

Trabalho de Termodinâmica:

“Análises Térmicas e Aplicações”

Grupo 7:

Alice Toledo de Castro - 201471045

Eduardo Gonçalves Perissé - 201471066

Filipe De Paula Lopes - 201465042A

Gian Coelho - 201471037

Rafaela Abreu Campos - 201471031

Ramon Dutra - 201471013

Professora: Zélia Maria da Costa Ludwig

Introdução

Quando um material é exposto a uma variação de temperatura, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é maior ou menor que as energias de ligação. Estas alterações podem ser úteis industrialmente, como, por exemplo, levando a uma melhoria de processos de moldagem, transporte e conservação. Porém, as mudanças de temperatura também podem gerar deterioração e queima do material. Desta forma, o conhecimento do comportamento dos efeitos resultantes da alteração da temperatura se mostra importante para diversas finalidades.

Diante desta necessidade de conhecimento das propriedades, ao longo dos anos foram sendo desenvolvidos métodos de análise térmica. De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), análise térmica pode ser definida como: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”. Analisando esta definição, percebe-se que há três critérios que devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica possa ser considerada uma como termoanalítica: 1- uma propriedade física deve ser medida; 2- a medida deve ser expressa como função da temperatura; 3- esta medida deve ser feita sob um programa controlado de temperatura.

As análises térmicas são interdisciplinares, sendo importantes em vários setores, dentre os quais podemos destacar: Química, Metalurgia, Cerâmica, Geologia, Mineralogia, e Oceanografia, Botânica, Agronomia, Ecologia, Tecnologia em Química e Tecnologia de Alimentos.

As principais técnicas difundidas e utilizadas são: análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMA), análise de gás envolvido (EGA) e Termoptometria. A tabela abaixo apresenta estas técnicas, juntamente com a propriedade medida em cada uma e suas respectivas aplicações.

Técnica	Sigla	Propriedade medida	Usos
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Termogravimetria Derivada	DTG	Massa	Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudanças de fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição

			Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração

Este trabalho irá abordar três destas técnicas: a análise termogravimétrica (TGA), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Análise Termogravimétrica (TGA)

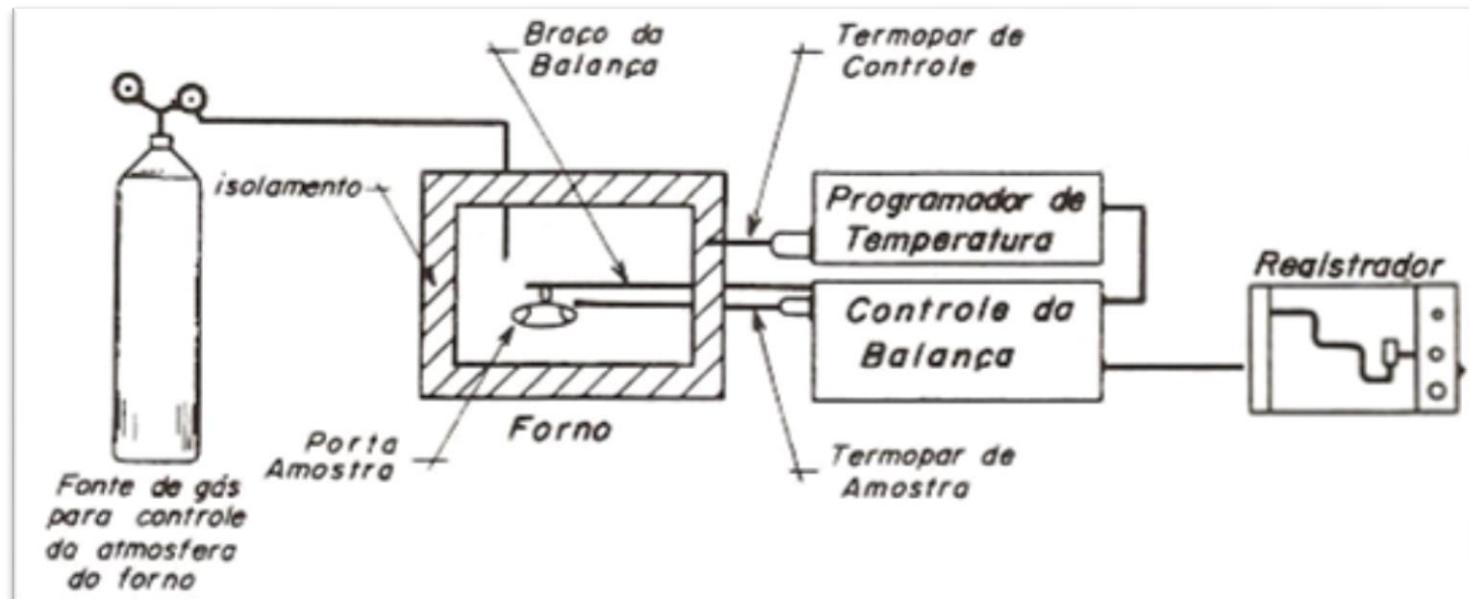
- **Definição:**

A análise termogravimétrica pode ser definida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho de massa), em função da programação de temperatura.

- **Instrumentação:**

Pode-se dizer que o equipamento da TGA é composto basicamente pela termobalança. Este equipamento pode mudar algumas de suas configurações, dependendo do fabricante, mas seu princípio de funcionamento permanece o mesmo. Assim, a termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida que ela é aquecida ou resfriada.

Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A Figura abaixo representa um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.



- **Fatores que afetam as análises de TGA:**

Os fatores mais comuns que podem afetar as medidas de TGA estão representados na tabela abaixo.

Fatores Instrumentais	Fatores da Amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro (papel)	Solubilidade dos gases envolvidos
Atmosfera do forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte de amostra	Condutividade térmica

Entretanto há diversos outros fatores que podem provocar tais alterações, razão pela qual se deve reportar o maior número possível de detalhes quanto ao experimento realizado, incluindo informações sobre o histórico da amostra, sempre que possível.

- **Exemplos de curvas de TGA:**

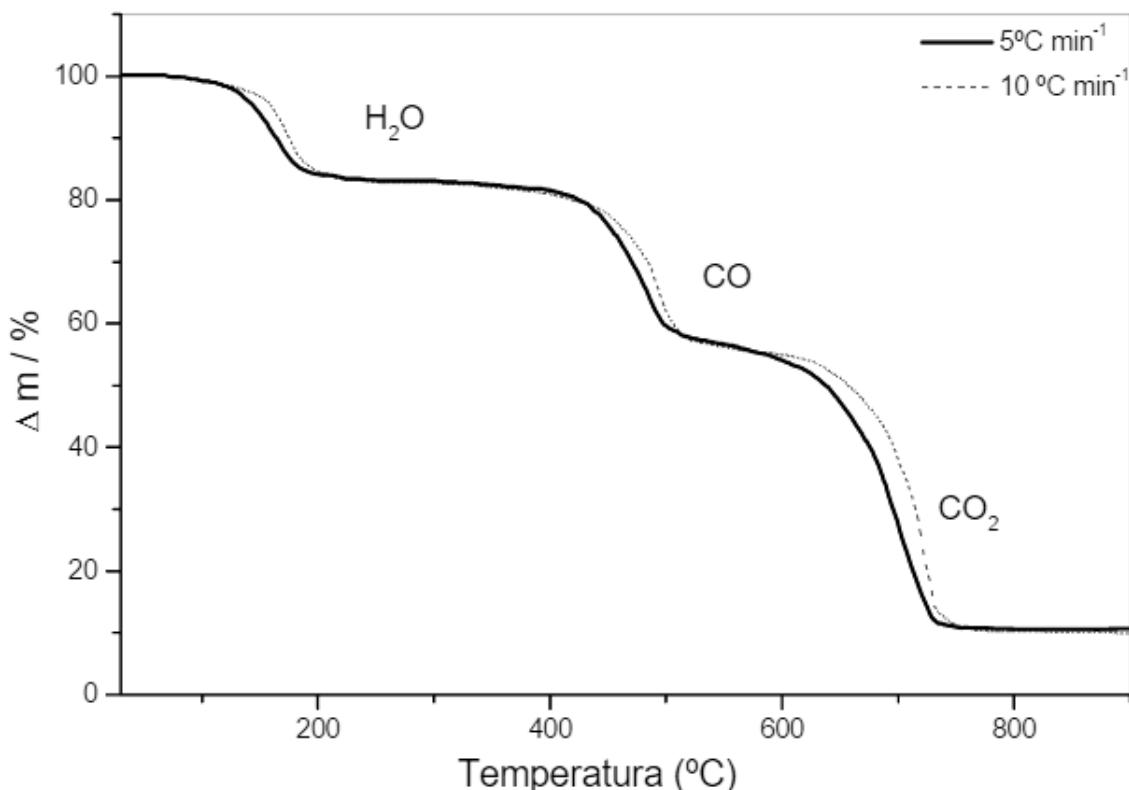
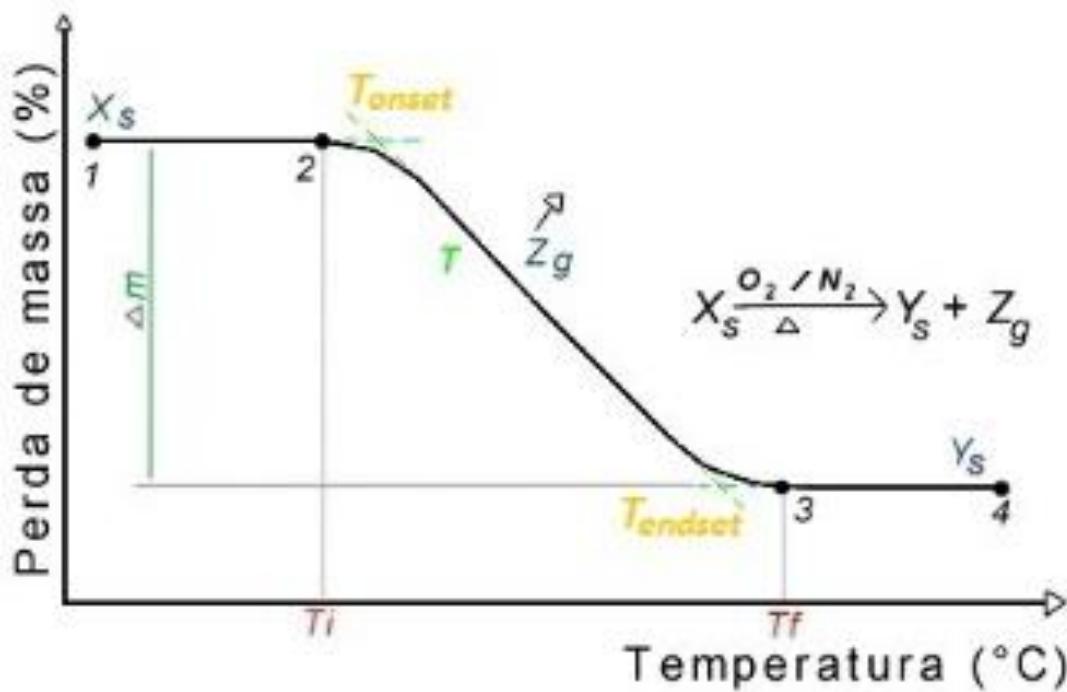


Figura 1: Curva TG do $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{.H}_2\text{O}$; $m_i = 8,704$; atmosfera dinâmica de ar, 150 mL min^{-1}



Dada uma curva termogravimétrica, podemos tirar várias informações sobre o material analisado:

- X_s é a massa inicial e permanece estável entre os pontos 1 e 2, e Y_s a massa final que permanece estável a partir do ponto 3.
- No ponto 2 inicia-se a decomposição térmica de X_s , liberando Z_g .
- No ponto 3 acaba a decomposição térmica de X_s , restando Y_s , termicamente estável.
- A linha T , extrapola a curva de reação.
- Extrapolando as linhas de base e a linha T , podemos obter os pontos T_{onset} e T_{endset} , definidos como início e fim do evento térmico.
- Entre os patamares dos pontos 1, 2 ,3 e 4 temos a quantidade de massa desprendida da amostra na reação.

- **Aplicações da Termogravimetria:**

A análise termogravimétrica pode ser aplicada principalmente em:

- 1- Estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc.
- 2-Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura.
- 3-Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.
- 4-Propriedades magnéticas como temperatura Curie e suscetibilidade magnética.

Análise Térmica Diferencial (DTA)

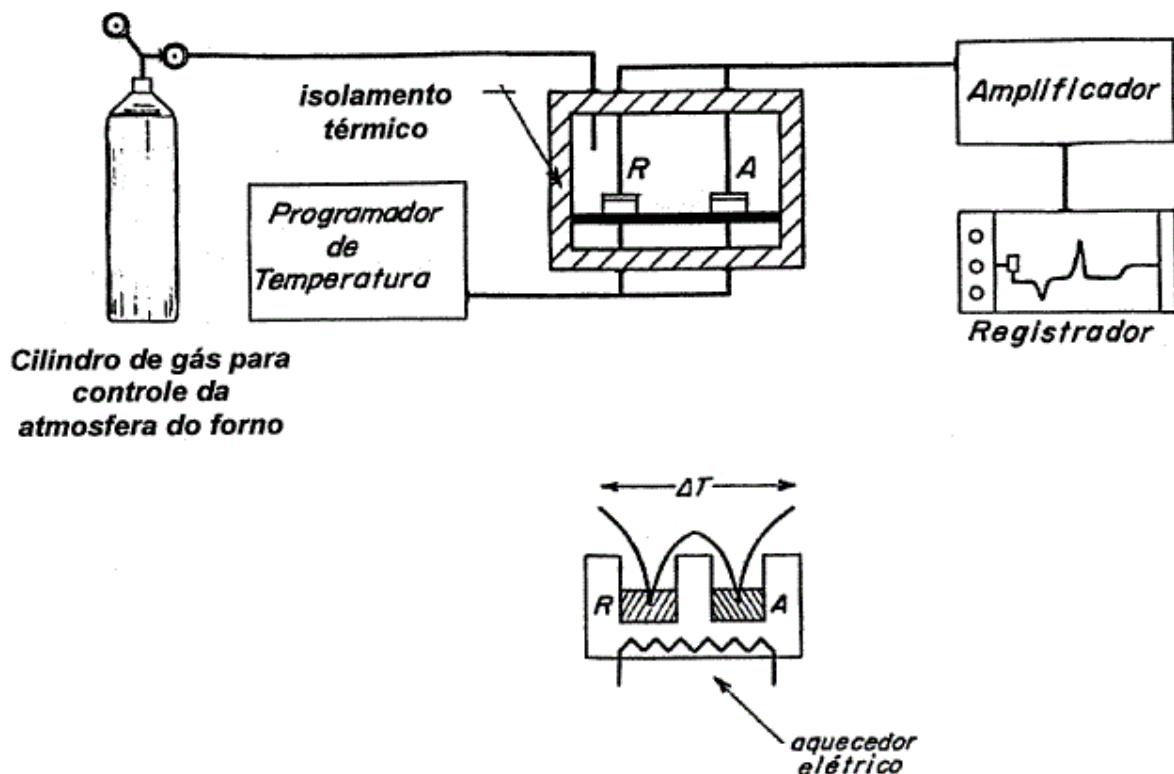
- **Definição:**

A Análise Térmica Diferencial pode ser definida como a técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura de referência **Tr**, e a da amostra **Ta**, ou seja ($Tr - Ta = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$).

A técnica fundamental, hoje utilizada em DTA pode ser assim resumida: Em um forno aquecido eletricamente coloca-se um suporte ou bloco dotado de duas cavidades (câmaras, células) idênticas e simétricas. Em cada uma destas cavidades, coloca-se a junção de um termopar; a amostra é colocada em uma das câmaras, e na outra é colocada à substância inerte, cuja capacidade térmica seja semelhante a da amostra. Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos linearmente, e a diferença de temperatura entre ambos $\Delta T = (Tr - Ta)$, é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo.

- **Instrumentação:**

A seguir está representado um equipamento genérico utilizado na Análise Térmica Diferencial (DTA).



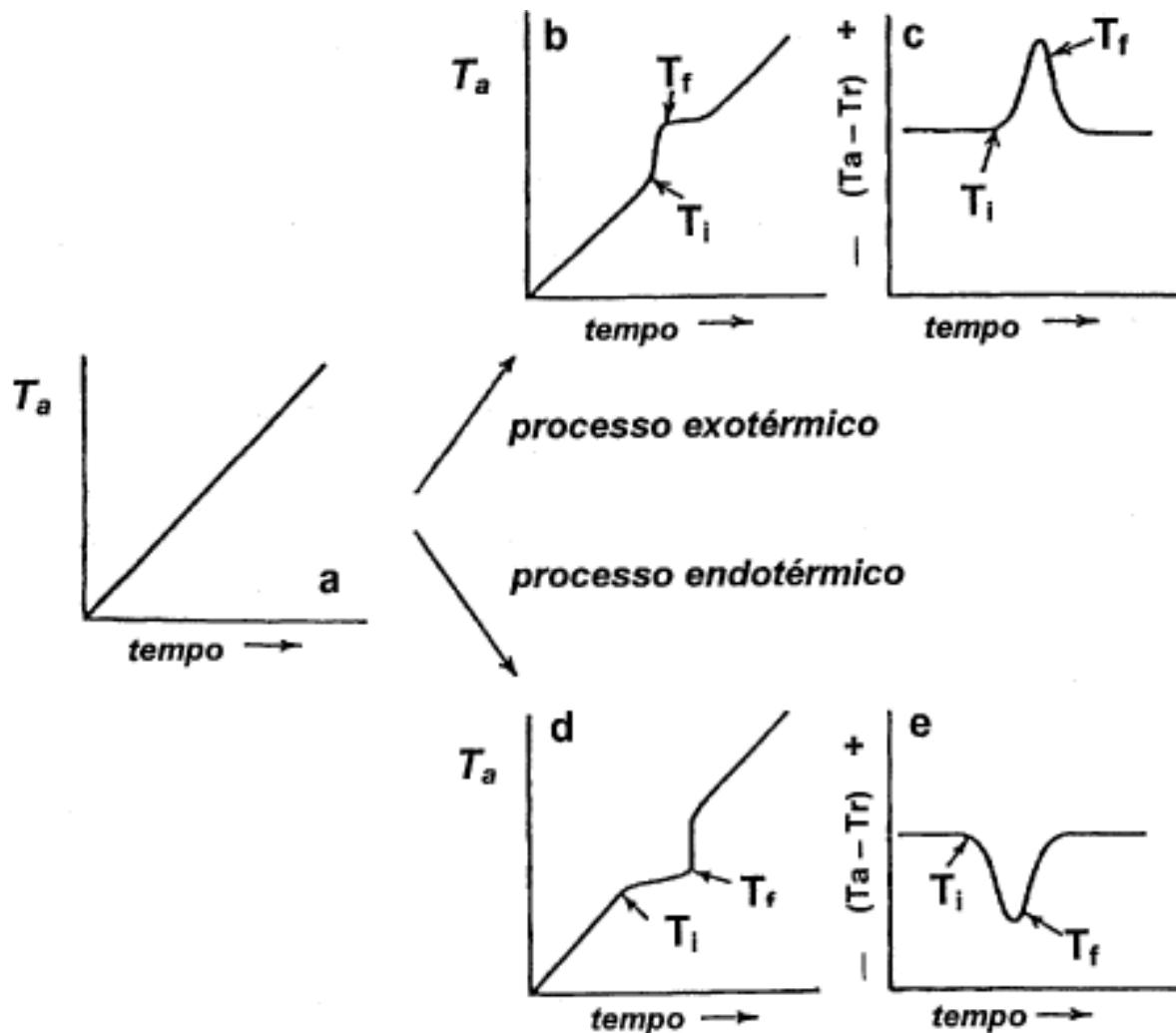
- **Fatores que afetam as análises de DTA:**

Os fatores mais comuns que podem afetar as medidas de DTA estão representados na tabela abaixo.

Fatores Instrumentais	Características da Amostra
Taxa de aquecimento	Natureza da amostra

Atmosfera do forno	Quantidade da amostra
Geometria do forno e porta amostra	Tamanho da partícula
	Densidade de empacotamento
	Condutividade térmica
	Calor específico

- Exemplo de uma curva de DTA:



Legenda:

Curva de aquecimento:

- quando não ocorre nenhum evento térmico;
- quando ocorre processo exotérmico;
- idem b, porém para sistema térmico diferencial;
- quando ocorre processo endotérmico;
- idem d, porém para sistema térmico diferencial.

- Aplicações da Análise Térmica Diferencial:

Inicialmente suas aplicações praticamente se restringiram à solução de problemas relacionados com cerâmica, metalurgia, edafologia (estudo dos solos com vistas ao cultivo) e geologia.

Atualmente a lista de aplicações cresceu rapidamente, de modo que hoje se pode afirmar que a análise térmica diferencial constitui valiosa fonte de informações em todos os setores da química.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

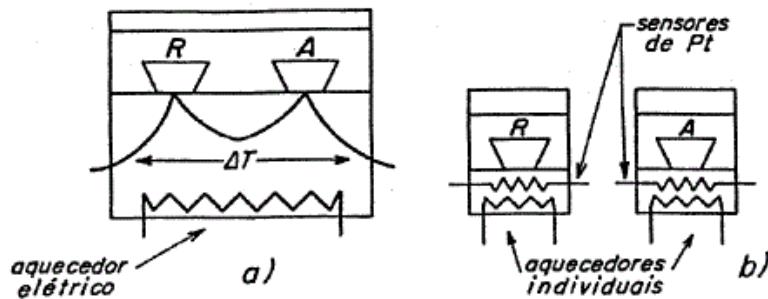
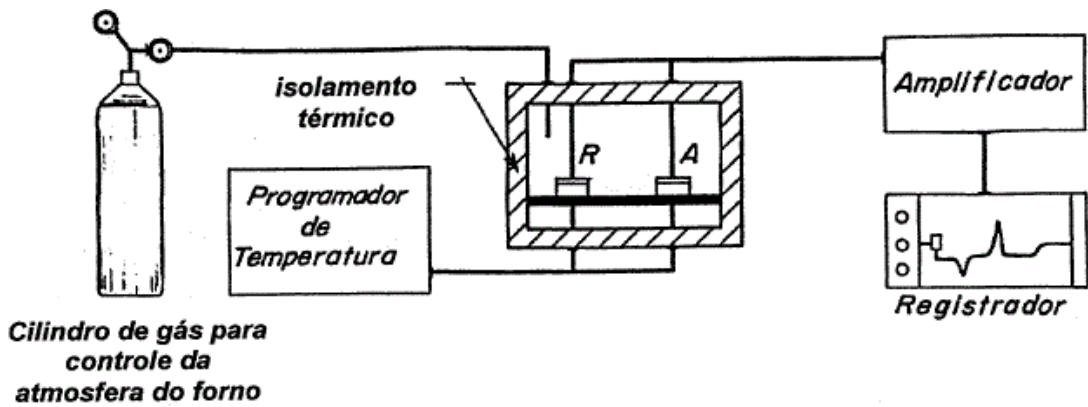
- Definição:**

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como técnica na qual mede-se a diferença de energia (entalpias) fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. A primeira é um arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. Já na DSC por Fluxo de Calor, o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Embora os dois sistemas forneçam informações diferentes, por meio de calibrações adequadas realizadas, é possível obter resultados semelhantes.

- Instrumentação:**

A Figura abaixo ilustra um esquema dos equipamentos genéricos das técnicas de DSC descritas.



a)DSC com fluxo de calor; b) DSC com compensação de potência.

- **Fatores que afetam as análises de DSC:**

Os principais fatores que afetam as curvas de DSC podem ser vistos na tabela abaixo.

Fatores Instrumentais	Características da Amostra
Taxa de aquecimento	Massa da amostra
Atmosfera do forno	Forma da amostra (corpo único, pó, fibras e em pasta)
Tipo de cápsula	Natureza da amostra
Material da cápsula	Condutividade Térmica

- **Exemplos de curvas de DSC:**

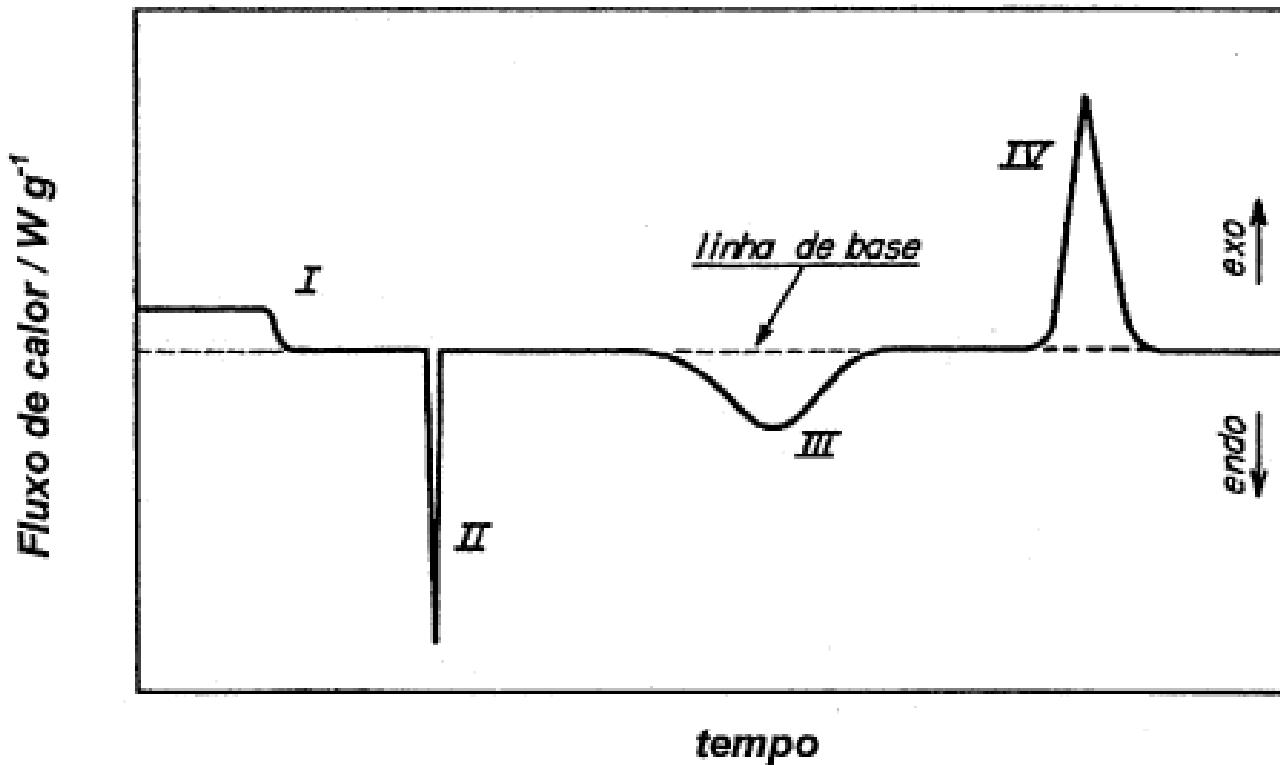
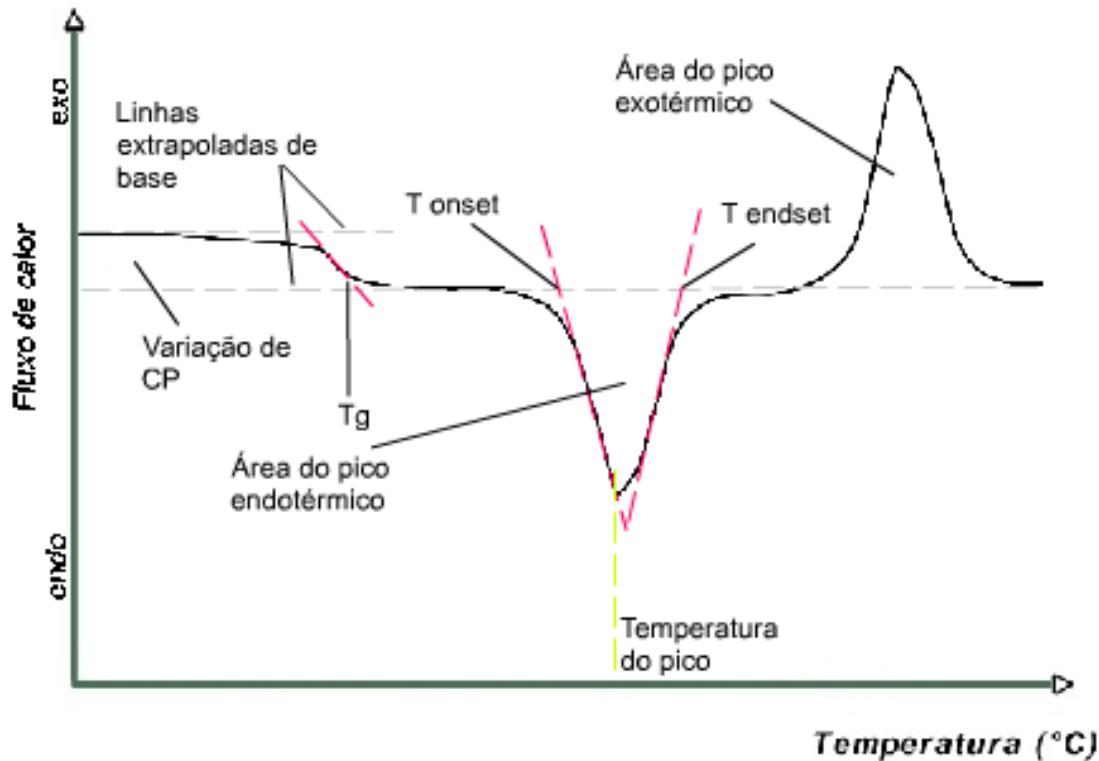
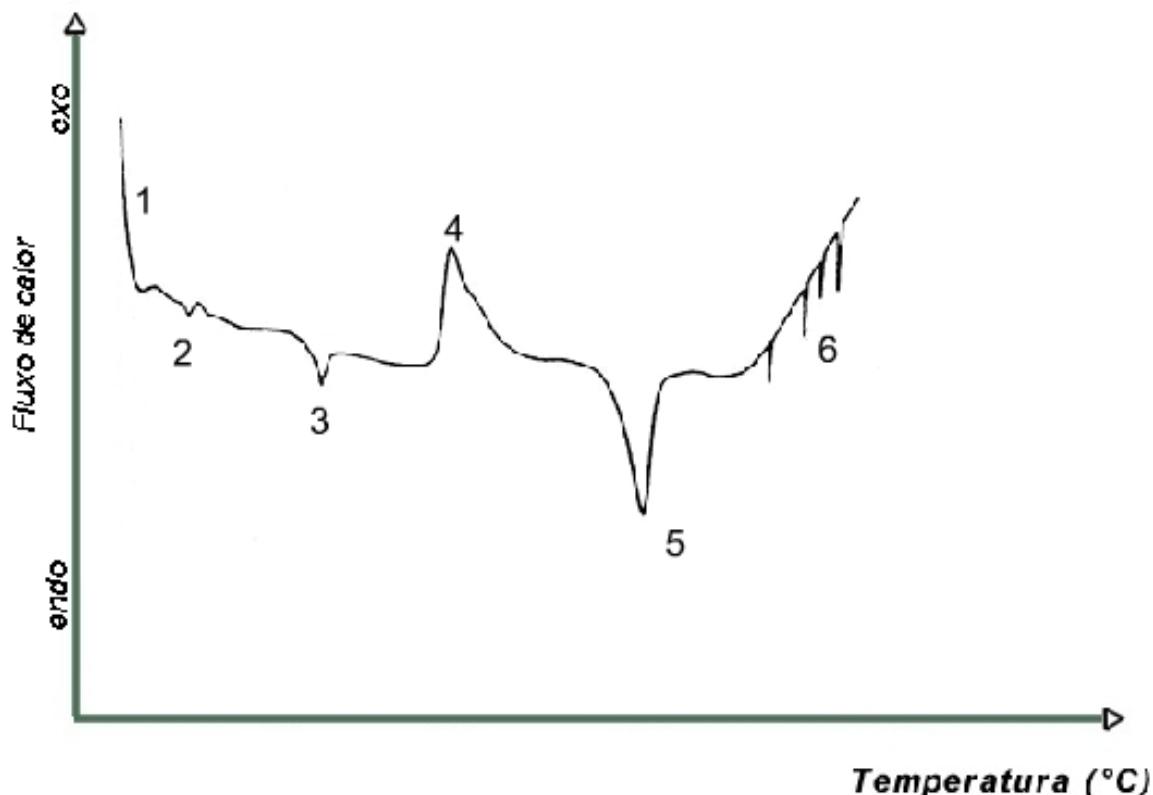


Figura 3. Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico





Legenda:

- Evento 1: grande desvio da linha de base no início do experimento (geralmente endotérmico).
- Evento 2: transições a 0°C.
- Evento 3: aparente fusão associada a fusão vítreia.
- Evento 4: pico exotérmico durante aquecimento antes da temperatura de decomposição.
- Evento 5: alteração da linha de base após picos endotérmicos ou exotérmicos.
- Evento 6: picos endotérmicos agudos durante reações exotérmicas.

- **Aplicação de Curvas de DSC:**

1-Larga aplicação na indústria farmacêutica para teste de pureza de amostras de fármacos.

2-Método preferencial para Análises térmicas quantitativas

3-Pode ser usado para investigar sólidos compactos (granulados, componentes, moldes, etc.) assim como plásticos, borrachas, resinas ou outros materiais orgânicos, cerâmicas, vidros, compósitos, metais, materiais de construção, pós como fármacos ou minerais, fibras, tecidos amostras viscosas como pastas, cremes ou gel, líquidos.

- **Principais diferenças e semelhanças entre DTA e DSC:**

O termo Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) tem tornado uma fonte de confusão em Análise térmica. Essa confusão é compreensível por que existem vários tipos de instrumentos inteiramente diferentes que usam o mesmo nome. Além disso, as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial e de Análise térmica Diferencial são também confundidas pela semelhança em relação ao tipo de resultado obtido.

Apesar disso, é importante destacar que essas técnicas são, sim, distintas. Na Análise térmica Diferencial (DTA) é medida a diferença de temperatura entre a amostra e o material de

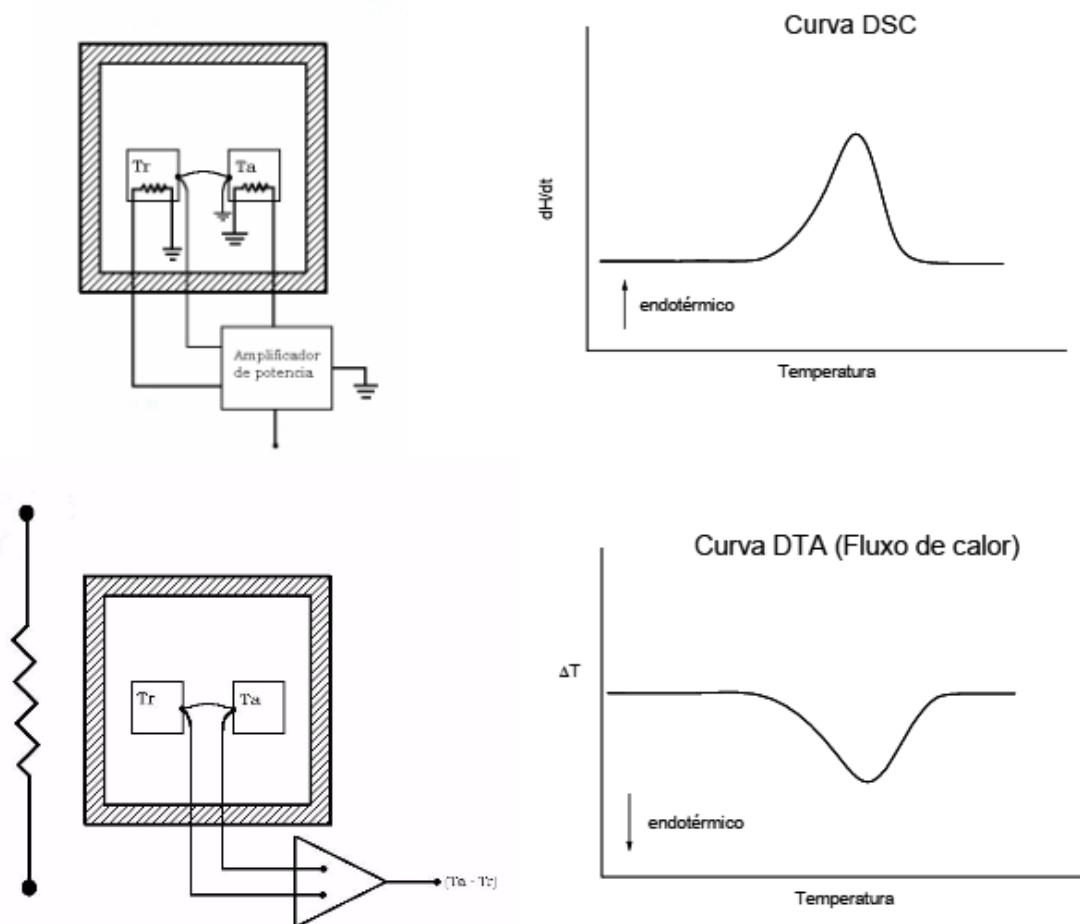
referência inerte ($\Delta T = T_a - T_r$). Já na DSC o parâmetro medido é a diferença de energia (entalpia).

Em todos os aspectos a curva DSC parece muito semelhante à curva DTA exceto a unidade do eixo da ordenada. Como na DTA, a área do pico da curva DSC é diretamente proporcional à mudança de entalpia. A equação que mostra essa proporcionalidade é a seguinte:

$$A = \frac{\Delta H \cdot m}{k}$$

Com k independente da temperatura

A diferença básica entre os instrumentos de DTA e DSC e entre as curvas de cada uma das técnicas é mostrada na figura abaixo.



Há algumas aplicações semelhantes das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), são estas:

- Alívio de tensões;
- Análises de copolímeros e blendas;
- Catálises;
- Capacidade calorífica;
- Condutividade térmica;
- Controle de qualidade;
- Determinação de pureza;
- Entalpia das transições;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Grau de cristalinidade;
- Intervalo de fusão;

- Nucleação;
- Transição vítreia;
- Transições mesofase;
- Taxas de cristalização e reações
- Diagramas de fase.

Conclusão

Através deste trabalho é possível perceber as dezenas de aplicações permitidas pelas análises térmicas e as diferentes técnicas que podem ser usadas, cada uma focando em um tipo de propriedade física a ser analisada.

Além de aplicação físico-química, as análises térmicas são amplamente utilizadas na área industrial, permitindo um controle na qualidade de materiais. Isto permite que essas técnicas sejam utilizadas em diversas áreas, como: engenharia de materiais, engenharia mecânica, física, química e na área farmacêutica (identificação de pureza e integridade de substâncias, bem como sua qualidade).

Referências Bibliográficas

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz, 2005.

Princípios e Aplicações de Análise Térmica – Trabalho de Gabriela Bueno Denari e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, São Carlos, Julho/Agosto 2012.