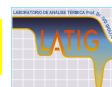


## APLICAÇÕES DA TERMOGRAVIMETRIA

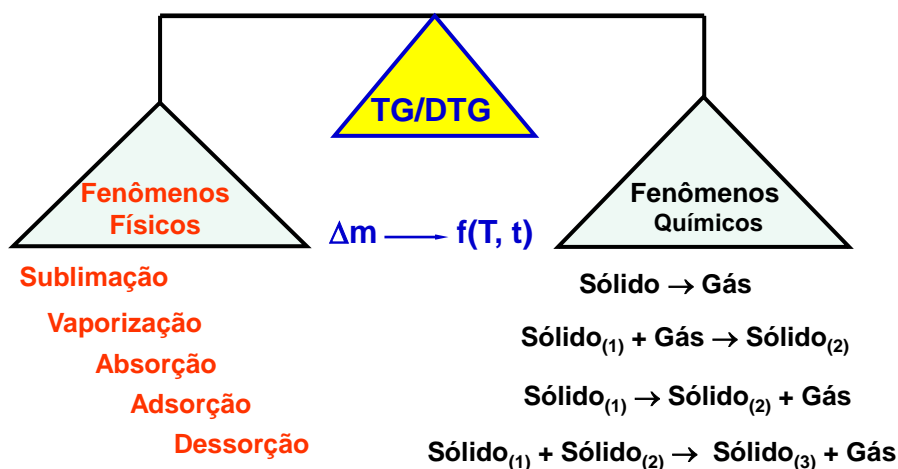
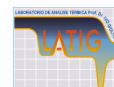


- ✓ **QUANTITATIVO** → **MASSA**
- ✓ **QUALITATIVO** → **TEMPERATURA (FATORES INSTRUMENTAIS/AMOSTRA)**
- ✓ **CORRELAÇÃO ENTRE LABORATÓRIOS** → **CONDIÇÕES SIMILARES**
- ✓ **TG LARGAMENTE USADA** → **ÁREAS DE QUÍMICAS E CAMPOS LIGADOS**
- ✓ **1950** → **REVOLUÇÃO EM ANÁLISE GRAVIMÉTRICA INORGÂNICA**
- ✓ **1960** → **GRANDE APLICAÇÃO EM QUÍMICA DE POLÍMEROS**
- ✓ **1980** → **CATÁLISE E NOVOS MATERIAIS**
- ✓ **1990** → **FÁRMACOS E MEDICAMENTOS - ALIMENTOS**

J.R. Matos -2017

1

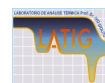
## Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)



J.R. Matos -2017

2

## PROBLEMAS DE CIÊNCIA APLICADA



CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS (MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, FÁRMACOS, NOVOS MATERIAIS, ETC.), OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CALCINAÇÃO, DETERMINAÇÃO DE UMIDADE EM VÁRIOS MATERIAIS, ETC.

## PROBLEMAS ANALÍTICOS

QUÍMICA INORGÂNICA E ORGÂNICA, QUÍMICA DOS POLÍMEROS, TINTAS, METALURGIA, CERÂMICA, TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, BIOQUÍMICA, MINERALOGIA, GEOQUÍMICA, FÁRMACIA E OUTROS.

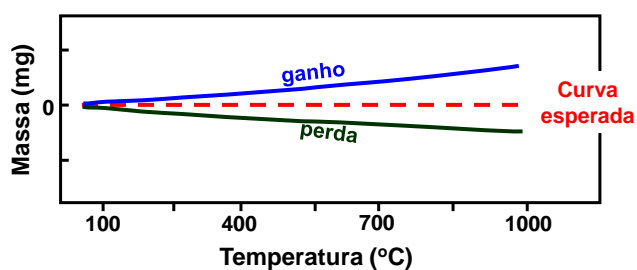
J.R. Matos -2017

3

## RECONHECIMENTO DA INSTRUMENTAÇÃO



Saber como o instrumento mede é a 1ª ação que o operador precisa considerar antes de iniciar uma medida. Deve-se fazer um ensaio com o cadinho vazio nas condições experimentais em que o estudo térmico será realizado. Dependendo da configuração da termobalança pode ocorrer ganho ou perda de massa.



Representação de curvas TGs obtidas com cadinho vazio.

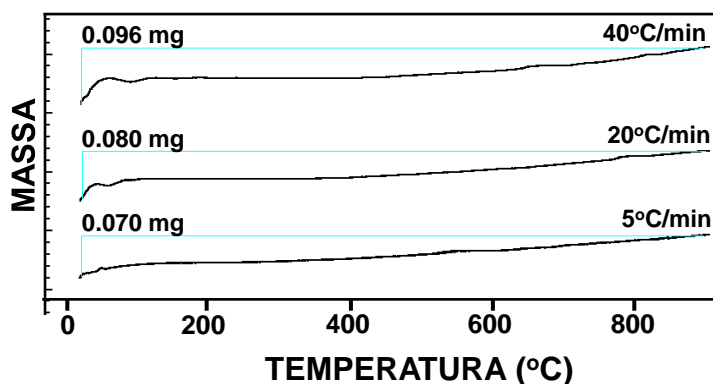
J.R. Matos -2017

4



## Curvas TG em branco

Exemplos de curvas em branco (cadinho vazio) obtidas com  $\neq$ s  $\beta$ .



Curvas TG obtidas com cadinho de Pt vazio à diferentes razões de aquecimento (USADAS PARA SUBTRAÇÃO DE LINHA BASE).

J.R. Matos -2017

5



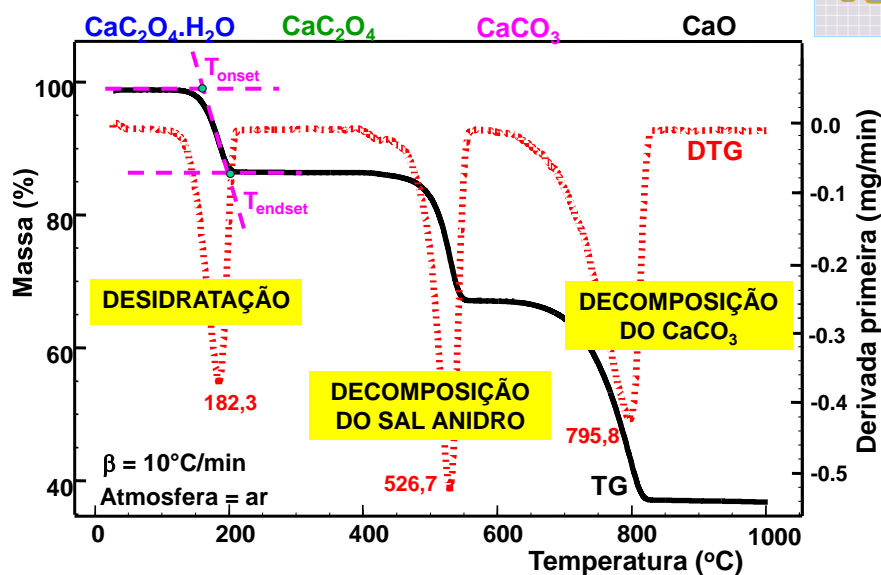
Após a obtenção da curva em branco (utilização de cadinho vazio) e sabendo se há ou não ganho ou perda de massa.

Deve-se realizar um ensaio termogravimétrico empregando uma amostra padrão que apresente perdas de massa bem definidas, por exemplo,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

J.R. Matos -2017

6

## Verificação das condições da termobalança



J.R. Matos -2017

7

Para essa amostra padrão de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , durante o aquecimento, ocorrem três etapas de perdas de massa bem definidas:

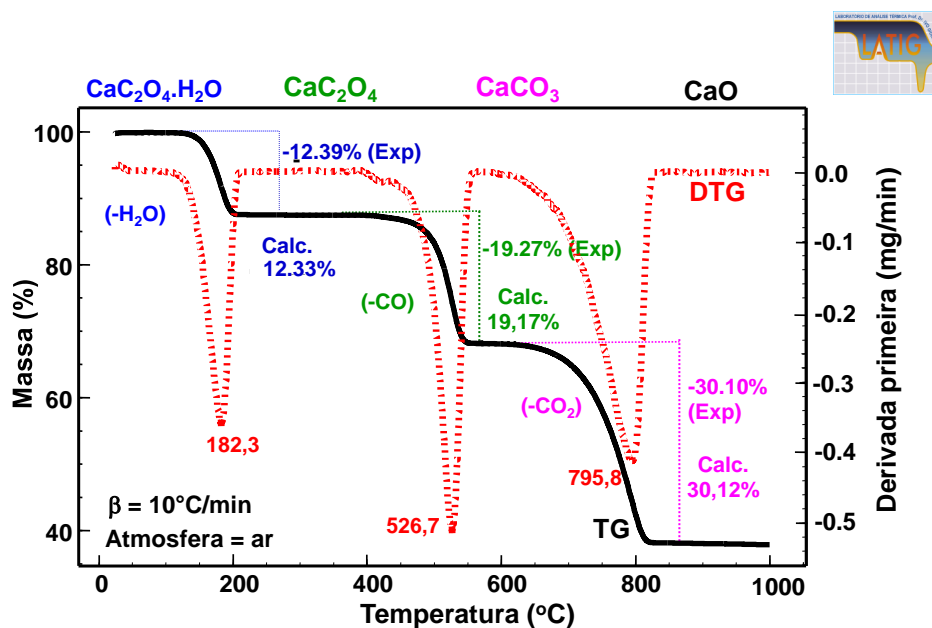
- Desidratação → eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$  para formação do sal anidro
- Decomposição térmica do sal anidro → eliminação de  $\text{CO}$  para formação de  $\text{CaCO}_3$
- Decomposição térmica do  $\text{CaCO}_3$  → eliminação de  $\text{CO}_2$  para formação de  $\text{CaO}$  (produto final)

Estequiometricamente, como o material de partida ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) apresenta massa molar 146,116 g/mol, então as percentagens de perda de massa correspondem a:

- $\text{H}_2\text{O}$ :  $(18,016/146,116) \times 100 = 12,33\%$
- $\text{CO}$ :  $(28,01/146,116) \times 100 = 19,17\%$
- $\text{CO}_2$ :  $(44,01/146,116) \times 100 = 30,12\%$

J.R. Matos -2017

8

Curvas TG/DTG do CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

J.R. Matos -2017

9

Com esse nível de variação entre os valores experimentais e os calculados estequiometricamente pode-se considerar a termobalança adequada para utilização.

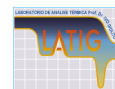
Etapa	Volátil liberado	% de Δm		
		Experimental	Calculado	Erro % relativo entre os valores
1ª	H <sub>2</sub> O	12.39	12.33	0.48
2ª	CO	19.27	19.17	0.52
3ª	CO <sub>2</sub>	30.10	30.12	0,00066
% de produto final (CaO)		38.24	38.38	0,36

$$\left[ \frac{(V_{\text{exp.}} - V_{\text{calc.}})}{V_{\text{médio}}} \right] \times 100$$

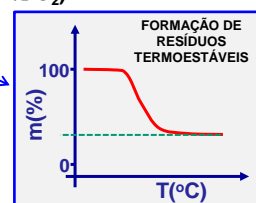
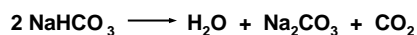
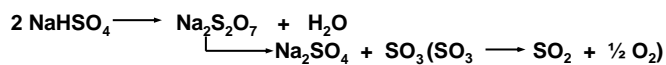
J.R. Matos -2017

10



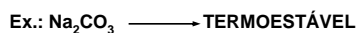


### III) HIDROGENOSAIS $\longrightarrow$ H<sub>2</sub>O + SAL NEUTRO

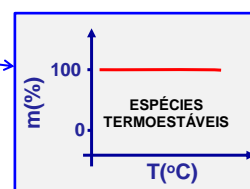
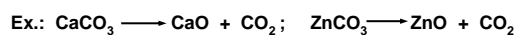


### IV) CARBONATOS DERIVADOS:

#### a) DE METAIS ALCALINOS $\longrightarrow$ TERMOESTÁVEIS



#### b) DOS OUTROS METAIS $\longrightarrow$ Me<sub>2</sub>O<sub>x</sub> + CO<sub>2</sub>

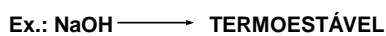


J.R. Matos -2017

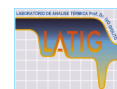
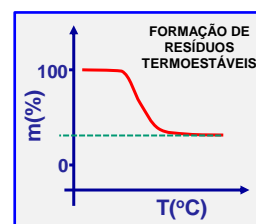
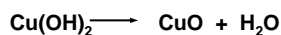
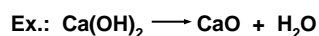
13

### V) HIDRÓXIDOS DERIVADOS:

#### a) DE METAIS ALCALINOS $\longrightarrow$ TERMOESTÁVEIS



#### b) DOS OUTROS METAIS $\longrightarrow$ Me<sub>2</sub>O<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>O

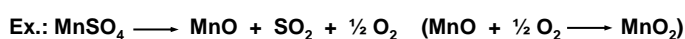


### VI) SULFATOS DERIVADOS:

#### a) DE METAIS ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS $\longrightarrow$ TERMOESTÁVEIS

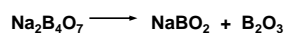
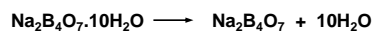


#### b) DOS OUTROS METAIS $\longrightarrow$ Me<sub>2</sub>O<sub>x</sub> + SO<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2</sub>



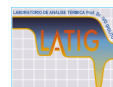
J.R. Matos -2017

14

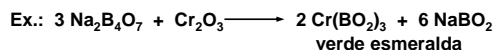
VII) PÉROLA DE BORAX:

ou  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

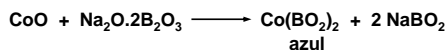
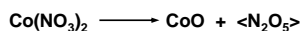
pérola de borax  
transparente de  
aspecto vítreo



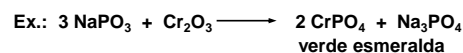
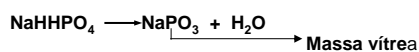
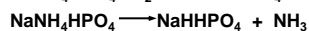
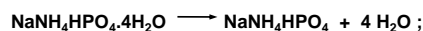
O CONTATO DA PÉROLA DE BORAX COM O MATERIAL A EXAMINAR E AQUECENDO EM SEGUIDA, TEM-SE:



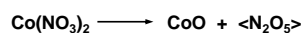
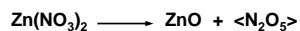
verde esmeralda



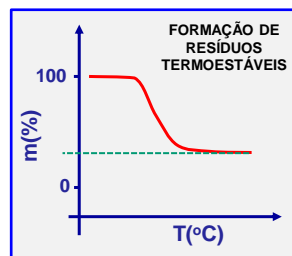
azul

VIII) PÉROLA DO SAL DE FÓSFORO:

verde esmeralda

IX) VERDE DE RIMMANN:

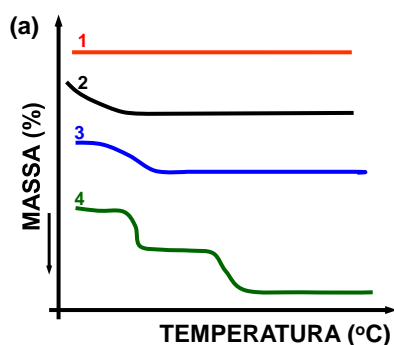
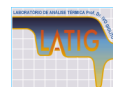
verde



J.R. Matos -2017

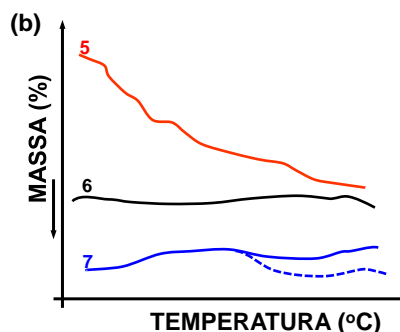
15

## CLASSIFICAÇÃO DAS CURVAS TG DE PRECIPITADOS ANALÍTICOS



Apresentam comportamento de precipitados analíticos.

Deve apresentar composição fixa, definida e constante.



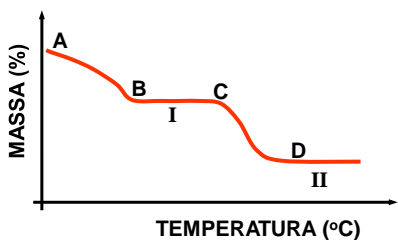
Não apresentam comportamento de precipitados analíticos

J.R. Matos -2017

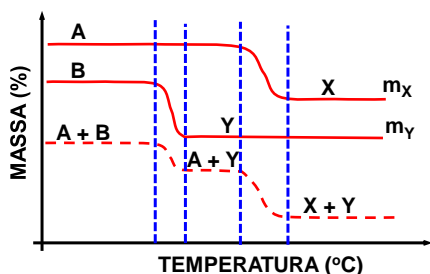
16



**ANÁLISE AUTOMÁTICA**



Curva TG de uma espécie que após eliminação de água de umidade, sua forma anidra (I) se decompõe termicamente originando o produto (II). A % do volátil liberado entre C e D permite, estequiometricamente, determinar a % da espécie de partida.

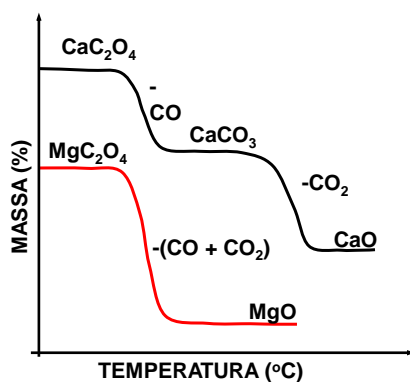


Curvas TG de compostos individuais e da respectiva misturas dos componentes. A diferença de estabilidade térmica permite a determinação da composição da mistura.

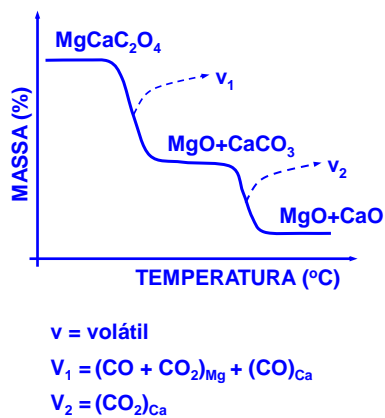
J.R. Matos -2017

17

**OXALATOS ANIDROS**



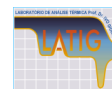
**MISTURA**



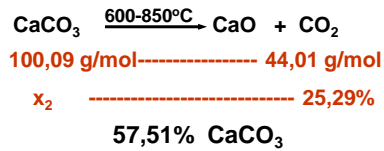
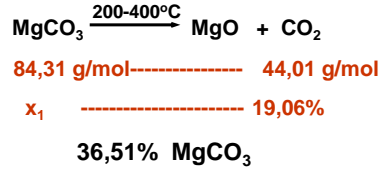
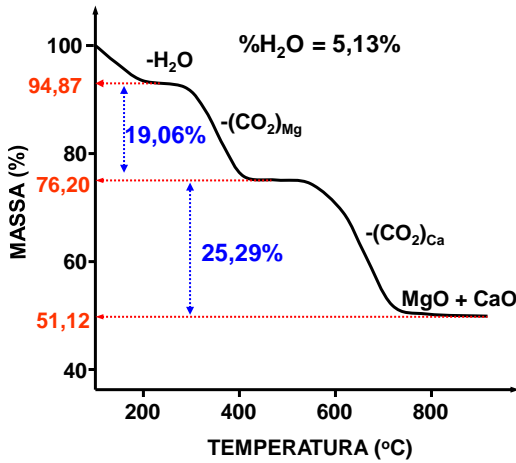
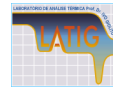
Curvas TG de oxalatos anidros de Ca e Mg e de uma mistura dos oxalatos de ambos os cátions metálicos

J.R. Matos -2017

18



**DOLOMITA: MgCO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>**

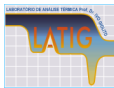


%Espécies = (5,13 + 36,51 + 57,51)% = 99,15%

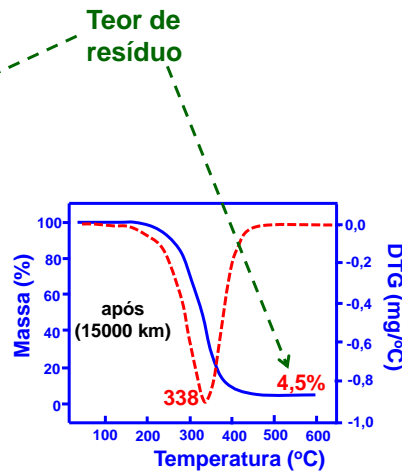
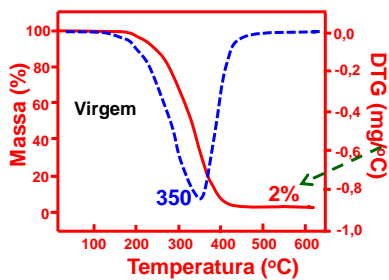
%Materiais Termicamente estáveis = (100 - 99,15)% = 0,85%

J.R. Matos -2017

19



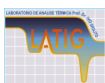
**AValiação TERMOANALÍTICA COMPARATIVA DE ÓLEO SÍNTÉTICO AUTOMOTIVO VIRGEM E APÓS O USO**



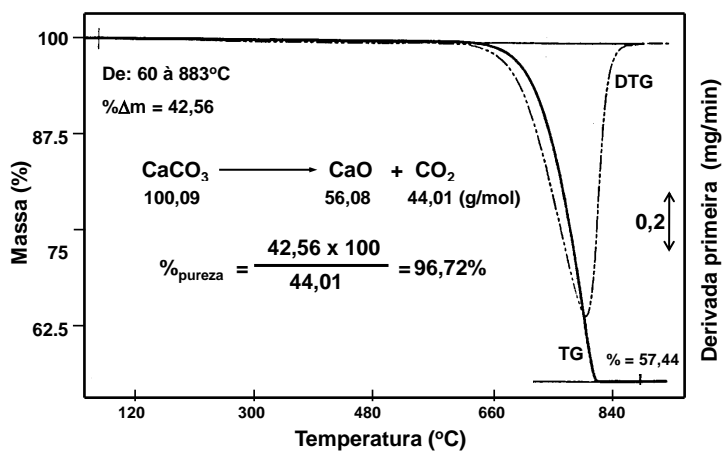
Curvas TG/DTG obtidas a 5°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de amostras de óleo sintético virgem e após o utilização em motor automotivo.

J.R. Matos -2017

20



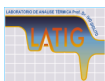
**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE UMA DADA ESPÉCIE INORGÂNICA**



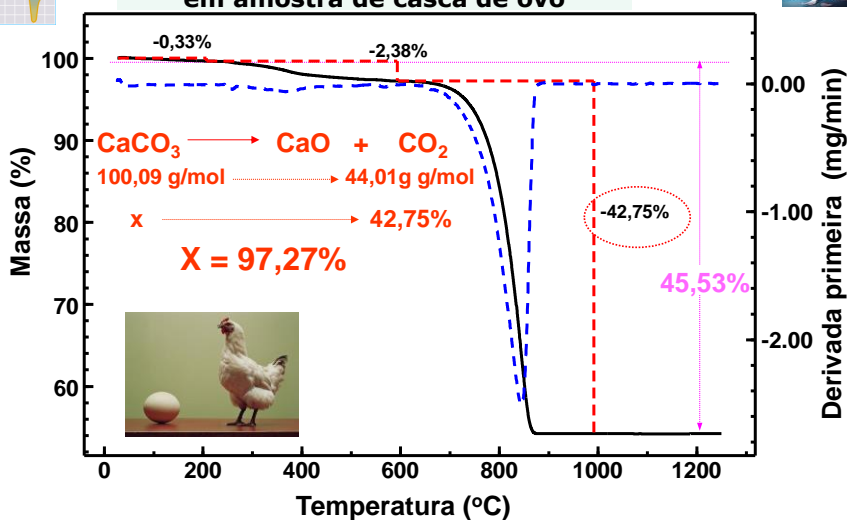
Curvas TG/DTG de uma amostra de calcário sob atmosfera dinâmica de ar, β = 40°C/min e massa de amostra de 5,12 mg (Determinação do teor de CaCO<sub>3</sub>).

J.R. Matos -2017

21



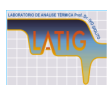
**Determinação quantitativa de CaCO<sub>3</sub> em amostra de casca de ovo**



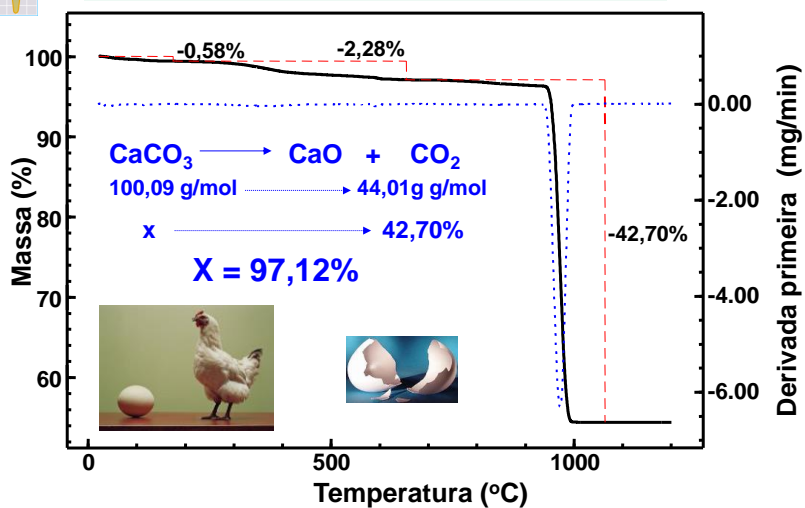
Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de uma amostra de casca de ovo

J.R. Matos -2017

22



### Otimização da determinação quantitativa de $\text{CaCO}_3$ em amostra de casca de ovo

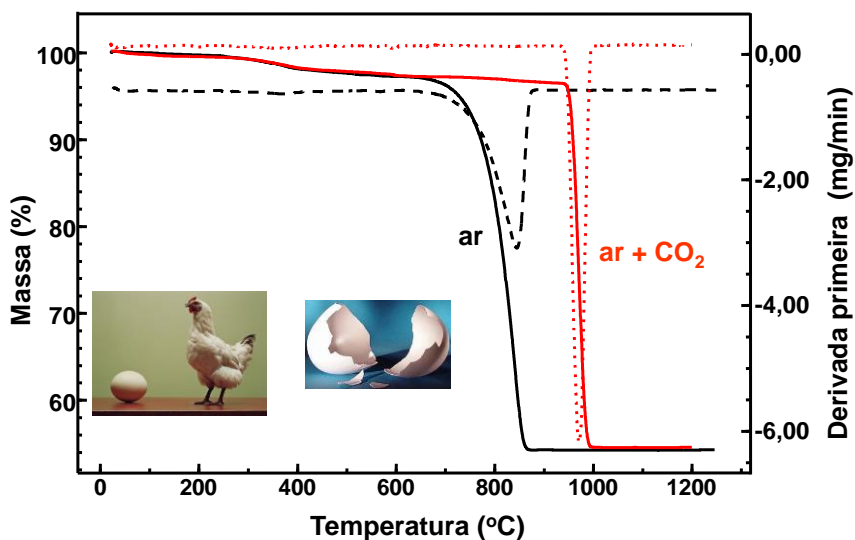


Curvas TG/DTG obtidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de ar +  $\text{CO}_2$  de uma amostra de casca de ovo

J.R. Matos -2017

23

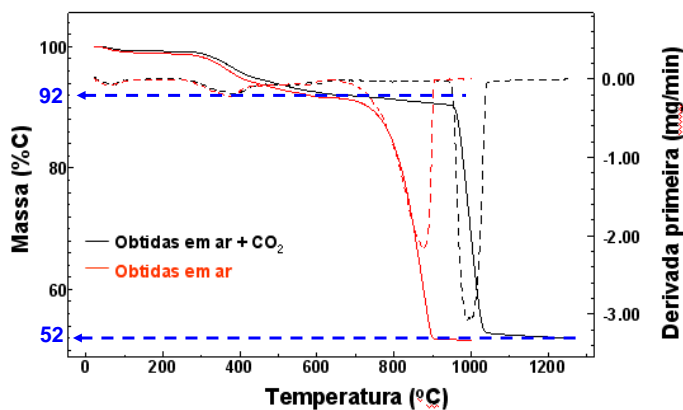
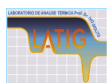
### Comparação entre as curvas TG/DTG obtidas sob atmosferas dinâmicas de ar e de ar + $\text{CO}_2$ de uma amostra de casca de (Princípio de Le Chatelier)



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

J.R. Matos -2017

24



Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob diferentes atmosferas dinâmicas (ar e ar + CO<sub>2</sub>) da amostra de casca de ovo de codorna.

J.R. Matos -2017

25

**ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO (OU HIDRATAÇÃO)**

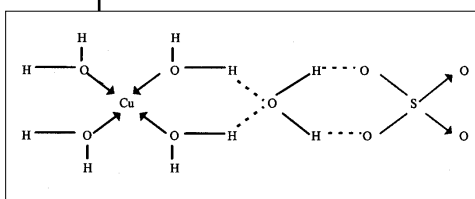
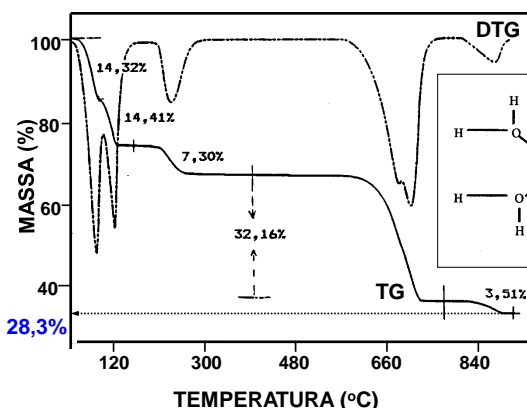
- Ligação covalente coordenada
- Ligação de hidrogênio
- Ocupando posições fixas ou aleatórias no retículo

**ÁGUA COORDENADA:** Associada estequiometricamente ao cátion

LIGAÇÕES COORDENADAS

**ÁGUA ANIÔNICA:** Associada estequiometricamente ao ânion

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

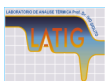


Curvas TG/DTG do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O  
m = 4,21 mg; β = 10°C/min  
Atmosfera = N<sub>2</sub>

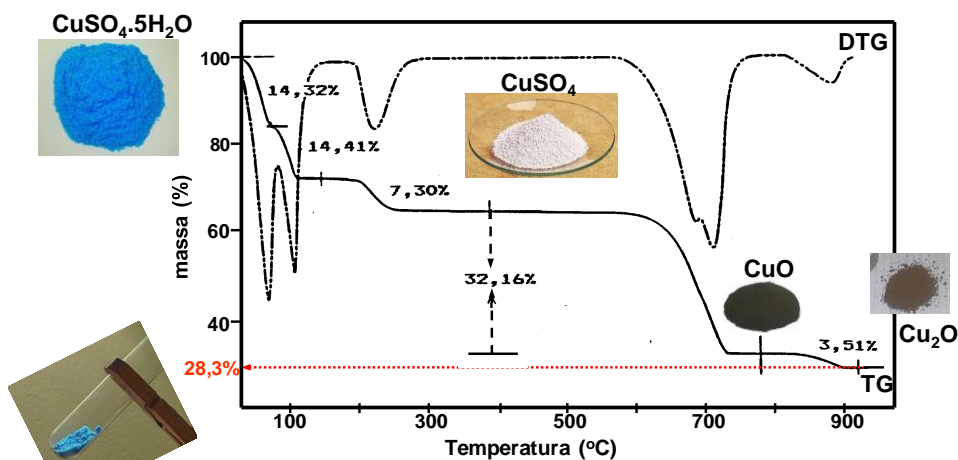
J.R. Matos -2017

26



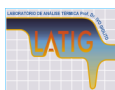


## Decomposição Térmica do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

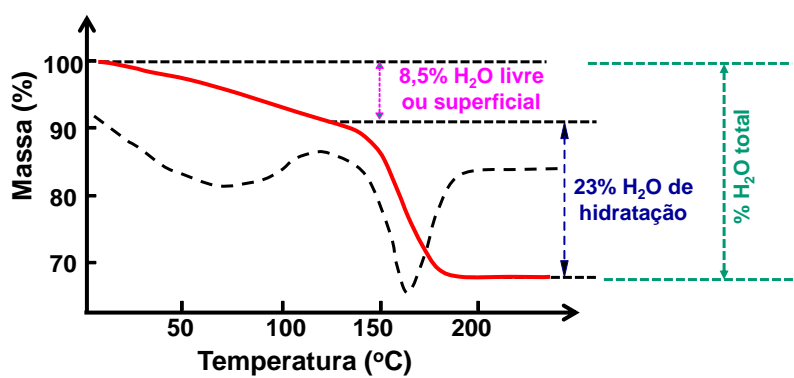


J.R. Matos -2017

27

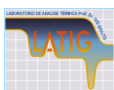


## DETERMINAÇÃO DE UMIDADE



J.R. Matos -2017

28



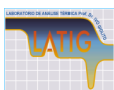
## DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR TG/DTG

A vantagem principal: empregar massas de amostras muito pequenas (entre 5 a 20 mg). É importante quando o material apresenta grande valor agregado.

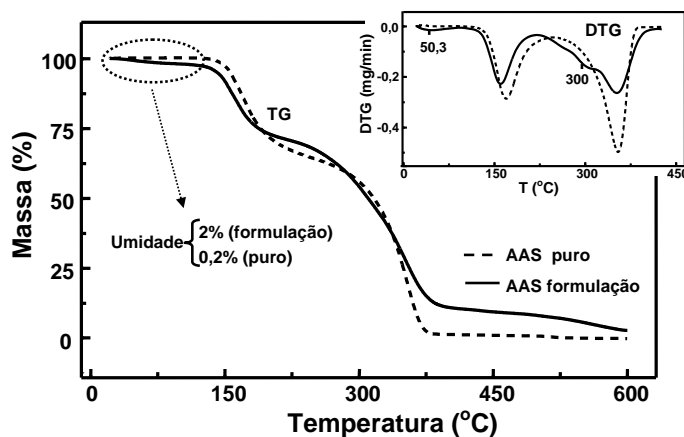
Pelo método convencional, utilizam-se estufas ou fornos, trabalha-se com massas de amostras entre 0,5 a 2 g e o procedimento exige a manipulação da amostra várias vezes. No aquecimento deixa-se a amostra resfriar num dessecador para em seguida pesá-la.

J.R. Matos -2017

29



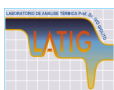
## Determinação do teor de umidade e do fármaco em uma formulação



Curvas TG/DTG obtidas 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostras de AAS: a) puro; b) formulação.

J.R. Matos -2017

30

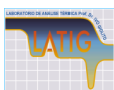


As curvas TG/DTG permitem a determinação direta do teor de água e a diferenciação de diferentes tipos de água presentes no material (umidade, superficial ou livre, de cristalização e/o de composição) e com um único ensaio avalia-se, também, o comportamento térmico da amostra.

Os sistemas de termogravimétricos atuais apresentam sensibilidade para detecção de variações de massa de 0,1 a 0,5 µg. Esse limite não é facilmente atingido sob condições de mudança de temperatura, é mais realista considerar uma sensibilidade de 1 a 5 µg. Quando se utiliza  $m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$ , pode-se considerar um limite de quantificação de 0,01 a 0,05%.

J.R. Matos -2017

31

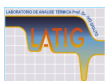


## Estudo de Decomposição térmica e definição de etapas de decomposição empregando substância padrão

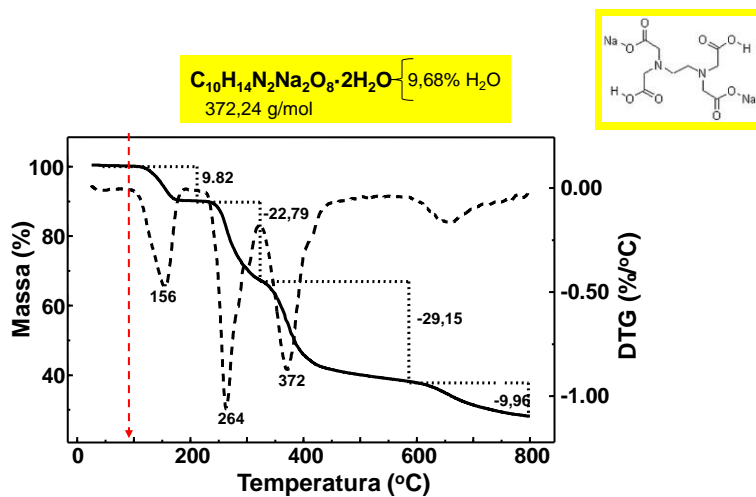
J.R. Matos -2017

32





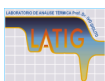
## Caracterização de substância padrão



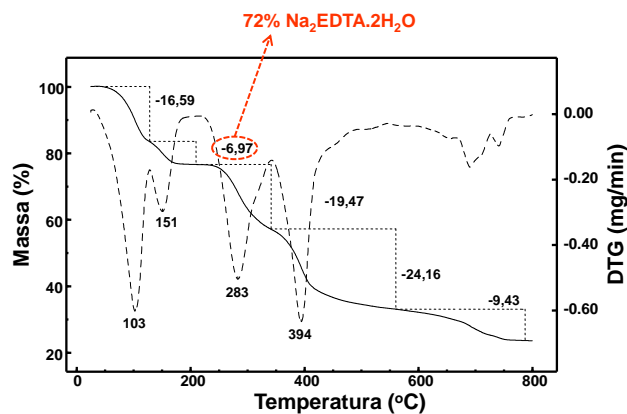
Curvas TG/DTG da amostra de  $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$

J.R. Matos -2017

33



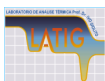
## Caracterização de amostra comercial



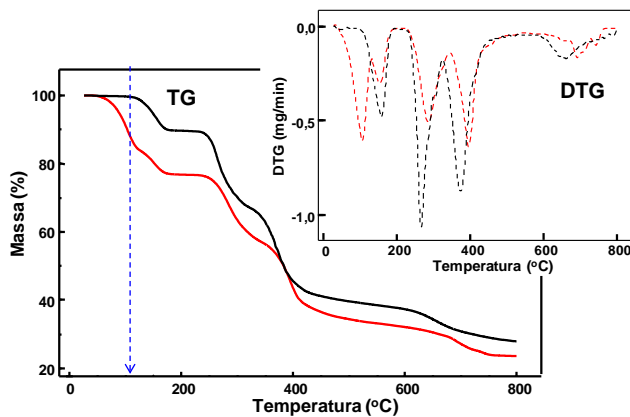
Curvas TG/DTG da amostra de  $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$

J.R. Matos -2017

34



### Comparação entre curvas TG/DTG de amostra padrão e comercial de EDTA

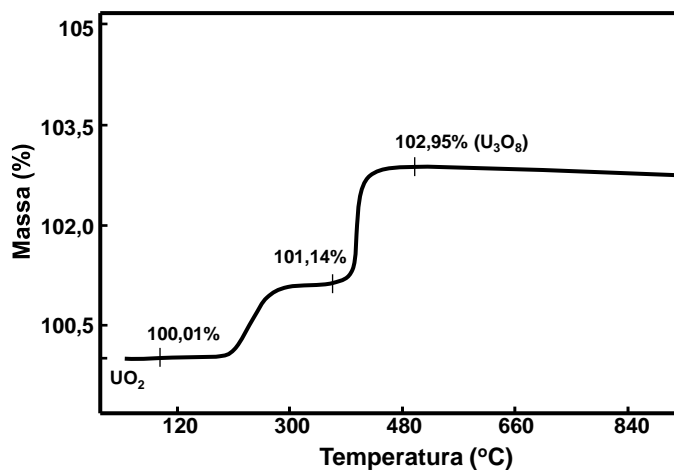


Sobreposição das curvas TG/DTG de duas amostras de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

J.R. Matos -2017

35

### COMPORTAMENTO TÉRMICO OXIDATIVO COM GANHO DE MASSA

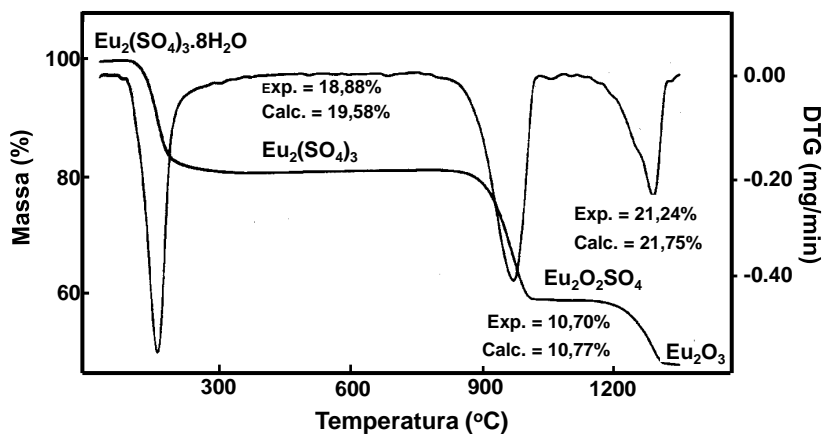
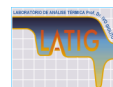


Curva TG do  $\text{UO}_2$  obtidas na razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de ar ( $50\text{ mL}/\text{min}$ ) e massa de  $5,81\text{ mg}$ .

J.R. Matos -2017

36

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS

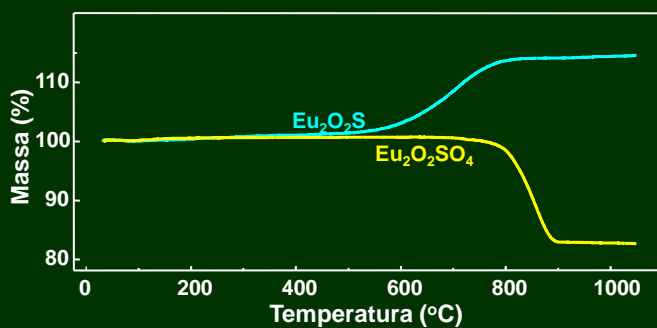
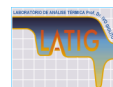


Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

J.R. Matos -2017

37

## PROCESSOS DE REDUÇÃO E OXIDAÇÃO



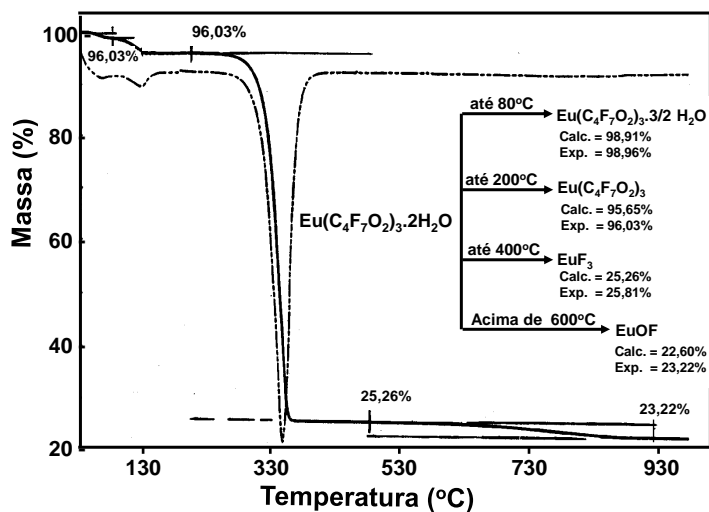
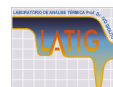
Curvas TG obtidas a 10°C/min sob atmosfera dinâmica (100 mL/min) de:

- Ar/ $\text{H}_2$  para a amostra  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (adsorção de  $\text{H}_2$  – Redução).
- ar  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$  (adsorção de  $\text{O}_2$  – Oxidação).

J.R. Matos -2017

38

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS

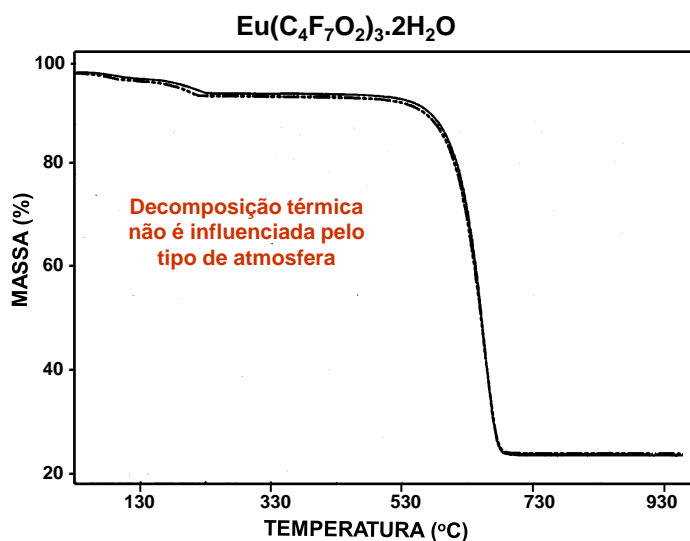


Curvas TG do  $\text{Eu}(\text{C}_4\text{F}_7\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtidas à 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar comprimido.

Heptafluorobutirato de Európio

J.R. Matos -2017

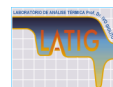
39



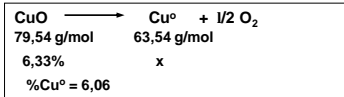
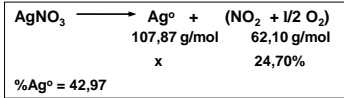
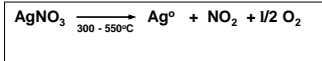
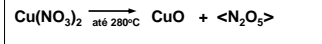
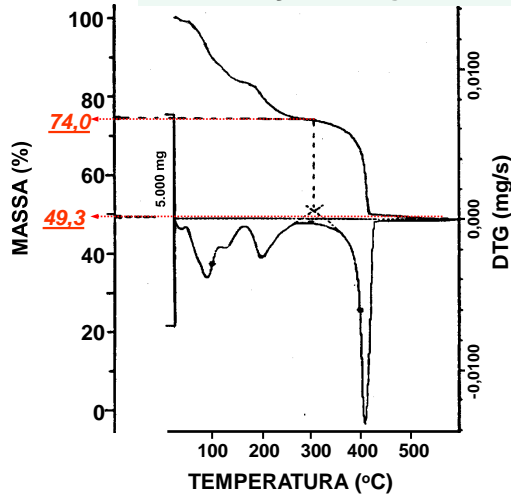
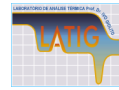
Curvas TG do  $\text{Eu}(\text{C}_4\text{F}_7\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtidas à 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de: ( — ) ar comprimido ; ( ..... ) nitrogênio

J.R. Matos -2017

40



**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO DE Ag° E Cu° NUMA LIGA Ag/Cu**



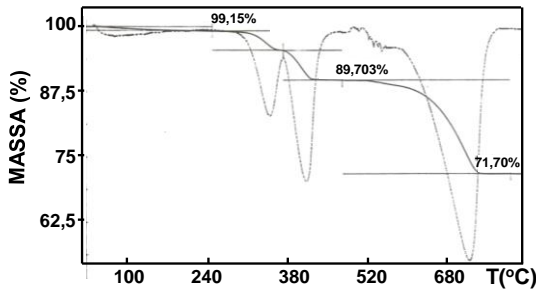
COMPOSIÇÃO DA LIGA: %Ag° = 89,47  
%Cu° = 10,53

Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$  de uma mistura dos nitratos metálicos de Ag e Cu formada após tratamento da liga com  $\text{HNO}_3$  dil.

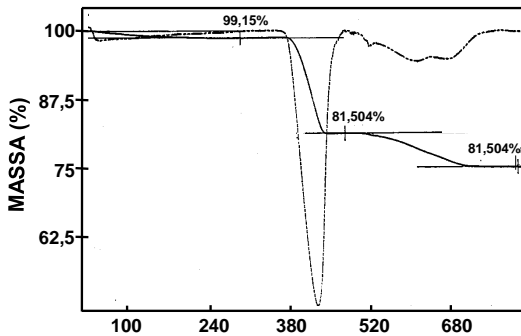
J.R. Matos -2017

41

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO**



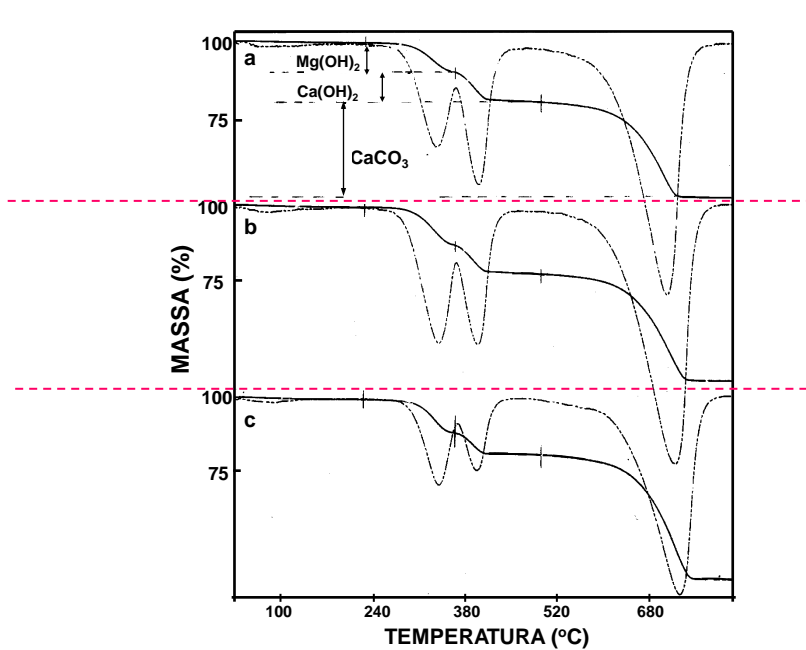
Curvas TG/DTG obtidas a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cal hidratada dolomítica (m=4,94 mg).



Curvas TG/DTG obtidas a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cal hidratada - calcítica (m = 4,70 mg).

J.R. Matos -2017

42



Curvas TG/DTG de amostras de cales hidratadas de origem dolomítica com diferentes composições (atmosfera dinâmica de ar e  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ )

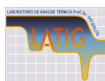
J.R. Matos -2017

43

## Aplicação na Área de Farmácia

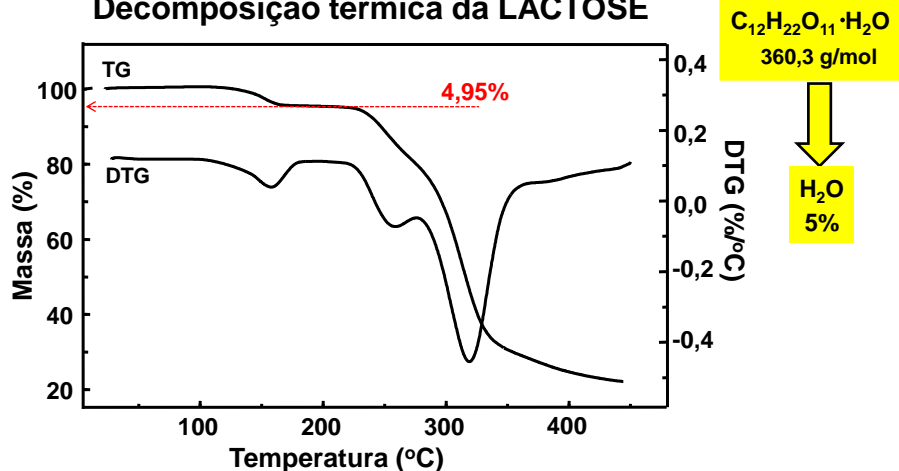
J.R. Matos -2017

44



## Aplicação a fármacos e medicamentos

### Decomposição térmica da LACTOSE



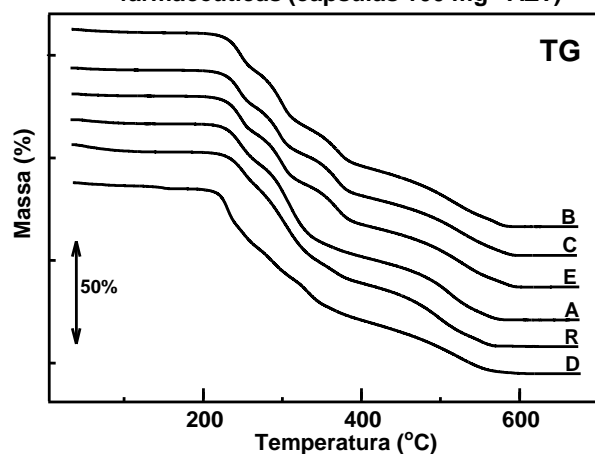
Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de  $N_2$  de uma amostra de lactose com  $\beta$  de  $5^\circ C/min$ .

J.R. Matos -2017

45

## Aplicação Farmacêutica

### Avaliação da composicional de formulações farmacêuticas (cápsulas 100 mg- AZT)



Curvas TG de amostras de AZT (cápsulas 100 mg) de diferentes laboratórios, obtidas na  $\beta$  de  $10^\circ C/min$  e sob atmosfera de  $N_2$  (50 mL/min).

J.R. Matos -2017

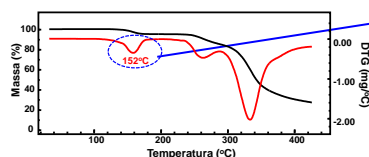
46



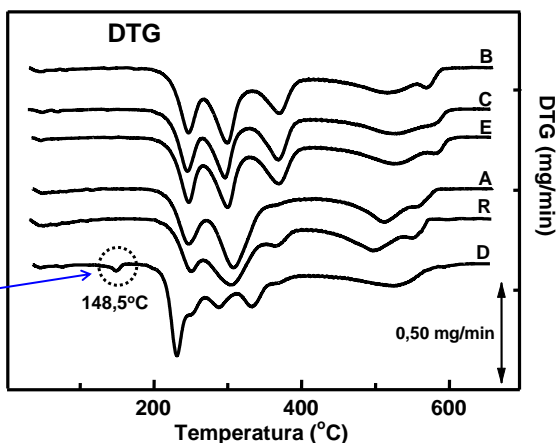
## Avaliação composicional de formulações farmacêutica de cápsulas de AZT (100 mg)



A observação das curvas DTG permite uma melhor avaliação e a separação em três grupos distintos.



Curvas DTG obtidas a 5°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de lactose.



Curvas DTG de amostras de AZT (cápsulas 100 mg) de diferentes laboratórios, obtidas na  $\beta$  de 10°C/min e sob atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL/min).

J.R. Matos -2017

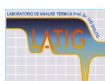
47

**Determinação do teor de um princípio ativo em uma formulação a partir do teor de água de um dos excipientes**

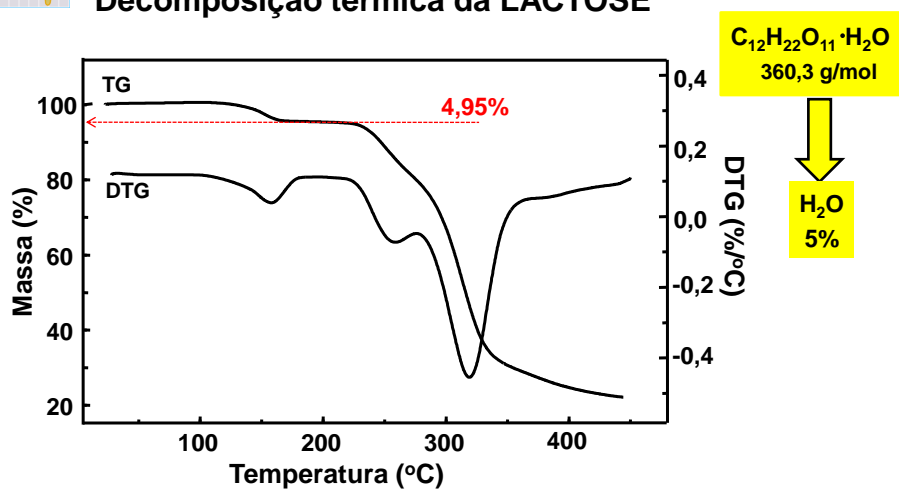
J.R. Matos/2017

48





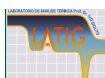
## Decomposição térmica da LACTOSE



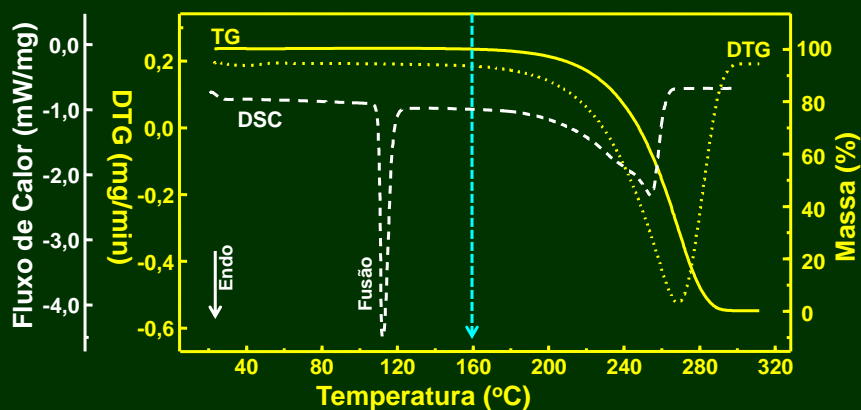
Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de  $N_2$  de uma amostra de lactose com  $\beta$  de  $5^\circ C/min$ .

J.R. Matos/2017

49



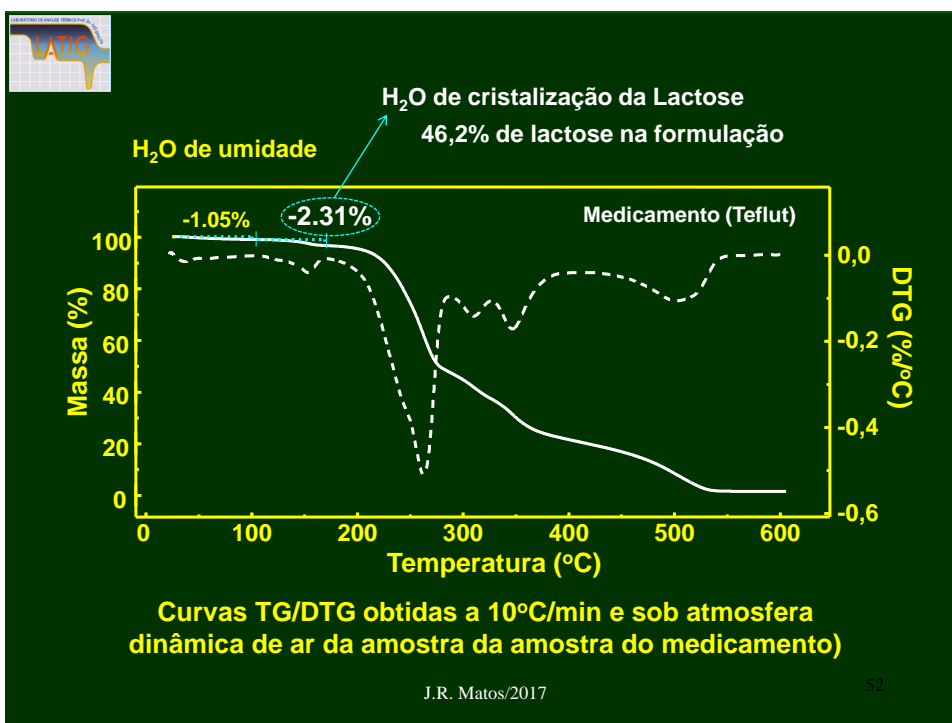
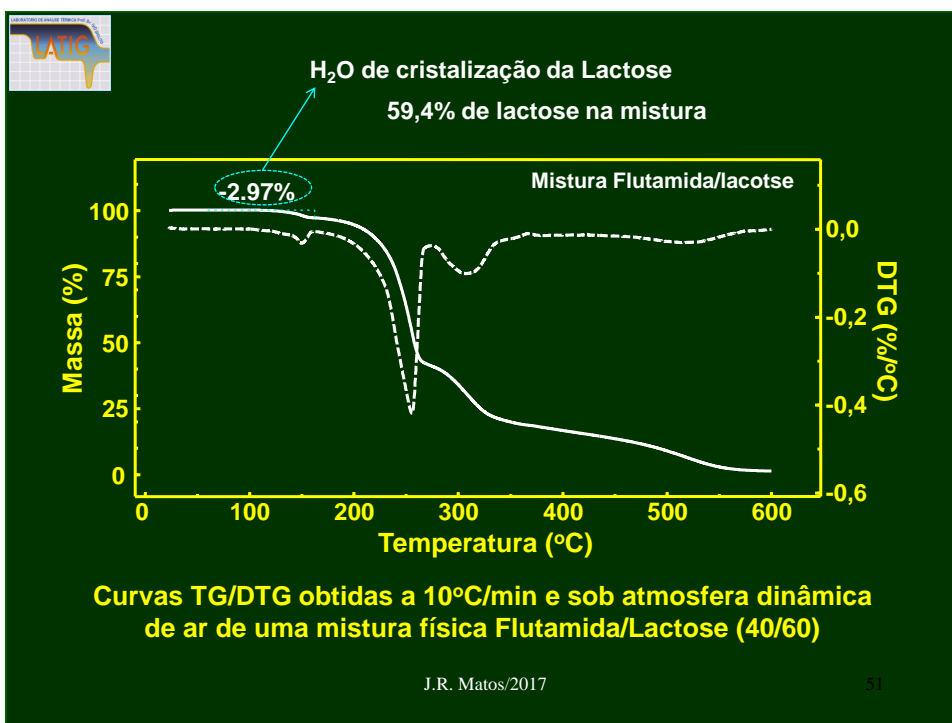
**CARCINOMA DE PRÓSTATA: FLUTAMIDA** inibe a penetração ou ação intracelular de testosterona nas células prostáticas, impedindo o desenvolvimento do tumor.



Curvas TG/DTG e DSC obtidas a  $10^\circ C/min$  e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra de Flutamida

J.R. Matos/2017

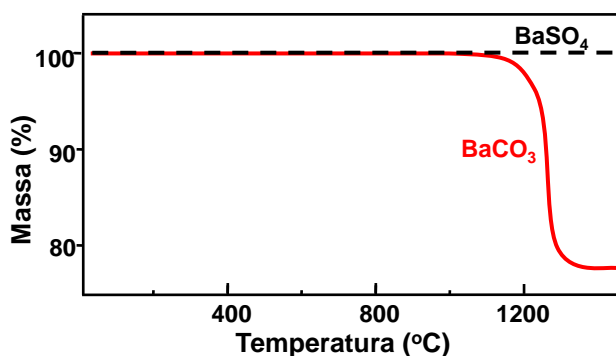
50





### Determinação quantitativa de $\text{BaCO}_3$ em contraste radiológico (Celobar) de $\text{BaSO}_4$

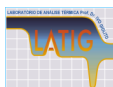
O  $\text{BaSO}_4$  é indicado como meio de contraste radiopaco nos estudos radiológicos do tubo digestivo. Usado, também, para marcar alguma estrutura na pele, para esclarecer dúvidas, como por exemplo, a papila mamária (mamilo) na radiografia de tórax em pósterio-anterior (PA). É relativamente inerte [insolúvel em água ( $K_s \sim 10^{-10}$ ) e outras soluções aquosas, tais como ácidos]. Todos os outros sais de  $\text{Ba}^{2+}$  tendem a ser tóxicos ou venenosos ao corpo humano. Para uso radiológico deve ser quimicamente puro.



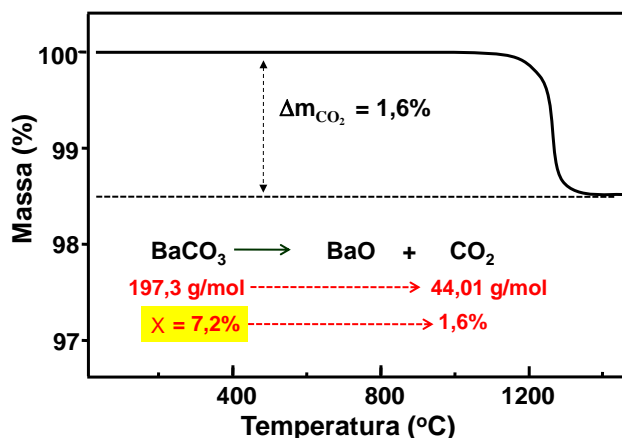
Curvas TGs de amostras de  $\text{BaSO}_4$  e  $\text{BaCO}_3$  ( $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera dinâmica de ar)

J.R. Matos/2017

53



### Determinação termogravimétrica do teor de $\text{BaCO}_3$ em contraste de $\text{BaSO}_4$

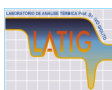


Curva TG de uma amostra do contraste de  $\text{BaSO}_4$  contaminada com  $\text{BaCO}_3$  ( $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera dinâmica de ar).

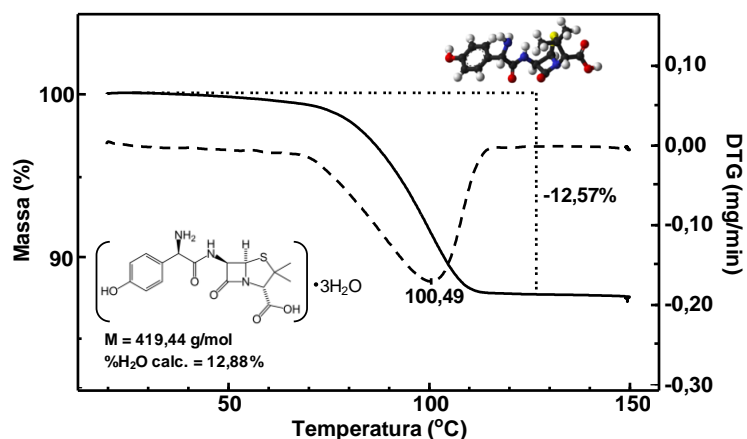
**Nota:** Pequenas quantidades de  $\text{BaCO}_3$  no contraste pode causar a morte do paciente, devido a sua solubilização no estômago.

J.R. Matos/2017

54

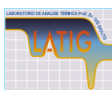


## Desidratação de amostras de amoxicilina trihidratada - TG/DTG



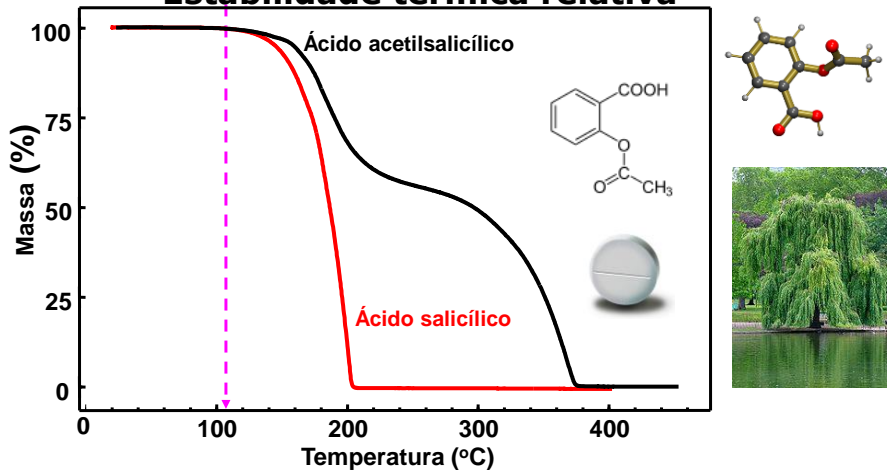
Curvas TG/DTG obtidas a 5°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de uma amostra de amoxicilina

55

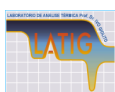


## Avaliação Comparativa de Comportamento Térmico

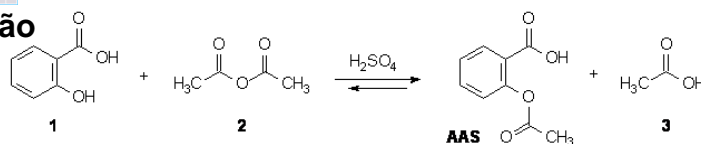
### Estabilidade térmica relativa



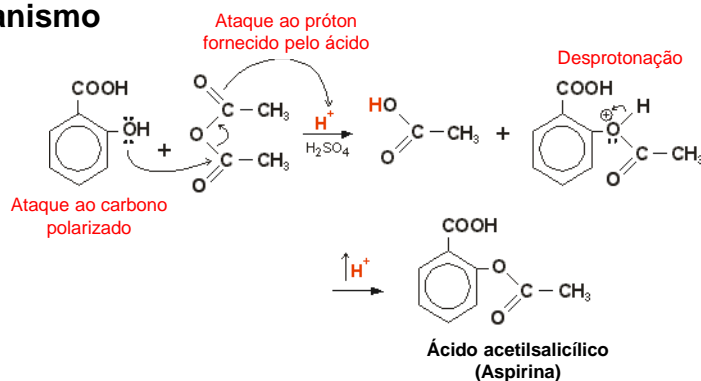
Curvas TG dinâmica obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do ácido acetilsalicílico do ácido salicílico



## Reação



## Mecanismo

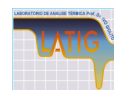


## Síntese do ácido acetilsalicílico

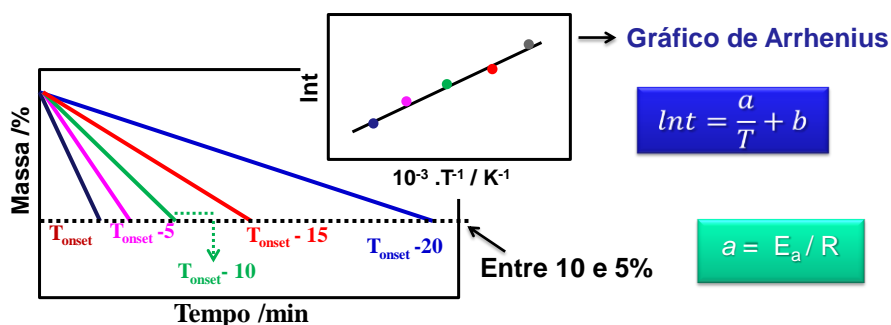
57

## Estudo Cinético por TG isotérmica

### Método isotérmico de Arrhenius

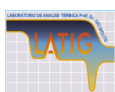


- Integral;
- Comum o uso da equação linearizada;
- Correlação tempo/temperatura é direta – não requer modelo para o mecanismo da reação.

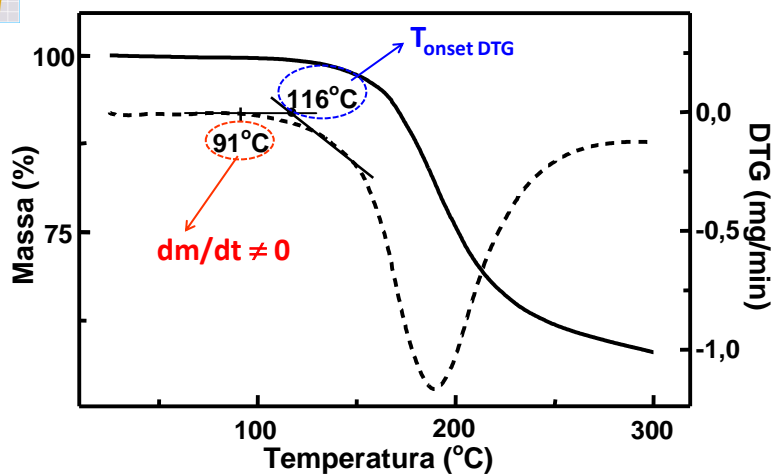


J.R. Matos/2017

58



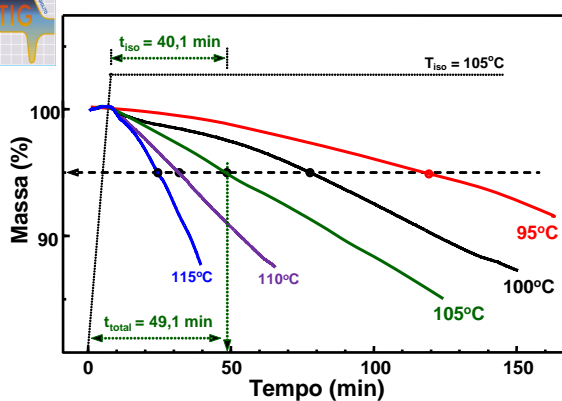
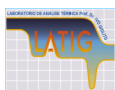
Estudo Cinético por TG isotérmica



Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de uma amostra de AAS.

J.R. Matos -2017

59



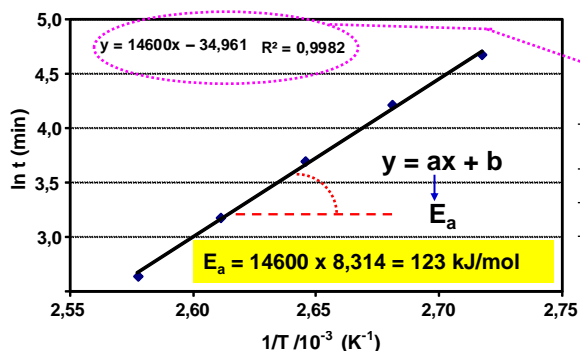
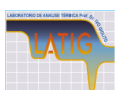
Cinética de decomposição térmica de medicamento por TG isotérmica

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	

J.R. Matos -2017

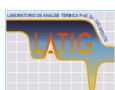
60



Previsão decomposição para 25 e 40°C

T <sub>iso</sub> (°C)	1/T <sub>iso</sub> (K)	t <sub>iso</sub> (dias) p/ Δm=5%	ln t (min)
25	0,003354	843	14,01
40	0,003193	80,2	11,66

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.



## APLICAÇÃO À COSMÉTICOS

### DETERMINAÇÃO DE ÁGUA LIVRE E INTERLAMELAR EM CREME HIDRANTE

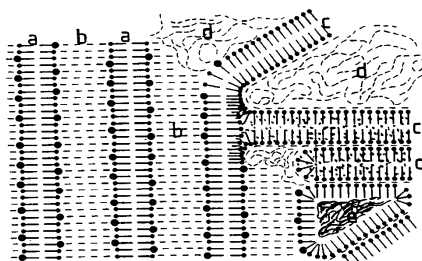
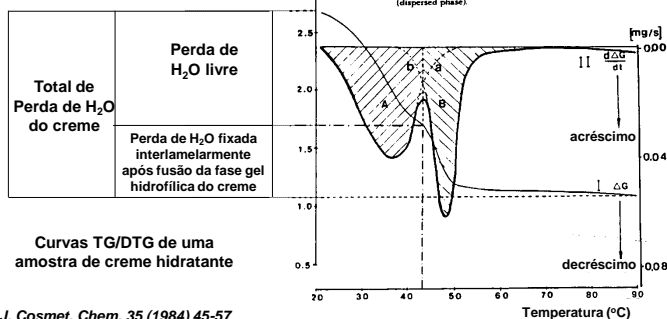
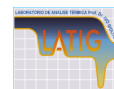


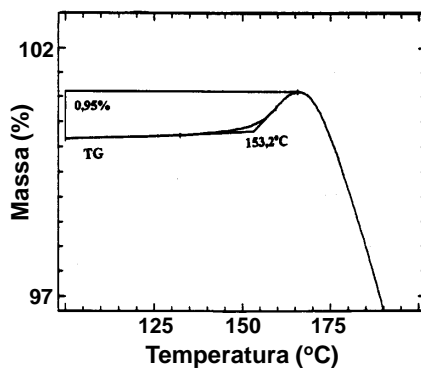
Figure 1. Gel structures of the water-containing hydrophilic ointment DAB 8. a: mixed crystal bilayer of cetostearyl alcohol and cetostearyl alcohol sulfate; b: interlamellarly fixed water layer; a + b: hydrophilic gel phase; c: cetostearyl alcohol semihydrate lipophilic gel phase; d: bulk water phase; e: lipophilic component (dispersed phase).



## ESTUDO DE OXIDAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS



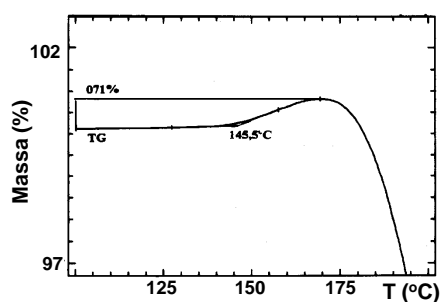
A qualidade, tais como, gosto, odor e cor de óleos comestíveis se altera com longos períodos de estocagem. O  $O_2$  da atmosfera conduz a OXIDAÇÃO. A TG permite definir as condições ótimas de estocagem, meia vida e antioxidantes apropriados.



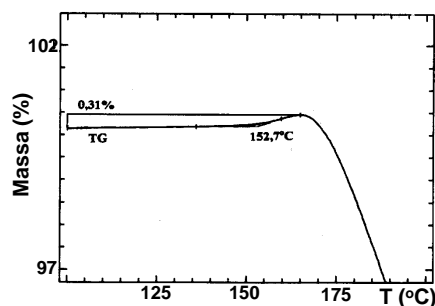
Curva TG à 2°C/min sob atmosfera de  $O_2$  de óleo de soja ( $m = 22,85$  mg).

J.R. Matos -2017

63



Curva TG à 2°C/min sob atmosfera de  $O_2$  de óleo de oliva ( $m = 24,54$  mg).

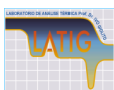


Curva TG à 2°C/min sob atmosfera de  $O_2$  de óleo de gergilim ( $m = 23,53$  mg).

J.R. Matos -2017

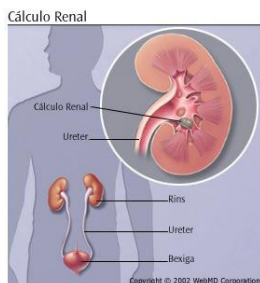
64





## ANÁLISES CLÍNICAS

### Caracterização termoanalítica de cálculos urinários

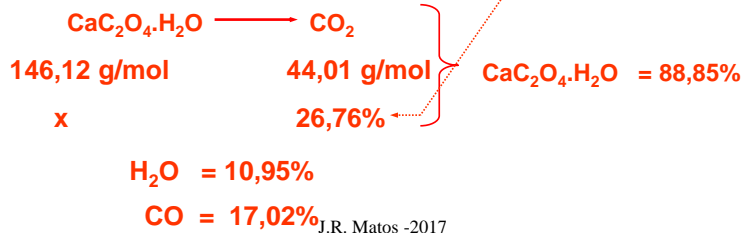
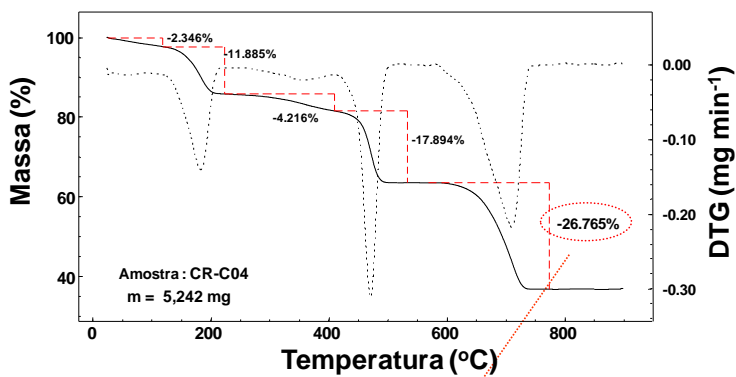
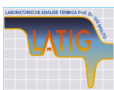


## CÓLICA RENAL



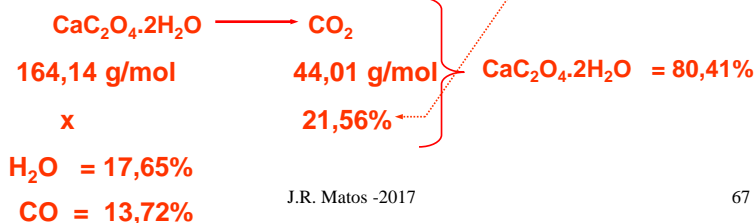
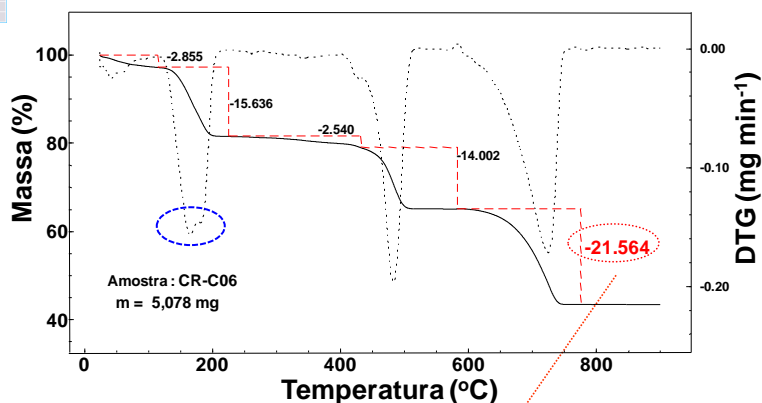
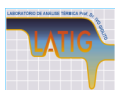
J.R. Matos -2017

65



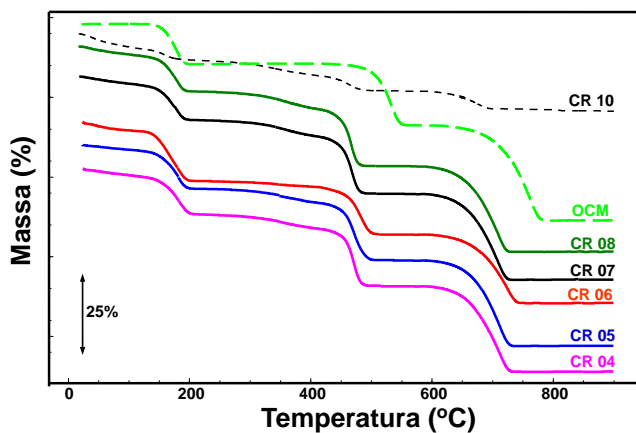
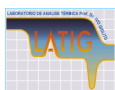
J.R. Matos -2017

66



J.R. Matos -2017

67



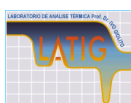
Sobreposição das curvas TG obtidas a 10°C e sob atmosfera de ar de amostras de cálculo urinários (G II) e padrão de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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

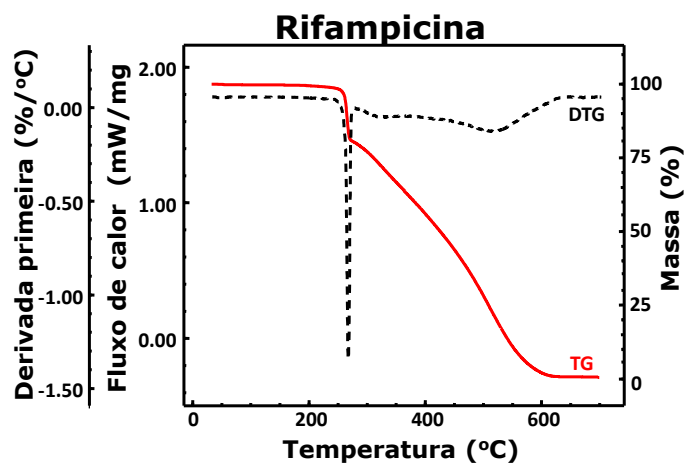
Amostra	CR 04	CR 05	CR 06	CR 07	CR 08	CR 10
%Oxalato	88,85	89,08	80,41	89,15	88,95	18,39

J.R. Matos -2017

68



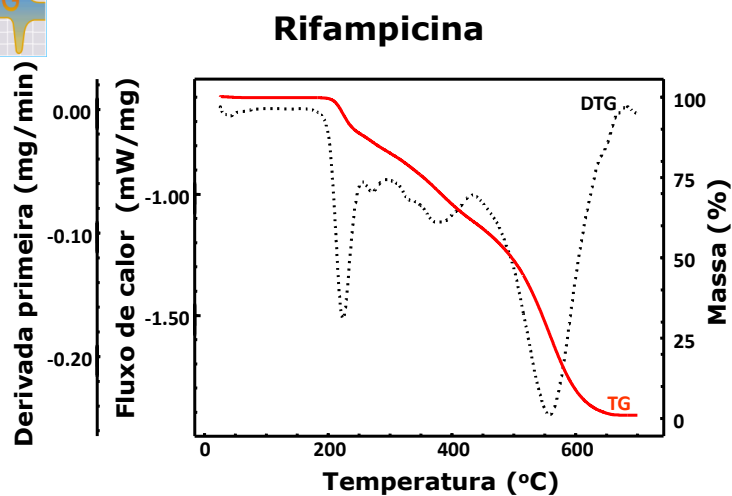
## DIFERENCIAÇÃO DE POLIMÓRFOS



Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> da amostra do Polimorfo I

J.R. Matos -2017

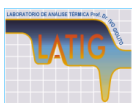
69



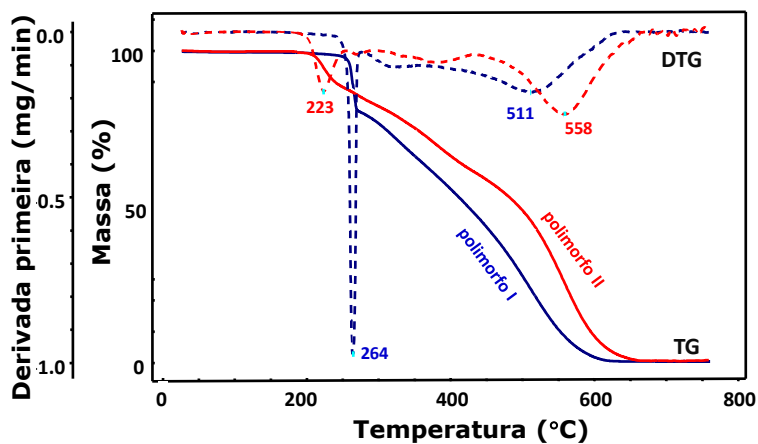
Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> da amostra do Polimorfo II.

J.R. Matos -2017

70



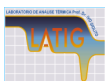
## Rifampicina



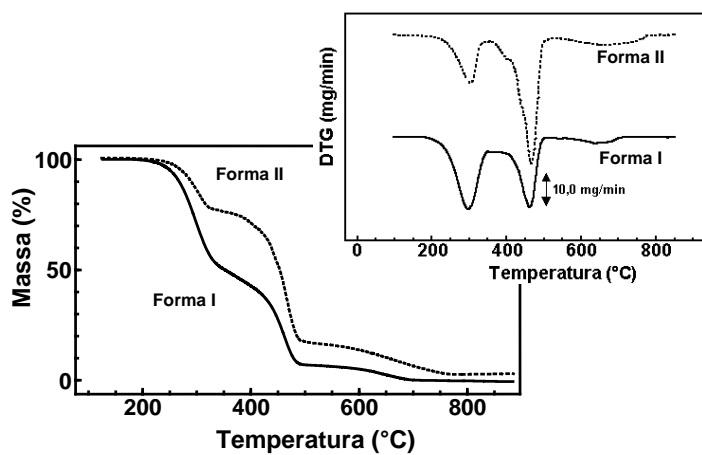
Sobreposição das curvas TG/DTG dos polimorfos I e II da rifampicina

J.R. Matos -2017

71



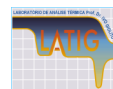
## TIBOLONA



Curvas TG/DTG das forma I e II de tibolona em atmosfera dinâmica de  $N_2$ ,  $\beta$  de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , massa de  $\sim 5$  mg em cadinho de Pt.

J.R. Matos -2017

72

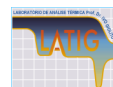


## APLICAÇÕES DA TG A POLÍMEROS

J.R. Matos -2017

73

### APLICAÇÕES DA TG NO ESTUDO DE POLÍMEROS



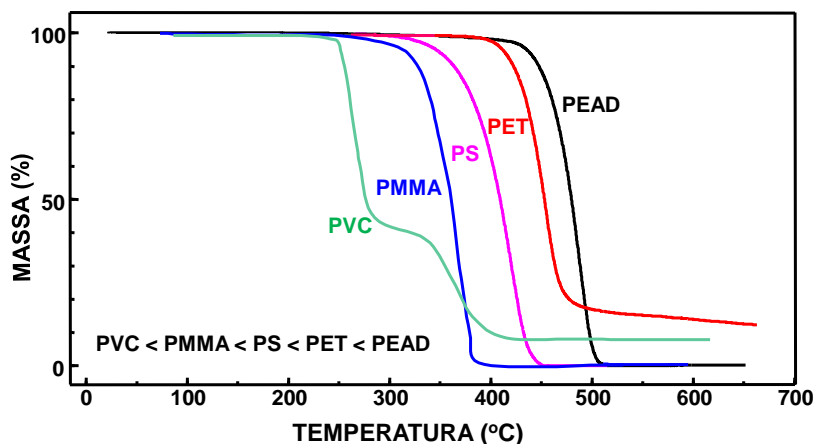
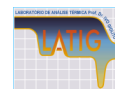
- 1- COMPARAÇÕES ENTRE ESTABILIDADES TÉRMICAS RELATIVAS;
- 2- EFEITO DE ADITIVOS NA ESTABILIDADE TÉRMICA;
- 3- DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ADITIVO;
- 4- ANÁLISE QUANTITATIVA DIRETA DE SISTEMAS DE COPOLÍMEROS;
- 5- ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO;
- 6- ESTUDOS SOBRE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA TAMBÉM PODE FORNECER DADOS SOBRE:
  - ESTRUTURA MOLECULAR E ARRANJO DE UNIDADES DE REPETIÇÃO;
  - “CROSS-LINKING”ENTRE CADEIAS;
  - GRUPOS LATERAIS EM CADEIAS DE HOMO E COPOLÍMEROS;
  - CONSTANTE DE VELOCIDADE;
  - FATOR FREQUÊNCIA;
  - ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA DEGRADAÇÃO
  - TEMPO DE MEIA VIDA

J.R. Matos -2017

74

## 1- ESTABILIDADE TÉRMICA RELATIVA

[Matos, J.R. & Machado, L.D.B.; Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber, 209-22]

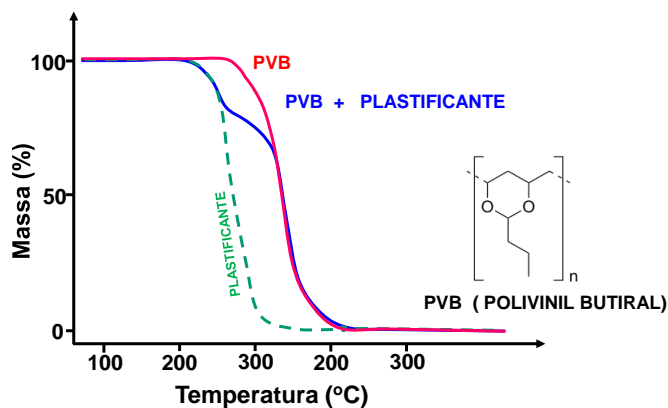
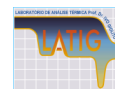


Curvas TG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (m<sub>amostras</sub> ~5 mg) de vários polímeros.

J.R. Matos -2017

75

## 2- CONTEÚDO DE ADITIVO



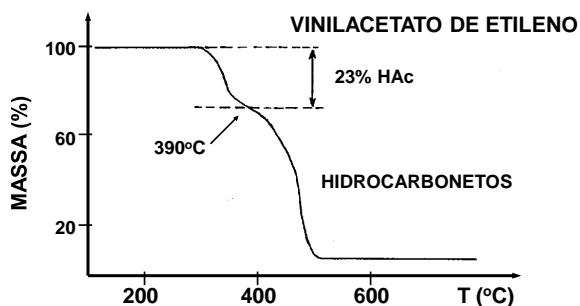
Curvas TG de amostras de PVB, Plastificante e PVB contendo plastificante

J.R. Matos -2017

76



3- COMPOSIÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS E COPOLÍMEROS

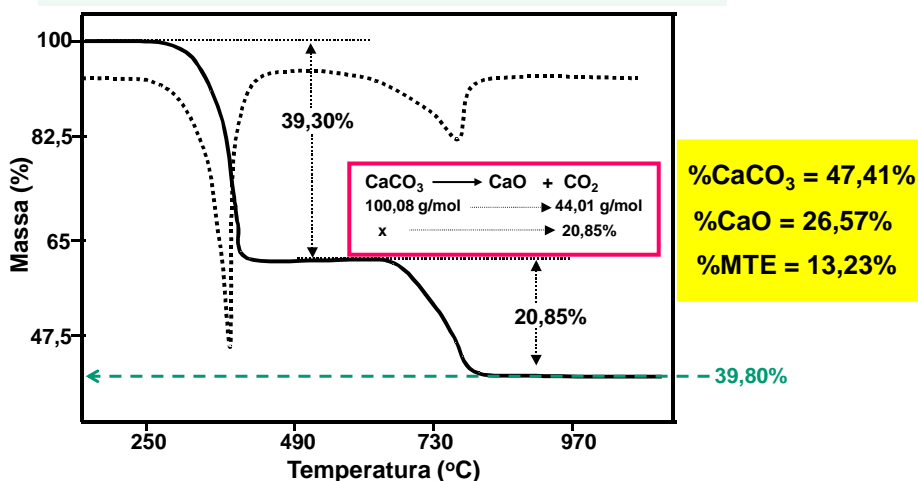


Curva TG do copolímero vinilacetato de etileno a 5°C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub> e massa de amostra de 100 mg.

J.R. Matos -2017

77

4- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARGA INORGÂNICA EM MATERIAL POLIMÉRICO

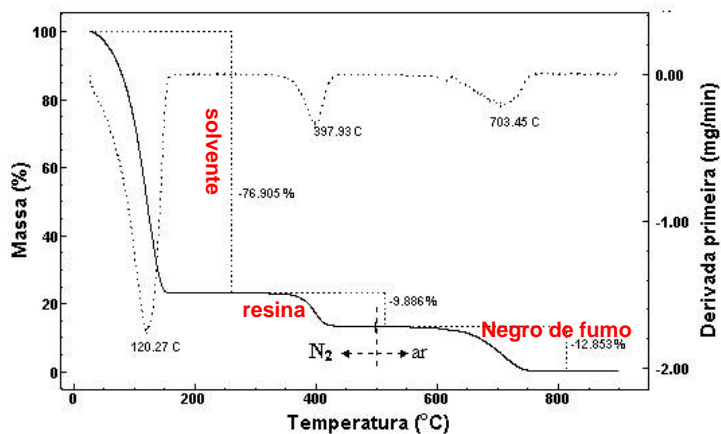


Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar (m = 43,33 mg) de amostra PP contendo carga inorgânica.

J.R. Matos -2017

78

### 5. Determinação quantitativa de resina acrílica e de negro-de-fumo em revestimento



Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (até 500°C) e de ar comprimido (entre 500 e 900°C) de uma amostra de revestimento (m ~ 20 mg).

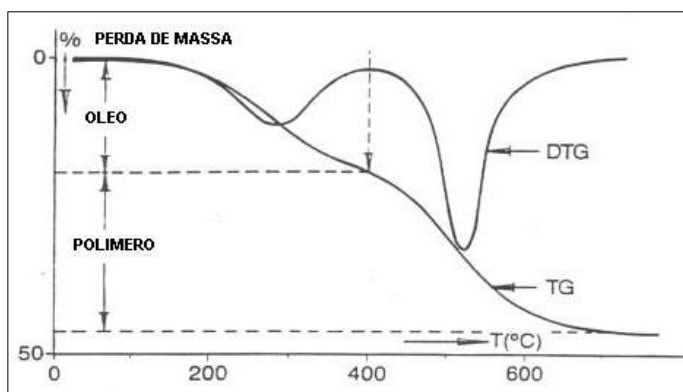
J.R. Matos -2017

79

### 5- ANÁLISE QUANTITATIVA DE BORRACHA



O conteúdo de *carbon black* pode ser determinado rapidamente. Nos casos onde ocorre perdas de massa consecutivas a curva DTG é recomendada para definir a separação dos eventos e permitir a análise quantitativa.



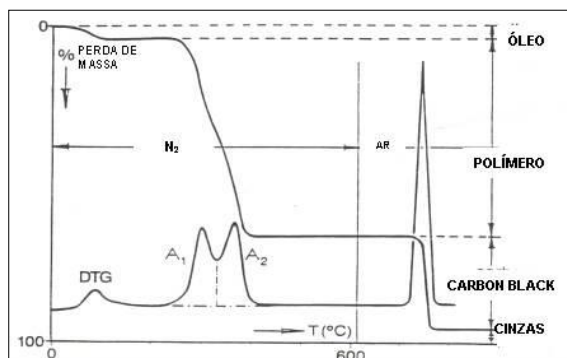
Curvas TG/DTG de uma amostra de borracha.

80  
J.R. Matos -2017



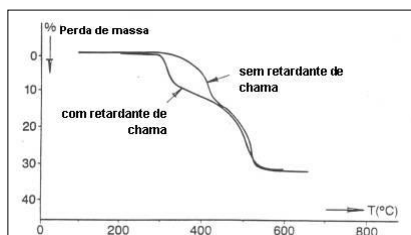


Se a borracha contém uma blenda de polímeros [por exemplo, borracha natural (NR) e borracha estireno-butadieno (SBR)], a TG pode ser empregada para calcular as respectivas quantidades.  $A_1$  e  $A_2$  são as medidas dos conteúdos de NR e SBR, respectivamente

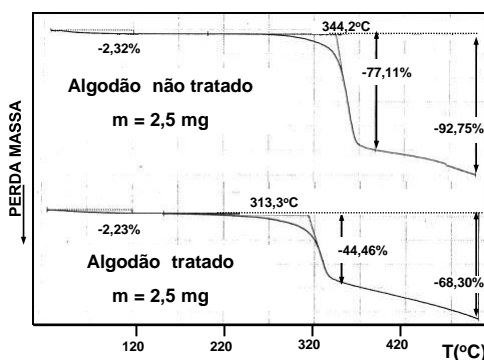


Curvas TG/DTG de uma amostra de blenda de borracha.

## 6- INFLUÊNCIA DE RETARDANTE DE CHAMA SOBRE POLÍMEROS

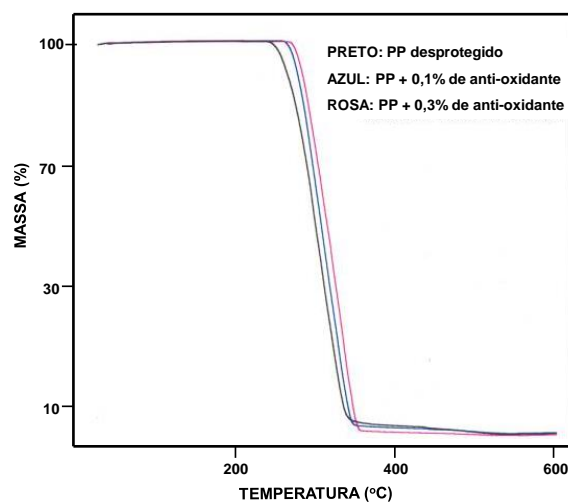


Curvas TG sob dinâmica atmosférica de ar de amostras de polímero sem e com retardante de chama.



Curvas TG obtidas a 10°C/min sob atmosfera dinâmica de ar (30 mL/min) de amostras de algodão tratada e não tratada.

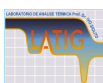
## 7- INFLUÊNCIA DA ANTIOXIDANTES EM MATERIAIS POLIMÉRICOS



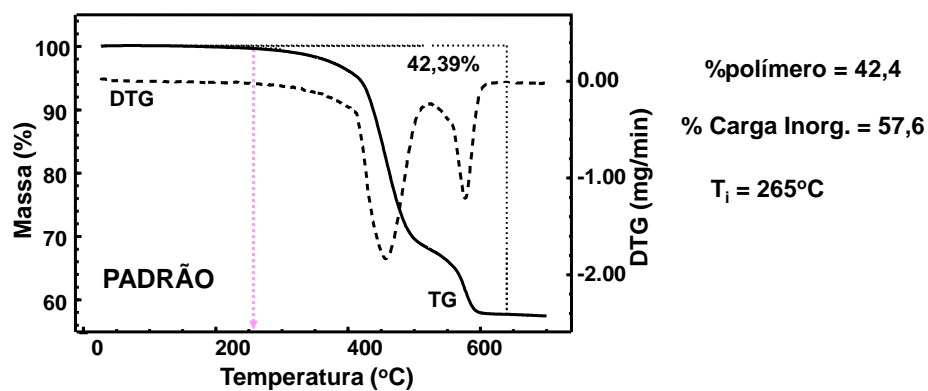
Sobreposição das curvas TG de PP desprotegido e contendo 0,1 e 0,3% de antioxidante

J.R. Matos -2017

83



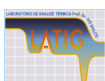
Avaliação de NOVA FORMULAÇÃO comparada a uma BLENDA PADRÃO que deve resistir a 120°C durante 20.000 h (degradação máxima de 3%)



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

J.R. Matos -2017

84



### Blenda Polimérica (Padrão) de Cinética de decomposição térmica

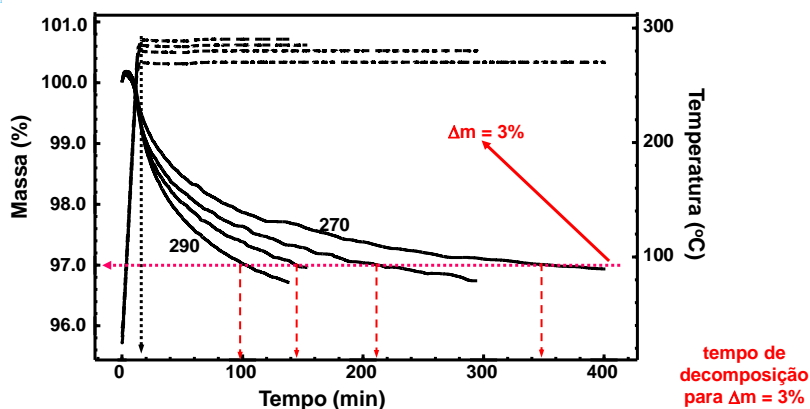


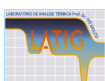
Fig. Curvas TG e T (isotérmicas: 270 a 290°C) ar da amostra de blenda polimérica (Padrão).

Resultados de TG isotérmica (Blenda Padrão)

T <sub>iso</sub> (°C)	T <sub>iso</sub> (K)	1/T x 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )	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

J.R. Matos -2017

85



### Blenda Polimérica (Padrão) de Cinética de decomposição térmica

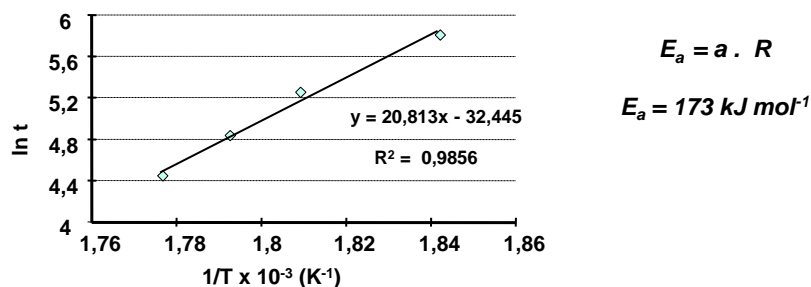


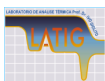
Fig. Gráfico de Arrhenius para a cinética isotérmica de decomposição térmica (Δm = 3%) do material polimérico, na faixa de temperatura de 275 a 295°C.

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

T <sub>iso</sub> (°C)	T <sub>iso</sub> (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln t	t(h)
100	373	0,002681	23,36	232.791.890
120	393	0,002544	20,51	13.465.688

J.R. Matos -2017

86



### Blenda Polimérica (Formulação Nova)

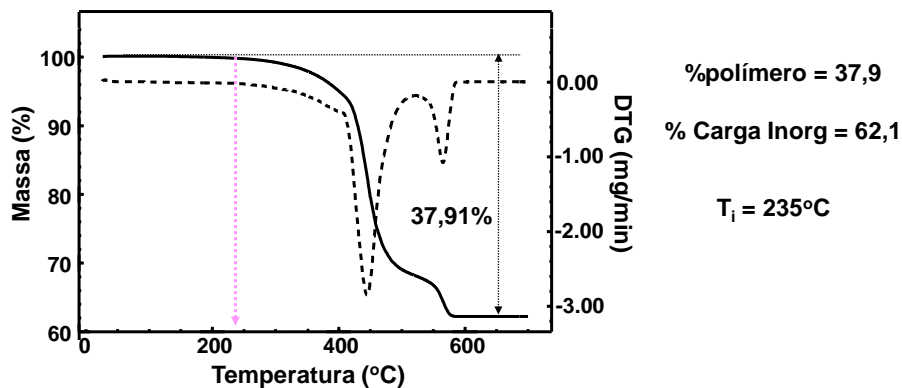
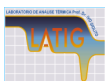


Fig. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min<sup>-1</sup> e sob atmosfera de ar da amostra de blenda polimérica (Formulação Nova).

J.R. Matos -2017

87



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

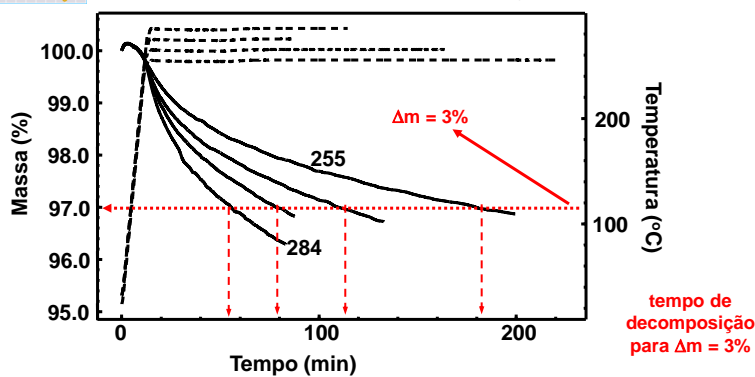


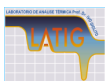
Fig. Curvas TG e T (isotérmicas: 255 a 284°C) ar da amostra de blenda polimérica (Padrão)

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

J.R. Matos -2017

88



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

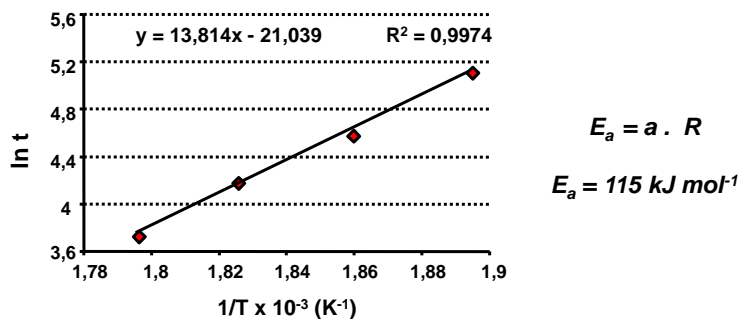


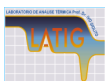
Fig. Gráfico de Arrhenius para a cinética isotérmica de decomposição térmica ( $\Delta m = 3\%$ ) do material polimérico, na faixa de temperatura de 255 a 284°C.

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

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

J.R. Matos -2017

89

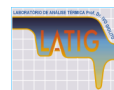


### COMPARAÇÃO DO RESULTADOS ENTRE AS DUAS BLENDAS

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

90

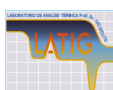
## APLICAÇÕES DA TG À CATÁLISE



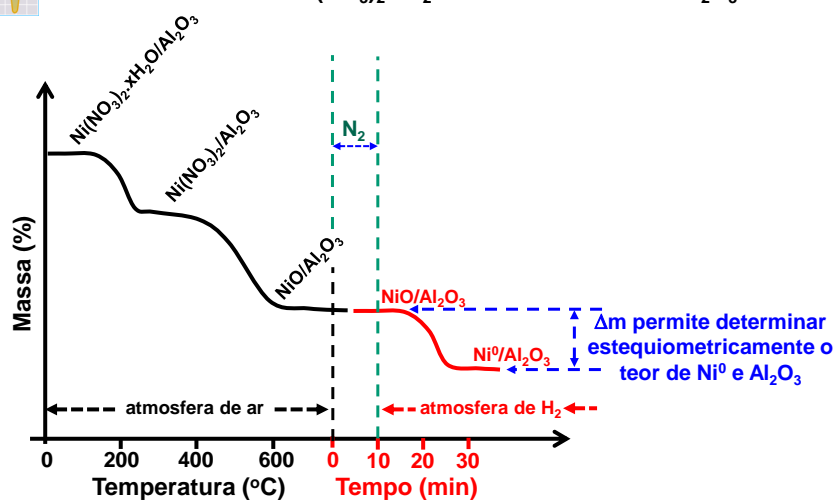
- 1) Síntese de precursores e a otimização dos procedimentos de síntese (processos de calcinação, redução ou oxidação)
- 2) Atividade catalítica
- 3) Simulação da desativação e regeneração de catalisadores
- 4) Determinação de sítios ácidos, área superficial, volume de poros
- 5) Testes de reação modelo
- 6) Cinética de reação

J.R. Matos -2017

91



### SÍNTESE DO CATALISADOR $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ A PARTIR DO PRECURSOR $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ IMPREGNADO EM $\text{Al}_2\text{O}_3$

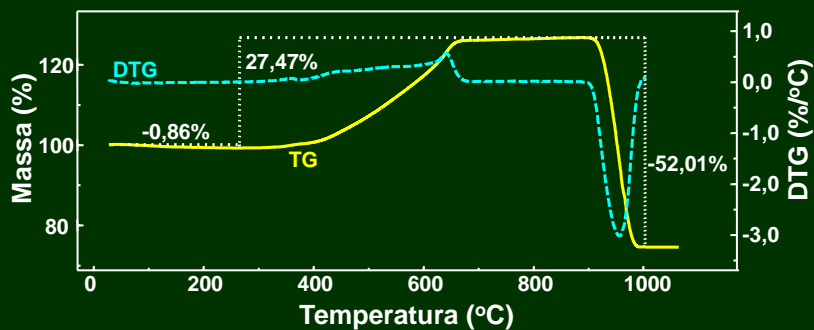


Curva TG da formação do catalisador de  $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$  por redução direta do  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{H}_2$  a  $600^\circ\text{C}$ .

J.R. Matos -2017

92

## ESTUDO DE ADSORÇÃO DE GASES - GANHO DE MASSA



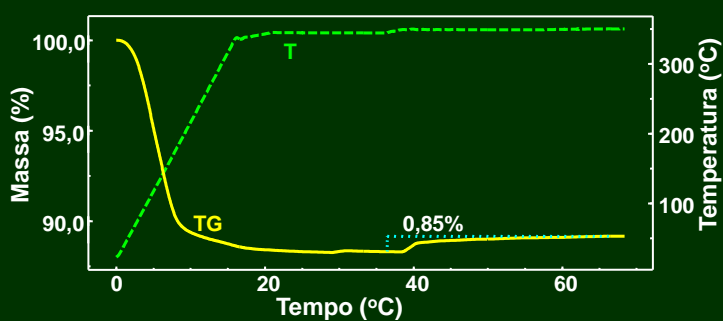
Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar + CO<sub>2</sub> de uma amostra de cal hidratada de origem calcítica.

+59,46%  
-24,32%  
+35,14% (27,47%)  
+78,17% Ca(OH)<sub>2</sub>  
+126,61%

J.R. Matos -2017

93

## ESTUDO DE ADSORÇÃO DE GASES - GANHO DE MASSA

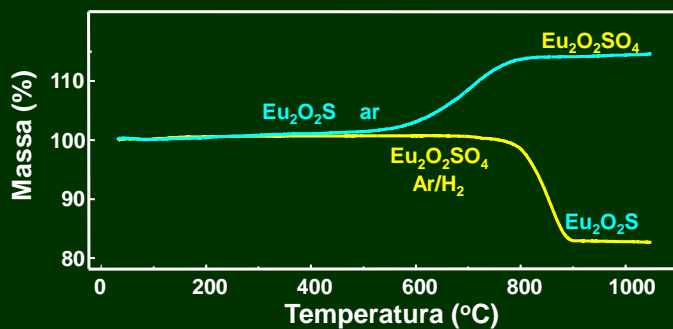


Curvas TG/T obtidas sob atmosfera de ar da argila tratada com ácido por 2h e misturada com CaO Aquecimento a 20°/min até 335°C, 2°/min até 345°C e isoterma de 15' e 2°/min até 350°C, abertura do CO<sub>2</sub> e isoterma de 30'.

J.R. Matos -2017

94

## ESTUDO DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE GASES



Curvas TG obtidas a 10°C/min sob atmosfera dinâmica (100 mL/min) de:

- Ar/H<sub>2</sub> para a amostra Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (adsorção de H<sub>2</sub> – Redução).
- ar Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (adsorção de O<sub>2</sub> – Oxidação).

J.R. Matos -2017

95

## Estimation of the silanol groups quantity in Highly ordered cage-like cubic type FDU-1 by TG/DTG and FTIR technicals

L.C.S.Cides<sup>a\*</sup>, M.C.A. Fantini<sup>b</sup>, M. F. Santos<sup>c</sup>, E.B. Celer<sup>d</sup>, M. Jaroniec<sup>d</sup>, J.R. Matos<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química da Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970 São Paulo, SP, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C.P. 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

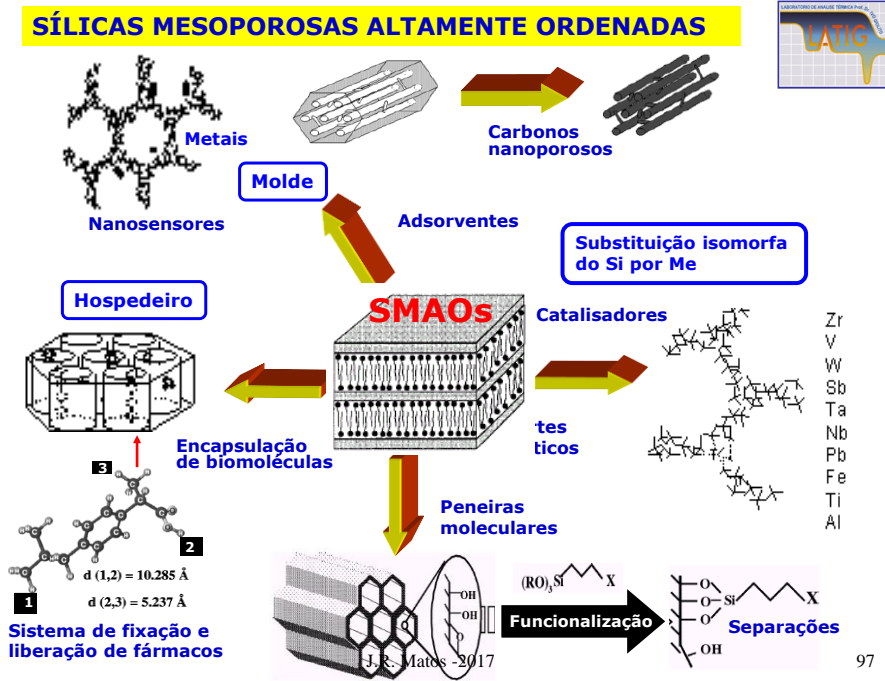
<sup>c</sup>Instituto Tecn. da Aeronáutica, CTA, Dep. Química 12228-901, S. José dos Campos, SP, Brazil.

<sup>d</sup>Department of Chemistry, Kent State University, Kent, Ohio 44240, USA

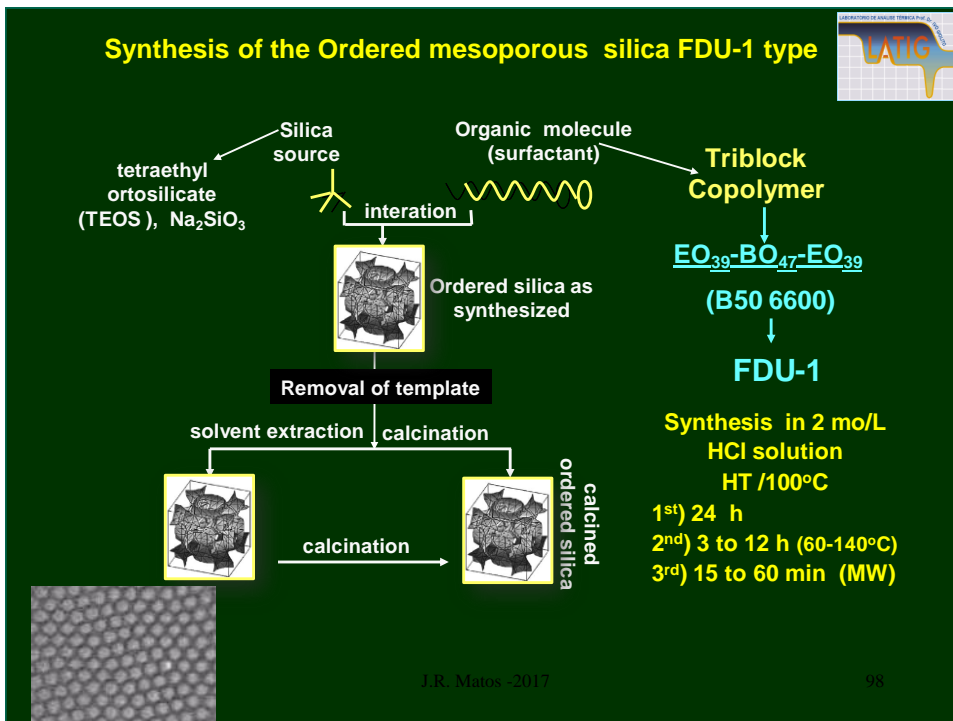
J.R. Matos -2017

96

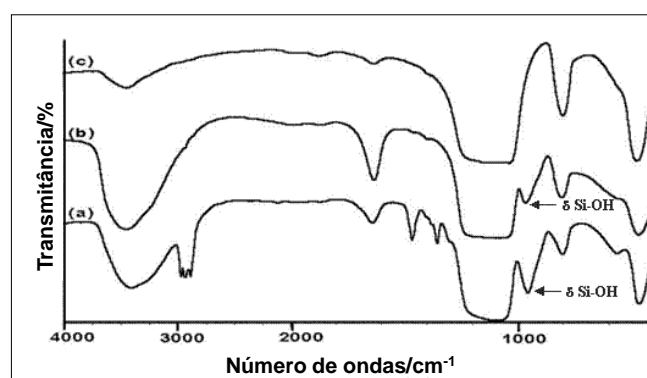
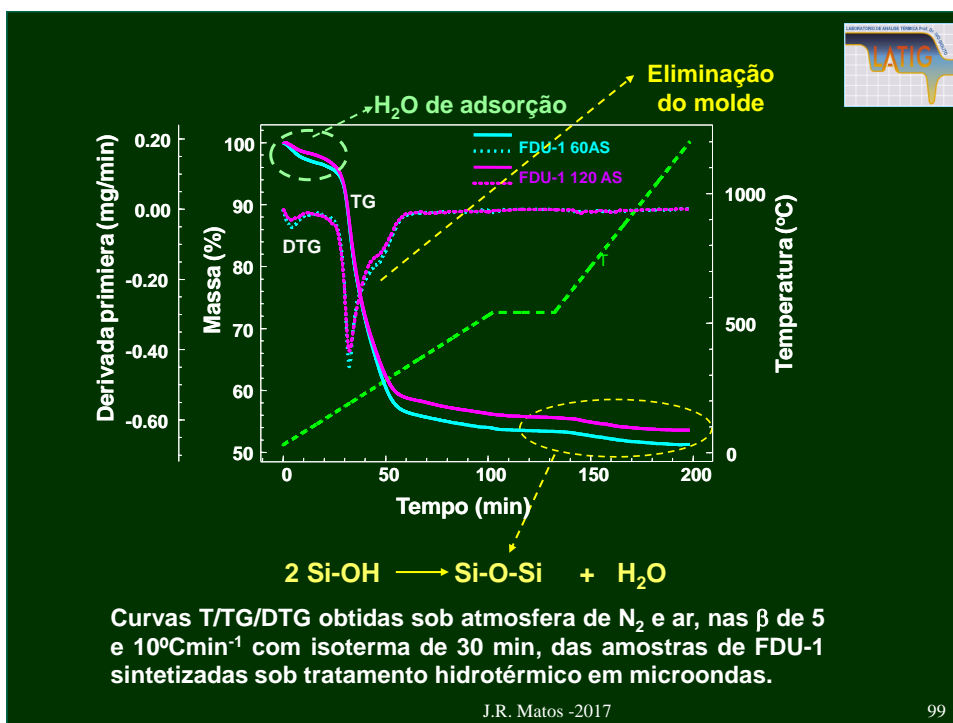


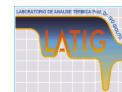


97



98



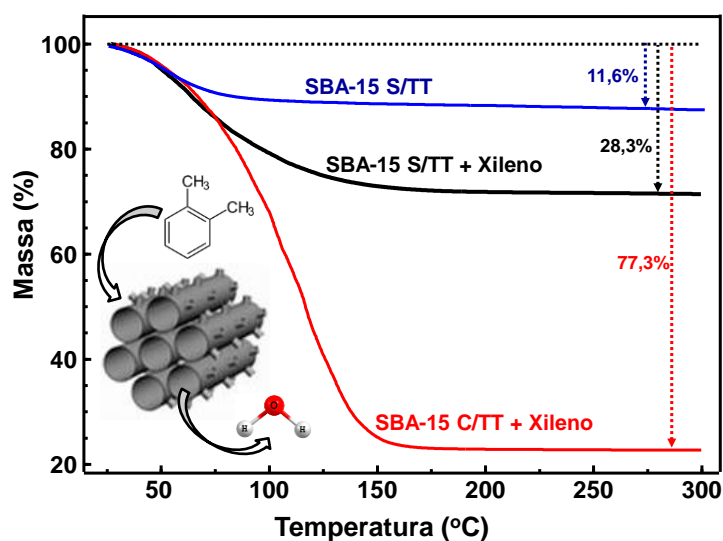


Valores obtidos da penúltima e última etapas de perda de massa e quantidade de Si-OH.

Síntese	SiO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	Si-OH (mmol OH g <sup>-1</sup> SiO <sub>2</sub> )
1 (- -)	51.3	50.3	1.0	2.3
2 (+ -)	48.3	47.3	1.1	2.5
3 (- +)	48.9	48.0	1.0	2.1
4 (+ +)	48.6	47.0	1.6	3.8
5 (0 0)	49.4	47.5	1.8	4.3
6 (0 0)	49.0	47.7	1.3	3.1
7 (0 0)	51.8	50.9	1.0	2.0
8 (-1,41 0)	51.2	49.8	1.4	3.1
9 (0 1,41)	50.6	49.3	1.4	3.1
10 (1,41 0)	50.5	48.6	1.9	4.4
11 (0 -1,41)	43.4	42.3	1.1	2.9

J.R. Matos -2017

101

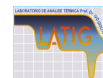


Sobreposição das curvas TG obtidas a 10°C e sob atmosfera de ar de amostras de SBA-15 sem e com tratamento térmico (TT) e adsorção de xileno.

J.R. Matos -2017

102





## Thermogravimetric estimation of adsorption properties of europium-incorporated MCM-41 materials

MCM-41

Eu-MCM-41

1%  
3%  
5%

Lucildes P. Mercuri<sup>a,b</sup>, Jivaldo R. Matos<sup>a,b</sup>, Mietek Jaroniec<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242, USA

<sup>b</sup>Instituto de Química da Universidade de São Paulo, C.P. 26.077, 05599-970, São Paulo, SP, Brazil

Received 31 January 2001; received in revised form 25 June 2001; accepted 25 June 2001

Thermochimica Acta 383 (2002) 79–85

Abstract

This work reports the study of *n*-butanol thermodesorption from Eu(1, 3 and 5%)-incorporated MCM-41 samples, which was done to verify the thermogravimetric (TG) method for estimation of adsorption properties such as the specific surface area and the volume of primary mesopores for nanoporous materials. The materials studied were synthesized under hydrothermal conditions using a surfactant templating route. The high-resolution TG/1st DTG/2nd DTG curves were obtained in the range from room temperature to 300 °C with heating rate of 5 °C/min in flowing nitrogen. The values of the mesopore volume and specific surface area obtained from the TG data are in good agreement with those evaluated from low-temperature nitrogen adsorption isotherms. In addition, this study shows the importance of the 1st DTG and 2nd DTG curves in the evaluation of the mesopore volume and specific surface area for ordered mesoporous materials. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Determinação de S e Vp partir da termodessorção de n-butanol.

J.R. Matos - 2017

105

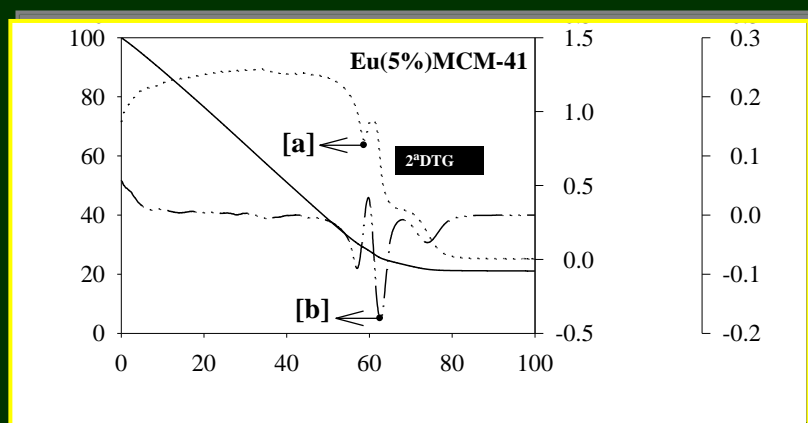
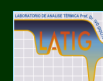
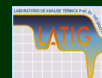


Figura 1. Curvas TG/1ªDTG/2ªDTG em função do tempo de amostras de MCM-41 pura e incorporadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (1, 3 e 5%) imersas em *n*-butanol.

J.R. Matos - 2017

106





Cálculo usando o ponto **a** → Volume do Poro ( $V_p$ )

→ 1<sup>st</sup> DTG

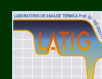
$$V_p = \left( \frac{V}{M} \right) \left( \frac{m_p}{m_R} \right)$$

$V$  = volume molar do n-Butanol

$M$  = massa molar

$m_p$  = perda de massa

$m_R$  = massa do resíduo



Cálculo usando o ponto **b** → Área Superficial ( $S$ )

→ 2<sup>nd</sup> DTG

$$S = \frac{m_A \cdot N_A \cdot \omega}{M \cdot m_R}$$

$V$  = volume molar do n-Butanol

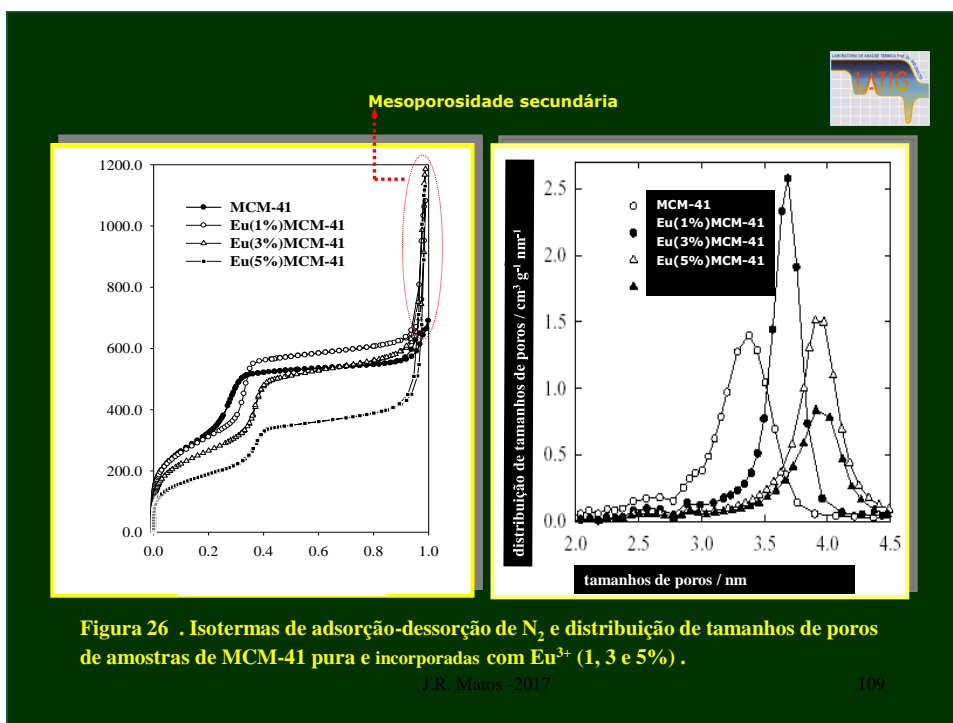
$M$  = massa molar

$m_A$  = perda de massa

$m_R$  = massa do resíduo

$N_A$  = número de Avogadro

$\omega$  = área da secção transversal  
de  $40 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$



**Tabela 1. Comparação do volume de mesoporo primário a das áreas superficiais específicas obtidas pelos dados de TG da termodessorção do n-butanol e adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de MCM-41 puro e MCM-41 incorporados com Eu(1, 3 e 5%).**

Amostras	Métodos			
	Dados de adsorção de N <sub>2</sub>		Dados de HR TG com n-butanol	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>Butanol</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
MCM-41	1120	0.77	986	0.72
Eu(1%)MCM - 41	1094	0.80	1141	0.83
Eu(3%)MCM - 41	944	0.65	940	0.68
Eu(5%)MCM - 41	671	0.42	703	0.52

*S<sub>BET</sub> - área superficial específica de BET da adsorção de N<sub>2</sub>; S<sub>butanol</sub> - dados de TG da área superficial específica e V<sub>p</sub> - volume do mesoporo primário.*

110

