

# Técnica de Análise Térmica (TA) de Materiais

TG – Termogravimetria

DTA – Análise Térmica Diferencial

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

Katia Cristiane Gandolpho Candioto

# Métodos de análise térmica

Análise térmica significa a análise de uma mudança de propriedade da amostra, que está relacionada a uma alteração da temperatura.

## Objetivo

Avaliar **propriedades físicas** em função da temperatura

Refletem:

- mudanças físicas
- mudanças químicas

- Programa de temperatura
- Controle de atmosfera

# Métodos de análise térmica

<b>Método</b>	<b>Propriedade medida</b>	<b>Abreviatura</b>
Termogravimetria	Massa	TG (TGA)
Análise Térmica Diferencial	Diferença de temperatura entre a amostra referência	DTA
Calorimetria Diferencial de varredura ou exploratória	Diferença de energia entre a amostra e a referência	DSC
Análise termomecânica	Características mecânicas	TMA
Termodilatometria	Dimensões	----
Análise dinâmico-mecânica	Propriedades dinâmico-mecânicas	DTMA
Análise dinâmico-dielétrica	Propriedades dielétricas	DEA
Termoacustimetria	Propriedades acústicas	----
Termoptometria	Propriedades óticas	----
Termomagnetometria	Propriedades magnéticas	----
Detecção de gás desprendido	Detecção de produtos voláteis	EGD
Análise de gás desprendido	Massa de gás desprendido	EGA

# Métodos de análise térmica

## As propriedades físicas podem ser monitoradas de diferentes formas:

- valor absoluto da propriedade

Exemplo: massa em função da temperatura

- diferença entre uma propriedade da amostra em relação a uma referência

Exemplo: diferença de temperatura em função da temperatura

- taxa de mudança da propriedade avaliada, quando a temperatura é alterada.

Exemplo: variação da massa em função da temperatura ( $dm/dt$ )

# Métodos de análise térmica

## Formas de conduzir um experimento:

### Dinâmica

- a amostra é submetida a um aquecimento ou resfriamento a taxa constante
- monitora-se as propriedades em função da temperatura

### Isotérmico

- a amostra é mantida a temperatura constante
- monitora-se as propriedades em função do tempo a uma temperatura constante

# Vantagens da análise térmica

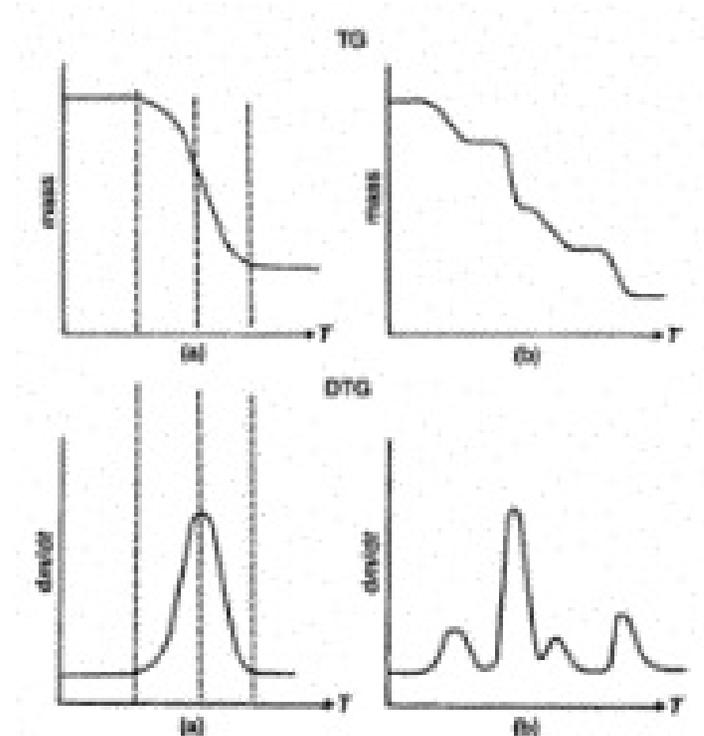
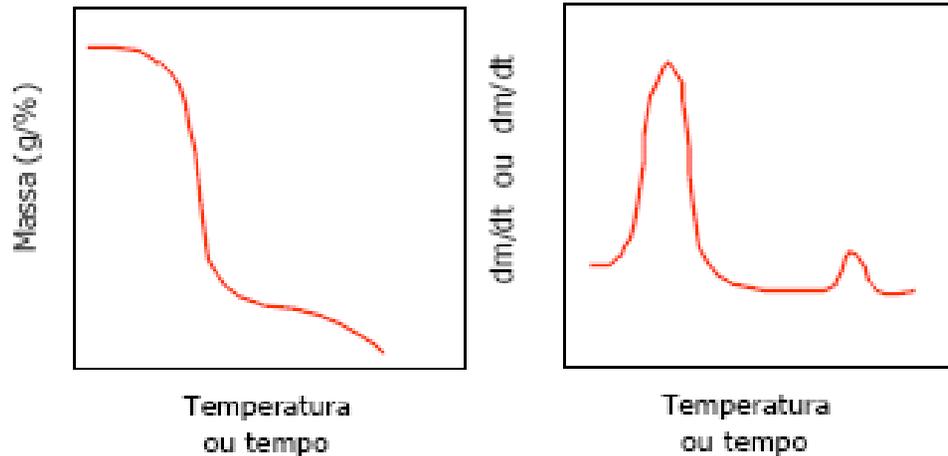
1. A amostra pode ser estudada numa larga faixa de T usando várias T programadas;
2. Quase todas as formas físicas de amostras podem ser utilizadas (sólido, líquido, gel);
3. Pequena quantidade de amostra ( $0,1\mu\text{g}$  –  $10\text{mg}$ ) é requerida;
4. Padronização de atmosfera;
5. O tempo requerido para completar faixas de experimento por muitos minutos a muitas horas;
6. Instrumentos de TA são “baratos”.

# Termogravimetria

Princípio:  • monitoramento da massa em função da temperatura no modo varredura ou em função do tempo no modo isoterma.

Modos de aplicação:  {

- Isotérmico ou estático
- Quase-estático
- Dinâmico



## Em todos os estudos onde há variação de massa

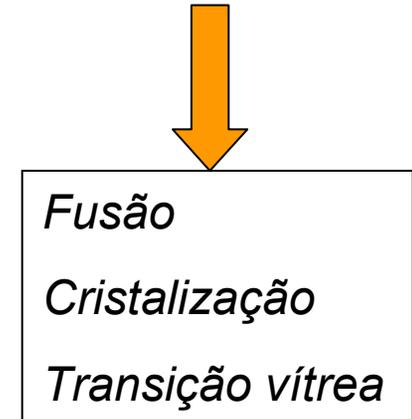


*Sublimação*  
*Vaporização*  
*Absorção*  
*Desorção*  
*Adsorção*  
*Oxidação*  
*Redução*  
*Decomposição*

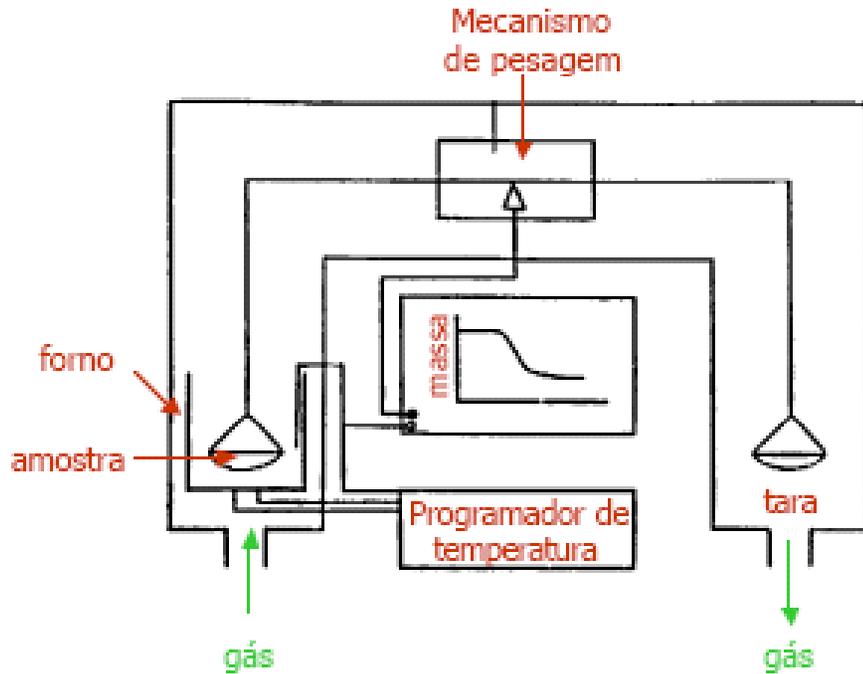


*sólido* → *gás*  
*sólido*<sub>1</sub> → *gás* + *sólido*<sub>2</sub>  
*gás* + *sólido*<sub>2</sub> → *sólido*<sub>2</sub>  
*sólido*<sub>1</sub> + *sólido*<sub>2</sub> → *gás* + *sólido*<sub>3</sub>

## Estudos onde não há variação de massa

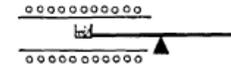


# Equipamento de TG



## Configurações do forno

Horizontal

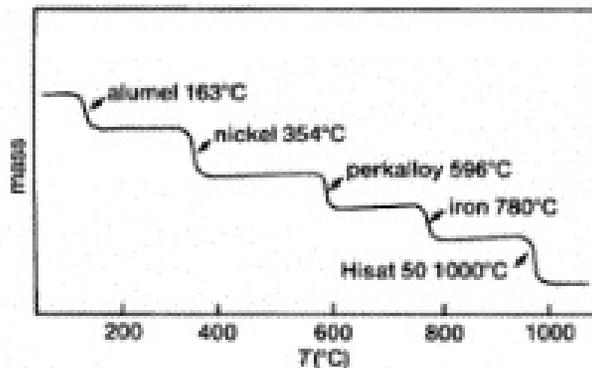


Vertical

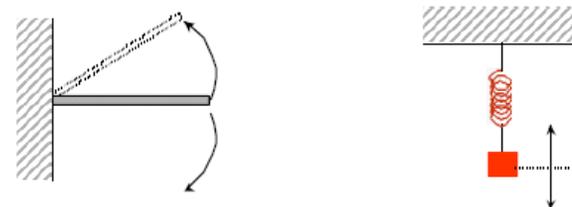


## Classificações da balança:

Calibração: utilização de massas conhecidas



## Deflexão



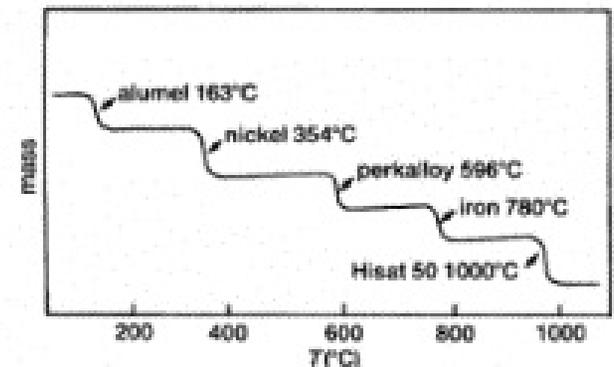
## Compensação



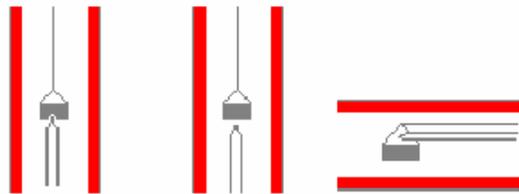
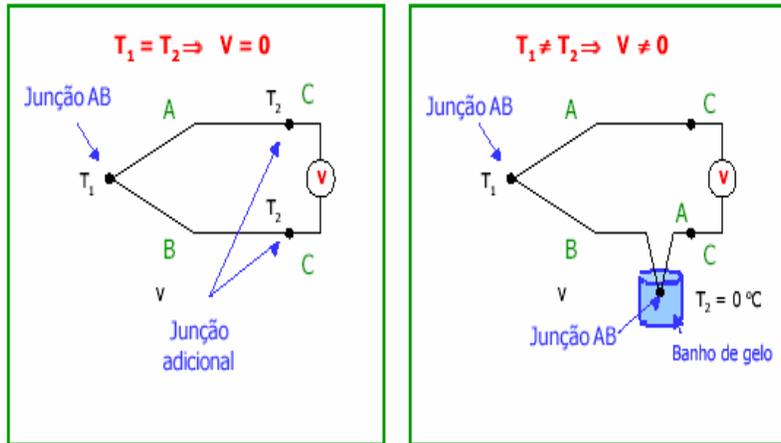
# Calibração

- Materiais com temperatura de fusão definidas;
- Materiais que perdem as propriedades ferromagnéticas a uma temperatura bem definida.

Material	$T_f$ (°C)	Material	Temperatura Curie (°C)
Índio	156,6	Alumel	163
Estanho	132,0	Permanorm 3	259
Chumbo	327,5	Níquel	354
Zinco	419,6	Mumetal	381
Alumínio	660,4	Permanorm 5	454
Prata	961,9	Perkalloy	596
Ouro	1064,4	Trafoperm	750
Cobre	1084,5	Ferro	780
Níquel	1455	Hisat-50	1000
Paládio	1554	Cobalto	1120
Platina	1769		



# Termopar



a) Na amostra    b) No forno    c) Próximo a amostra

Posicionamento do termopar no forno.

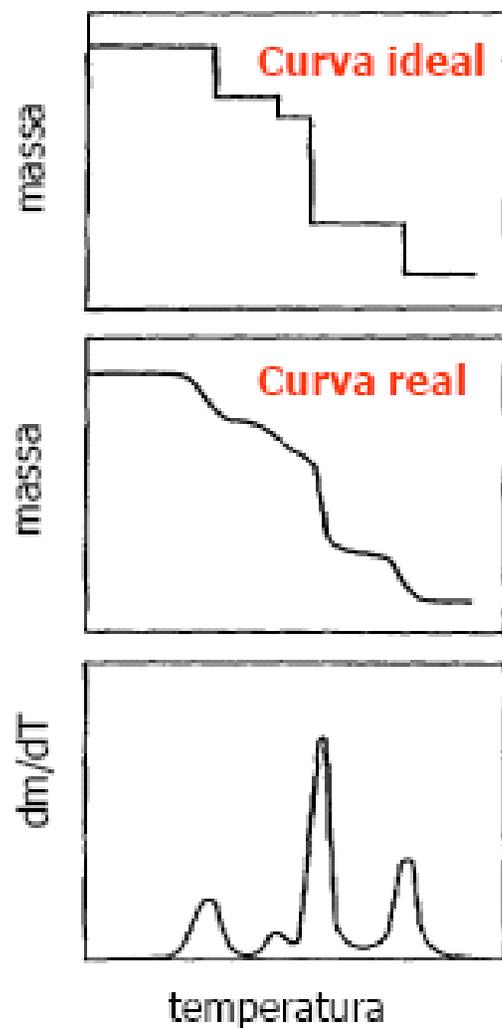
Tipo	Metal +	Metal -	Temperatura (°C)
B	Pt - 30%Rh	Pt - 6%Rh	0 / 1700
E	Chromel	Constantan	-200 / 900
J	Ferro	Constantan	0 / 750
K	Chromel	Alumel	-200 / 1250
N	Nicrosil	Nisil	-270 / 1300
R	Pt-13%Rh	Pt	0 / 1450
S	Pt-10%Rh	Pt	0 / 1450
T	Cu	Constantan	-200 / 350
C	W-5%Re	W-26%Re	0 / 2320

Constantan: Cu (45 - 60%) e Ni (55 - 40%)

Chromel: Ni (89%), Cr (9.8%) e traços de Mn e  $\text{Si}_2\text{O}_3$

Alumel: Ni (94%), Mn (3%), Al (2%),  $\text{Si}_2\text{O}_3$  (1%)

# Fatores que interferem na análise termogravimétrica



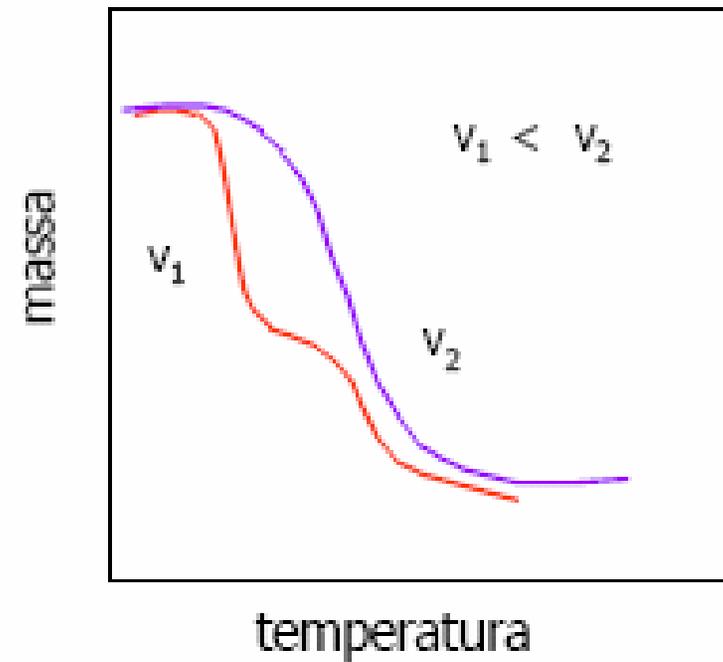
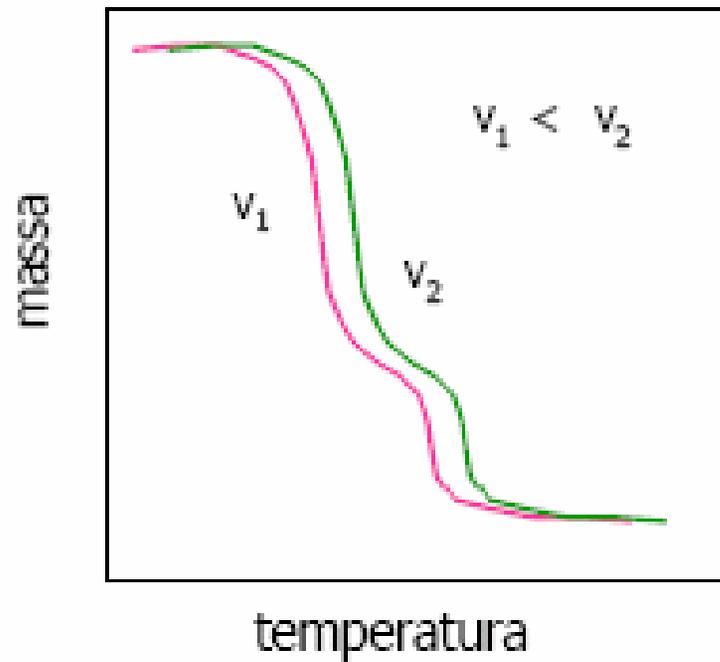
## 1. Fatores Instrumentais

- taxa de aquecimento
- atmosfera
- geometria do forno e porta amostra

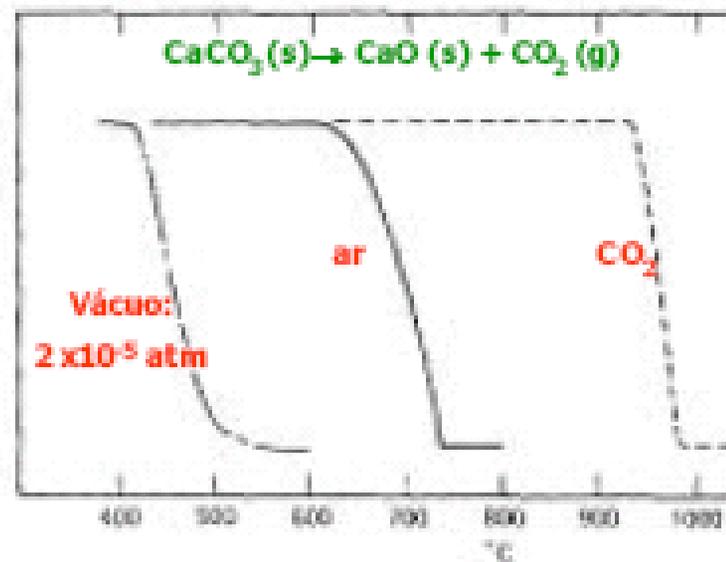
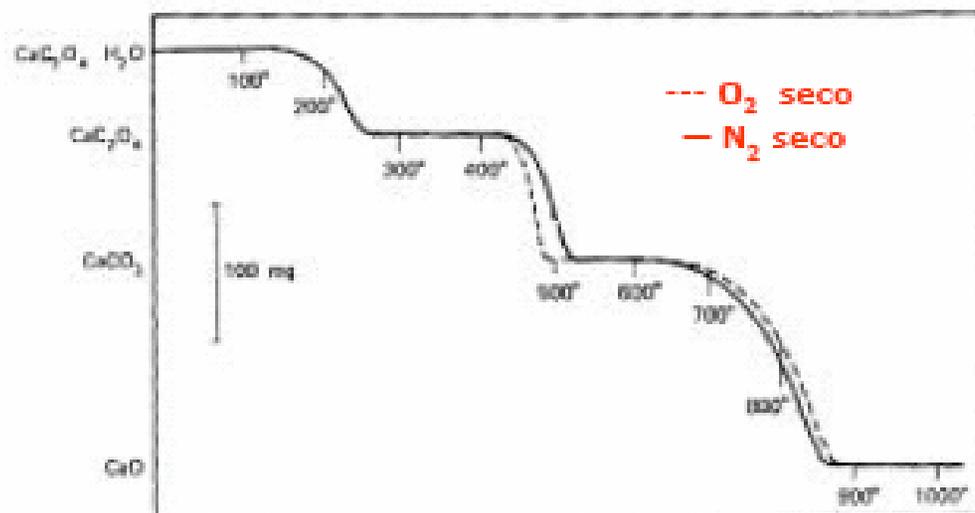
## 2. Características da Amostra

- quantidade
- solubilidade dos gases na amostra
- tamanho de partícula
- natureza da amostra
- condutividade térmica

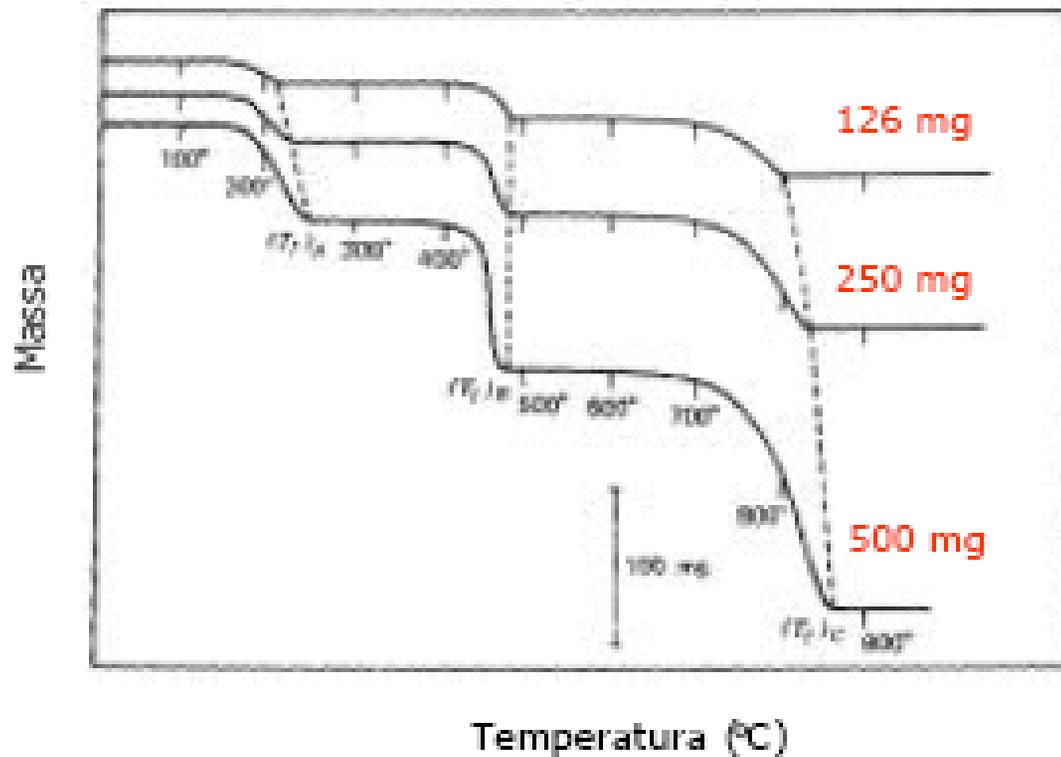
## Efeito da taxa de aquecimento



## Efeito da atmosfera no forno



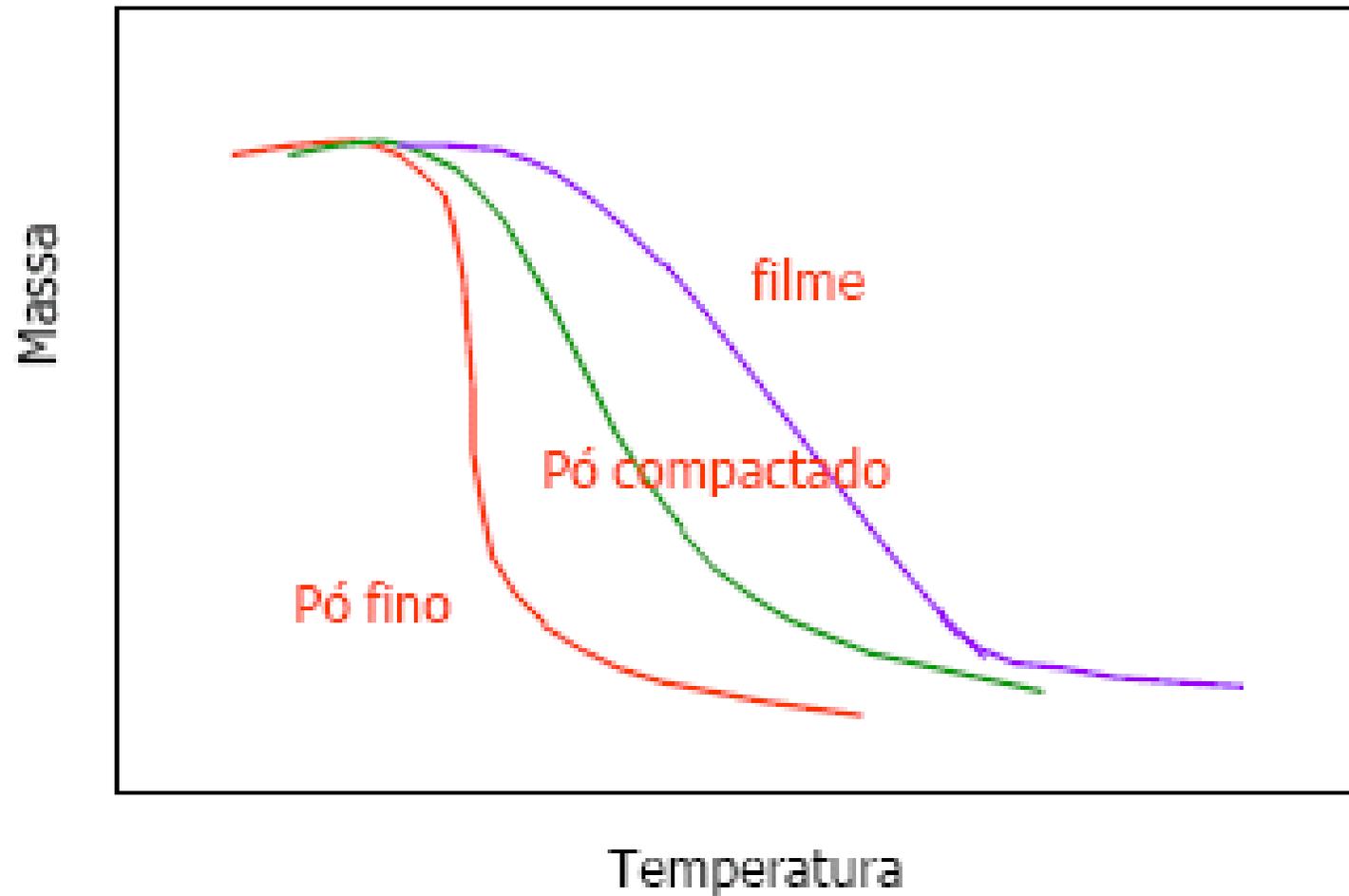
# Efeito da massa da amostra



300 °C/h

atmosfera estática de ar

## Efeito da forma da amostra



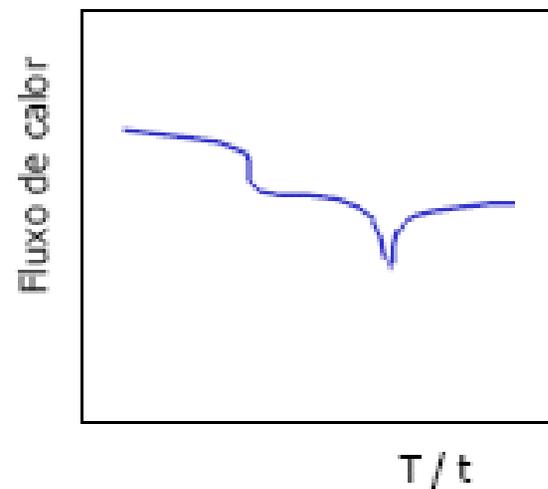
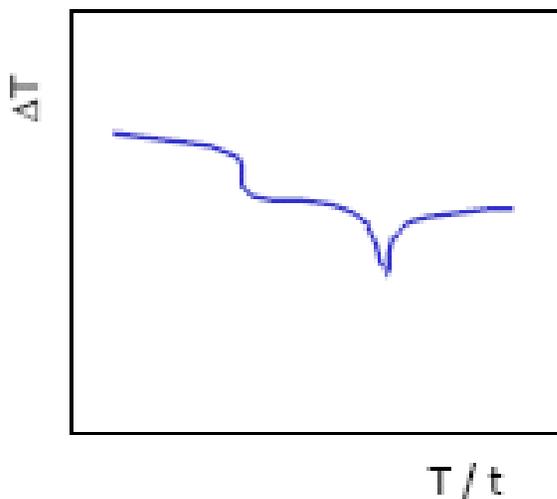
# Exemplos

# ***Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC***

## ***Análise Térmica Diferencial - DTA***

Princípio:

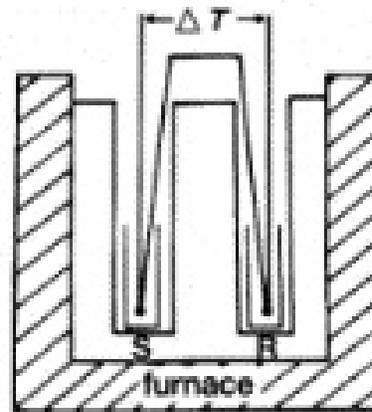
- Monitoramento de eventos que envolvem troca de calor: eventos endotérmicos e exotérmico
- Propriedades são medidas sempre em relação a uma referência:
  - diferença de temperatura entre amostra e referência - **DTA**
  - quantidade de calor envolvida em um evento - **DSC**



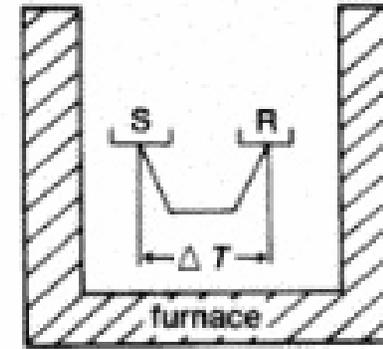
Em todos os processos envolvendo troca de calor.

Fenômenos	Processo	
	endotérmico	exotérmico
<i>Físicos</i>		
cristalização		x
fusão	x	
sublimação	x	
adsorção	x	
desorção		x
transição vítrea	mudança na linha de base	
capacidade calorífica	mudança na inclinação da linha de base	
<i>Químicos</i>		
quimiosorção		x
desidratação	x	
combustão		x
reação no estado sólido	x	x
polimerização		x

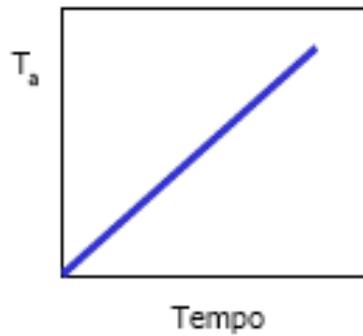
# DTA



(a)

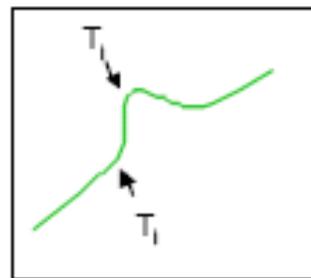


(b)

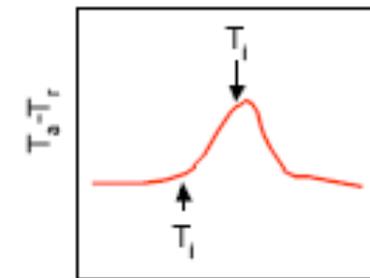


exotérmico

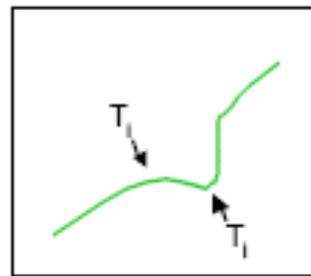
endotérmico



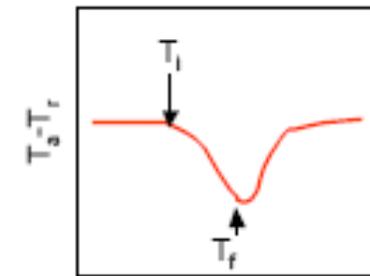
Tempo



Tempo



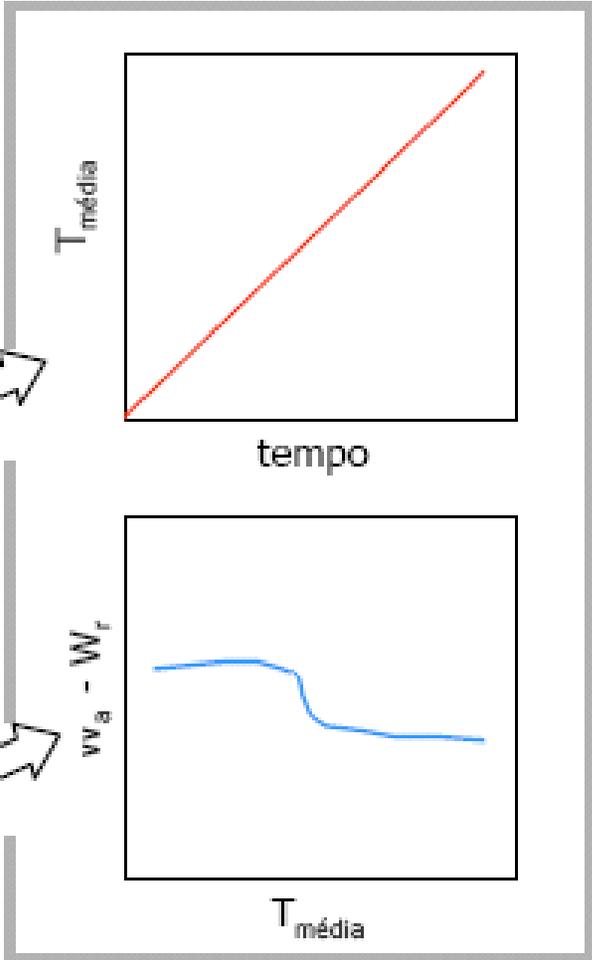
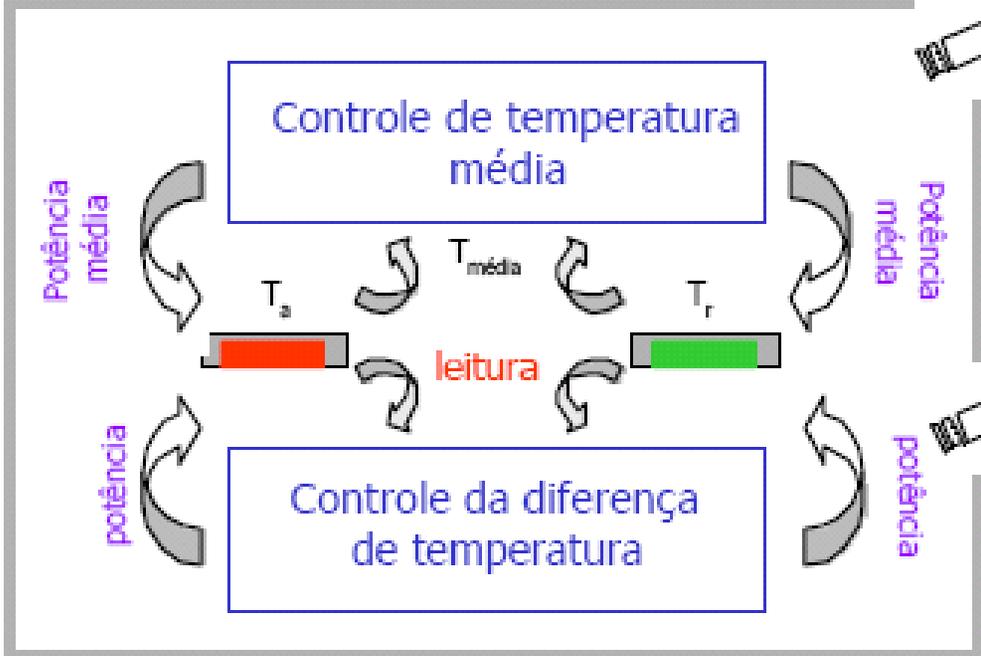
Tempo



Tempo

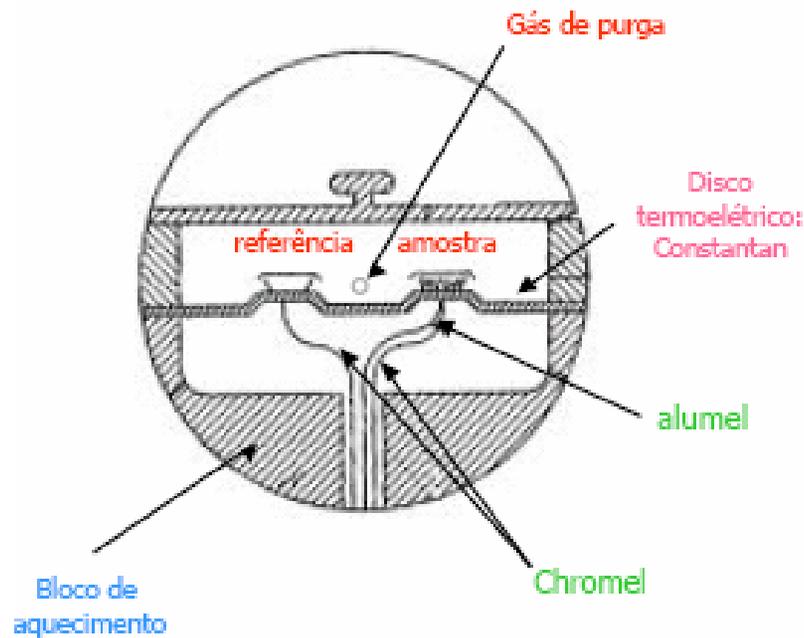
# DSC

# Compensação de calor

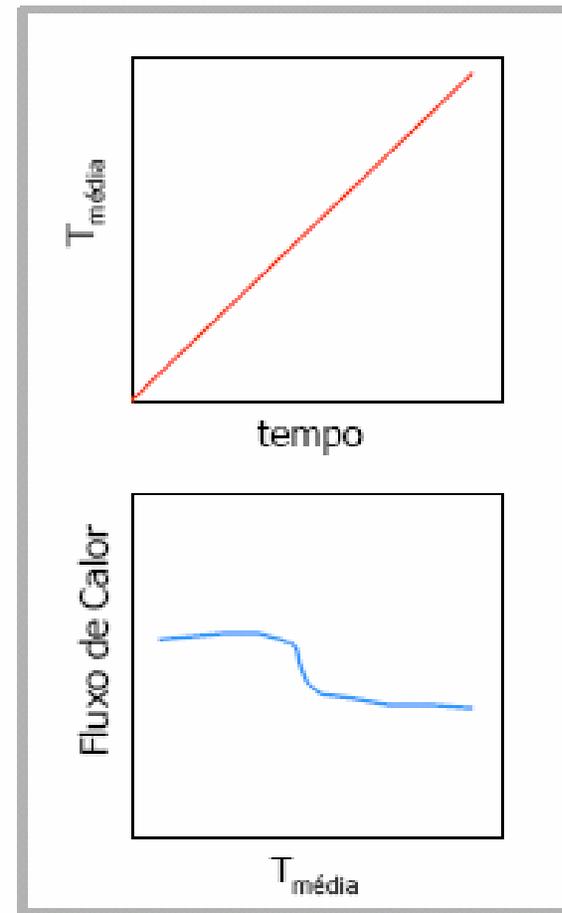


# DSC

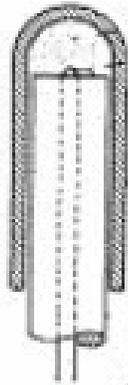
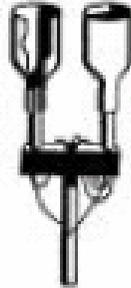
## Fluxo de calor



Parâmetro medido:  $\Delta T$   
 $\Delta T \approx$  diferença de calor



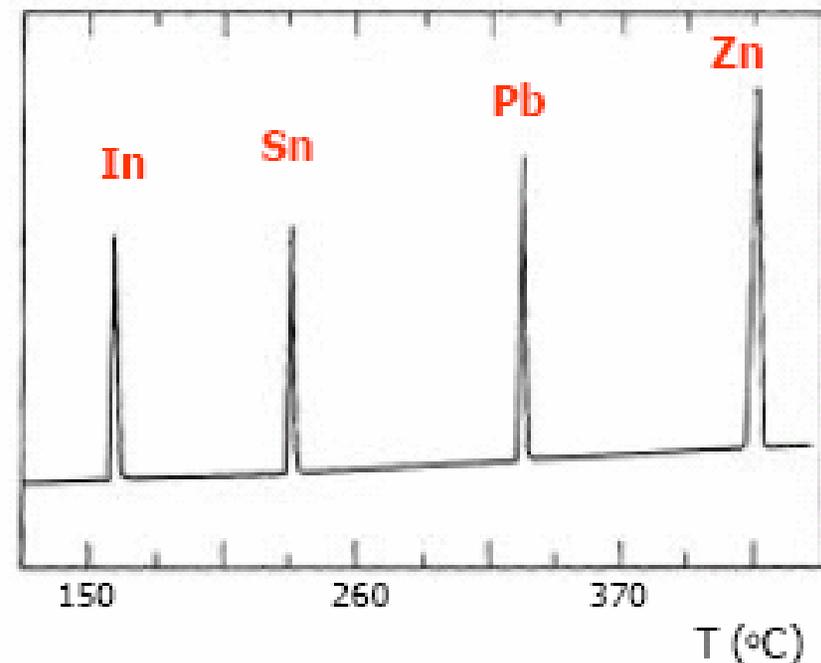
# Suporte para porta amostra de DTA



# Padrões para calibração de DSC e DTA

Material (J/g)	T (°C)	$\Delta H$
Cicloexano	-83,1	-
Dicloroetano	-32	-
Mercúrio	-38,83	11,5
Ácido Benzóico	123	148
$KNO_3$	127,7	50,48
Índio	156,6	28,42
Estanho	132,0	231,93
Chumbo	327,5	23,16
Zinco	419,6	112,0
$K_2SO_4$	583	48,49
Alumínio	660,3	400,1
Prata	961,8	104,7
Ouro	1064,2	63,7

## Curva típica de calibração



## DSC Compensação de Calor

$$\text{Área}_{\text{pico}} = \Delta H$$



Calibração: ajuste eletrônico

$\Delta H_{\text{exp}}$  comparado ao  $\Delta H_{\text{lit.}}$

## DSC Fluxo de Calor

- Conversão de  $\Delta T$  em  $\Delta H$ :

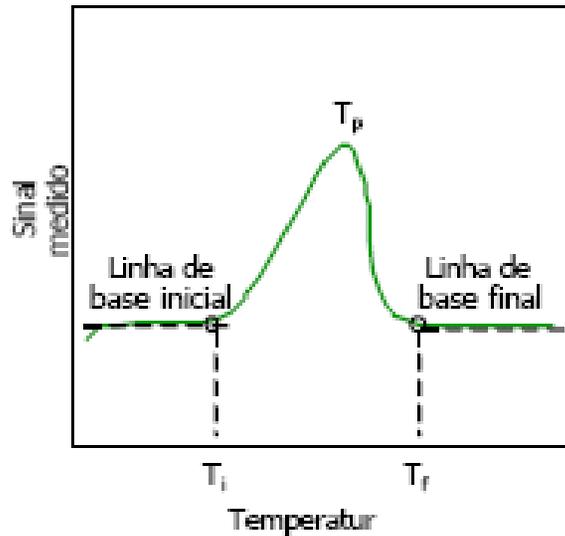
$$\Delta H \propto \Delta T \Rightarrow \Delta H = K \cdot \Delta T$$

Constante da cela  $K (=1)$

Calibração: Determinação de  $K$

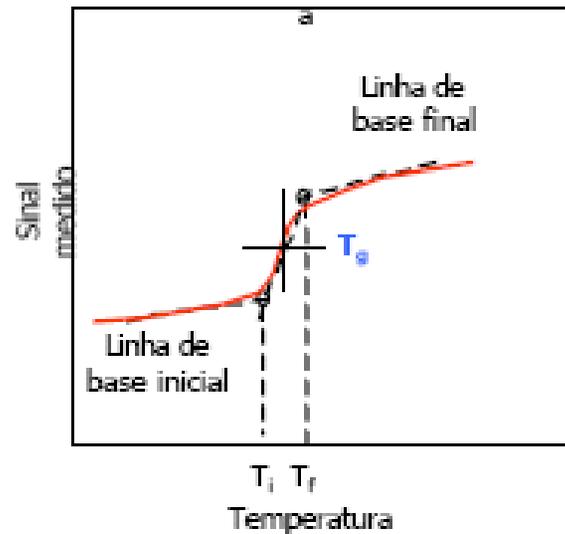
$$K = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H_{\text{lit.}}}$$

# Análise das curvas



Informações obtidas:

- Temperatura inicial
- Temperatura final
- Intervalo de temperatura
- Entalpia, temperatura



Informações obtidas:

- Temperatura inicial
- Temperatura final
- Intervalo de temperatura
- $T_g$  e  $\Delta C_p$

# Fatores que interferem a análise DTA e DSC

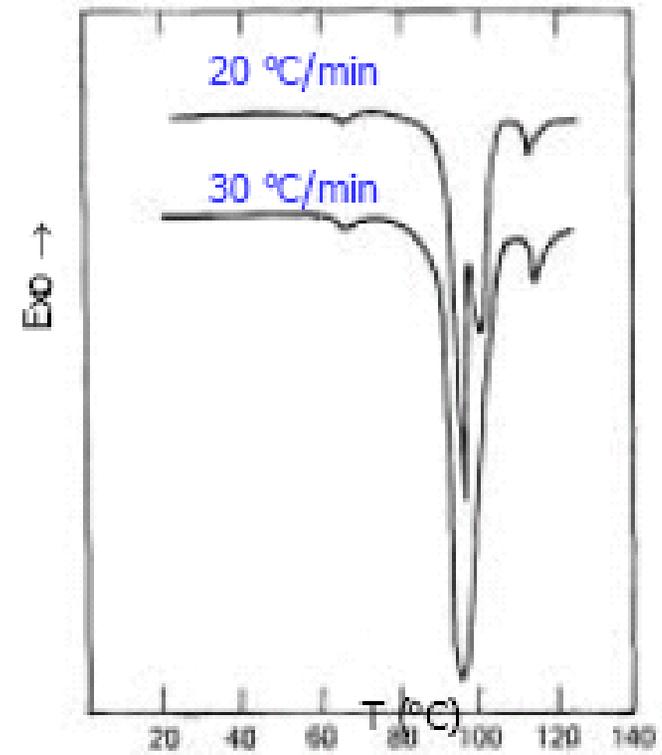
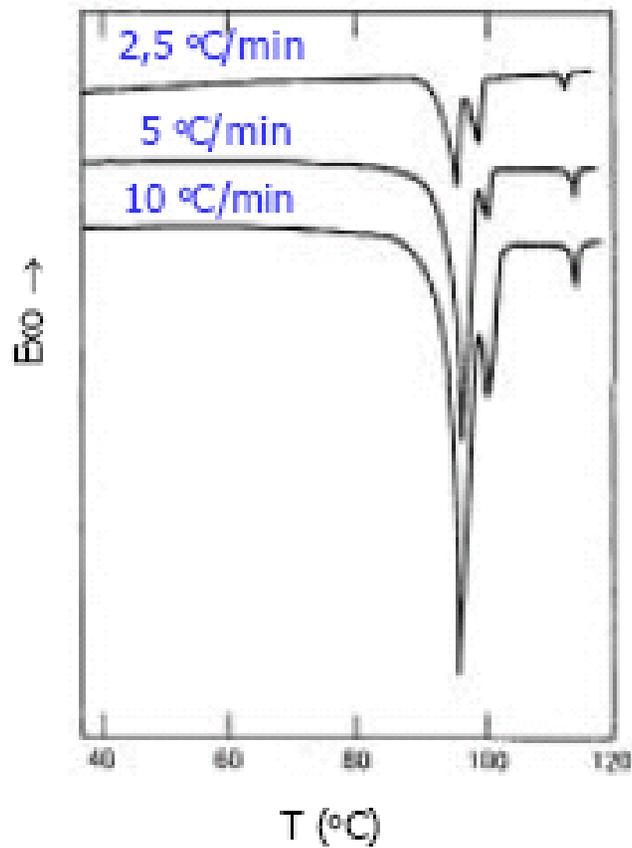
## 1. Fatores Instrumentais

- taxa de aquecimento
- atmosfera
- geometria do forno e porta amostra

## 2. Características da Amostra

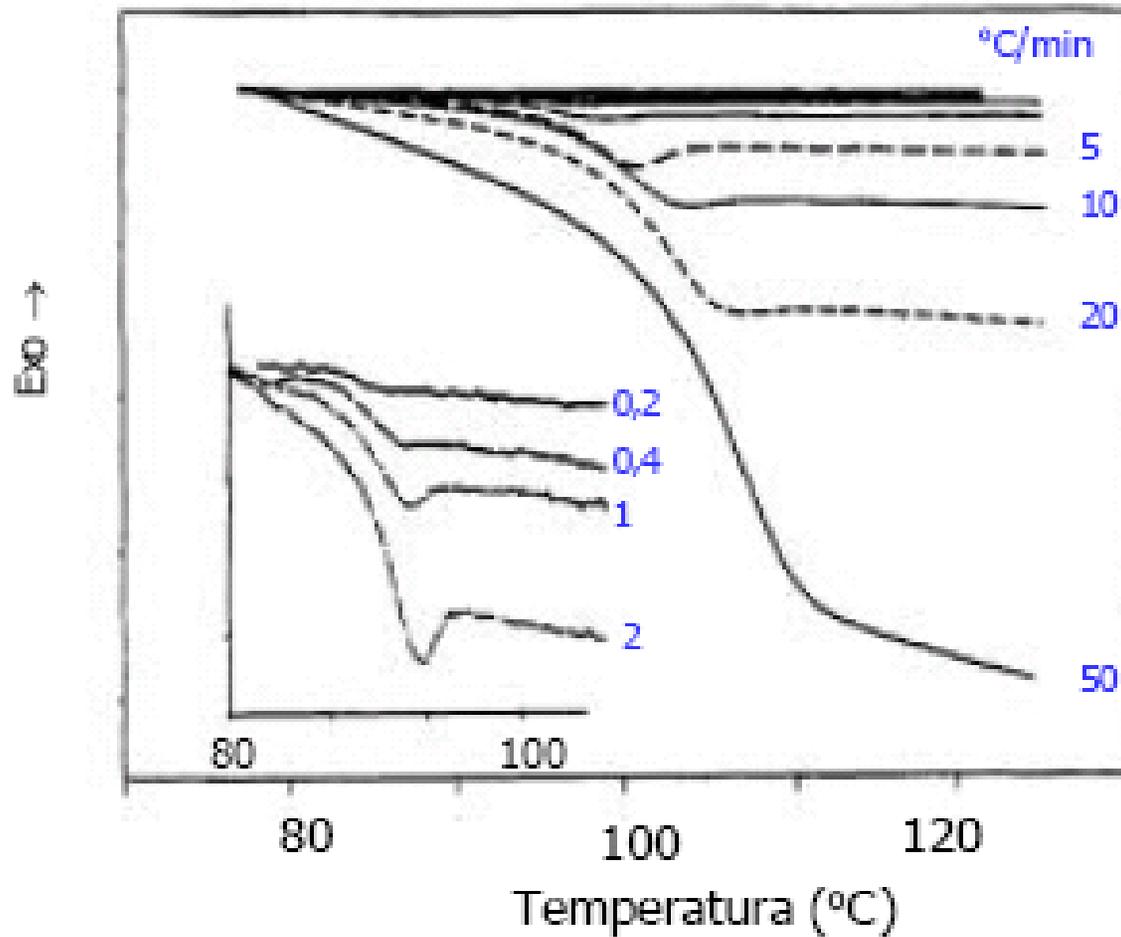
- quantidade
- capacidade calorífica
- tamanho de partícula
- natureza da amostra
- condutividade térmica

## Efeito da taxa de aquecimento sobre a fusão



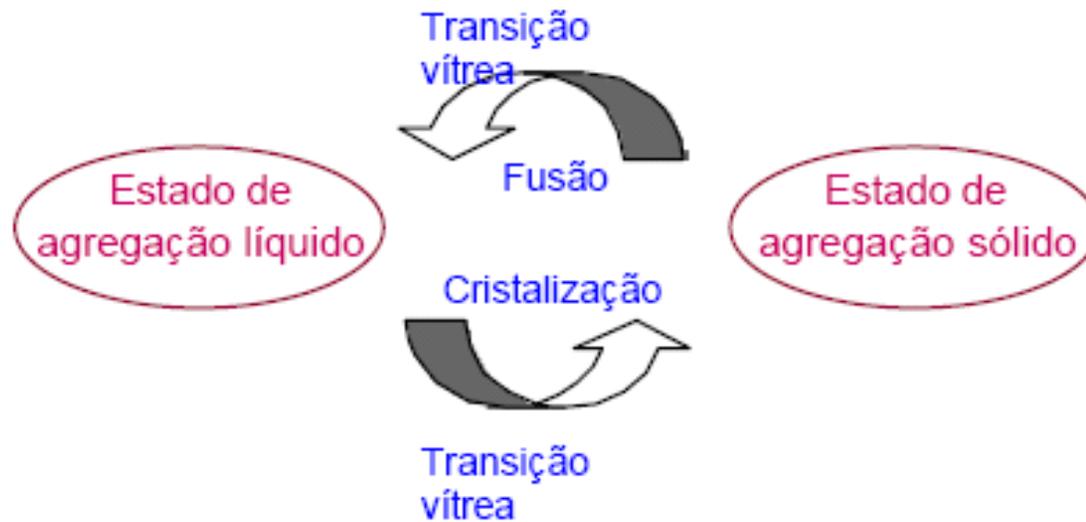
**Propionato de colesterol**

## Efeito da taxa de aquecimento sobre a transição vítrea

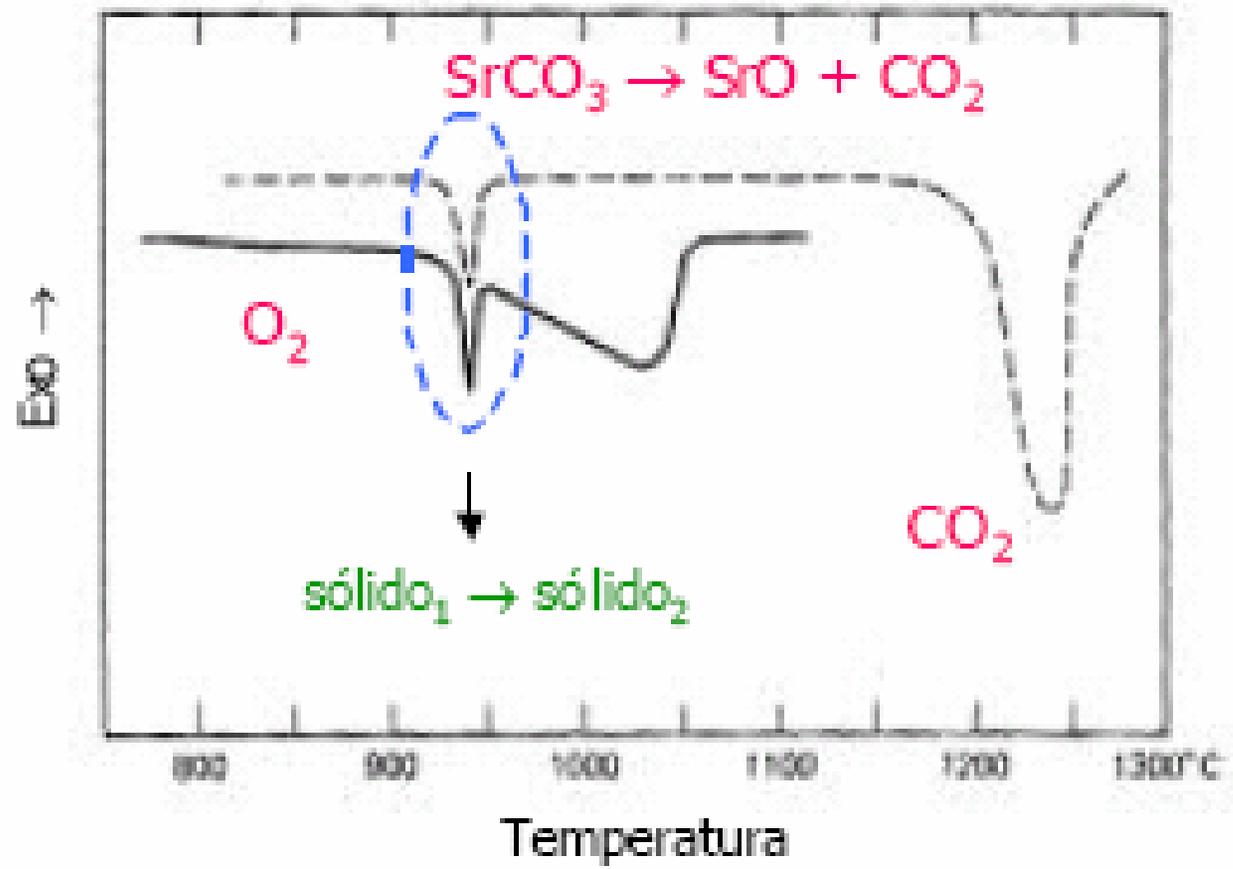


# Efeito da taxa de aquecimento sobre a transição vítrea

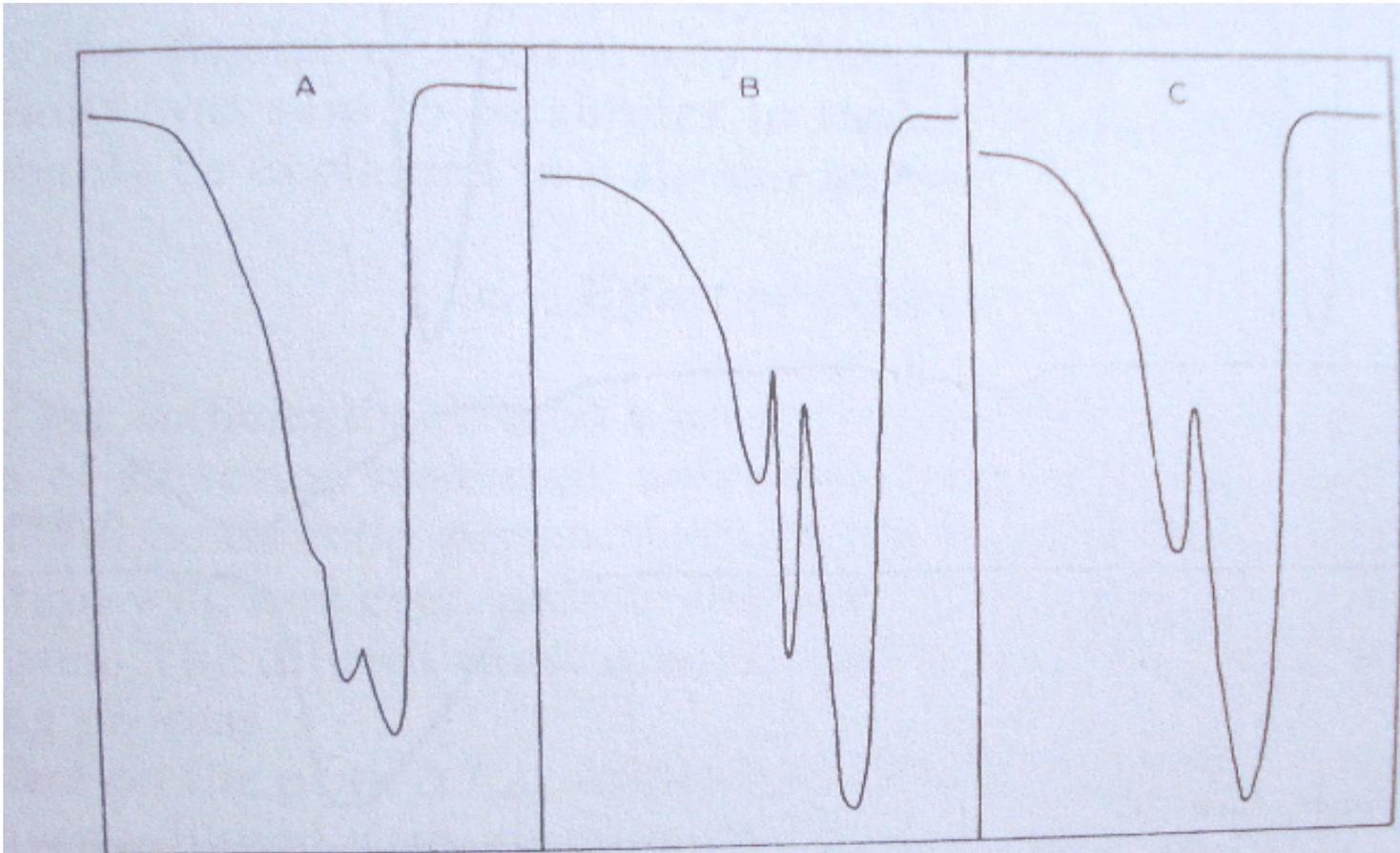
## O fenômeno da transição vítrea



## Efeito da atmosfera no forno



## Efeito do tamanho de partícula



Aumento do tamanho de partícula

Obrigada pela atenção!

[katia@ppgem.eel.usp.br](mailto:katia@ppgem.eel.usp.br)