

3.03.05 – Engenharia de Materiais e Metalurgia / Materiais não-metálicos

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DO ÁCIDO OXÁLICO**Yasmim M. Nascimento<sup>1</sup>, Raychimam Douglas S. Bezerra<sup>2</sup>, Paulo Roberto S. Ribeiro<sup>3\*</sup>.

1. Estudante de IC – Curso de Engenharia de Alimentos – NUPFARQ – CCSST – UFMA – Imperatriz, MA.
2. Doutorando – NUPFARQ – PPGCM – CCSST – UFMA – Imperatriz, MA.
3. Professor/Orientador – NUPFARQ – PPGCM – CCSST – UFMA – Imperatriz, MA. \*pauloufma@ufma.br

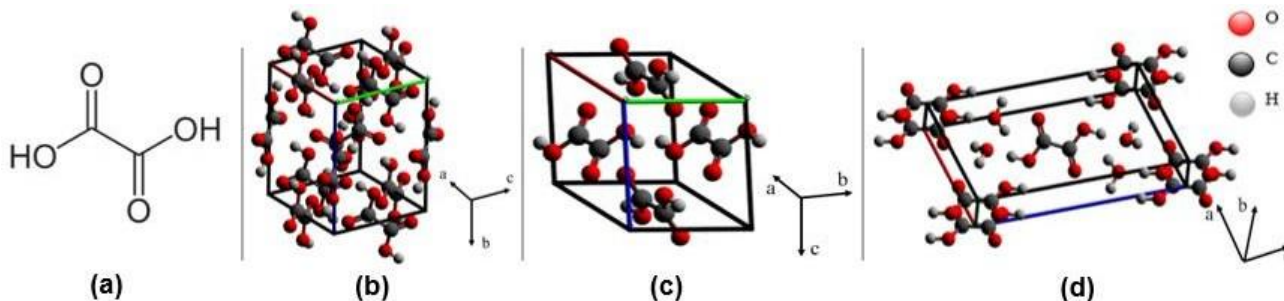
**Resumo:** O ácido oxálico (OXA) é um dos mais simples ácidos dicarboxílicos. Ele apresenta polimorfismo e pode ser encontrado nas Formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e dihidratada. Este trabalho objetivou a caracterização estrutural e térmica do OXA utilizando a Difração de Raios X pelo Método do Pó (DRXP), a Termogavimetria, Termogavimetria Derivativa e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A análise por DRXP mostrou que a amostra investigada consiste no OXA na sua forma dihidratada. As curvas de TG/DTG-DTA e DSC deste material mostraram dois eventos térmicos, sendo o primeiro de desidratação ( $T_{\text{onset}} = 52,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o segundo referente a sublimação ( $T_{\text{onset}} = 179,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Assim, a amostra analisada apresentou-se na forma de um solvato (dihidrato), com boa estabilidade térmica e, após a sua desidratação nas condições experimentais utilizadas, o material sofreu sublimação e não decomposição, conforme relatado por alguns estudos.

**Palavras-chave:** Análises Térmicas; Difração de Raio X; Método de Rietveld.

**Apoio financeiro:** FAPEMA e CNPQ.

**INTRODUÇÃO**

O ácido oxálico (OXA), quimicamente conhecido como ácido etanodióico (Figura 1a), é um dos mais simples ácidos dicarboxílicos e apresenta polimorfismo, podendo ser encontrado nas Formas  $\alpha$  e  $\beta$  e na forma pseudo-polimórfica dihidratada [1 – 3] (Figuras 1b – d). A ocorrência deste fenômeno pode influenciar nas propriedades termodinâmicas, físico-químicas e físicas de uma substância, tais como solubilidade, temperatura de fusão e ponto de ebulição [4].



**Figura 1 – (a)** Estrutura química do OXA; Células unitárias das diferentes formas de OXA: Forma  $\alpha$  **(b)**, Forma  $\beta$  **(c)** e Forma dihidratada **(d)**.

A Forma  $\alpha$  é a mais estável e exibe estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, com quatro moléculas por célula unitária e grupo espacial Pbc<sub>a</sub>, cujos parâmetros de rede são:  $a = 6,559(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,094(1) \text{ \AA}$  e  $c = 7,852(1) \text{ \AA}$  [5]. A Forma  $\beta$  exibe estrutura cristalina monoclinica, com duas moléculas por célula unitária, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c e parâmetros de rede:  $a = 5,327(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,013(1) \text{ \AA}$  e  $c = 5,446(1) \text{ \AA}$ . Em sua estrutura, esta forma exibe moléculas planares que realizam ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio em que cada molécula da célula unitária interage com outras quatro moléculas vizinhas [6]. Enquanto o OXA na sua forma dihidratada possui estrutura cristalina correspondente ao sistema cristalino monoclinico, com grupo espacial P2<sub>1</sub>/n e parâmetros de rede:  $a = 6,090(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,496(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,835(1) \text{ \AA}$  [7]. Diante deste contexto, este trabalho objetivou a caracterização estrutural e o estudo termoanalítico do OXA, visando verificar qual a forma que este ácido se apresenta na amostra investigada.

**METODOLOGIA**

A amostra de ácido oxálico investigada nesse estudo (OXA<sub>Comercial</sub>), foi obtida junto à *Sigma-Aldrich*, apresentando pureza  $\geq 99,5\%$ .

**Caracterização por Difração de Raios X pelo Método do Pó (DRXP)**

A técnica de Difração de Raios X se destaca pela caracterização estrutural e conformacional de um composto de acordo com a organização estrutural dos átomos, sendo fundamental na determinação da

estrutura e composição de compostos como cocristais e polimorfos [8]. Os difratogramas adquiridos para o OXA<sub>Comercial</sub> e OXA<sub>Sublimado</sub> foram obtidos por meio do difratômetro de Raios X, da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) com geometria do tipo Bragg-Brentano. Os dados foram coletados na faixa de 5° a 45° (2 $\theta$ ), com passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,5 seg. / passo. Em seguida, o padrão de difração foi submetido ao Método de Refinamento de Rietveld para a confirmação da forma presente na amostra investigada. Para tanto, utilizou-se o Banco de Dados Cristalográficos por meio do CCDC *ConQuest*, em sua versão 2.0.3, da *Cambridge Structural Database System* (CSD System, 2018). e o software GSAS EXPGUI.[9]

### **Caracterização por Termogravimetria, Termogravimetria Derivativa e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)**

A Análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica utilizada para medir a variação de massa de uma substância em função da temperatura, seja aquecimento ou resfriamento, sob atmosfera controlada e uma programação de temperatura. Como resultado da análise obtém-se a curva TG que apresenta informações pertinentes à estabilidade térmica, composição da amostra, avaliação de polimorfismo e cinética de decomposição [10]. Enquanto a Análise Térmica Diferencial (DTA) determina a diferença entre as temperaturas de uma amostra e um material de referência (estável termicamente), sendo ambas aquecidas ou resfriadas de forma linear em um forno. Esta técnica evidencia alterações físicas como fusão e vaporização, e reações químicas, como desidratação, oxidação e decomposição [11-12].

As curvas de TG/DTG-DTA para a amostra de OXA<sub>Comercial</sub> foram obtidas simultaneamente por um analisador térmico da marca Shimadzu Instruments, modelo DTA-60. Para tanto, foram pesados cerca de 4 mg de amostra em cadinho de  $\alpha$ -alumina para realização da medida. Como parâmetros de análise, foi utilizado intervalo de temperatura de 25 a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

### **Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é empregada para medir a diferença de fluxo de calor entre uma substância e um material de referência em função de uma programação de temperatura (aquecimento ou resfriamento). Os dados obtidos dizem respeito aos fenômenos físico-químicos capazes de causar variações de calor como ebulição, fusão, oxidação, desidratação e decomposição na amostra analisada [10,13]. A análise de DSC para o OXA<sub>Comercial</sub> foi realizada em analisador térmico DSC-60 de marca *Shimadzu*, com aproximadamente 2,0 mg da amostra em cadinhos de alumínio. A faixa de aquecimento utilizada foi entre 25 a 200 °C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e razão de aquecimento de 5 °C/min. Como referência um cadinho de alumínio vazio foi utilizado.

### **Ensaio para a verificação da sublimação do Ácido Oxálico**

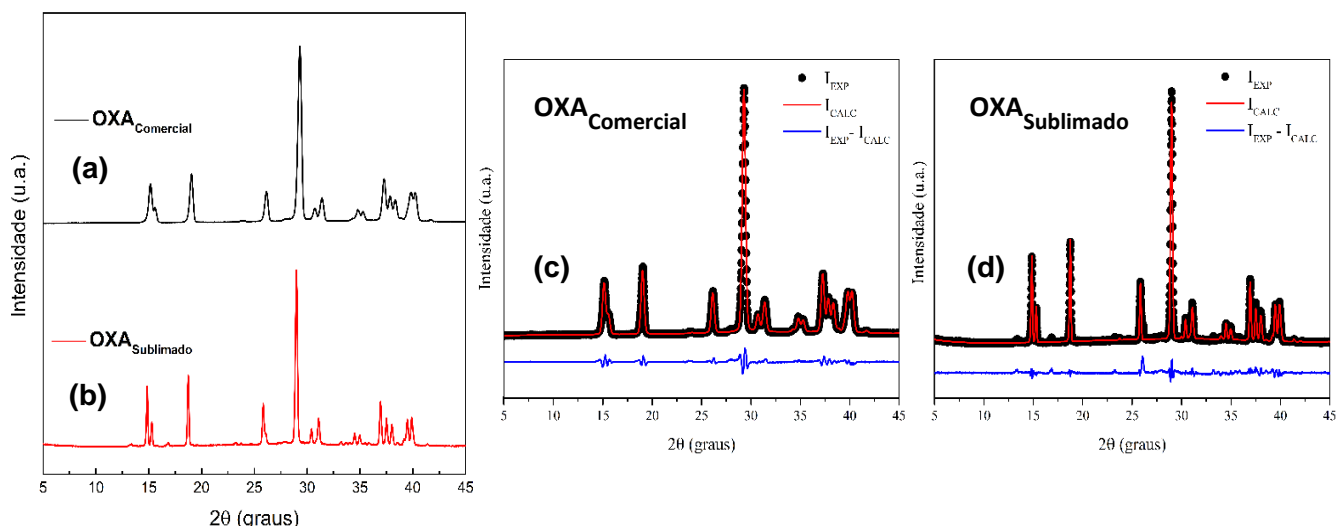
Ao realizar o estudo termoanalítico de alguns materiais, os eventos de sublimação destes compostos podem ser erroneamente atribuídos a eventos de decomposição [14]. Assim, para a confirmação do evento de sublimação do OXA, utilizou-se um béquer de 150 mL, onde foram pesados 0,25000g deste ácido. Em seguida, o béquer foi devidamente coberto com um vidro de relógio e submetido ao aquecimento (160 °C) por 15 min até a sublimação completa da amostra e o seu depósito no vidro de relógio. Posteriormente, o material depositado neste vidro (OXA<sub>sublimado</sub>) foi coletado e caracterizado por DRXP e refinamento pelo Método de Rietveld.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Diversos materiais podem assumir mais de um arranjo estrutural em sua forma sólida, ocasionado o fenômeno conhecido como polimorfismo. As mudanças na estrutura acarretam variações nas propriedades físico-químicas entre cada polimorfo [4].

### **Caracterização estrutural por DRXP**

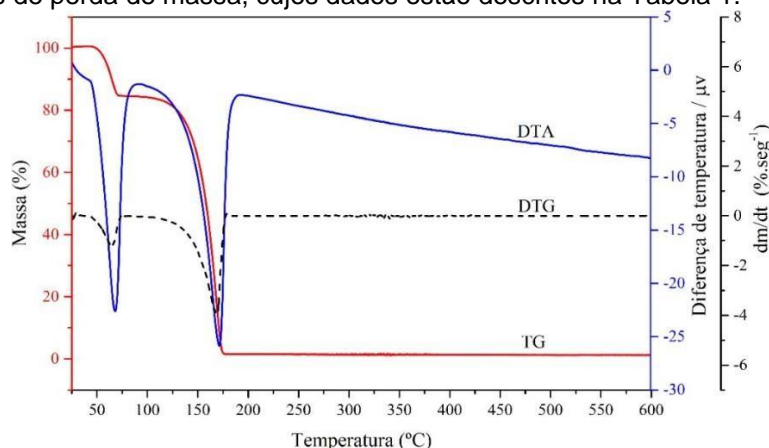
As Figuras 2a e b apresentam os padrões de difração obtidos por DRXP para o OXA<sub>comercial</sub> e o OXA<sub>sublimado</sub>, cujos resultados do refinamento obtidos pelo Método de Rietveld estão apresentados nas Figuras 2c e d, respectivamente. A partir destes resultados, obseu-se que ambos os materiais se encontram na forma dihidratada. Os parâmetros do refinamento foram  $R_p = 6,77$  e  $13,07\%$ ;  $R_{wp} = 9,14$  e  $8,91\%$  e  $S = 2,59$  e  $2,46$ , respectivamente. Os valores estatísticos encontrados para estes parâmetros demonstraram que ambos os refinamentos atingiram bons níveis de ajuste, uma vez que S deve ser se aproximar ao máximo a 1,0, no entanto, na prática, valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado [15]. Desta forma, foi possível confirmar que o material obtido pelo ensaio de sublimação do OXA<sub>comercial</sub> consiste neste mesmo ácido, (OXA<sub>sublimado</sub>), e não de produtos de sua decomposição, pois alguns estudos relatam o ponto de fusão do OXA com sendo em 101 °C [16], além de ser também relatado decomposição, como liberação de CO<sub>2</sub> para essa substância a partir de 148 °C [17].



**Figura 2** – Padrões de Difração obtidos para as amostras de  $OXA_{\text{comercial}}$  (a) e  $OXA_{\text{sublimado}}$  (b) e seus respectivos refinamentos obtidos pelo Método de Rietveld (c) e (d).

### Caracterização do $OXA_{\text{comercial}}$ por Análises Térmicas (TG/DTG-DTA e DSC)

As curvas TG/DTG obtidas para o  $OXA_{\text{comercial}}$ , apresentadas pela Figura 3, evidenciaram a ocorrência de dois eventos de perda de massa, cujos dados estão descritos na Tabela 1.



**Figura 3** – Curvas TG/DTG-DTA obtidas para o  $OXA_{\text{comercial}}$ .

**Tabela 1** - Eventos térmicos (perda de massa) observados nas curvas TG/DTG da amostra de  $OXA_{\text{comercial}}$

AMOSTRA	EVENTO TÉRMICO	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	$\Delta m$		RESÍDUO (%)
			mg	%	
OXA	Desidratação	52,2 – 76,0	0,65	16,0	83,9
	Sublimação	147,9 – 179,0	3,35	81,8	6,2

O primeiro evento de perda de massa da amostra de  $OXA_{\text{comercial}}$  iniciou-se em 52,2 °C ( $T_{\text{onset}}$ ), sendo relacionado à desidratação deste material pela perda de duas moléculas de água de sua estrutura cristalina, confirmando que este ácido se encontra dihidratado, como relatado por Dollimore et al. (1970) [16]. O segundo evento observado nas curvas TG/DTG iniciou-se em 147,9 °C ( $T_{\text{onset}}$ ). Sangeeth e Mathammal (2017) [17] atribuíram a esse evento como sendo um evento de decomposição com a liberação de  $CO_2$ . Entretanto, a partir do ensaio de sublimação do  $OXA_{\text{comercial}}$  foi possível obter um material que consiste neste mesmo ácido ( $OXA_{\text{sublimado}}$ ), como confirmado por DRXP.

As curvas DTA (Figura 3) e DSC (Figura 4) obtidas para a amostra de  $OXA_{\text{comercial}}$  confirmaram os eventos térmicos de desidratação e de sublimação indicados pelas curvas TG/DTG. O primeiro evento ocorrendo no intervalo de temperatura de 52,0 a 76,0 °C e o segundo com ocorrência no intervalo de 147,9°C a 179,0°C.

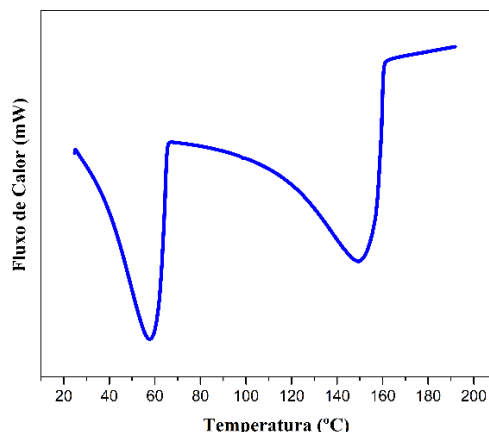


Figura 4 - Curva DSC obtida para o OXA<sub>comercial</sub>.

#### 4. Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou a caracterização estrutural e térmica do ácido oxálico, bem como a elucidação do seu evento de sublimação. Assim, foi possível confirmar que a amostra deste ácido encontra-se na sua forma dihidratada (forma mais estável em condições ambientais) e com boa estabilidade térmica. Além disso, ao contrário do que foi relatado em alguns estudos, nas condições experimentais utilizadas, observou-se pela análise de TG/DTG-DTA que este composto sofreu sublimação a partir de 147,9 °C.

#### Referências bibliográficas

1. FREIDIG, A.K; GOLDMAN,I.L.**Variation in oxalic acid content among commercial table beet cultivars and related crops**. Journal of the American Society for Horticultural Science, **136**(1): 54-60, 2011.
2. CEFOLA, M; PACE, B. **Application of oxalic acid to preserve the overall quality of rocket and baby spinach leaves during storage**. Journal of Food Processing and Preservation, **39**(6): 2523-2532, 2015.
3. AGUIAR, M, R, M, P; GEMAL, A, L; SAN GIL, R, A, S. **Caracterização de polimorfismo em fármacos por ressonância magnética nuclear no estado sólido**. Química Nova, **22**(4): 553-564, 1999.
4. ARAUJO, G. L. B; PITALUGA JR, A; ANTONIO, S. G; SANTOS, C. D. O. P; MATOS, J. D. R; **Polimorfismo na produção de medicamentos**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, **33**(1): 27-36, 2012.
5. THALLADI, V.R.; NÜSSE, M; BOESE, R.**The melting point alternation in  $\alpha$ ,  $\omega$ -alkanedicarboxylic acids**. Journal of the American Chemical Society, **122**(38): 9227-9236, 2000.
6. BHATTACHARYA, S; SARASWATULA, V. G; SAHA, B. K. **Thermal Expansion in Alkane Diacids Another Property Showing Alternation in an Odd-Even Series**. Crystal Growth and Design, **13**(8): 3651-3656, 2013.
7. SABINE, T; COX, G; CRAVEN, B. **A neutron diffraction study of  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate**. Acta Crystallographica Section B, **25**(12): 2437-2441, 1969.
8. KARKI, S; FÁBIÁN, L; FRIŠČIĆ, T; JONES, W. **Powder X-ray diffraction as an emerging method to structurally characterize organic solids**. Organic Letters, **9**(16): 3133-3136, 2007.
9. BRUNO, I. J; COLE, J. C; EDINGTON, P. R; KESSLER, M; MACRAE, C. F; MCCABE, P; Pearson, J; TAYLOR, R. **New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures**. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, **58**(3), 389-397, 2002.
10. OLIVEIRA, M. A; YOSHIDA, M. I; GOMES, E. C. D. L. **Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica**. Química Nova, **34**(7):1224-30, 2011.
11. IONASHIRO, M; CAIRES ,F.J; GOMES, D. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 1. Ed. Giz. São Paulo, 2005. 82 p.
12. MOTHÉ, C.G; AZEVEDO A.D. **Análise térmica de materiais**. 1 Ed. São Paulo: ArtLiber, 2002. 324 p.
13. CRAIG, D.Q; READING,M. **Thermal analysis of pharmaceuticals**: 1 Ed,CRC Press, New York, 2006. 400 p.
14. CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 3 Ed, São Paulo: Artliber, 2017.445 p.
15. PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2 ed. Springer Science & Business Media, 2008. 741 p.
16. Han, L.; Xie, S.; Ma, G.; Sun, J.; Jia, Y.; Jing, Y. **Test and improvement of the cyclic stability of oxalic acid dihydrate for thermal energy storage**. Thermochimica Acta, **645**(1): 24-30, 2016.
17. DOLLIMORE, D; GRIFFITHS D. **Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2**(3): 229-250, 1970.
18. SANGEETHA, M; MATHAMMAL, R. **Establishment of the structural and enhanced physicochemical properties of the cocrystal-2-benzyl amino pyridine with oxalic acid**. Journal of Molecular Structure, **1143**(2): 192-203, 2017.