 8:25)			<b>Cursos:</b> Básico e Avançado (7:55 - 8:55)	
		Conferência Plenária 1 (9:00-9:50) Agnieszka Tercjak			Conferência Plenária 4 (8:30 - 9:20) Dirk Walter			Conferência Plenária 9 (9:00 - 9:50) Alfréd Kállay-Menyhárd	
		Palestra Técnica 1 (9:55 - 10:25) Mettler Toledo			Palestra Técnica 5 (9:25 - 09:55) NETZSCH do Brasil			Palestra Técnica 9 (9:55 - 10:25) LabControl	
					Palestra Técnica 6 (10:00 - 10:30) Science & Research Grupo				
		Coffee Break (10:30 - 10:50)			Coffee Break (10:35 - 10:50)			Coffee Break (10:30 - 10:50)	
		PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	PALESTRA (10:55-11:25)	Conferência Plenária 10 (10:55 - 11:45) Jo Dweck
		(11:30-11:45)	(11:30-11:45)	(11:30-11:45)	(11:30-11:45)	(11:30-11:45)	(11:30-11:45)		
		(11:50-12:05)	(11:50-12:05)	(11:50-12:05)	(11:50-12:05)	(11:50-12:05)	(11:50-12:05)		
		Palestra Técnica 2 (12:10 - 12:40) TA Instruments - Waters L.L.C			Palestra Técnica 7 (12:10 - 12:40) dpUNION			SESSÃO DE POSTER : A, B, G, H, I (11:50-12:50) Salão de Exposição	
		ALMOÇO (12:45 - 14:10)			ALMOÇO (12:45 - 14:10)			ASSEMBLEIA/ENCERRAMENTO (12:50 - 13:20)	
Palestra Técnica 3 (14:15 - 14:45) Sinc do Brasil			Conferência Plenária 5 (14:15 - 14:45) Luiz A. Pérez-Maqueda			Almoço (13:20 -14:50)			
Conferência Plenária 2 (14:50 - 15:30) Wim de Klerk			Conferência Plenária 6 (14:50 - 15:30) Peter Simon			<p style="text-align: center;"><b>MUITO OBRIGADO!</b>  <b>Passeio por Serra Negra</b>  <b>ATÉ O X CBRATEC</b></p>			
Palestra Técnica 4 (15:35 - 16:05) DAIRIX			Palestra Técnica 8 (15:35 - 16:05) PerkinElmer						
Coffee Break (16:10-16:30)			Coffee Break (16:10 - 16:30)						
PALESTRA (16:35-17:05)	PALESTRA (16:35-17:05)	PALESTRA (16:35-17:05)	Conferência Plenária 7 (16:35 - 17:25) Ralf Zimmermann						
(17:10-17:25)	(17:10-17:25)	(17:10-17:25)	PALESTRA (17:30-18:00)	PALESTRA (17:30-18:00)	PALESTRA (17:30-18:00)				
(17:30 - 17:45)	(17:30-17:45)	(17:30 - 17:45)	(18:05-18:20)	(18:05-18:20)	(18:05-18:20)				
Noite	Cerimônia de Abertura (19:30 - 21:00) Maria Filomena Camões	Conferência Plenária 3 (17:50 - 18:40) Holsa Jorma Pettí Kalervo			(18:25-18:35)	(18:25-18:35)	(18:25-18:35)		
		SESSÃO DE POSTER: C, D, E, F (18:45 - 19:45) Salão de Exposição			Conferência Plenária 8 (18:40 - 19:30) Vera Regina Leopoldo Constantino				
	Coquetel (21:00 h)	Happy Hour			Jantar do Congresso (21:00 h)				

*Nota:* TEMAS OU ESCOPO DO EVENTO: A- Alimentos, Ciências Farmacêuticas e da Vida; B- Ciências da Terra e Meio Ambiente; C- Cinética e Catálise; D- Combustíveis Fósseis, Biocombustíveis e Explosivos; E- Nanomateriais e Biomateriais; F- Química Inorgânica, Metalurgia e Cerâmica; G- Química Orgânica, Petroquímica e Polímeros, asfalto; H- Termodinâmica e Calorimetria; I- Outros

## Special Chapter in the recent advancement in Brazil in the field of Thermal Analysis and Calorimetry



Guest Editor



Prof. Dr. Fernando L. Fertonani  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-IBILCE-UNESP  
fertonan@ibilce.unesp.br

This compilation is based on the peer-reviewed and selected papers presented at IXCBRATEC

## Preface

Fernando L. Fertonani

It is my pleasure to present this Special Chapter of Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (JTAC) from the IX Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (CBRATEC-9). The compilation of thirteen peer-reviewed papers is published in this Special Chapter.

The CBRATEC-9 Congress was held in Serra Negra, São Paulo State, November 09–12, 2014. The conference venue was: Hotel Fazenda Vale do Sol, a wonderful place, where all of the participants have been accommodated. This edition of CBRATEC-9 included 210 presentations and more than 300 participants. A wide range of topics in thermal analysis and its applications were covered in 09 sessions, including: A—Food, Pharmaceutical and Life Sciences—Dr. Eder T. G. Cavalheiro/Dr. Marcelo Kobelnik; B—Earth Sciences and Environment, Dr. Sonia de Almeida; C—Kinetics and Catalysis, Dr. Ivaldo R. Matos; D—Combustíveis Fósseis, Biocombustíveis e Explosivos, Dr. Cheila G. Mothé/Dr. Leandro C. Moraes; E—Nanomaterials and biomaterials, Dr. Aldo E. Job/Dr. Ana M. Rocco; F—Inorganic chemistry, metallurgy and ceramics, Dr. Hernane S. Barud; G—Organic chemicals, petrochemicals and polymers, asphalt, Dr. Luci D. B. Machado; H—Thermodynamics and calorimetry, thermochemistry, calorimetry, Dr. Lucildes P. Mercuri; I—Others, Dr. José R. Turqueti. In the Opening Ceremony honored the Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani (DQCA-IBILCE-UNESP) due to the excellent work as the president.

The Conference started with plenary lecture read by Prof. Dr. Maria Filomena Camões, University of Lisbon (Former President of Analytical Chemistry Division of IUPAC and EURACHEM). Furthermore other nine plenary lectures were accomplished during the Event by the scientists specially invited: Dr. Alfréd Kállay Menyhárd, JTAC Editor-in-Chief, Hungary; Dr. Jo Dweck, Brazil; Dr. Vera Regina Leopoldo Constantino, Brazil; Dr. Ralf Zimmermann, Germany; Dr. Peter Simon, Slovak Republic; Dr. Luis A. Pérez-Maqueda, Spain; Dr. Dirk Walter, Germany; Dr. Win de Klerk, President of ICTAC, United States; Dr. Agnieszka Tercjak, Spain; Dr. Jorma Hölsä, Finland.

I would like to acknowledge Prof. Dr. Alfréd Kállay-Menyhárd (Editor-in-Chief), Dr. Sophie Korda, and the staff in JTAC for providing support to complete this Chapter. I thank reviewers for their professional evaluation and dedication. Finally, I thank all of the authors for their effort and contribution.

It was decided that the CBRATEC-10 and IV Pan-American Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (IV CPANATEC) will be held in the city of São Paulo, Capital of São Paulo State, 17–21 April, 2016; venue: Braston Hotel.

Last but not least, let me take this opportunity to express my sincere thanks for all who have ever helped us during the work of organization, for the Sponsors whose financial help was essential and for all participants and accompanying persons who attended the CBRATEC-9.

© Fernando L. Fertonani  
fertonan@ibilce.unesp.br

<sup>1</sup> Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
Fílio-IBILCE-UNESP, São José do Rio Preto, Brazil

*"The city that never stops"*

*meets*

*the best edition ever...*

April 17 - 20, 2016

Braston Hotel

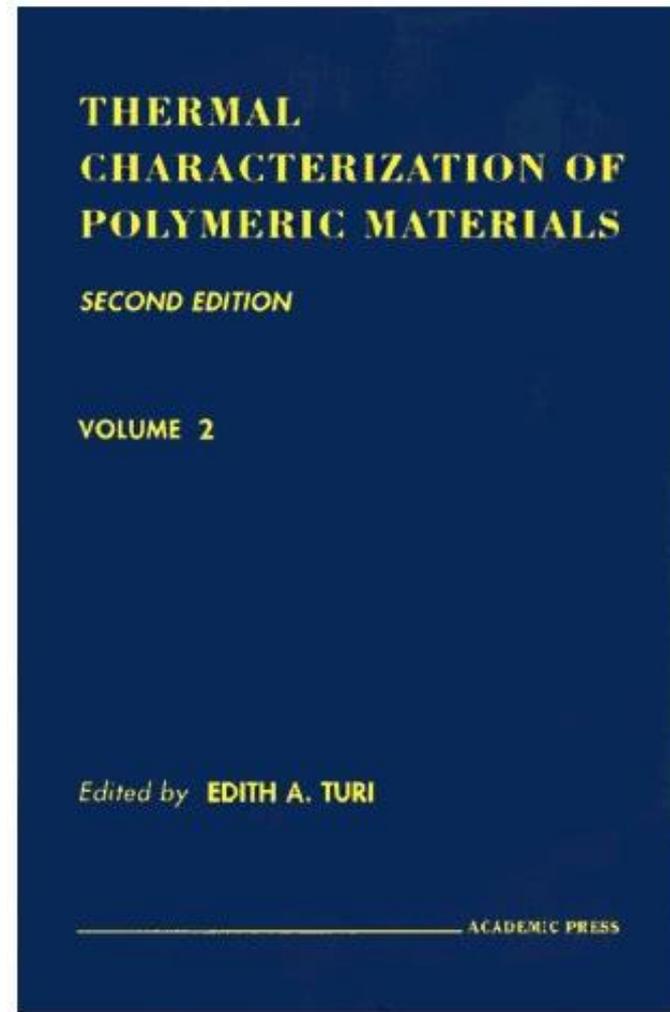
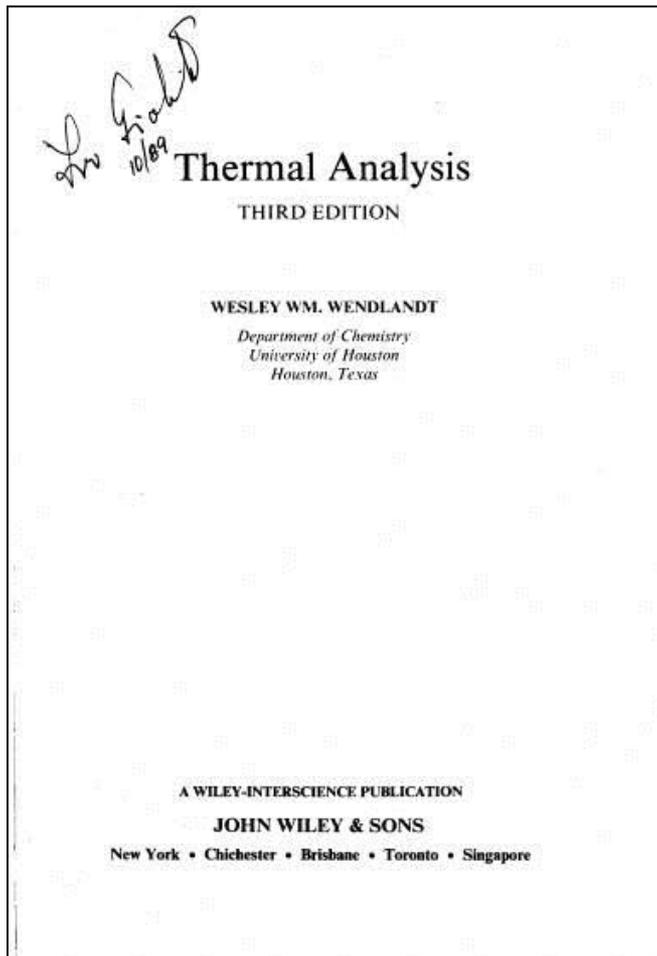
X Congresso Brasileiro / IV  
Congresso Pan-Americano  
de Análise Térmica e  
Calorimetria

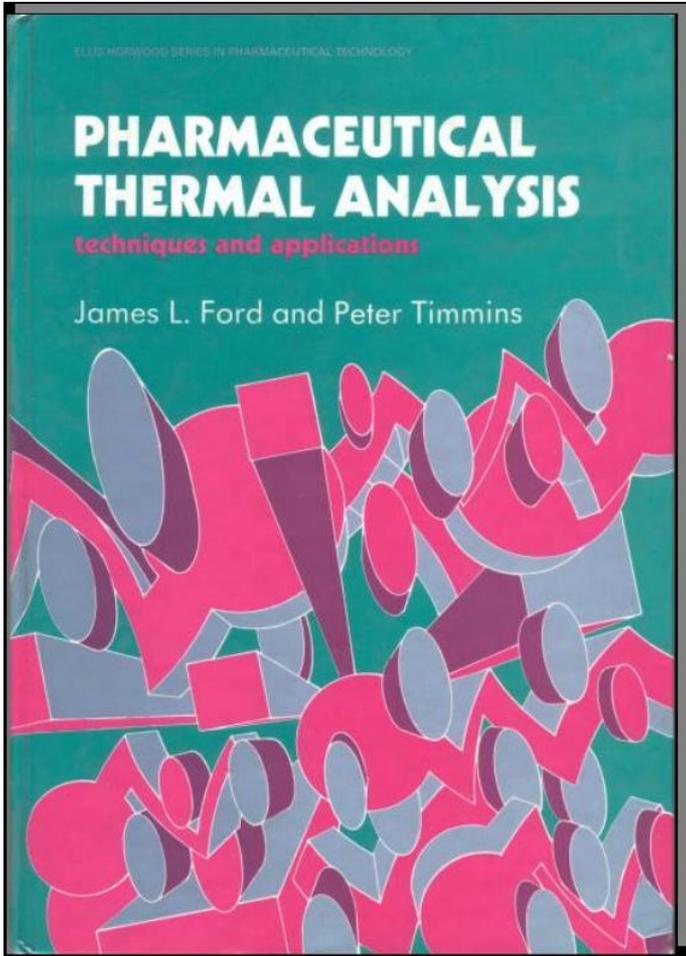
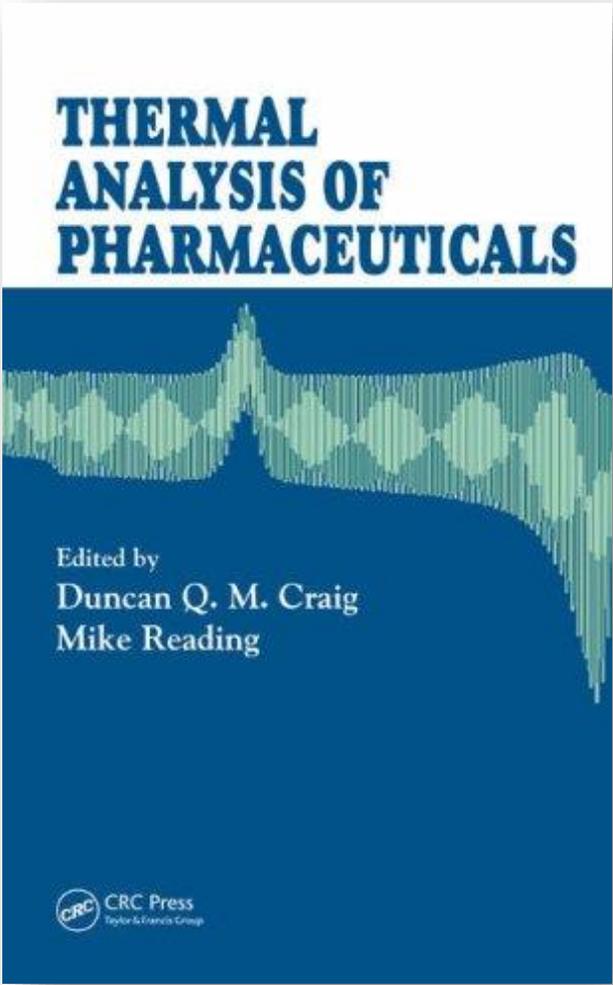
CPANATEC  CBRATEC

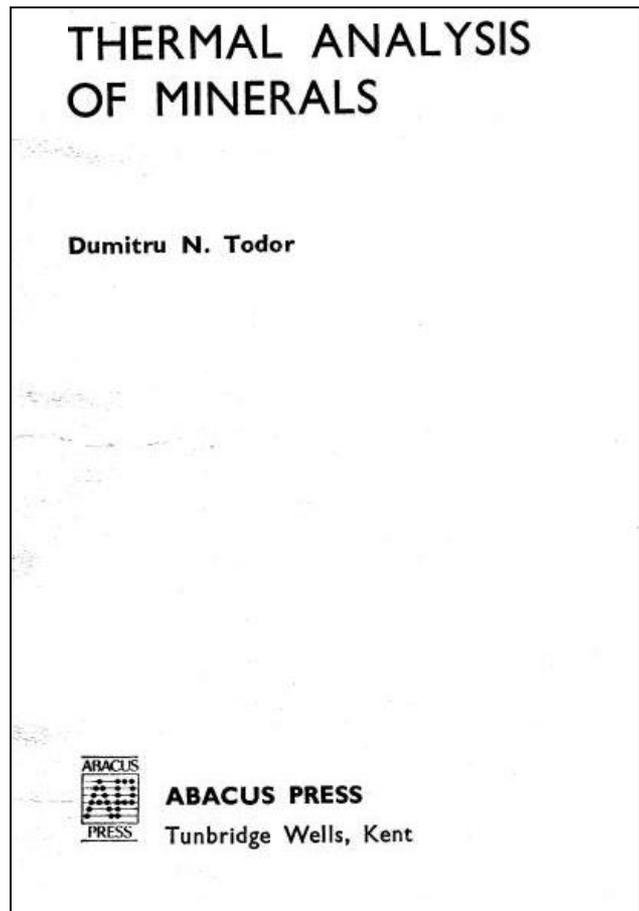
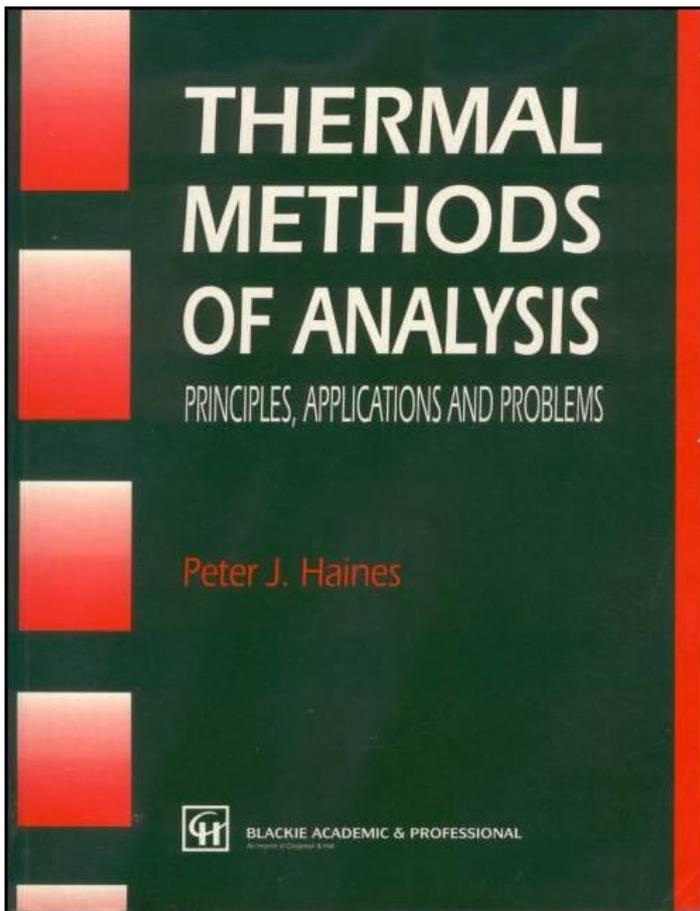
 Abratec

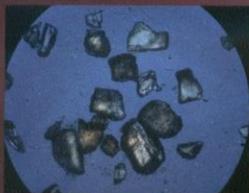


# Alguns Livros









Ciências Farmacêuticas

# Biofarmacotécnica

Sílvia Storpirtis  
 José Eduardo Gonçalves  
 Chang Chiann  
 María Nella Gai



GUANABARA / KOOGAN

## CAPÍTULO 4

# Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Medicamentos

Jivaldo do Rosário Matos, Lucildes Mercuri e Gabriel Barros

### INTRODUÇÃO À ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, a partir das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (IONASHIRO e GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995; MATOS e MACHADO, 2004). Esta definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: (a) uma propriedade física deve ser medida; (b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; (c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

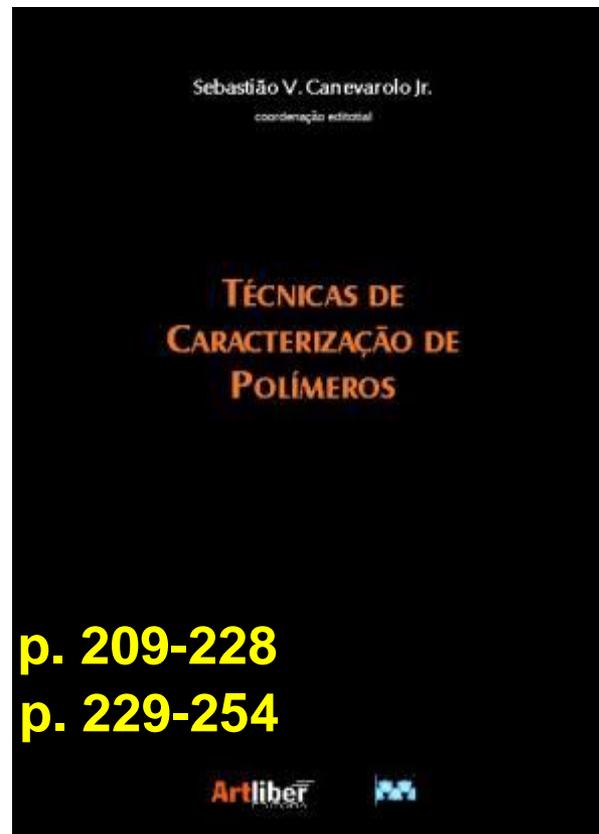
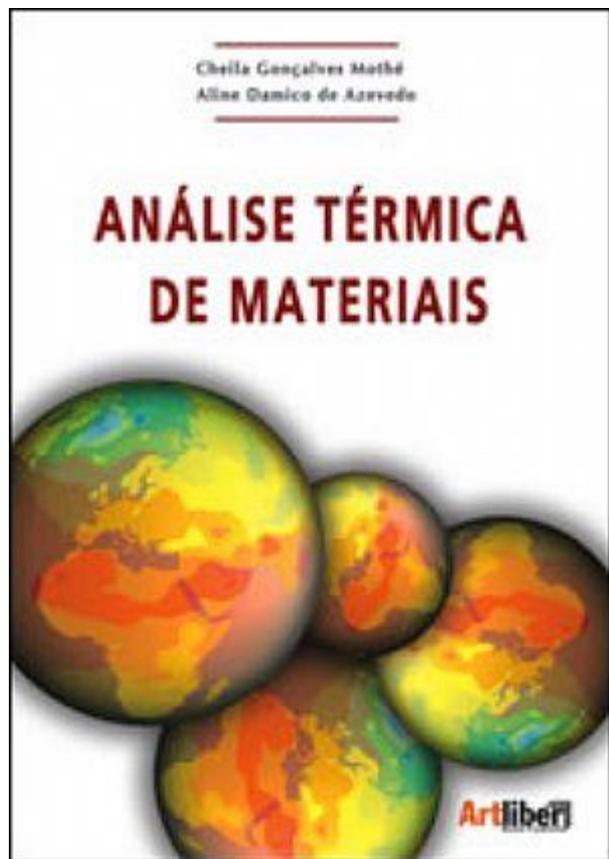
Uma classificação lógica dos métodos termoanalíticos se baseia na propriedade física medida em função da temperatura. O Quadro 4.1 lista a propriedade física medida, a técnica correspondente e a abreviatura aceitável.

Na Fig. 4.1 ilustra-se um esquema representativo de um analisador térmico atual. Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos. Um equipamento de análise térmica é constituído por um forno (célula de medida) onde a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma taxa e atmosfera controladas. As mudanças das propriedades físicas da amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que gera um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e transferido para a unidade

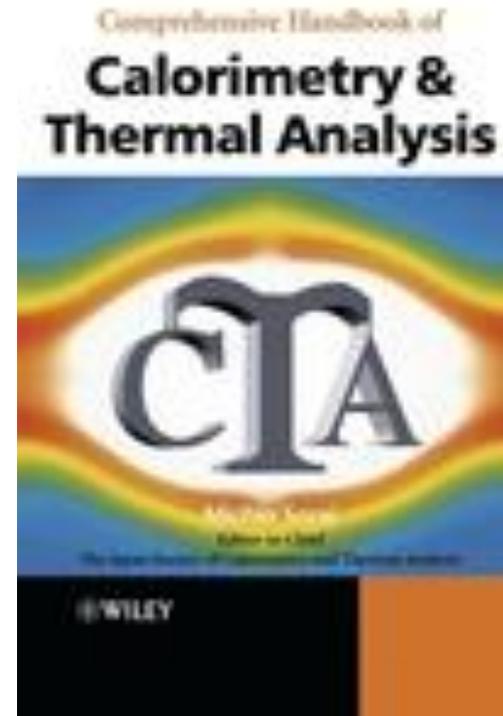
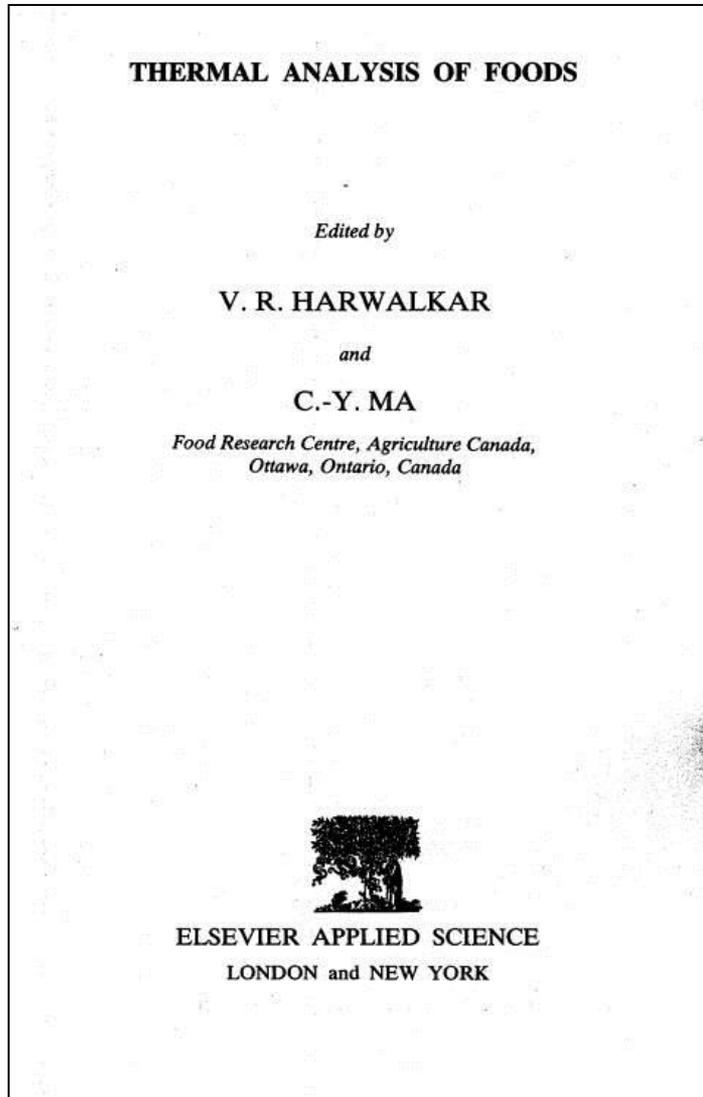
QUADRO 4.1 Classificação das principais técnicas termoanalíticas

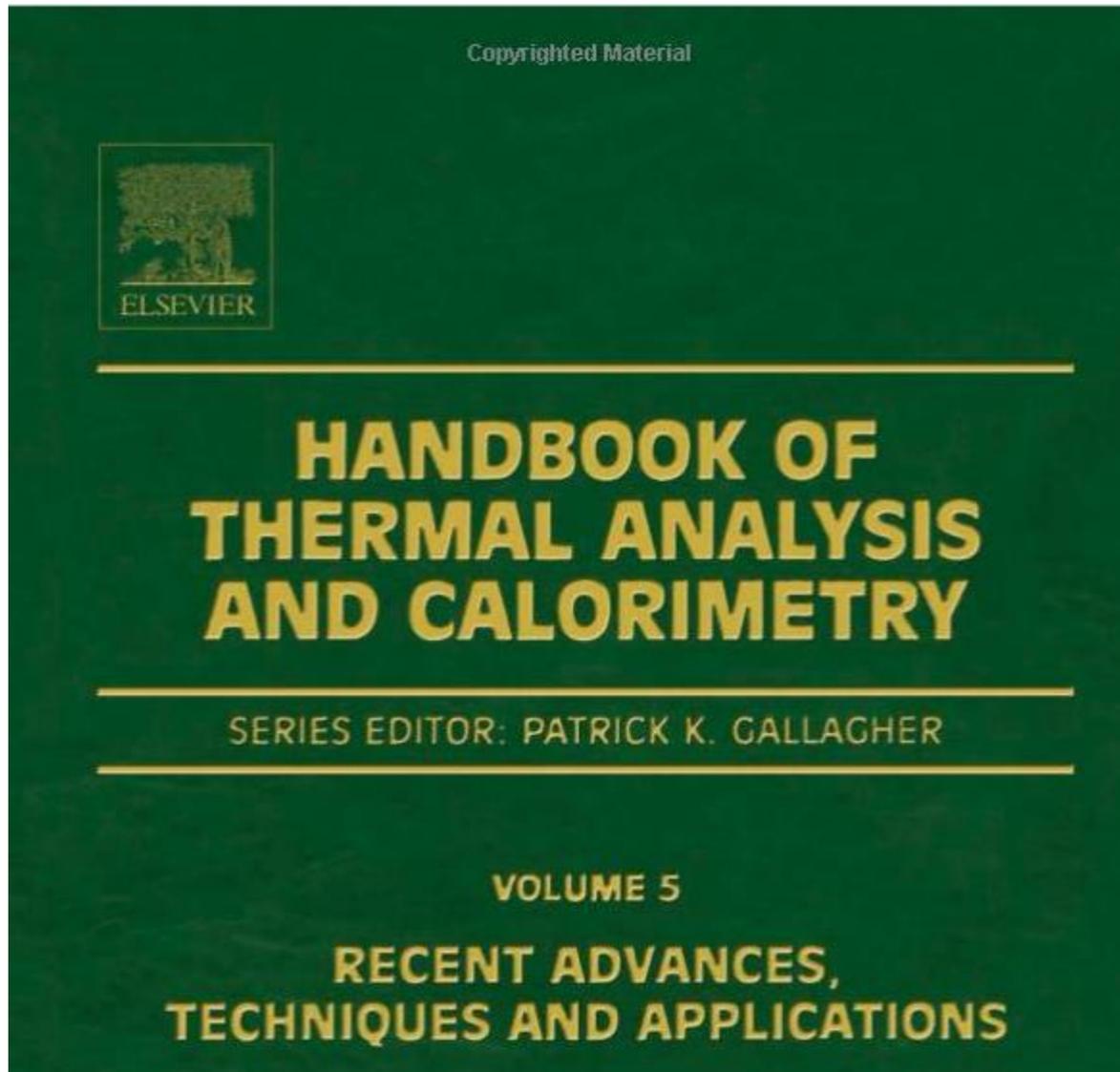
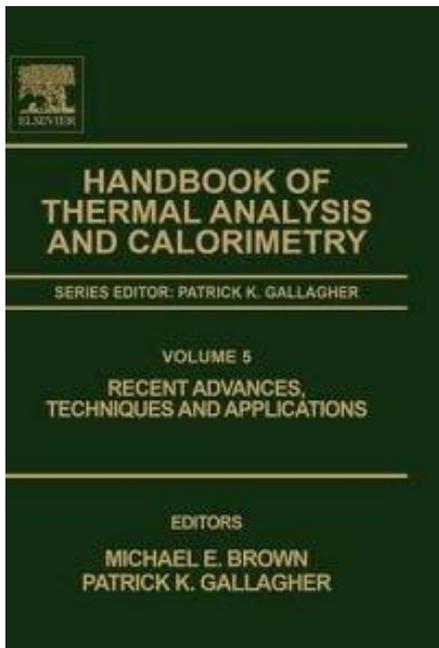
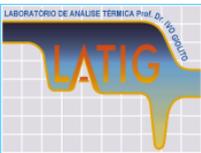
Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
Massa	Termogravimetria	TG
	Deteção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

Adaptado de Giolito e Ionashiro, 1988; Matos e Machado, 2004.



**p. 209-228**  
**p. 229-254**





# Thermal Analysis

**Sergey Vyazovkin\***

*Department of Chemistry, University of Alabama at Birmingham, 901S 14th Street, Birmingham, Alabama 35294*

---

## Review Contents

Method Development and Novel Applications	4936
Thermodynamics	4937
Kinetics	4938
Inorganic and Metallic Systems	4940
Polymeric and Organic Systems	4941
Energetics and Hazards	4944
Pharmaceutical, Biochemical, and Natural Systems	4944
Literature Cited	4946

---

This review briefly surveys 250 publications from the field of thermal analysis that appeared in print in the years 2008 and 2009. According to ISI Web of Knowledge, the thermal analysis methods have been mentioned in well over 20 000 papers published in the past 2 years. In this circumstance, selecting the most illustrative references does present a colossal challenge. In an attempt to address this challenge, a priority has been given to the publications that deal with novel techniques and applications as well as to those that report the results of high practical relevance to a certain application area and/or are of fundamental significance in general. The review is split in several general topics that

of small systems varying from nanosolids to proteins. Zielenkiewicz (7) has addressed the problem of classification of calorimeters with respect to the thermal properties measured and the heat transfer conditions used.

A new membrane-based nanocalorimeter for measuring organic glassy films has been described by Leon-Gutierrez et al. (8). In this setup, liquids are evaporated in ultrahigh vacuum and deposited onto a liquid nitrogen cooled membrane sensor. Iervolino et al. (9) present the fabrication and calibration of a novel calorimeter chip suitable for measuring the thermal conductivity and thermal diffusivity of microliter size liquid samples. The device has been calibrated using water–methanol mixtures and showed good accuracy and resolution. Lerchner et al. (10) introduce a miniaturized calorimeter for measuring small (<6  $\mu$ L) biological samples. The instrument has been tested by successfully measuring the metabolic heat production of biofilms, bacteria cultured in suspensions, and single fish embryos. To study the photostability of pharmaceuticals, Dhuna et al. (11) have designed a photocalorimeter that uses light-emitting diode (LED) arrays to

## Bibliografia

- 1) R.C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis, vol. I, II, Academic Press. N. York, 1970.
- 2) T. Daniels, "Thermal Analysis", Kogan Page, Londres, 1972.
- 3) W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", Wiley, New York, 3a ed., 1986.
- 4) J.L. Ford, P. Timmins, "Pharmaceutical Thermal Analysis", Ellis Horwood, Chichester, 1989B.
- 5) Wunderlich, "Thermal Analysis", Academic Press, San Diego, 1990.
- 6) P.J. Haines, "Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems", Blackie Academic & Professional - 1a ed., 1995.
- 7) E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, San Diego, 1997.
- 8) Artigos publicados, principalmente, nos periódicos *Thermochimica Acta* e *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*.
- 9) Machado, L.D.B. & Matos, J.R.; Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 229-261, 2004. 10) Matos, J.R. & Machado, L.D.B.; Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 209-228.
- 10) C. G. Mothé – A. D. De Azevedo, *ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS*. Editora Artliber, 2009.
- 11) Matos, J.R.; Mercuri, L.P.; Araújo, G. L. B. . Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Medicamentos. In: Sílvia Storpirtis; José Eduardo Gonçalves; Chang Chiann; María Nella Gai. (Org.). Ciências Farmacêuticas: Biofarmacotécnica. 1ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2009, v. Único, p. 32-65.
- 12) Rouquerol, J., Wadsö, I., Lovar, T. S. and Haines, P. J., Developments in Nomenclature, in: *Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Volume 5, Further Advances, Techniques and Applications*, P. Gallagher and M. Brown Eds, Elsevier, Amsterdam, 2007