

Técnicas de Análises Térmicas (*Thermal Analysis - TA*) de Materiais

TG – Termogravimetria

DTA – Análise Térmica Diferencial

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

Métodos de análises térmicas

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 análises térmicas

Método	Propriedade medida	Abreviatura
Termogravimetria	Massa	TG (TGA)
Análise Térmica Diferencial	Diferença de temperatura entre a amostra e a 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	----
Deteção de gás desprendido	Deteção de produtos voláteis	EGD
Análise de gás desprendido	Massa de gás desprendido	EGA

Métodos de análises térmicas

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 análises térmicas

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

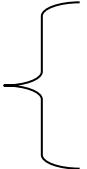
- a amostra é mantida a temperatura constante
- monitora-se as propriedades em função do tempo a uma temperatura constante

Vantagens das análises térmicas

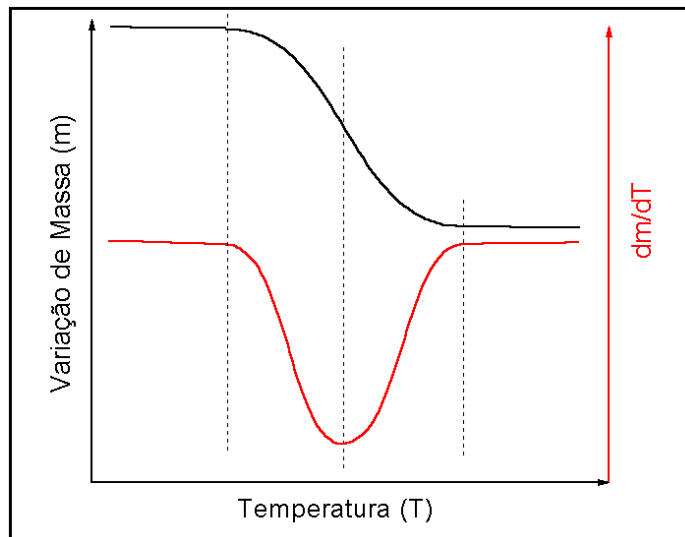
1. A amostra pode ser estudada numa larga faixa de T usando várias T programadas;
2. Quase todas as formas físicas de amostras podem ser utilizadas (sólido, líquido, gel);
3. Pequena quantidade de amostra ($0,1\mu\text{g}$ – 10mg) é requerida;
4. Padronização de atmosfera;
5. O tempo requerido para completar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

Termogravimetria (TG ou TGA)

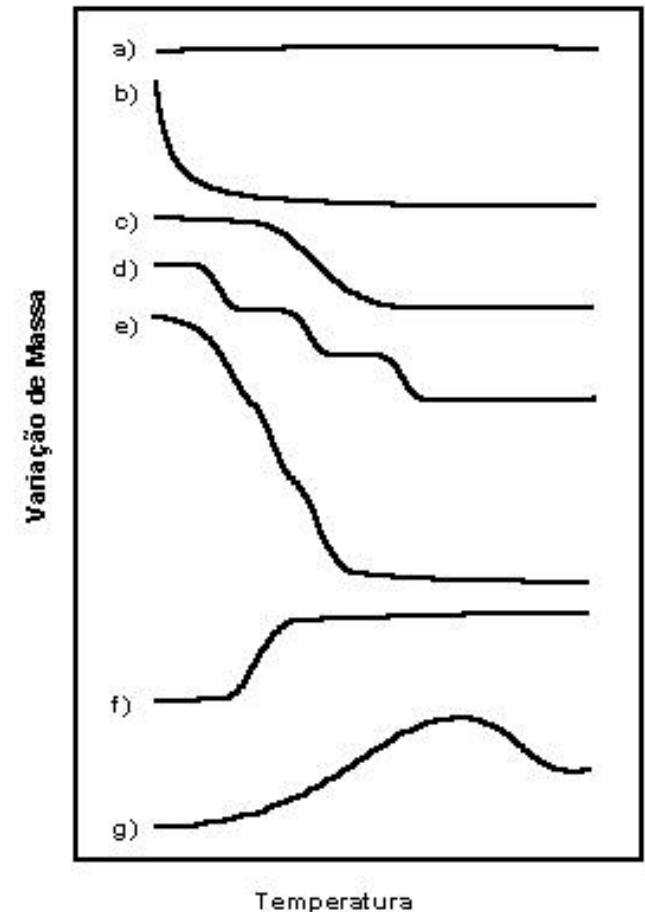
Princípio:  monitoramento da massa em função da temperatura (no modo varredura) ou em função do tempo (no modo isoterma).

Modos de aplicação:  

- Isotérmico ou estático
- Quase-estático
- Dinâmico



Determinação precisa de temperaturas para as quais iniciam-se processos de decomposição e oxidação, e temperatura em que a velocidade de decomposição ou oxidação é máxima.



TGA é aplicável em todos os estudos onde há variação de massa

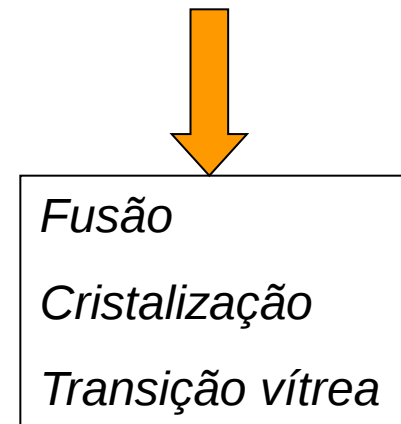


Sublimação
Vaporização
Absorção
Desorção
Adsorção
Oxidação
Redução
Decomposição

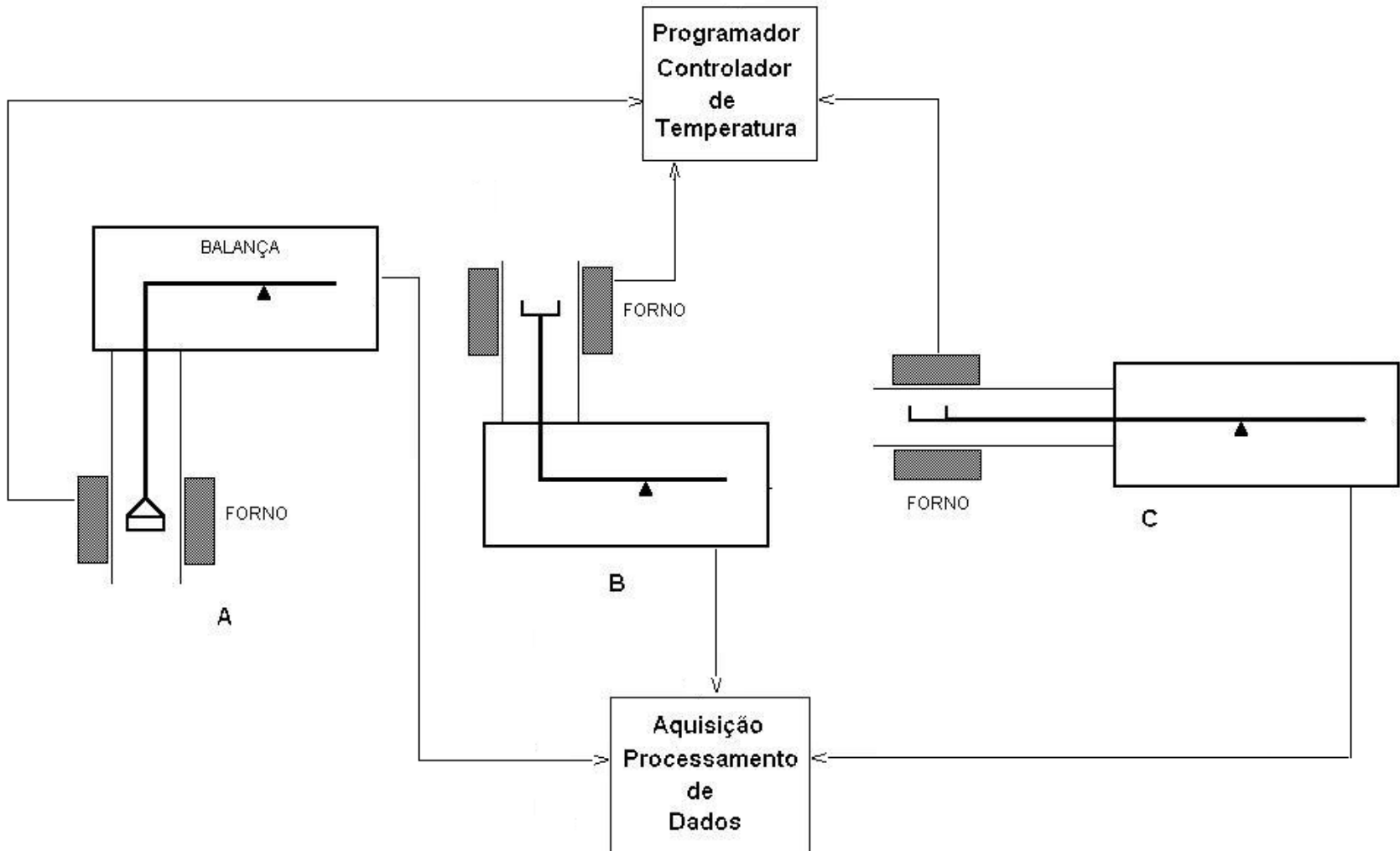


sólido → *gás*
*sólido*₁ → *gás* + *sólido*₂
gás + *sólido*₂ → *sólido*₂
*sólido*₁ + *sólido*₂ → *gás* + *sólido*₃

TGA também é aplicável em estudos onde não há variação de massa



Equipamentos de TG

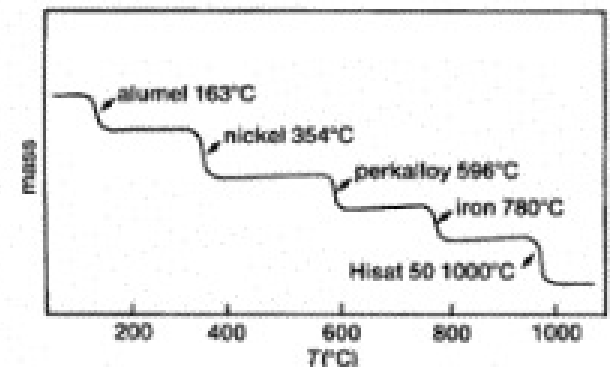


Calibração: utilização de massas conhecidas.

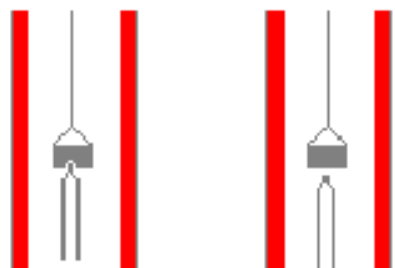
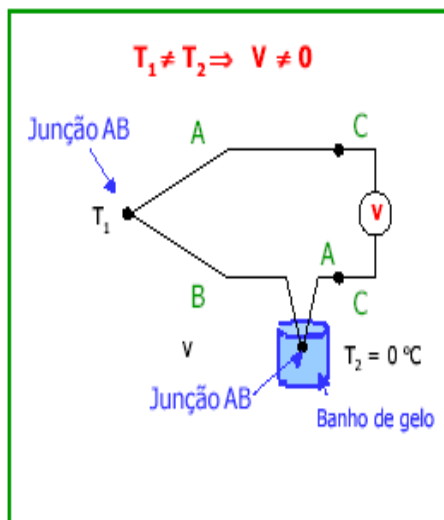
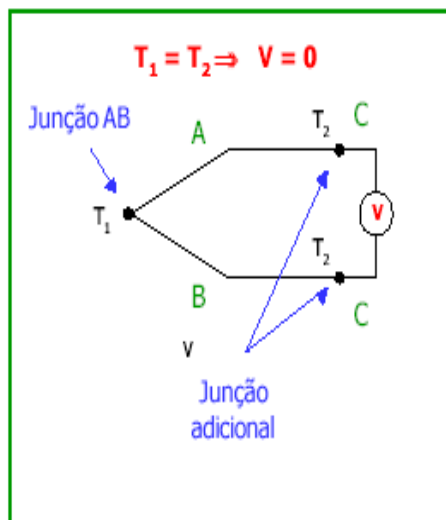
Calibração

- 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	231,9	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.

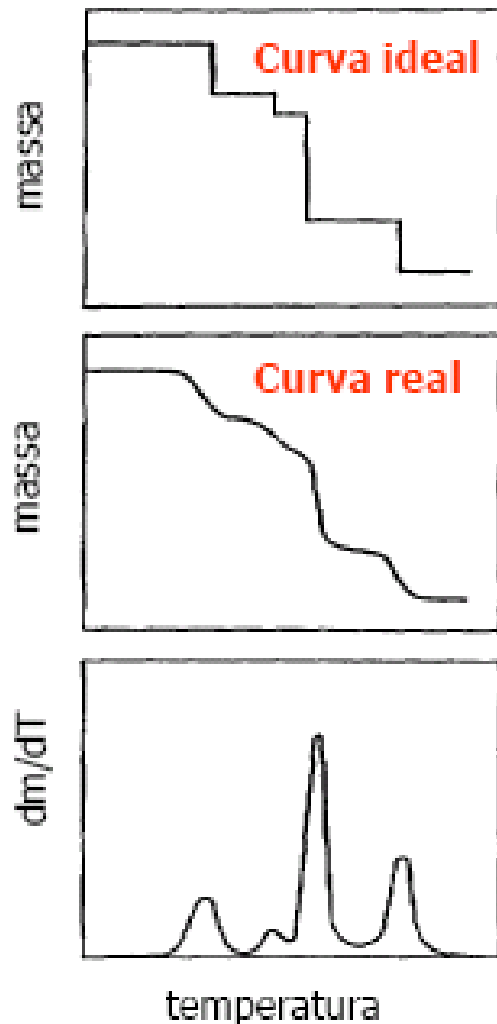
Tipo	Metal +	Metal -	Temperatura (°C)
B	Pt – 30%Rh	Pt – 6%Rh	0 / 1700
E	Chromel	Constantan	-200 / 900
J	Ferro	Constantan	0 / 750
K	Chromel	Alumel	-200 / 1250
N	Nicrosil	Nisil	-270 / 1300
R	Pt-13%Rh	Pt	0 / 1450
S	Pt-10%Rh	Pt	0 / 1450
T	Cu	Constantan	-200 / 350
C	W-5%Re	W-26%Re	0 / 2320

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

Chromel: Ni (89%), Cr (9.8%) e traços de Mn e Si₂O₃

Alumel: Ni (94%), Mn (3%), Al (2%), Si₂O₃ (1%)

Fatores que interferem na análise termogravimétrica



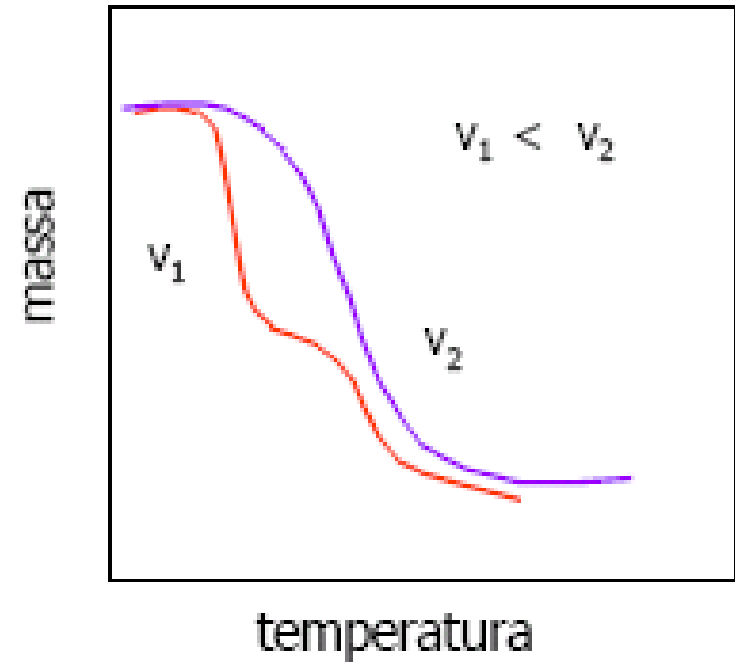
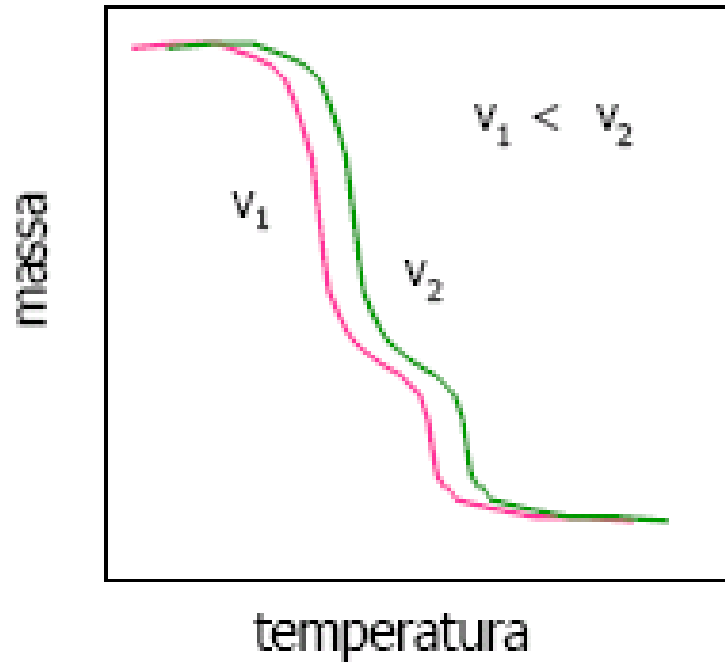
1. Fatores Instrumentais

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

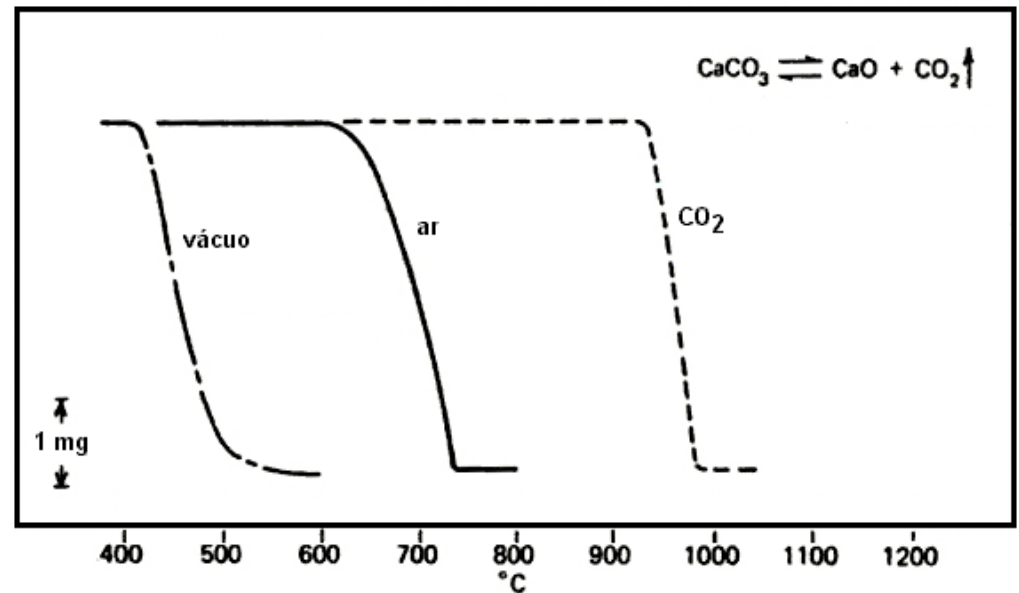
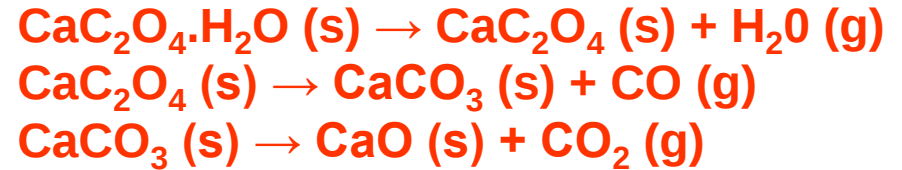
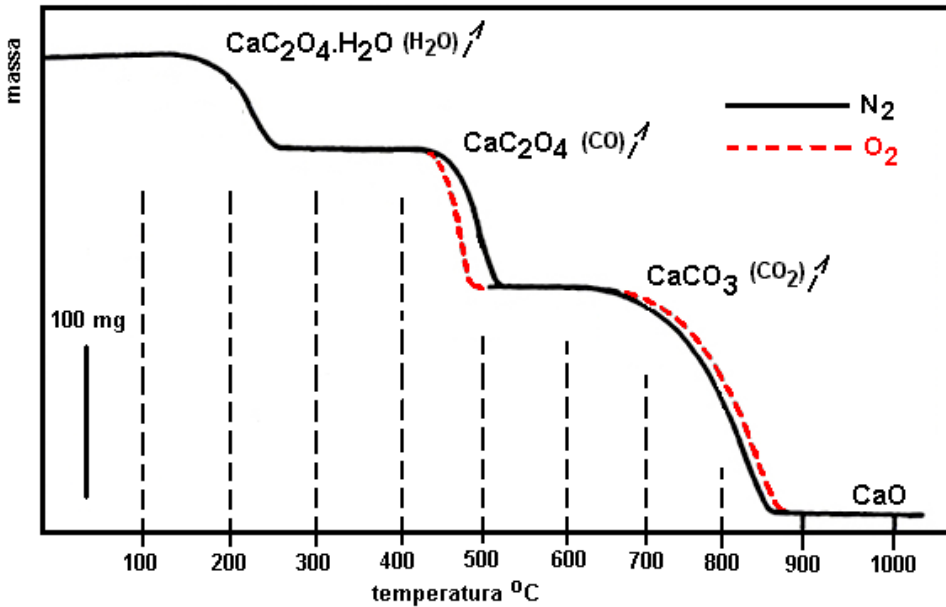
2. Características da Amostra

- quantidade
- contato amostra/atmosfera
- tamanho de partícula
- natureza da amostra
- condutividade térmica

Efeito da taxa de aquecimento

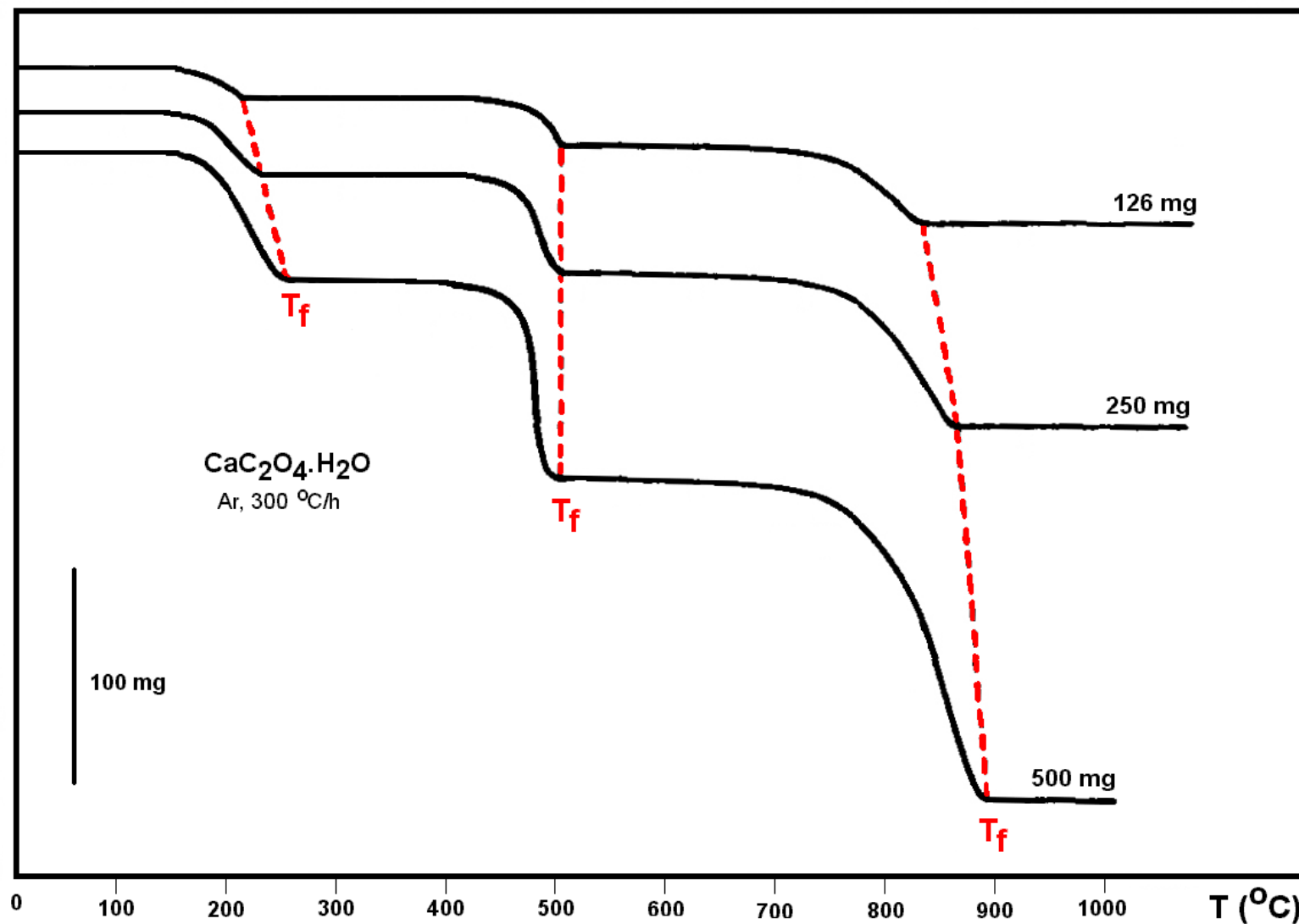


Efeito da atmosfera no forno

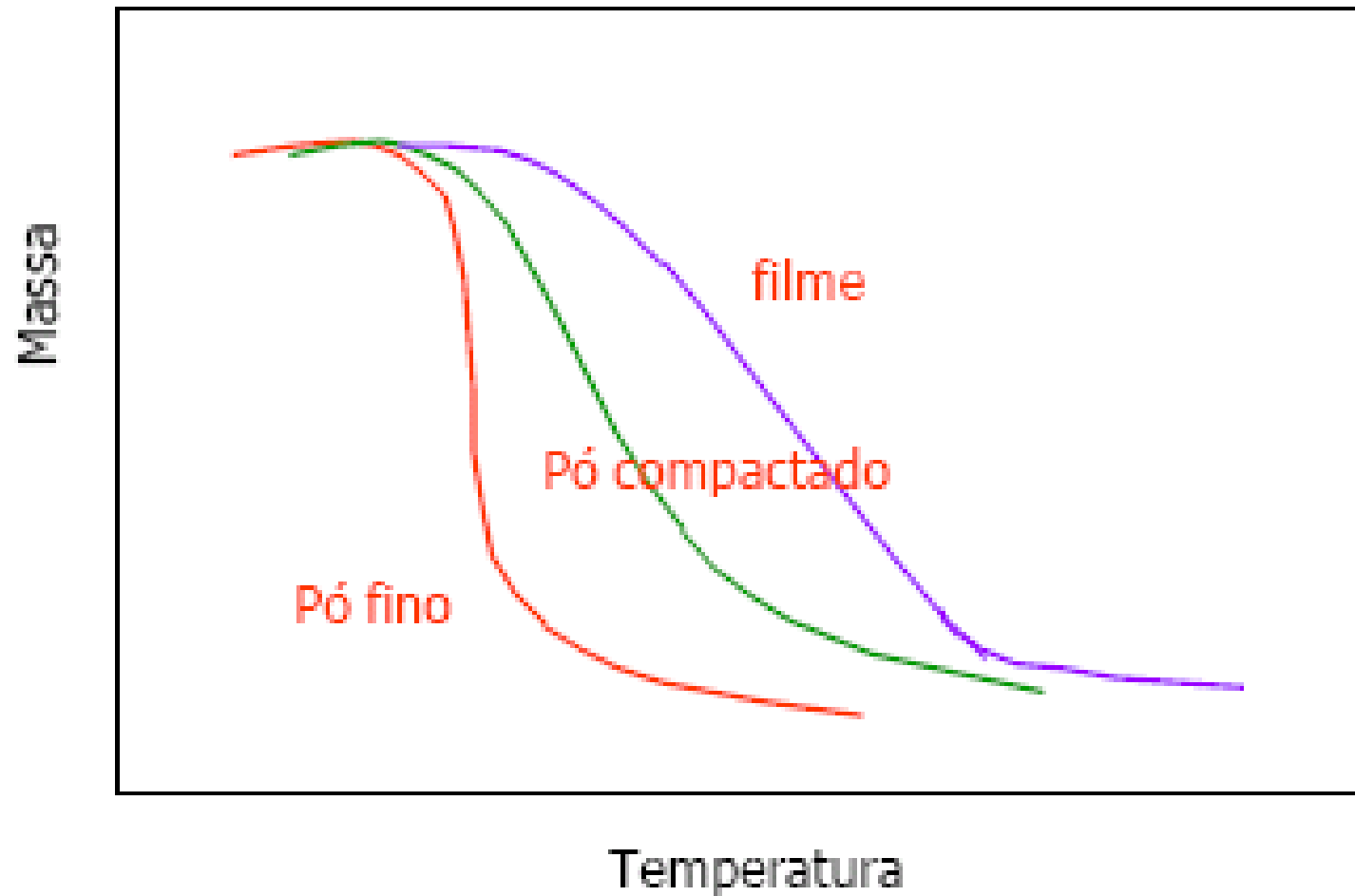


Efeito da massa da amostra

massa



Efeito da forma da amostra

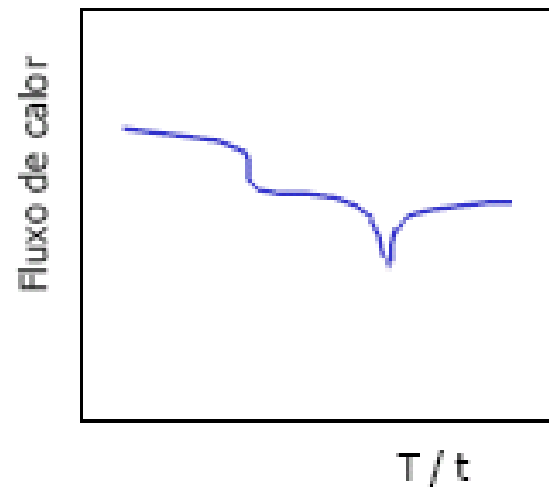
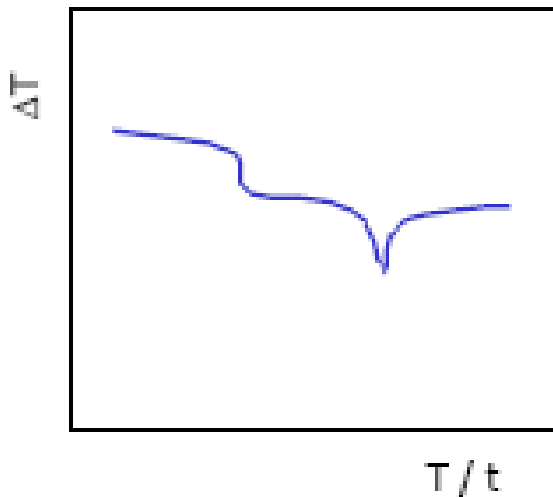


Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Análise Térmica Diferencial - DTA

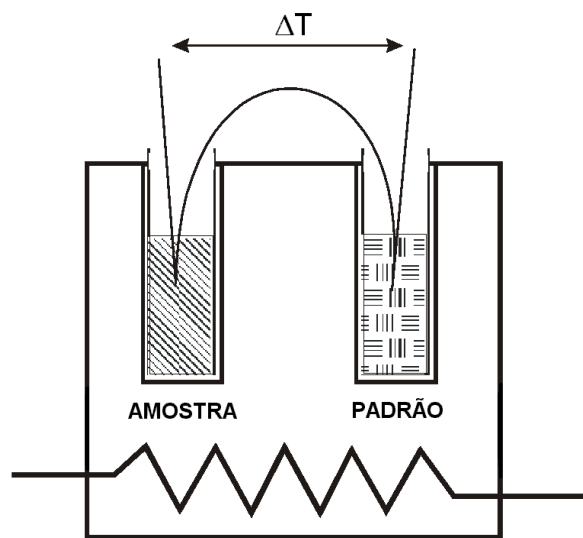
Princípio:

- Monitoramento de eventos que envolvem troca de calor: eventos endotérmicos e exotérmicos
- 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**

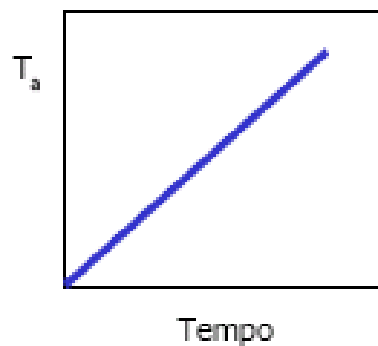


Em todos os processos envolvendo troca de calor.

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

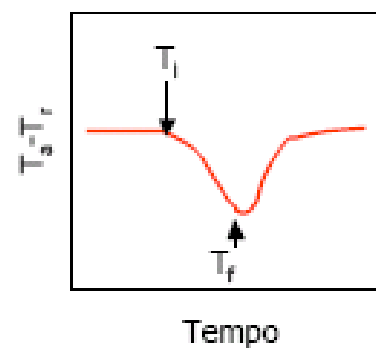
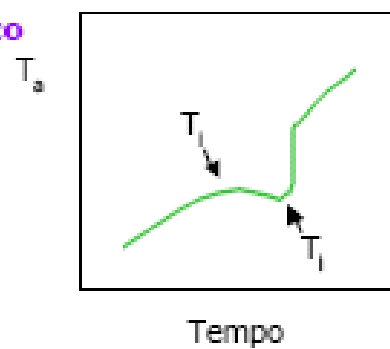
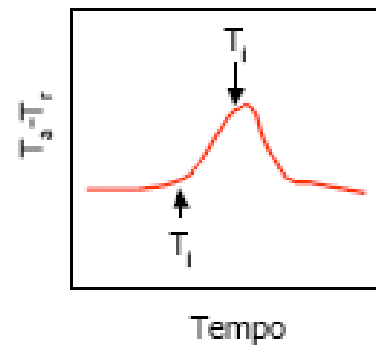
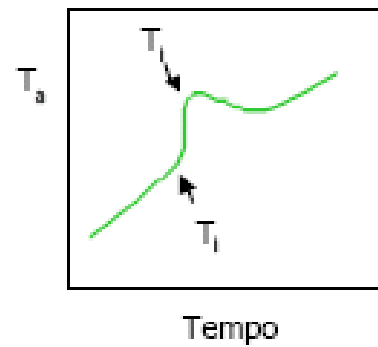


DTA

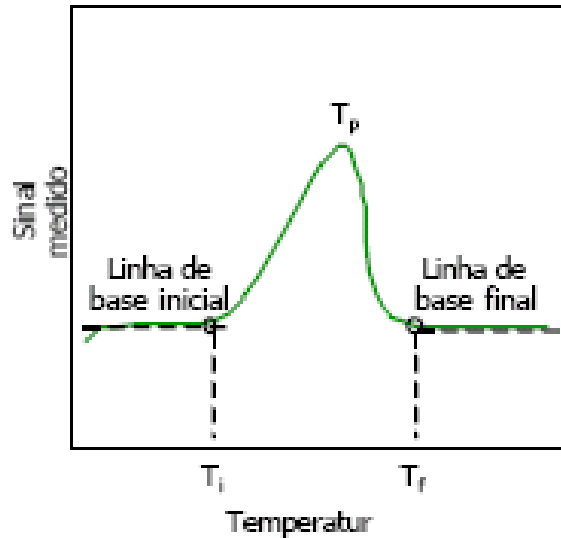


exotérmico

endotérmico

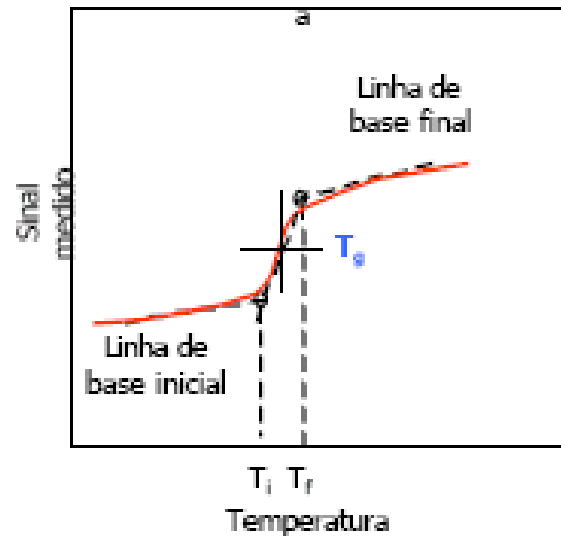


Análise das curvas



Informações obtidas:

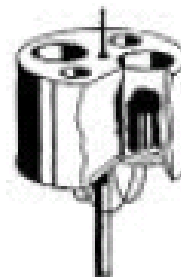
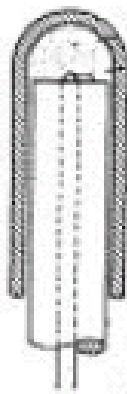
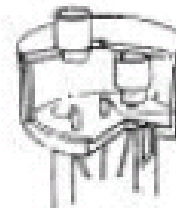
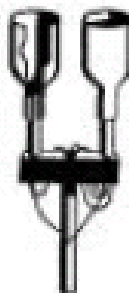
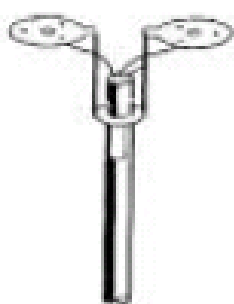
- Temperatura inicial
- Temperatura final
- Intervalo de temperatura
- Entalpia, temperatura



Informações obtidas:

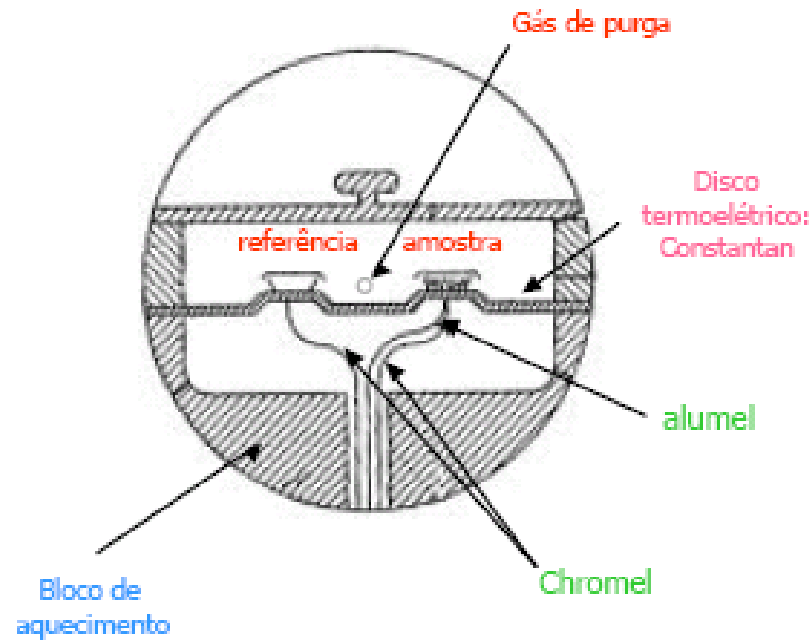
- Temperatura inicial
- Temperatura final
- Intervalo de temperatura
- T_g e ΔC_p

Suporte para porta amostra de DTA

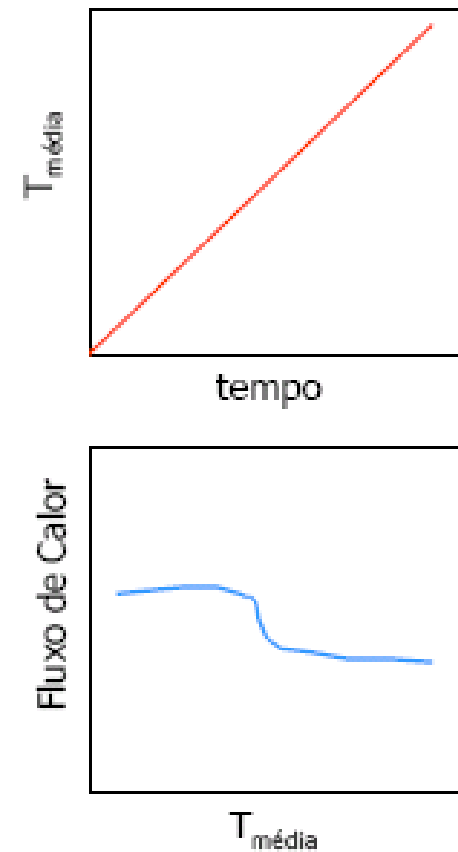


DSC

Fluxo de calor

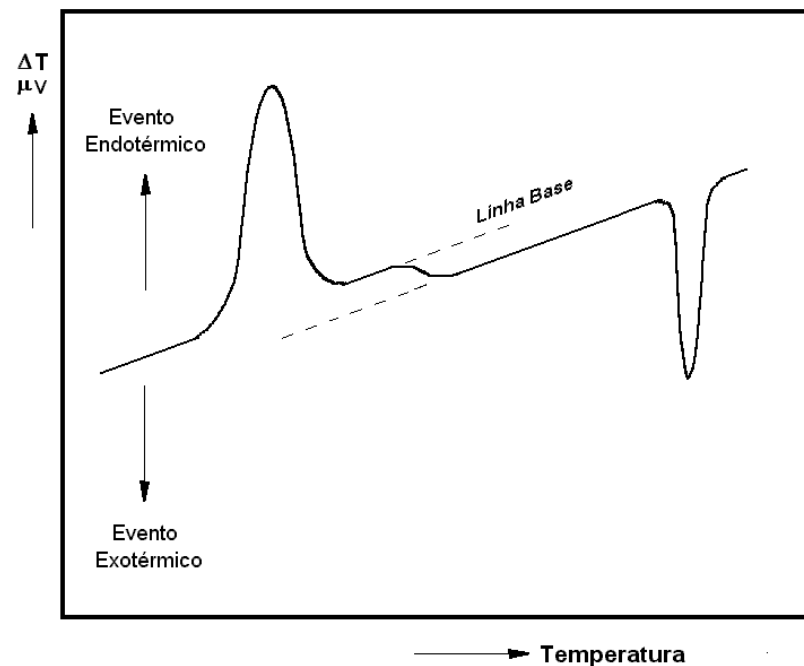
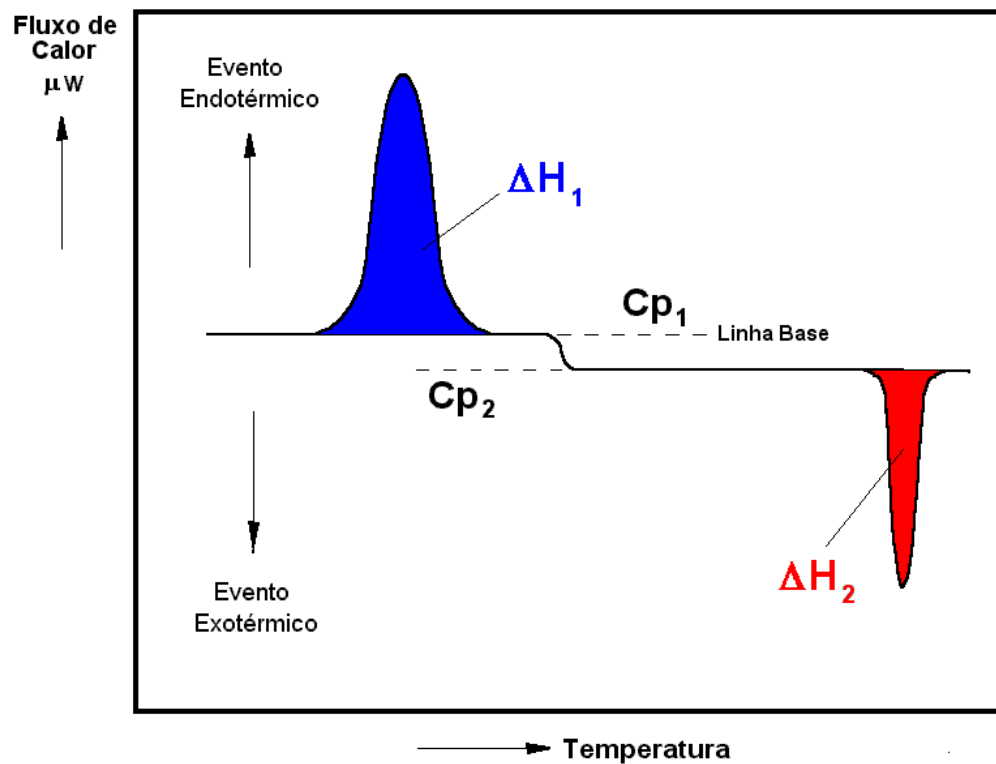
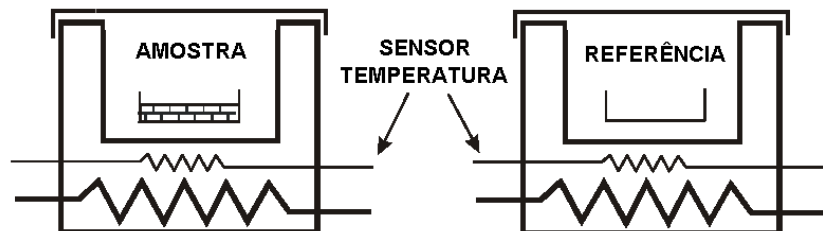


Parâmetro medido: ΔT
 $\Delta T \approx$ diferença de calor



DSC

Compensação de calor



Mudanças na Entalpia (H) da amostra serão devidas a mudanças de sua temperatura ou por fluxo de calor:

$$\text{como } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

$$\text{para amostra: } \frac{dH_a}{dt} = C_{p_a} \frac{dT_a}{dt} + \frac{dQ_a}{dt}$$

$$\text{para referência: } \frac{dH_r}{dt} = C_{p_r} \frac{dT_r}{dt} + \frac{dQ_r}{dt}$$

Calor flui somente devido a um gradiente de temperatura. Para estado estacionário:

$$\frac{dQ_a}{dt} = \frac{kA(T_f - T_a)}{L} \quad \text{e} \quad \frac{dQ_r}{dt} = \frac{kA(T_f - T_r)}{L}$$

onde L, A e k são a espessura, a área e a condutividade térmica do porta-amostra. As siglas a, r e f referem-se à amostra, referência (padrão) e forno).

A mudança de Entalpia devido somente às transformações na amostra será:

$$\frac{dH_{trans}}{dt} = \frac{dH_a}{dt} - \frac{dH_r}{dt} = C p_a \left(\frac{dT_a}{dt} - \frac{dT_r}{dt} \right) + \frac{kA}{L} (T_r - T_a)$$

fazendo $\Delta T = T_a - T_r$ então:

$$\frac{dH_{trans}}{dt} = C p \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{kA}{L} \Delta T$$

Se a condutividade térmica do porta-amostra é alta, então o segundo termo domina e:

$$\frac{dH_{trans}}{dt} \approx -\frac{kA}{L} \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta H_{trans} = K \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T dt$$

A constante de proporcionalidade K é definida com a calibração do equipamento com padrões conhecidos.

DSC Compensação de Calor

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



Calibração: ajuste eletrônico

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

DSC Fluxo de Calor

- Conversão de ΔT em ΔH :

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

Constante da cela K

Calibração: Determinação de K

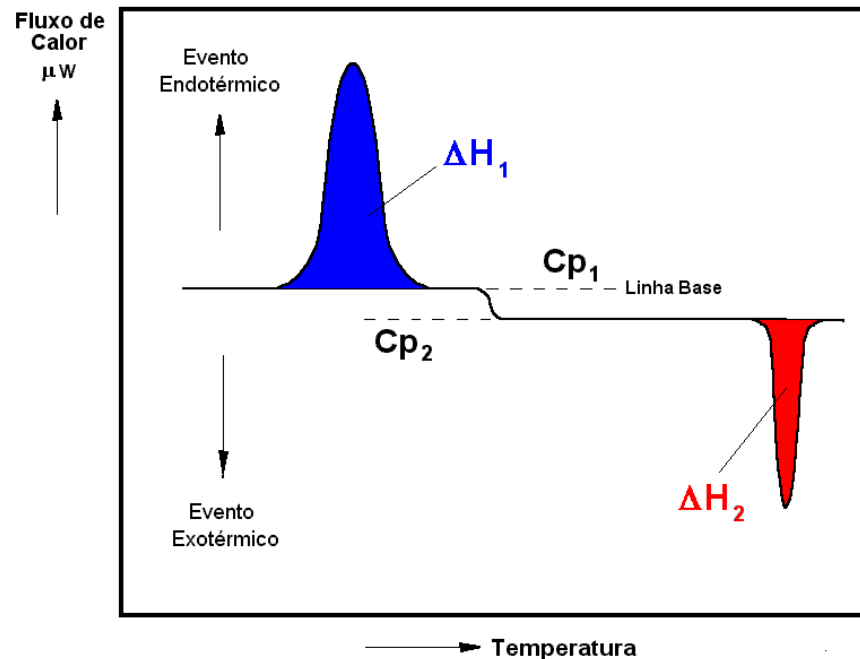
$$K = \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_{\text{lit.}}$$

DSC

$$\text{Potência} = \frac{\text{Energia}}{\text{tempo}} = \frac{\text{Energia}}{\text{Temp.}} \times \frac{\text{Temp.}}{\text{tempo}}$$

$$\text{Potência} \times \text{Temperatura} = \text{Energia} \times \frac{\text{Temp.}}{\text{tempo}}$$

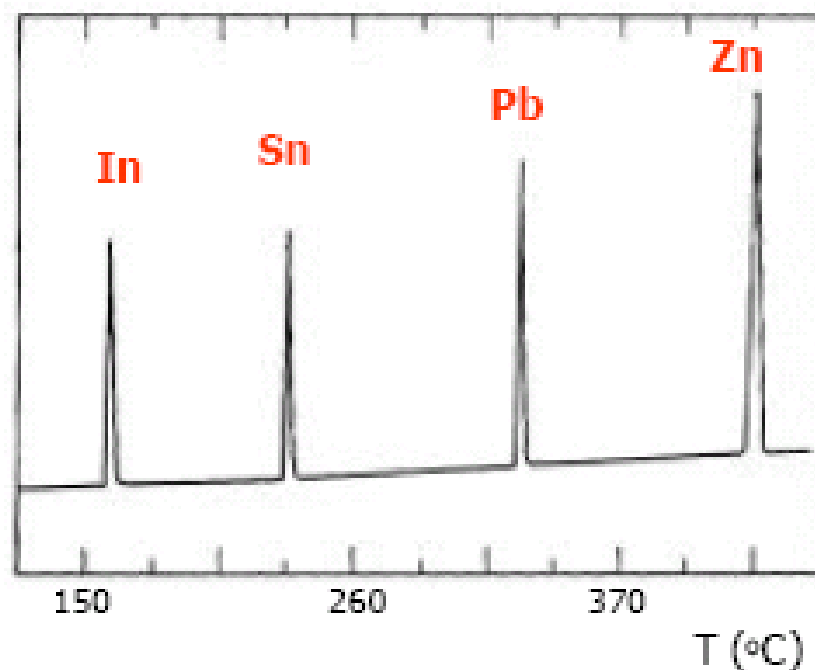
$$\text{Energia (Entalpia) do processo} = \frac{\int_{\text{Processo}} \text{Potência} \times \text{Temperatura}}{\left(\frac{\text{Temperatura}}{\text{tempo}}\right)}$$



Padrões para calibração de DSC e DTA

Material	T (°C)	ΔH
(J/g)		
<i>Cicloexano</i>	-83,1	-
Dicloroetano	-32	-
Mercúrio	-38,83	11,5
Ácido Benzoico	123	148
<i>KNO₃</i>	<i>127,7</i>	<i>50,48</i>
Índio	156,6	28,42
Estanho	231,93	132,0
Chumbo	327,5	23,16
Zinco	419,6	112,0
<i>K₂SO₄</i>	<i>583</i>	<i>48,49</i>
Alumínio	660,3	400,1
Prata	961,8	104,7
Ouro	1064,2	63,7

Curva típica de calibração



Fatores que interferem nas análises DTA e DSC

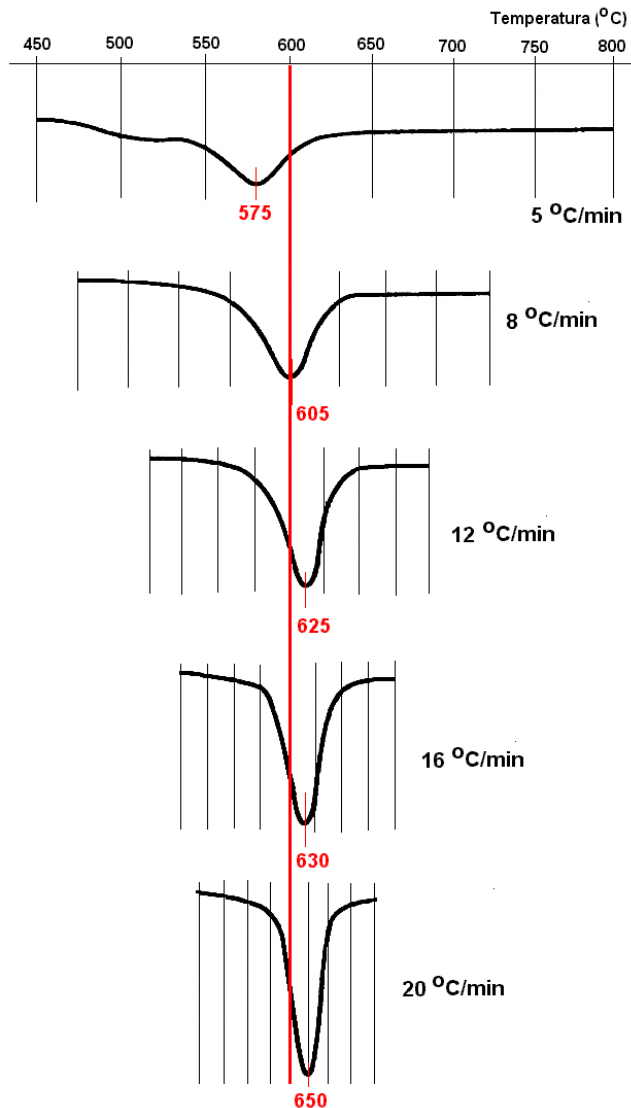
1. Fatores Instrumentais

- taxa de aquecimento
- atmosfera
- geometria do forno e porta amostra
- natureza e posicionamento dos termopares

2. Características da Amostra

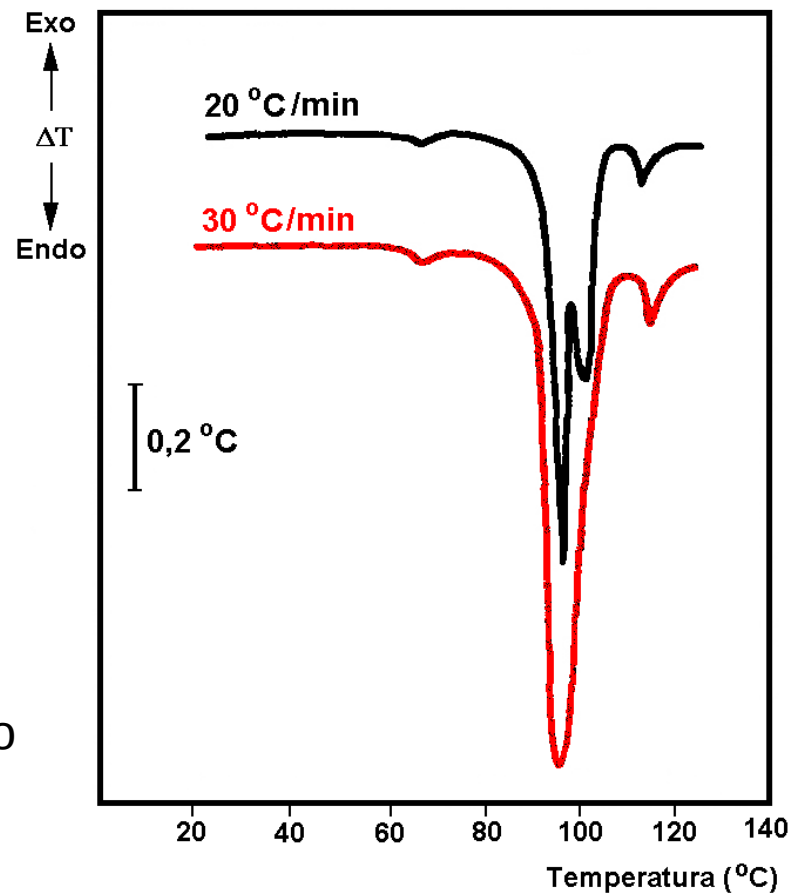
- quantidade
- capacidade calorífica
- tamanho de partícula
- natureza da amostra
- condutividade térmica

Efeito da taxa de aquecimento

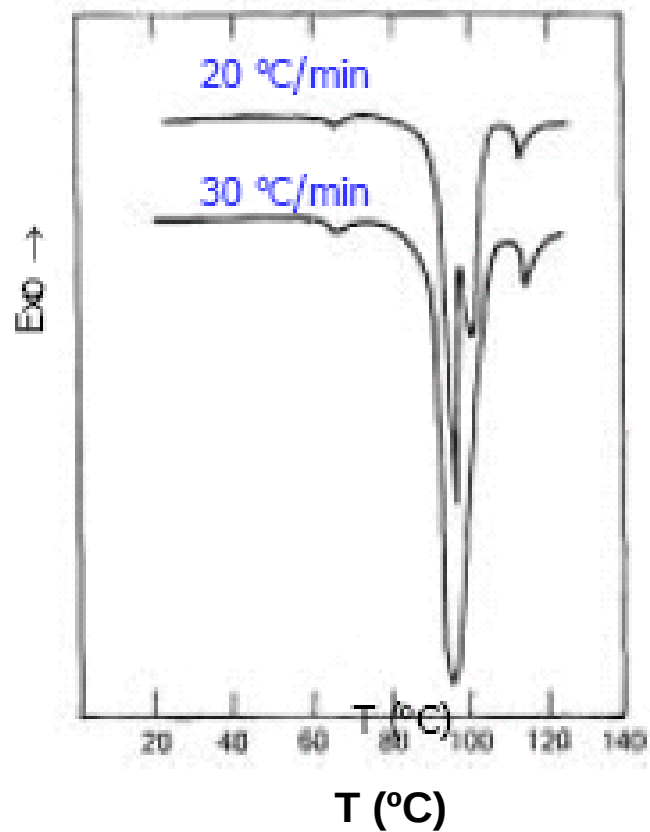
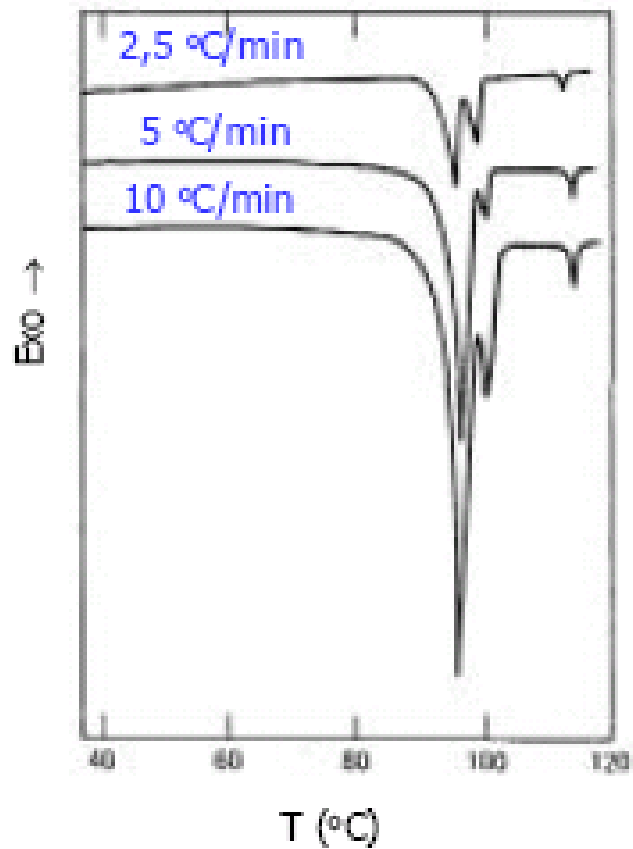


aumenta amplitude do pico
aumenta definição do pico
aumenta ligeiramente a área do pico

afeta a
resolução

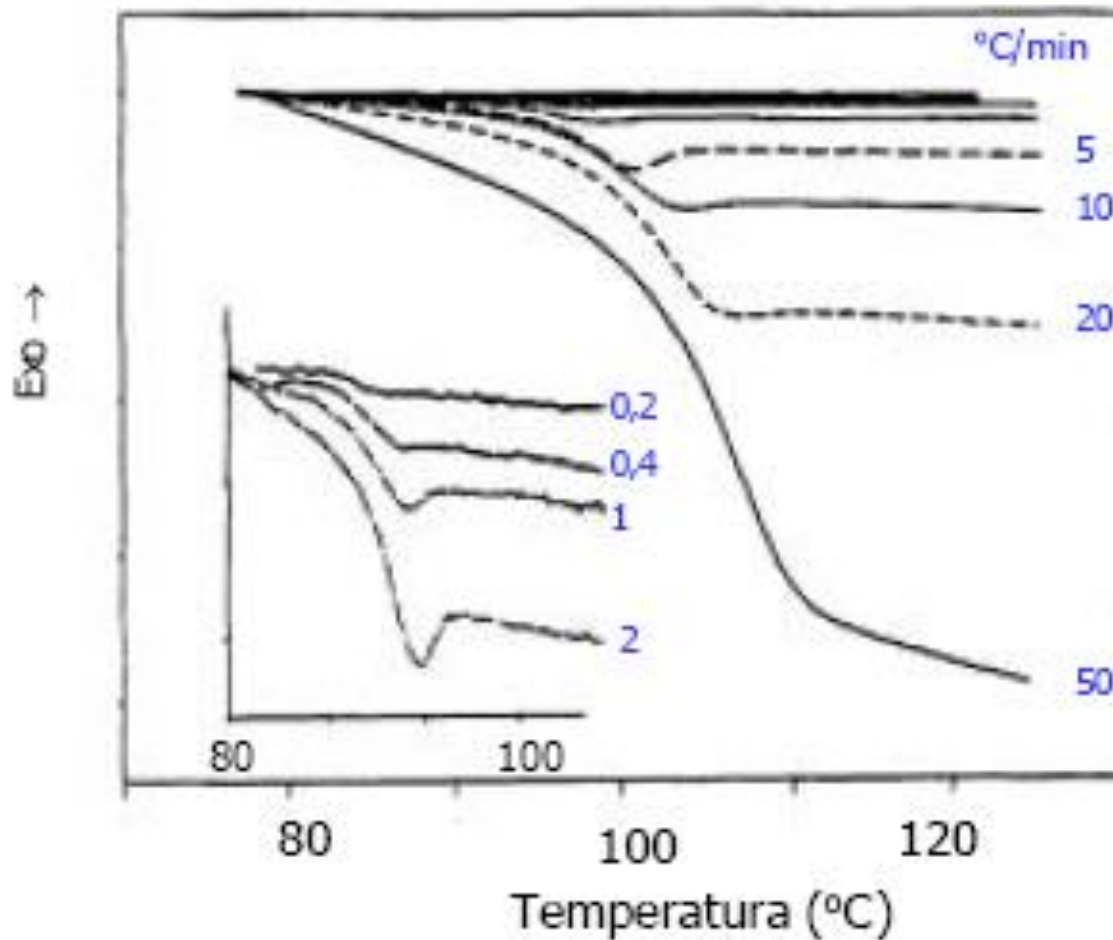


Efeito da taxa de aquecimento sobre a fusão



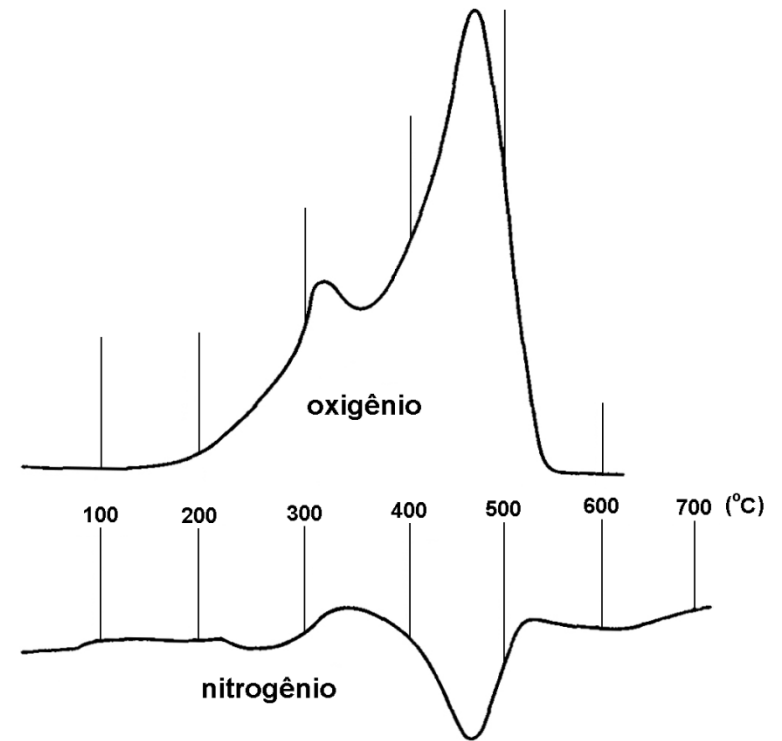
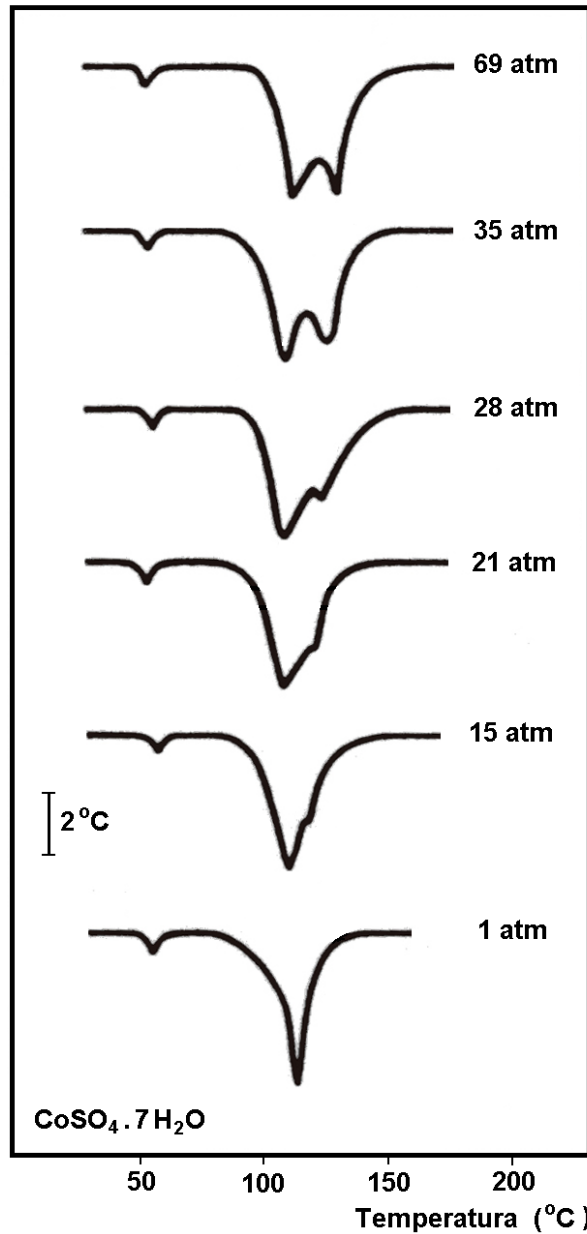
Propionato de colesterol

Efeito da taxa de aquecimento sobre a transição vítrea



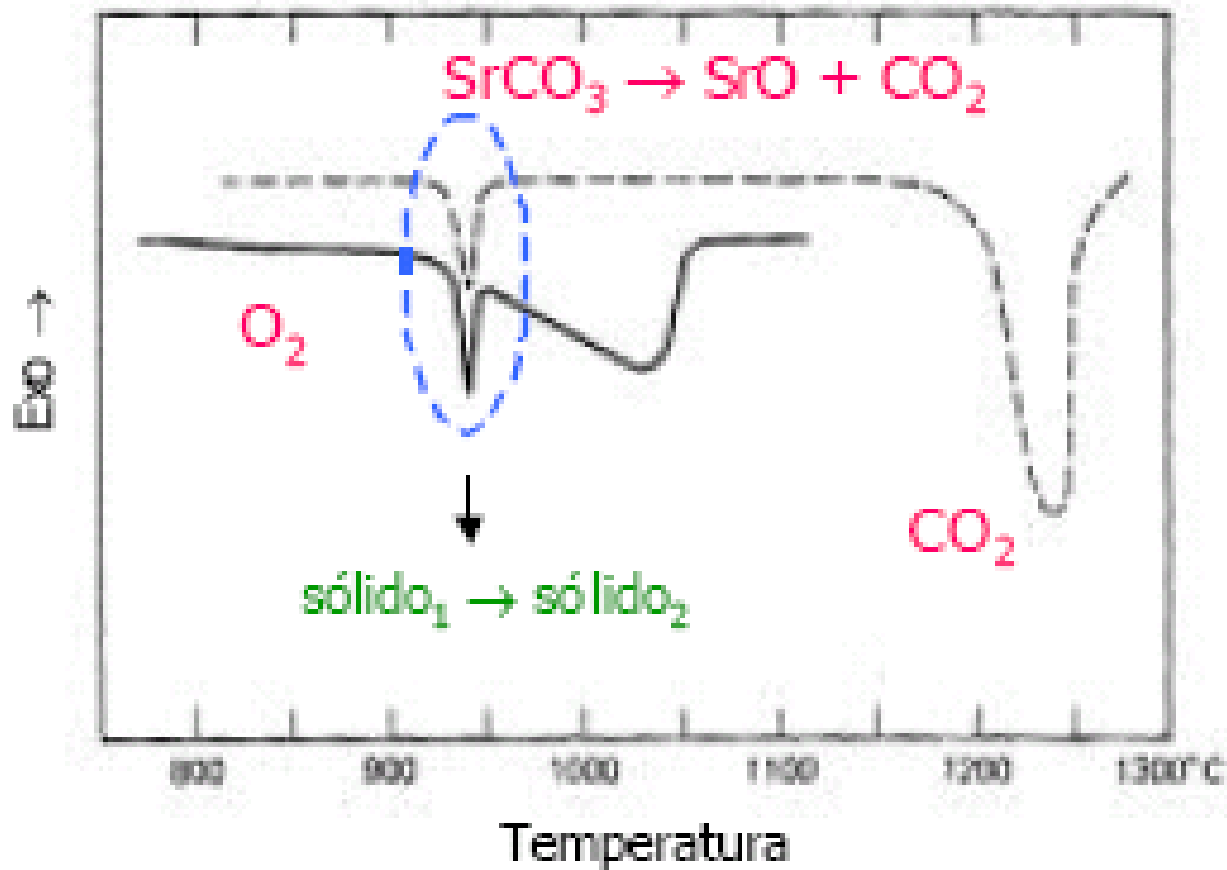
Efeito da atmosfera no forno

Nitrogênio



$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{aglomerante}$

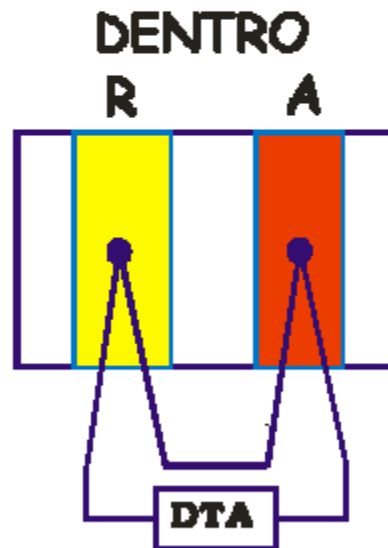
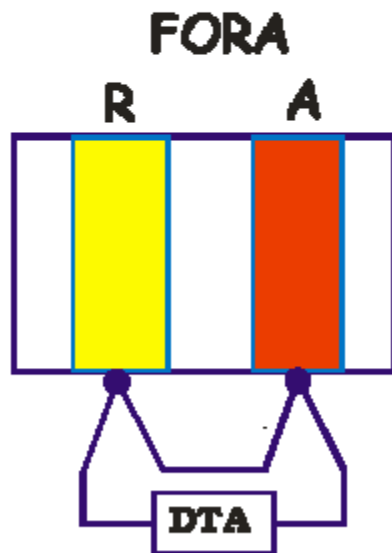
Efeito da atmosfera no forno



Efeito da posição da medida de temperatura

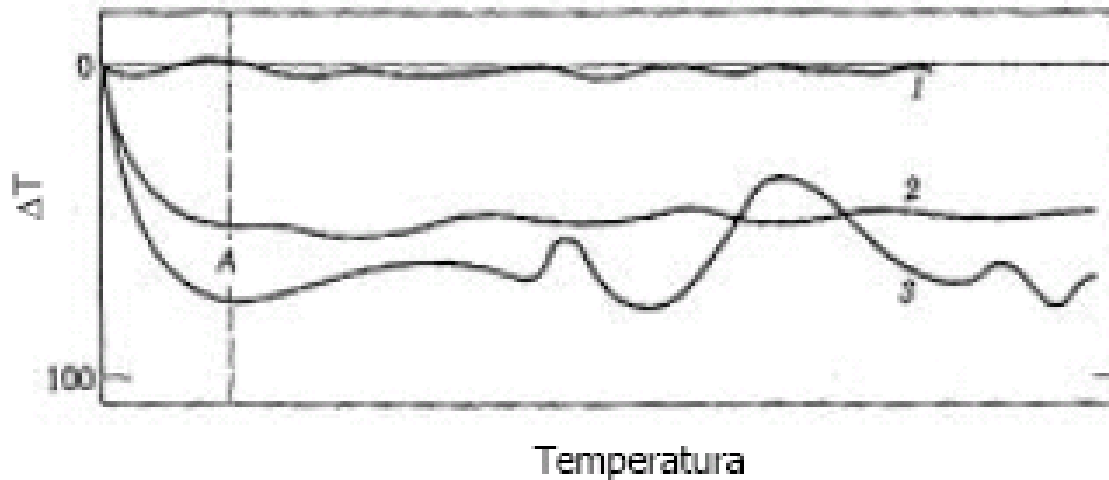
Na maioria dos equipamentos o termopar não está em contato direto com a amostra. Entretanto, existem equipamentos em que o sensor fica dentro da amostra.

Consequência: Diferença na temperatura dos picos entre os dois tipos de porta-amostra de até 50°C.



Não Permite Presença de Líquido

Efeito da posição do termopar e empacotamento da amostra



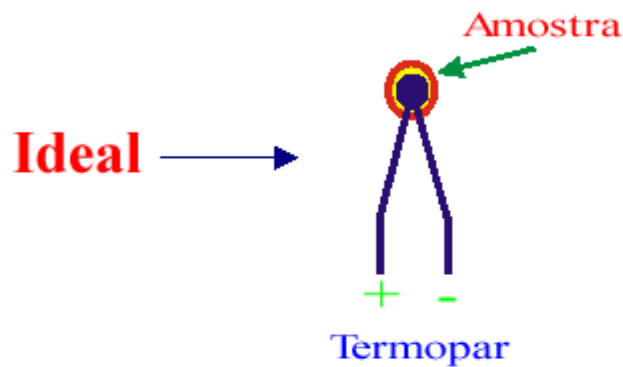
DTA : Carborundum em ambas as células

- (1) termopares localizados simetricamente
- (2) termopares localizados assimetricamente
- (3) termopares localizados assimetricamente e amostra não uniformemente empacotada

Quantidade de amostra

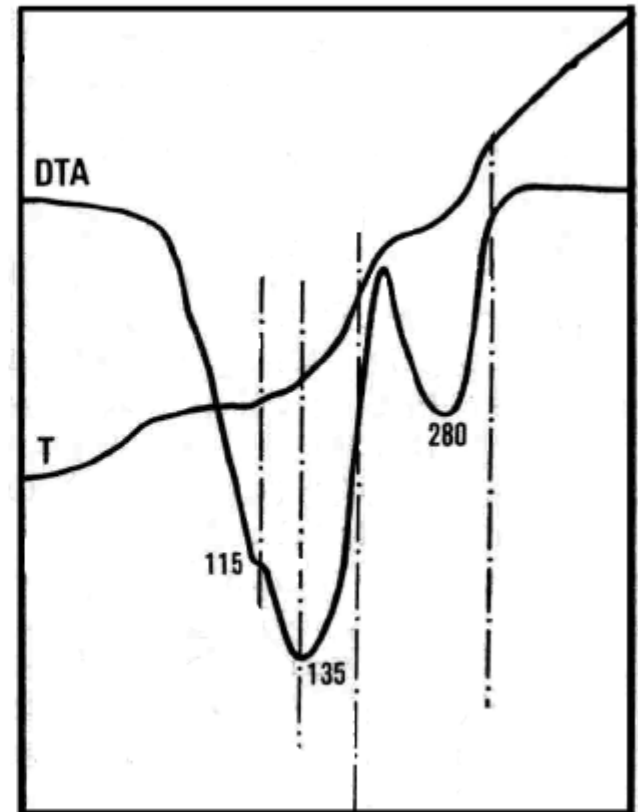
Mínima ou Suficiente para ser Detectada a Transformação.

Ideal quantidade para recobrir a Cabeça do Termopar

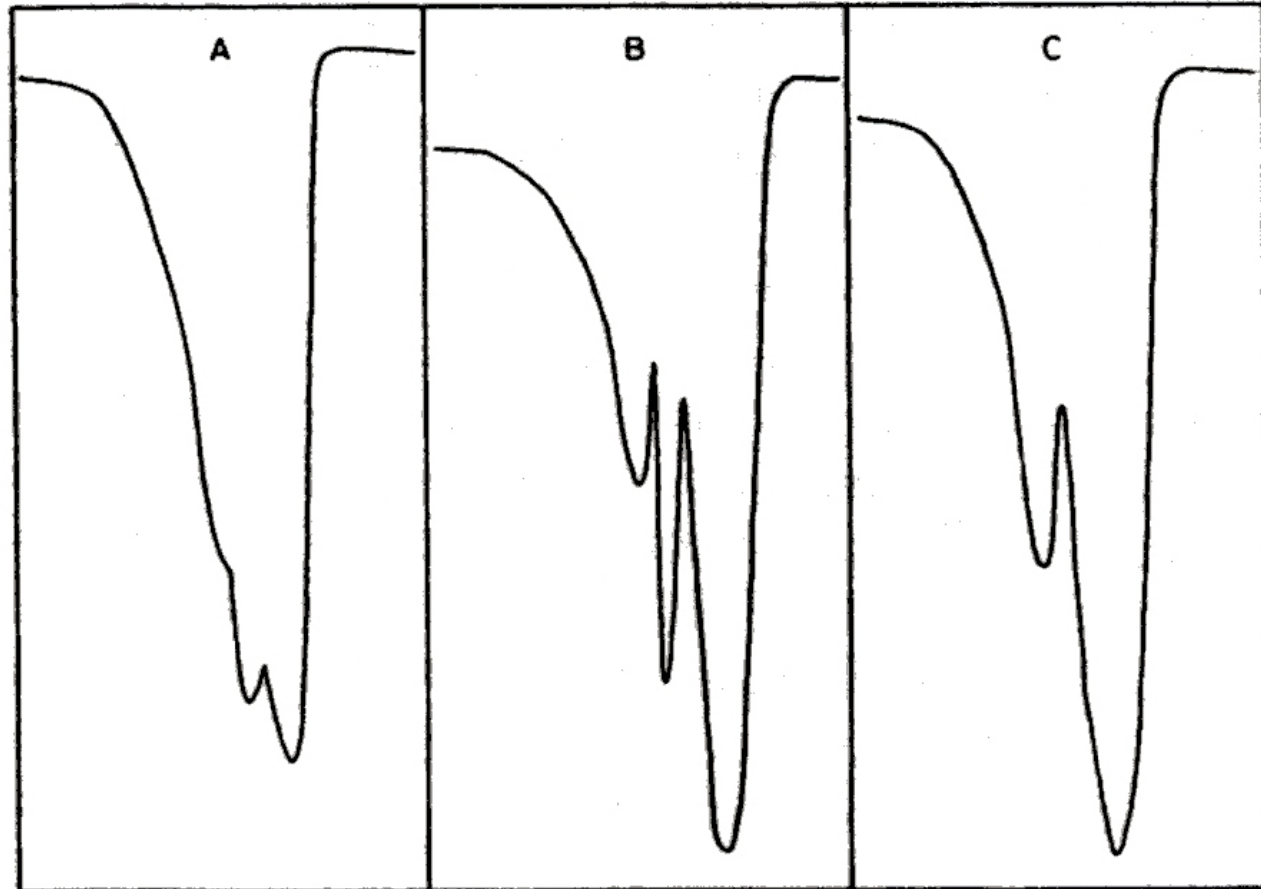


Transformações muito Intensa pode afetar curva de Aquecimento

Energia suficiente para alterar Temperatura do Forno

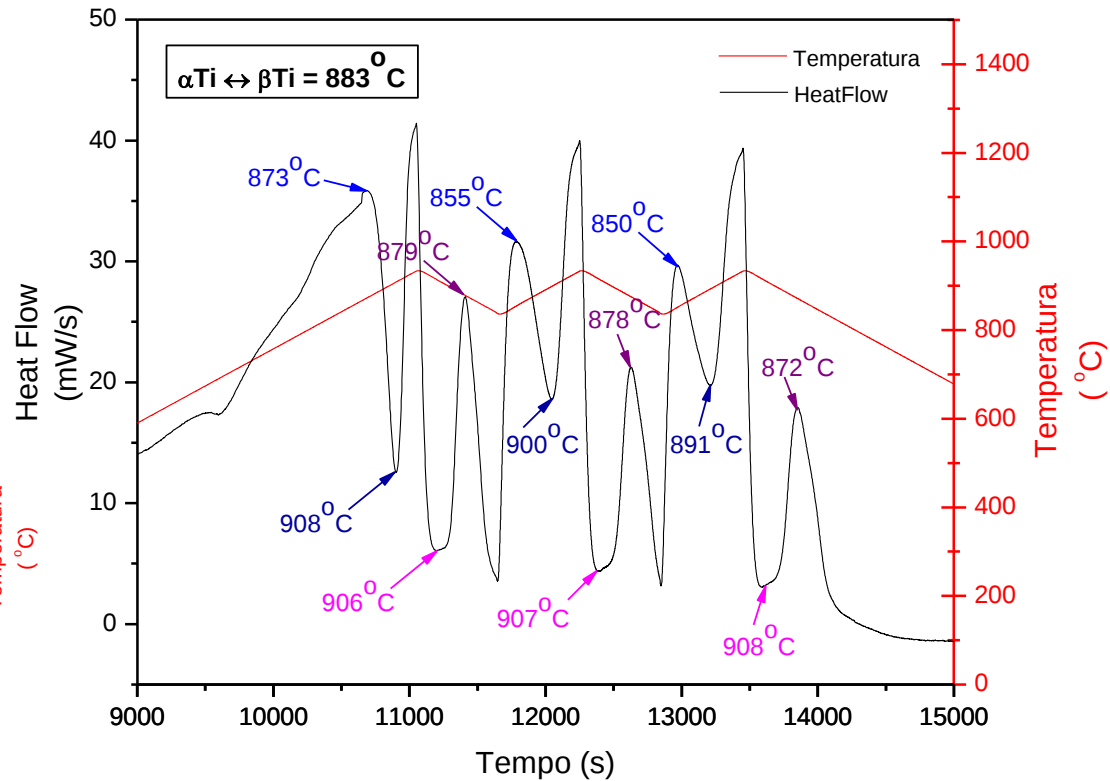
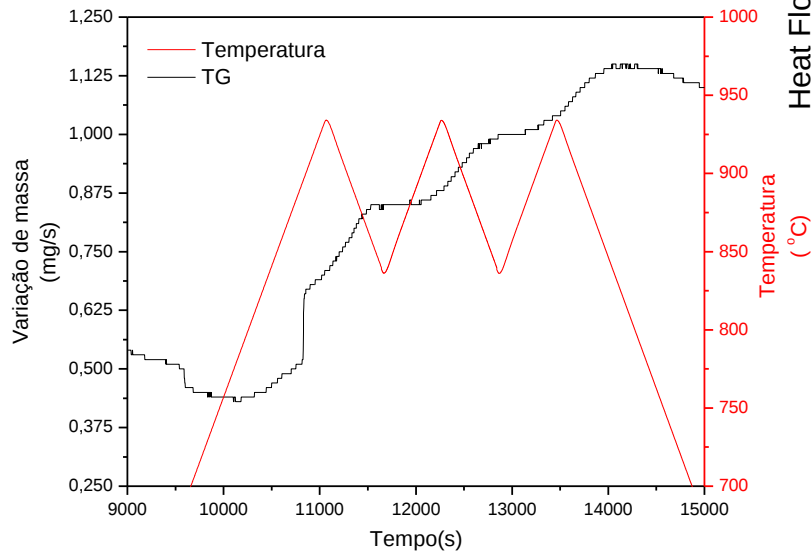
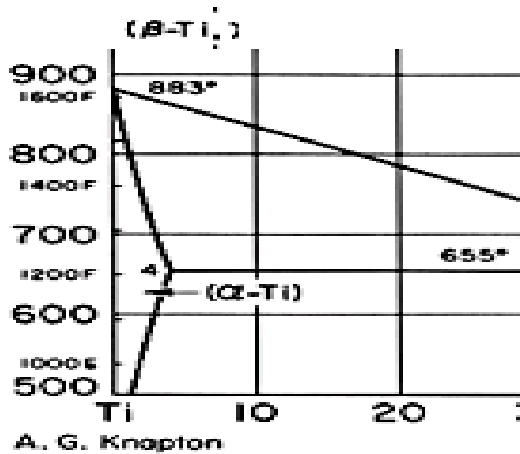


Efeito do tamanho de partícula



Aumento do tamanho de partícula

Exemplo

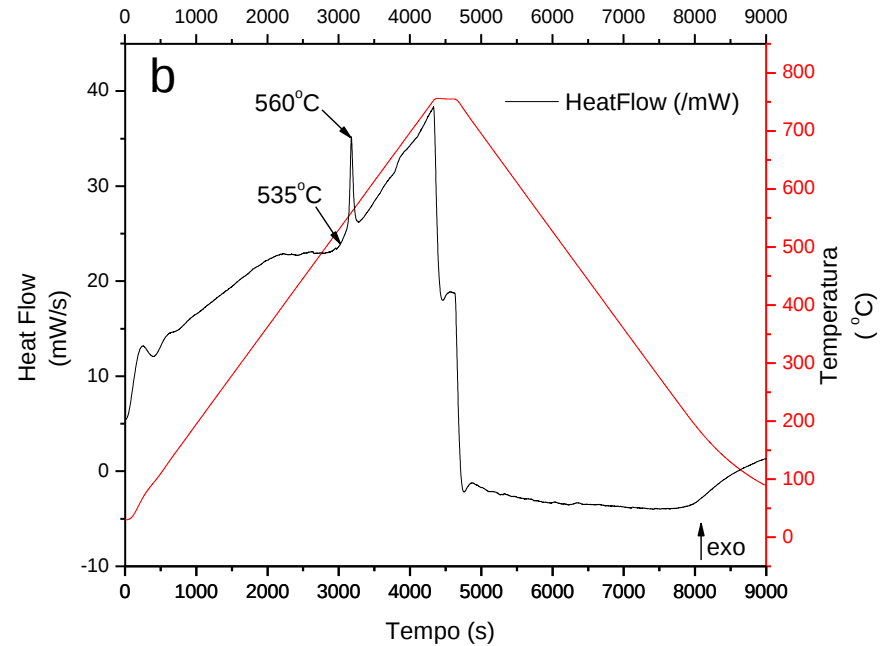
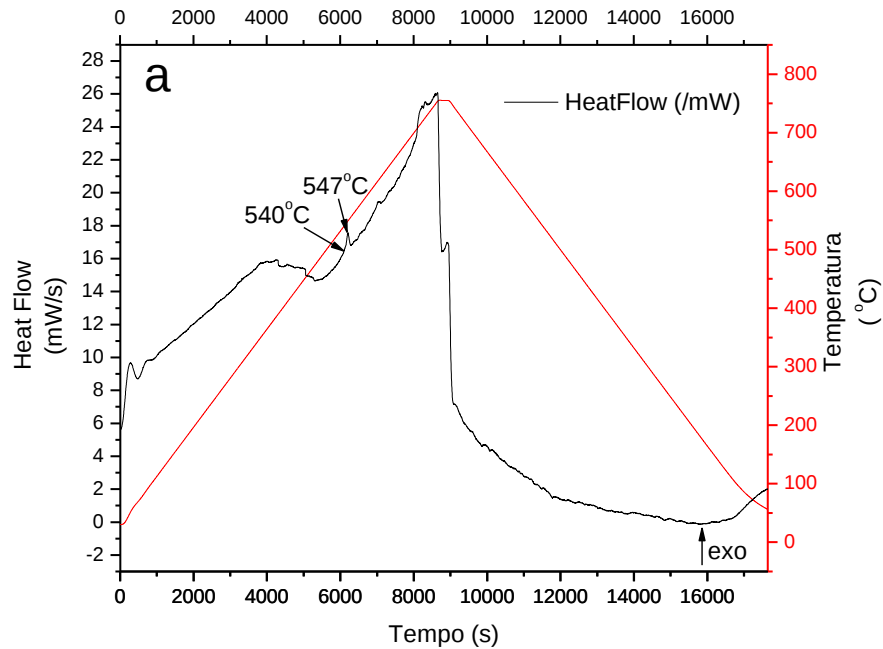


Ti – transição α -Ti $\leftrightarrow$ β -Ti

Taxa de aquecimento e resfriamento de 10K/min

Limites de aquecimento e resfriamento entre 830 e 930°C.

Exemplo



Liga de $\text{Ti}_{80,5} \text{Si}_{14,5} \text{B}_5$ – transição de amorfo para cristalino
com taxa de aquecimento (a) 5K/min (b) 10K/min