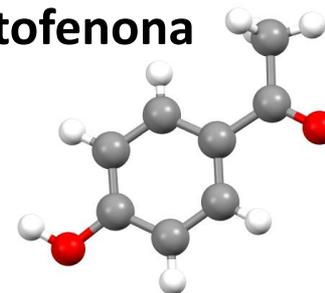


# **Análise Térmica:**

**Aplicação ao Estudo de Materiais  
Cristalinos**

# Polimorfismo

4'-hidroxiacetofenona

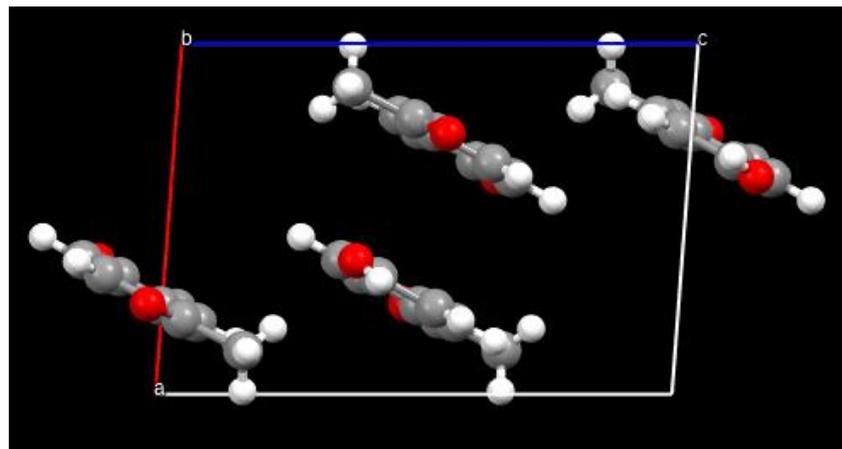


## Forma I:

$P2_1/c$

$a$  7.538(2)  $b$  8.380(2)  $c$  10.923(3)

$\alpha$  90.00  $\beta$  94.248(18)  $\gamma$  90.00

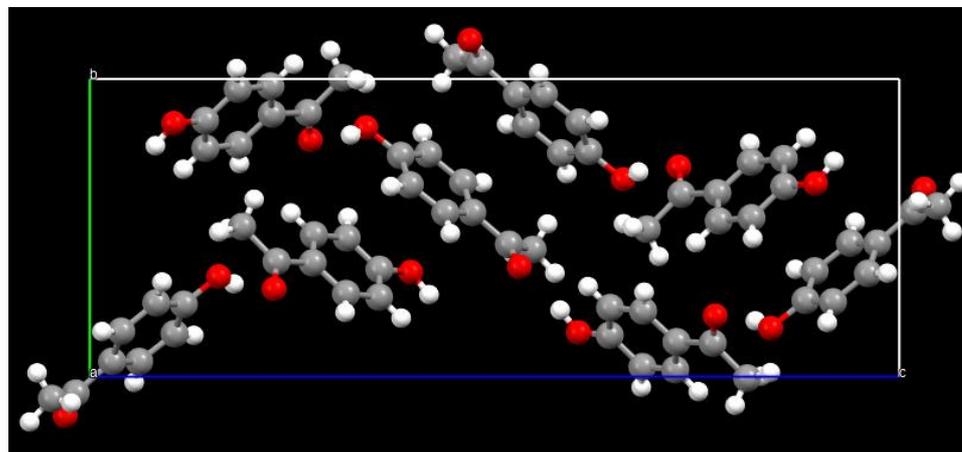


## Forma II:

$P2_12_12_1$

$a$  6.1554(17)  $b$  9.108(3)  $c$  24.445(6)

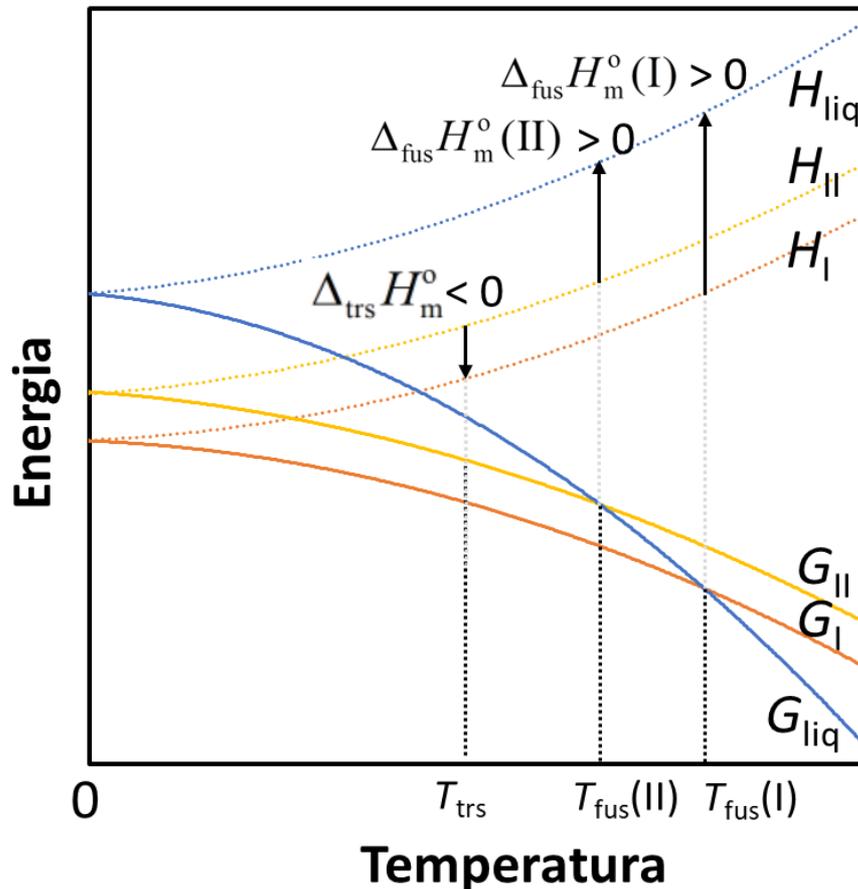
$\alpha$  90.00  $\beta$  90.00  $\gamma$  90.00



# Estabilidade de fases cristalinas:

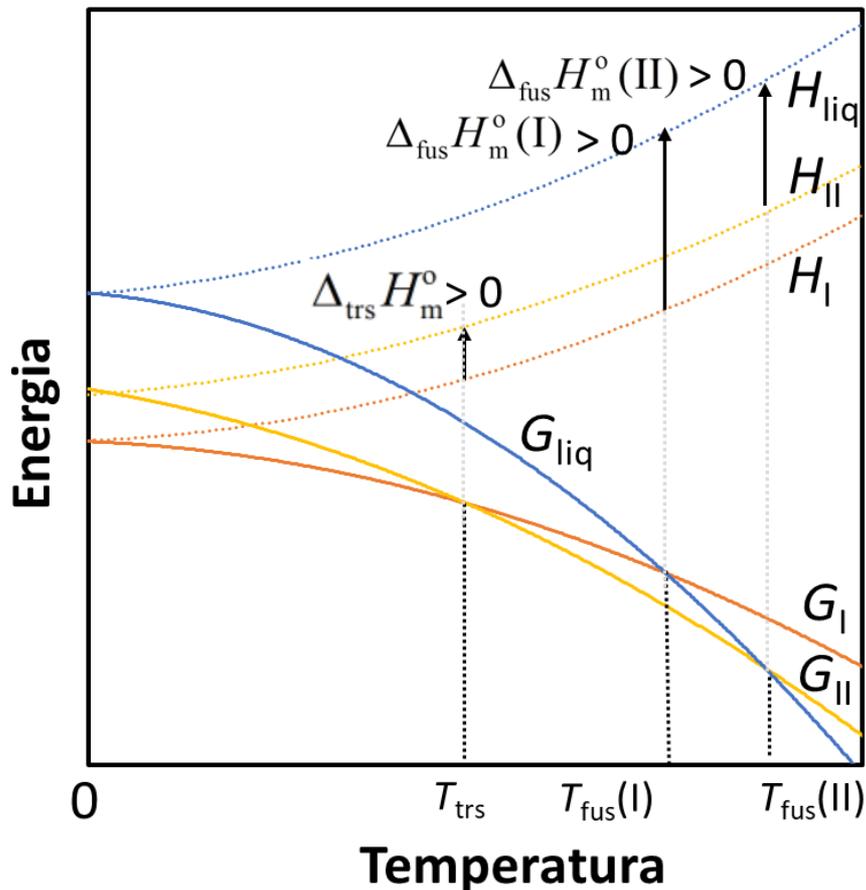
- Quando um composto pode ser preparado sobre a forma de mais de uma fase cristalina, numa dada condição de temperatura e pressão, uma delas é mais estável do que as restantes. Por essa razão, na ausência de barreiras cinéticas significativas, qualquer fase metaestável terá a tendência para se transformar na mais estável.
- As fases cristalinas metaestáveis apresentam uma solubilidade superior relativamente a fases mais estáveis.
- De acordo com as relações energéticas entre as fases é possível definir dois polimorfos como enantiotrópicos ou monotrópicos.

# Diagrama de Fase Energia vs. Temperatura: Sistemas Monotrópicos



- Independentemente da temperatura, a forma I é sempre mais estável.
- A fase com maior temperatura de fusão apresenta também a maior entalpia de fusão, i.e., no exemplo,  $\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}(\text{I}) > \Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}(\text{II})$ .
- $\Delta_{\text{trs}} H_m^{\circ}(\text{II} \rightarrow \text{I}) < 0$

# Diagrama de Fase Energia vs. Temperatura: Sistemas Enantiotrópicos



- A uma dada temperatura,  $T_{trs}$ , existe uma alteração na ordem de estabilidade das fases. Para  $T < T_{trs}$  a forma I é mais estável, enquanto para  $T > T_{trs}$  a forma II é a mais estável. Além disso, se  $T = T_{trs}$  as fases estão em equilíbrio.
- $\Delta_{trs} H_m^o(I \rightarrow II) > 0$
- A fase com maior temperatura de fusão apresenta a menor entalpia de fusão, i.e., neste caso,  $\Delta_{fus} H_m^o(II) < \Delta_{fus} H_m^o(I)$ .

# Estabilidade de Fases: Solubilidade

$$\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} (\text{I} \rightarrow \text{II}) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{II}}}{a_{\text{I}}} \right) \equiv RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{II}} x_{\text{II}}}{\gamma_{\text{I}} x_{\text{I}}} \right) \approx RT \ln \left( \frac{x_{\text{II}}}{x_{\text{I}}} \right)$$

onde  $x_{\text{I}}$  e  $x_{\text{II}}$  representa a solubilidade das forma I e II à temperatura  $T$ , e  $\gamma_{\text{I}}$  e  $\gamma_{\text{II}}$  são os coeficientes de atividade das fases I e II. Logo, se:

$$x_{\text{I}} > x_{\text{II}} \rightarrow \Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} (\text{I} \rightarrow \text{II}) < 0$$

A forma I terá tendência a transformar-se na forma II

$$x_{\text{I}} < x_{\text{II}} \rightarrow \Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} (\text{I} \rightarrow \text{II}) > 0$$

A forma I é a mais estável.

# O que é análise térmica:

Um conjunto de técnicas baseadas na observação das transformações que as substâncias sofrem quando submetidas a mudanças programadas de temperatura.

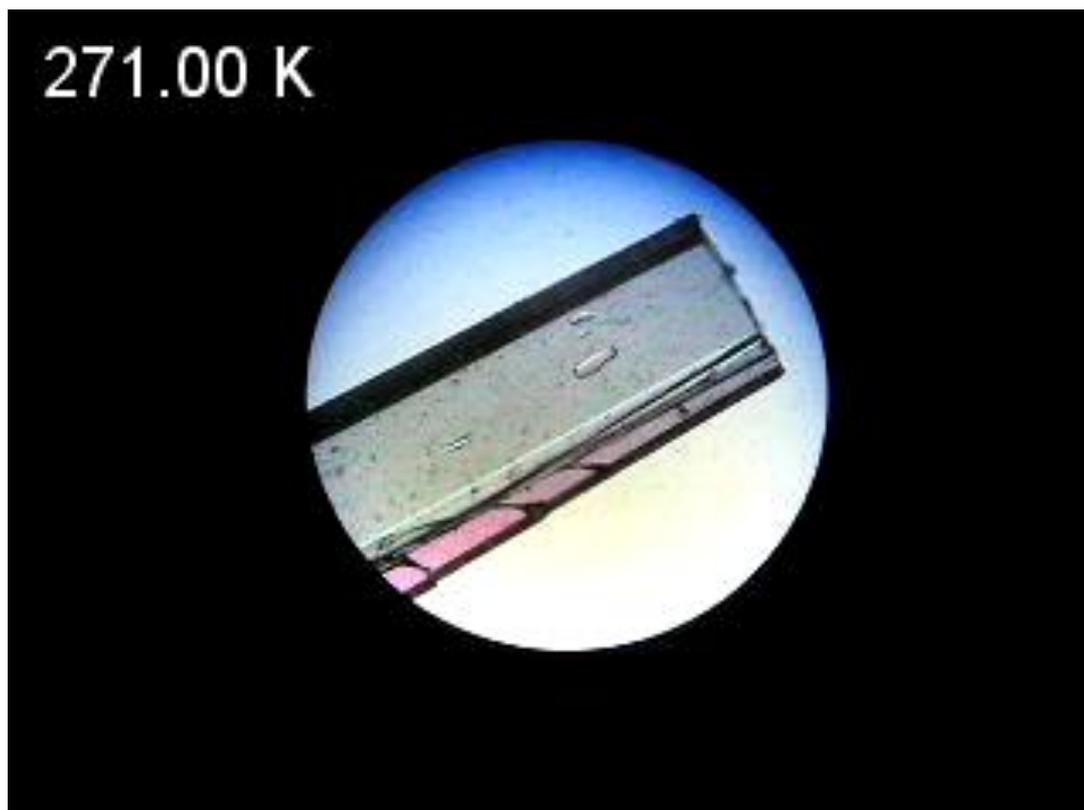
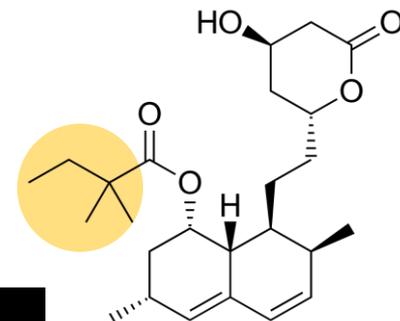
# Análise Térmica: Termomicroscopia

- Permite estudar variações das propriedades óticas das substâncias em função da temperatura, incluindo modificações estruturais e morfológicas.



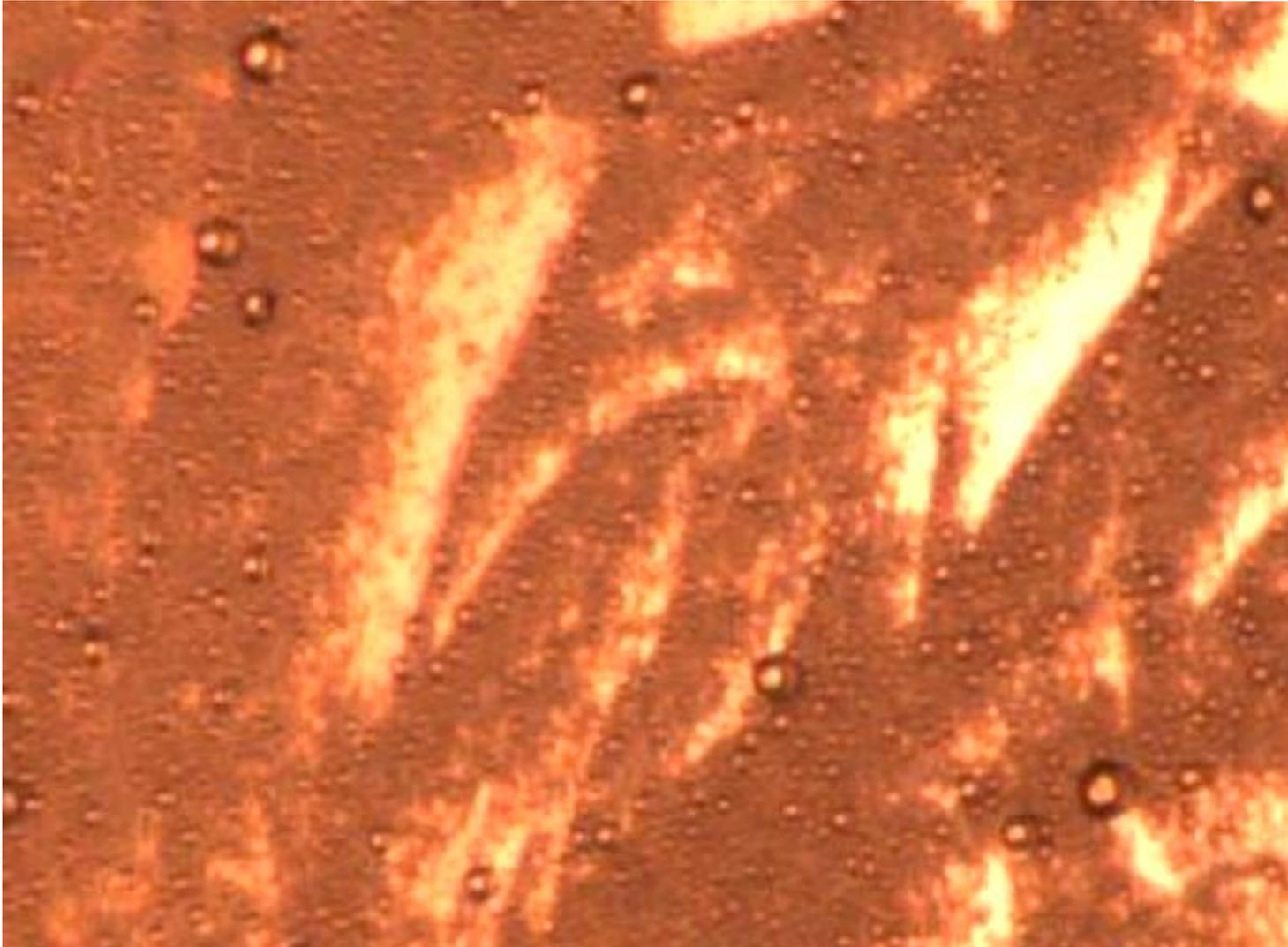
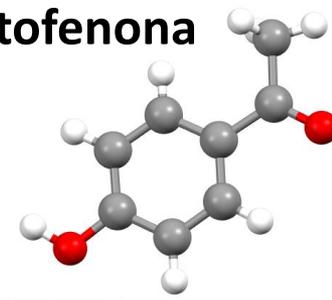
# Análise Térmica: Termomicroscopia

Sinvastatina



# Análise Térmica: Termomicroscopia

4'-hidroxiacetofenona



# Análise Térmica:

## Termogravimetria (TGA)

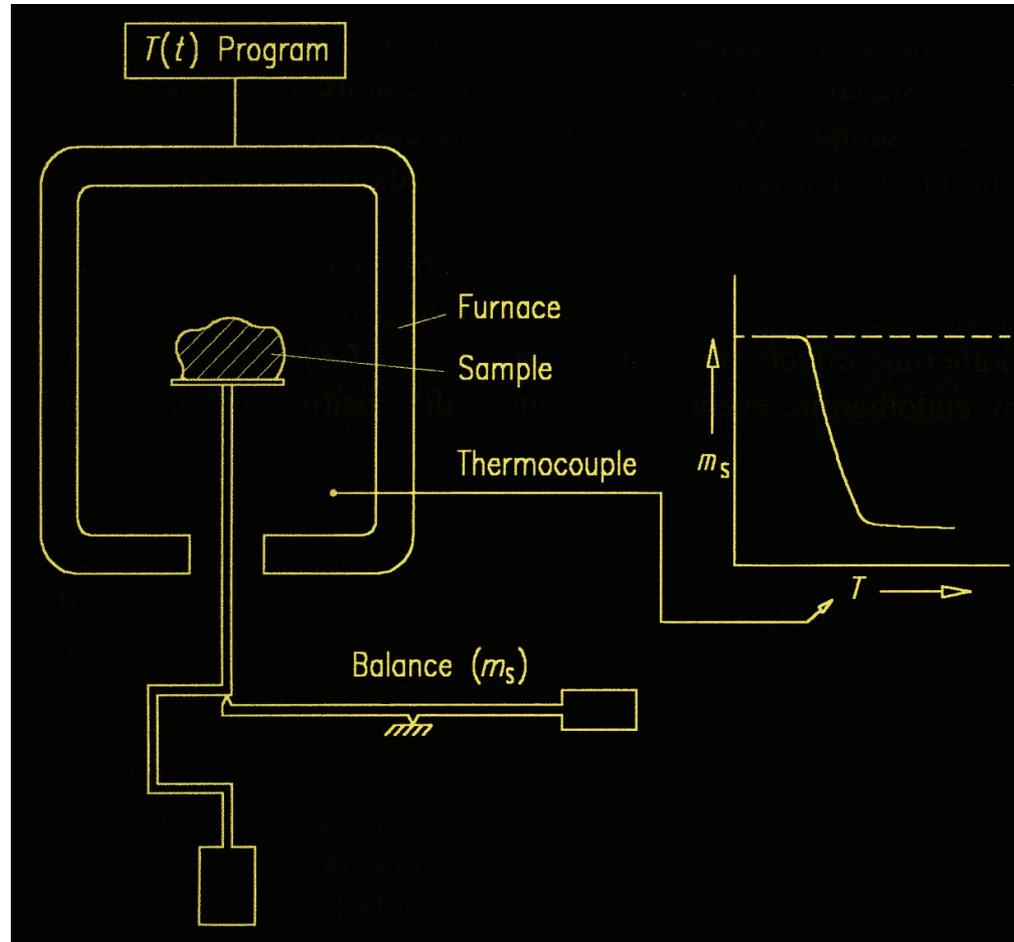
Permite estudar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. Com base nestes dados é possível:

- Estudar a estequiometria de materiais multicomponentes (e.g. hidratos).
- Determinar limites de segurança de utilização de um material.
- Investigar decomposições térmicas em diferentes atmosferas, e pressões de vapor.

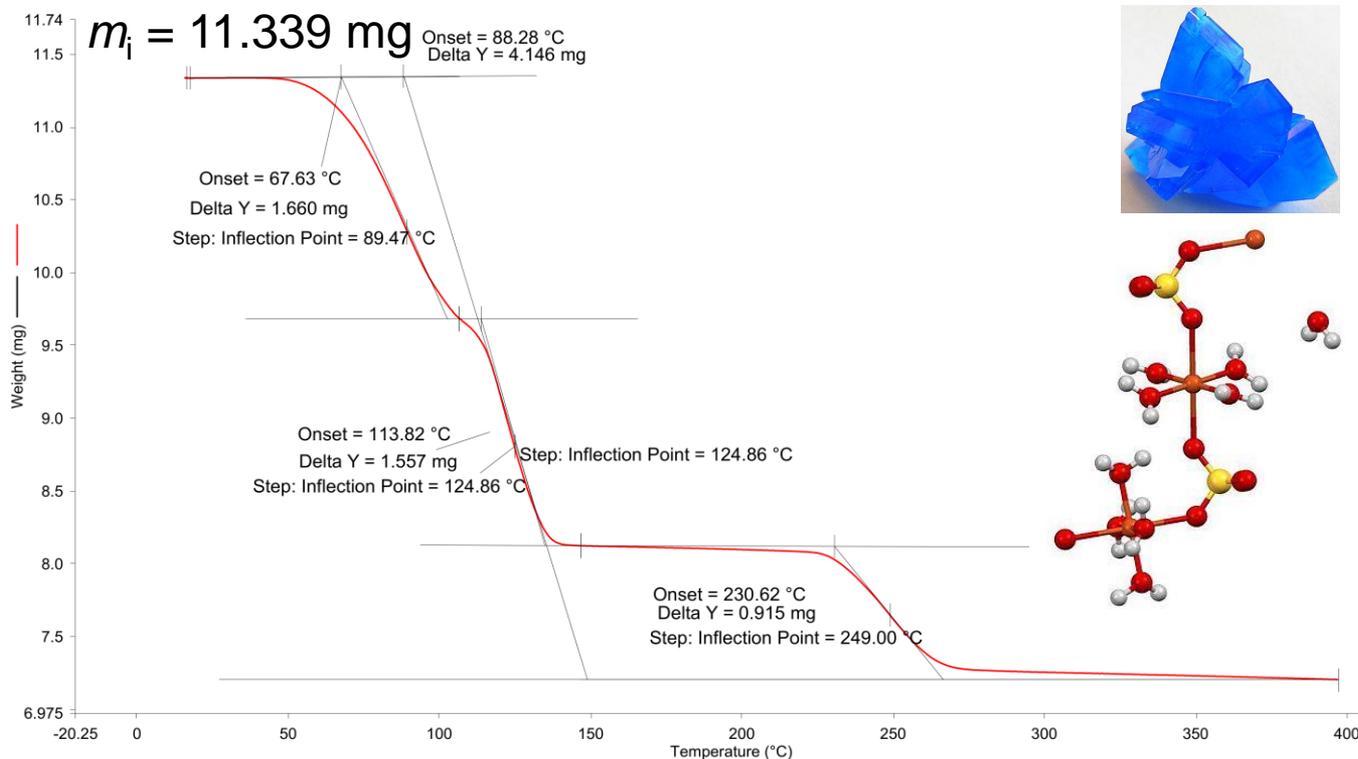
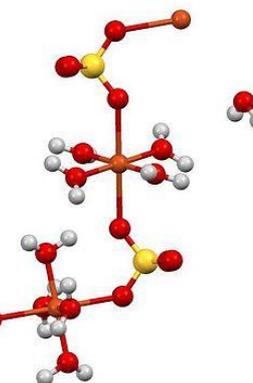


# Análise Térmica:

## Termogravimetria (TGA)

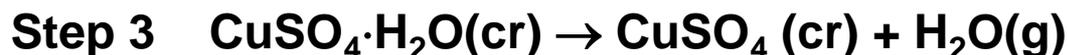
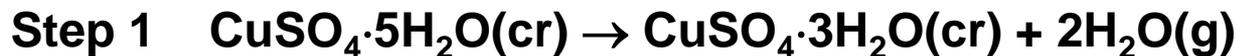


# Análise Térmica: Termogravimetria (TGA)



1) Heat from 20.00°C to 400.00°C at 10.00°C/min

28-10-2019 14:06:13



# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Permite avaliar:

- Temperaturas,  $T_{\text{fus}}$ , e entalpias,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , de fusão; temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ ; e capacidades caloríficas de materiais  $C_p$ .
- Dados cinéticos, como constantes cinéticas,  $k$ , e energias de ativação,  $E_a$ , para transições de fase e reações em estado sólido.
- A da pureza química e física de materiais.



# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As transformações físicas e químicas que acompanham o aquecimento ou arrefecimento de uma substância são detetadas e caracterizadas pela monitorização da variação da diferença fluxos de calor ( $\Delta\Phi$ ) entre uma amostra (S) e um material de referência (R), em função da temperatura ou do tempo, enquanto S e R estão sujeitos a uma variação de temperatura programada.

$$\Delta\Phi = \Phi_S - \Phi_R = (dQ/dt)_S - (dQ/dt)_R$$

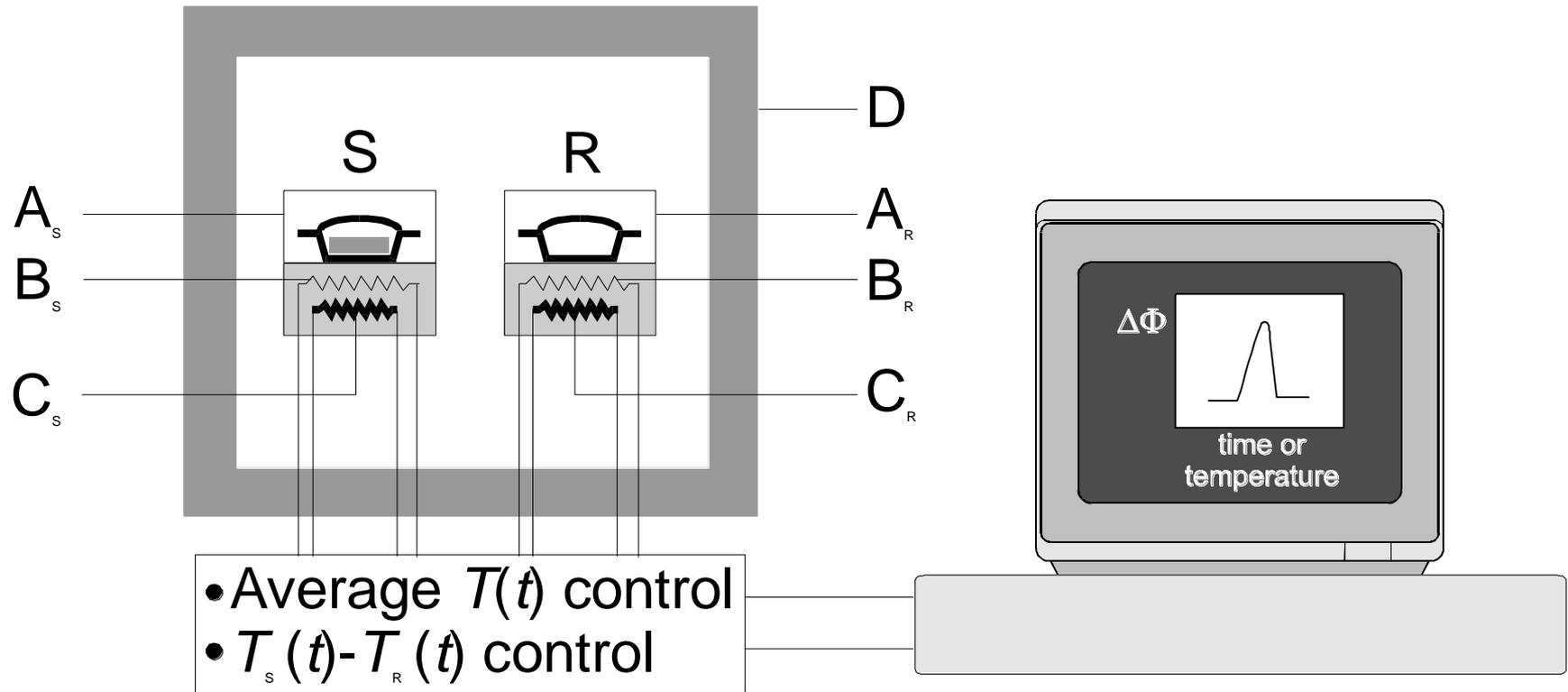
### Tipos de DSC:

- Compensação de potência
- Fluxo de Calor

# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

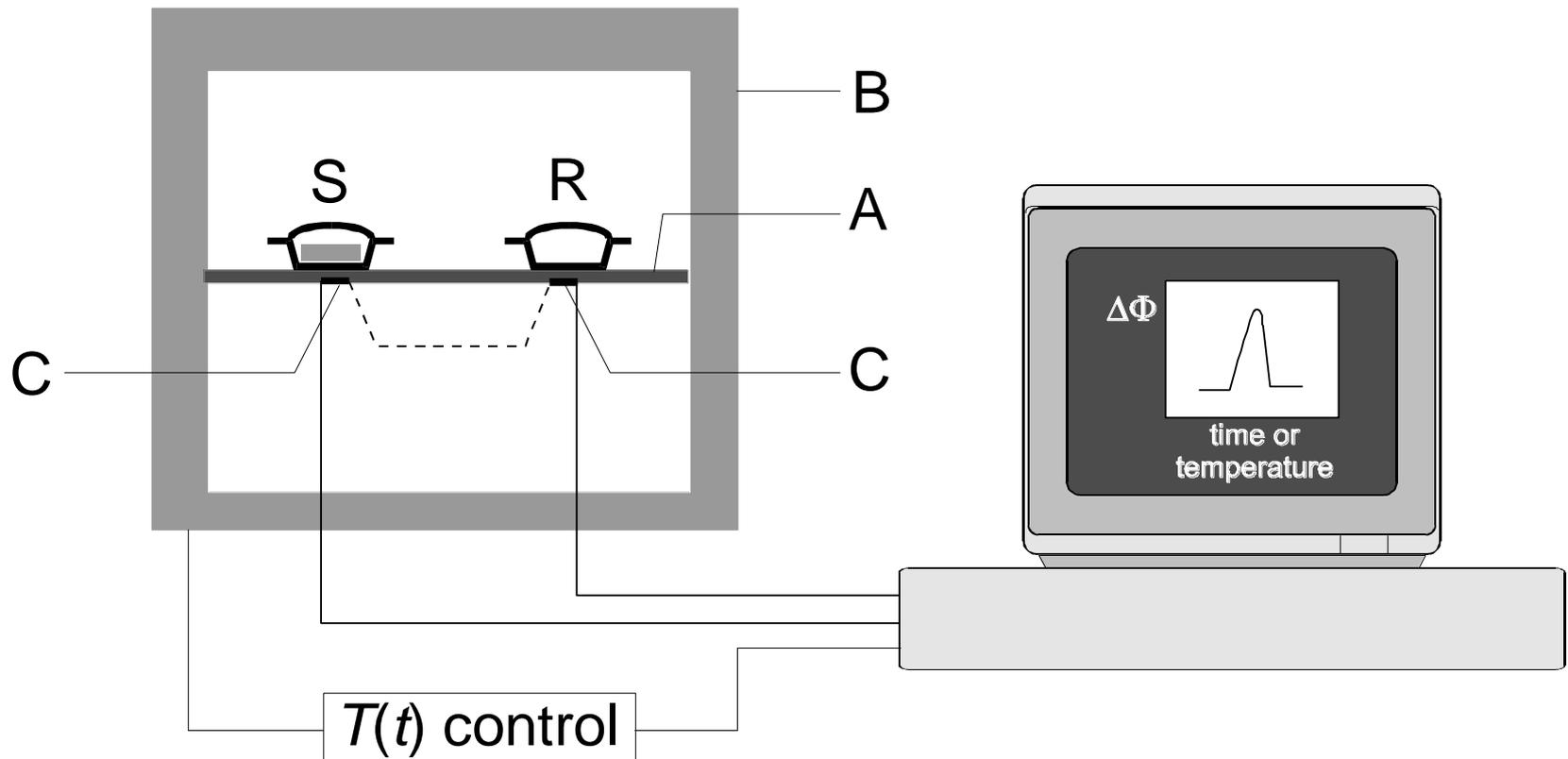
DSC's de Compensação de potência



# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

DSC's de Fluxo de Calor



# Análise Térmica:

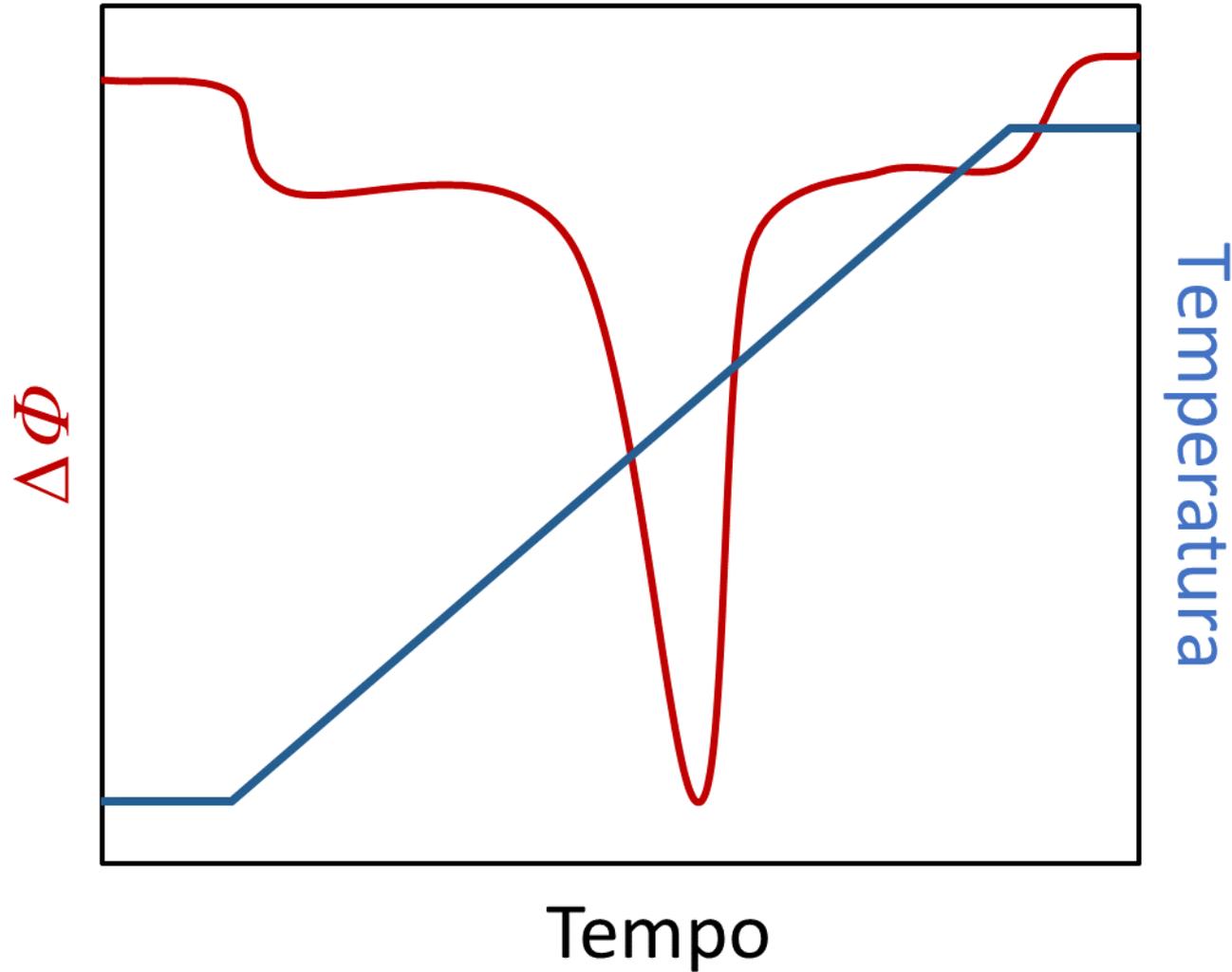
## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

### Condições experimentais típicas:

- Gama de temperaturas: 100 - 1000 K
- Velocidades de aquecimento: 0.1 K min<sup>-1</sup> – 10000 K min<sup>-1</sup>
- Massa de amostra: 1 – 100 mg
- Porta amostras: Alumínio, alumina ou Platina
- Gás de purga: He, Ar, N<sub>2</sub>

# Análise Térmica:

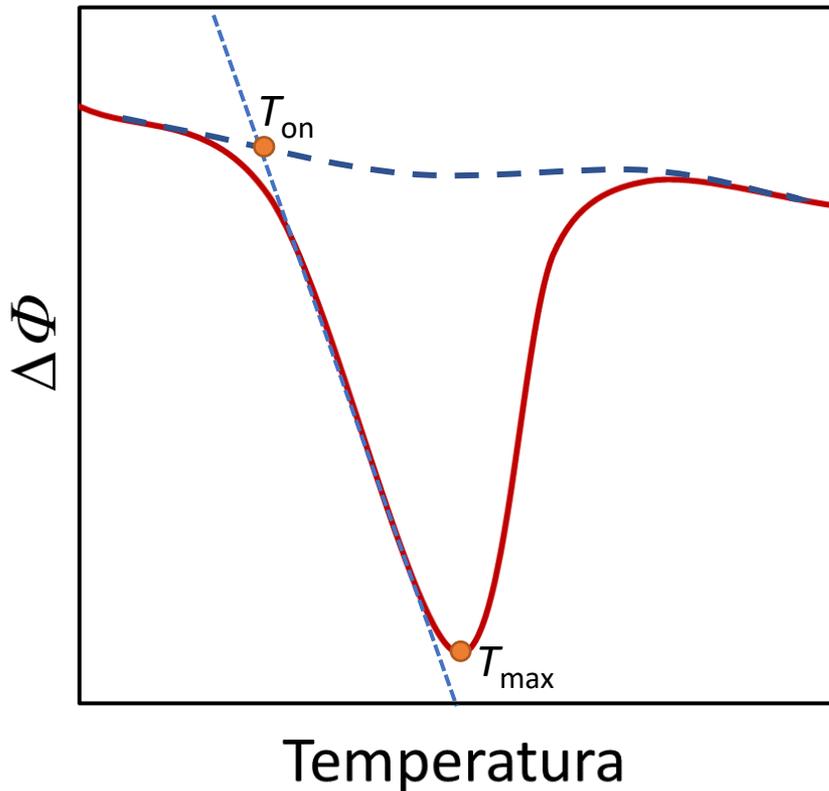
## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)



# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Análise de resultados:



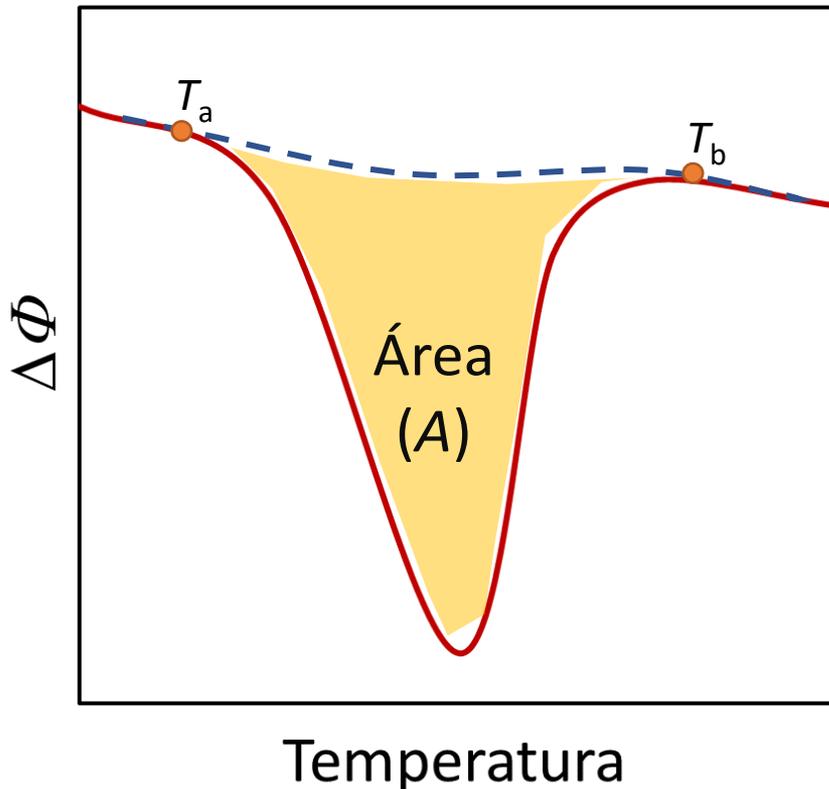
$T_{\text{on}}$  – temperatura do início do processo térmico

$T_{\text{max}}$  – temperatura do máximo do pico

# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Análise de resultados:



$T_{on}$  – temperatura do início do processo térmico

$T_{max}$  – temperatura do máximo do pico

$\Delta H$  – entalpia do processo

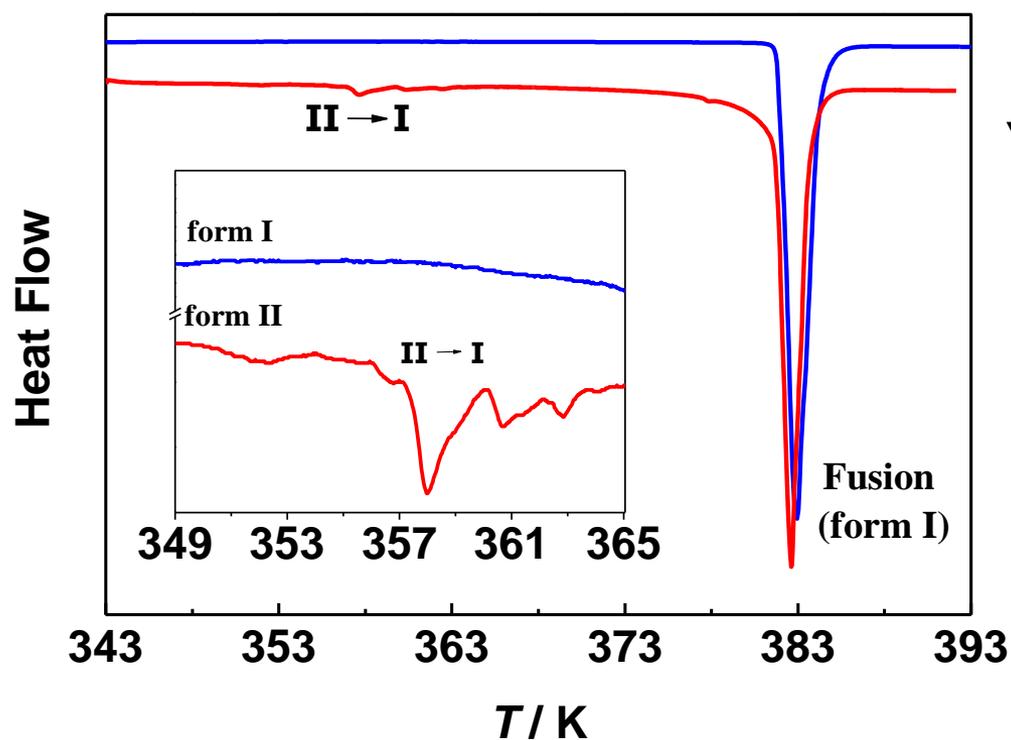
$$Q = \int_{t_a}^{t_b} \left[ \left( \frac{dQ}{dt} \right)_S - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_R \right] dt = k_Q A$$

$$\Delta H(\text{exp})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{M}{m} Q = \frac{M}{m} k_Q A$$

$t_a$  e  $t_b$  são o tempo da experiência correspondente à temperatura  $T_a$  e  $T_b$ .  
 $k_Q$  é o equivalente energético do calorímetro.

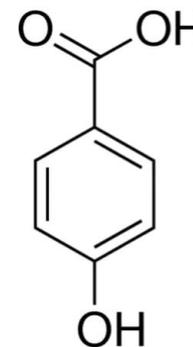
# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)



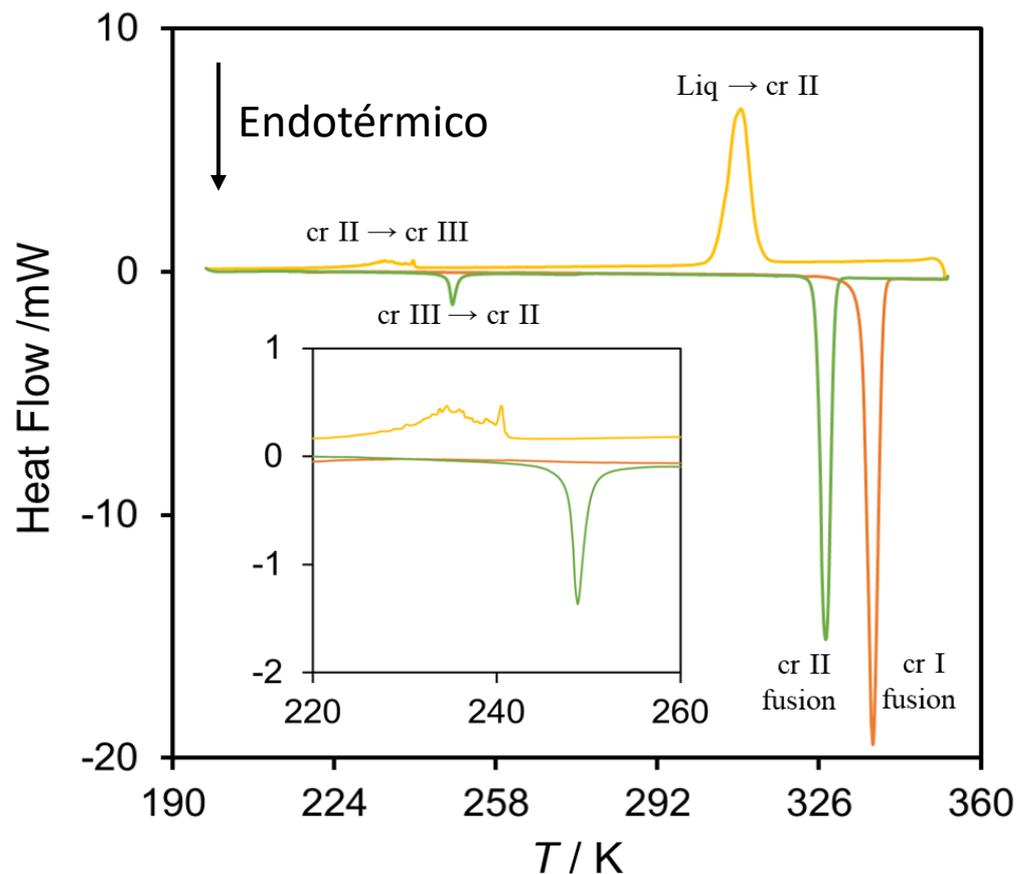
Endotérmico

4'-hidroxiacetofenona

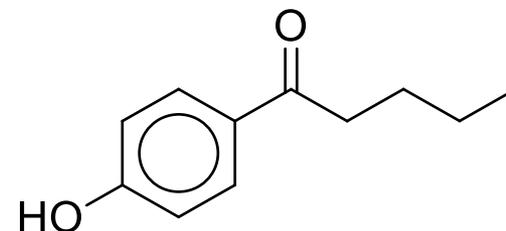


# Análise Térmica:

## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

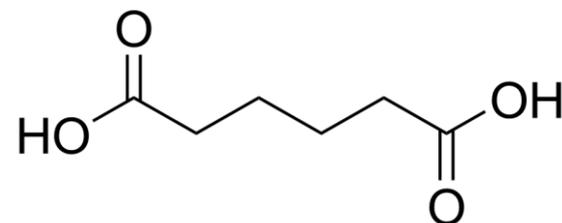
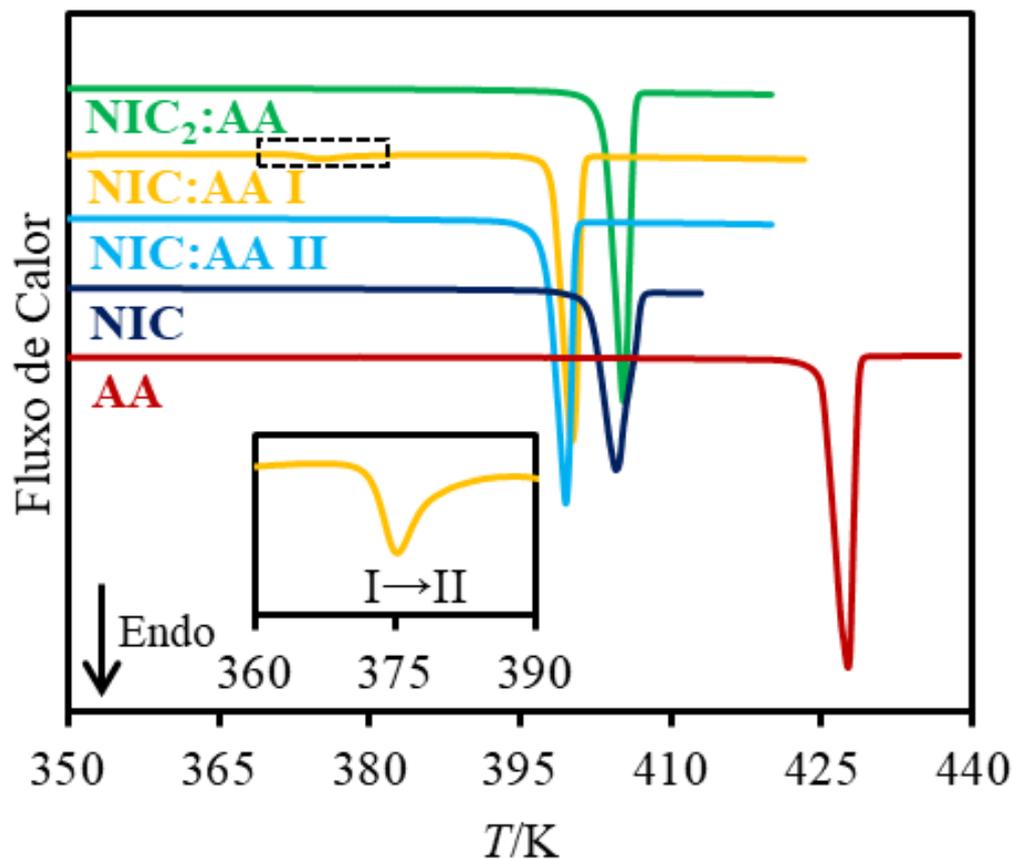


4'-hidroxivalerofenona

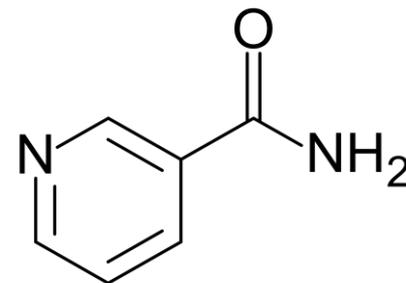


# Análise Térmica:

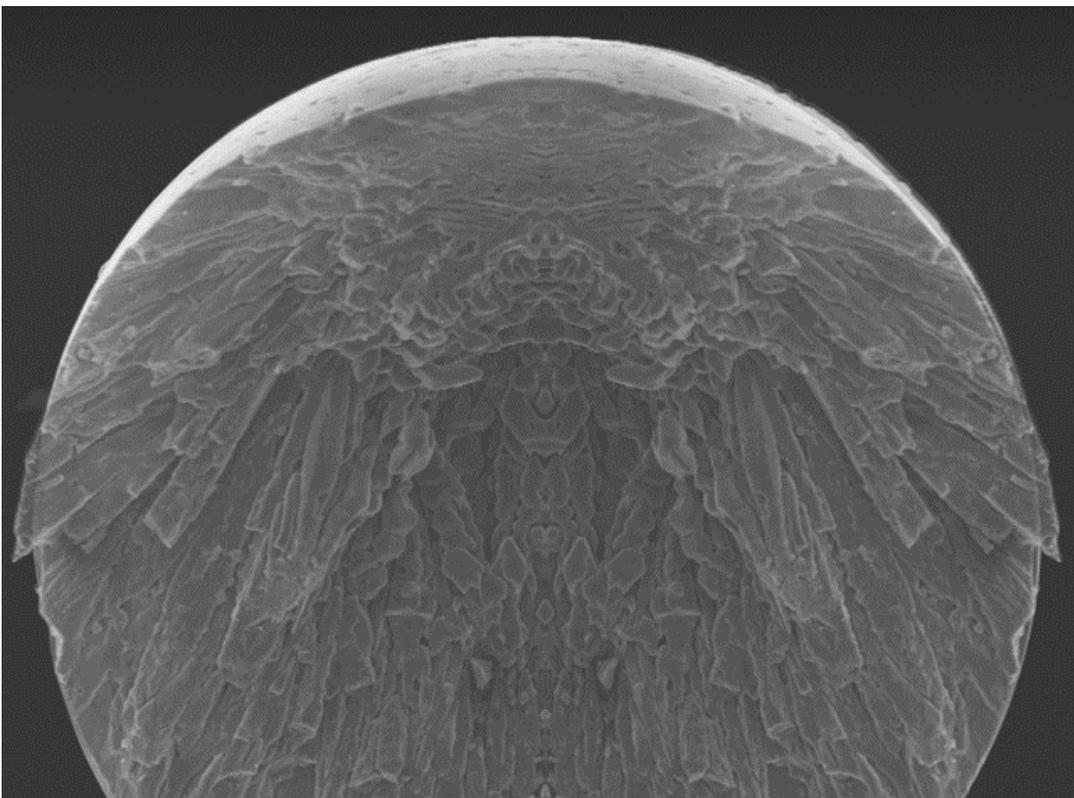
## Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)



Acido Adípico



Nicotinamida



<http://mol2cryst.rd.ciencias.ulisboa.pt/>

