



ANÁLISE TÉRMICA

Manuel E. Minas da Piedade

*Departamento de Química e Bioquímica,
FCUL Portugal*

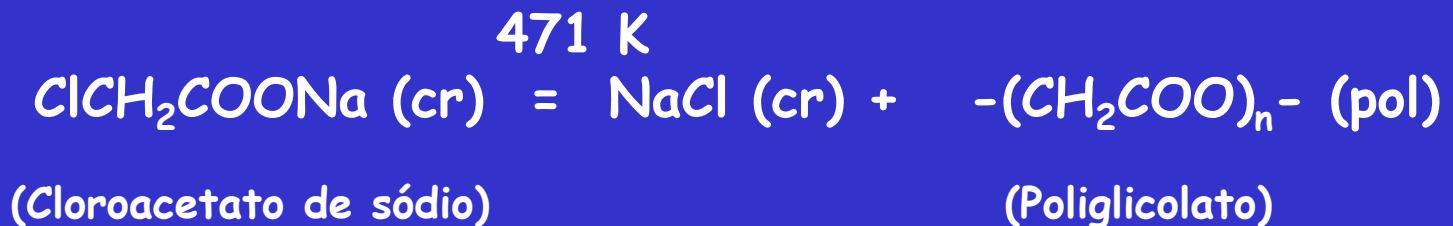


O QUE É A ANÁLISE TÉRMICA?

Transformações físicas e químicas podem muitas vezes ser induzidas numa amostra através de um aumento ou diminuição de temperatura

Exemplos:

- Transições de fase (fusão, sólido-sólido, etc.)
- Reacções químicas:



O QUE É A ANÁLISE TÉRMICA?

Conjunto de técnicas que se baseiam na observação das transformações que as substâncias sofrem quando sujeitas a variações de temperatura programadas

Muito importante para a caracterização de materiais sólidos !

Revistas essencialmente dedicadas à análise térmica:

- *Thermochimica Acta*
- *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

PRINCIPAIS TIPOS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise calorimétrica:

- Dados termodinâmicos: T_{fus} , $\Delta_{\text{fus}}H$, T_{g} , C_p
- Dados cinéticos: k , E_a para transições de fase e reacções em estado sólido
- Pureza

Termogravimetria:

Variações de massa em função da temperatura

- Decomposições térmicas em diferentes atmosferas
- Pressões de vapor

PRINCIPAIS TIPOS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise termomecânica:

Estudo das propriedades mecânicas dos materiais em função da temperatura
(e.g. : compressibilidade e elasticidade)

Termomicroscopia:

Variações de propriedades ópticas das substâncias em função da temperatura

- Variações morfológicas e estruturais

Exemplo de Aplicação

Identificação e análise de risco de acidentes:

Desde 2001, todos os operadores são obrigados a apresentar ao Instituto do Ambiente um *Relatório de Segurança* sobre manuseamento e armazenamento de substâncias perigosas.

No relatório deve constar informação sobre

- Estabilidade térmica
- Reacções e suas cinéticas (e.g. decomposições térmicas)

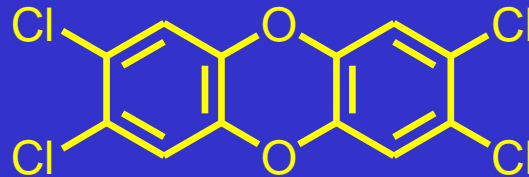
Exemplo de Aplicação

Acidente de Sveso (Itália)

10 de Julho de 1976

- ICMESA Produtora de herbicidas
- Rebentamento de uma válvula de segurança num reactor
- 3000 Kg de produtos químicos espalhados na atmosfera
- 30 Kg de TCDD

2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*para*-dioxina

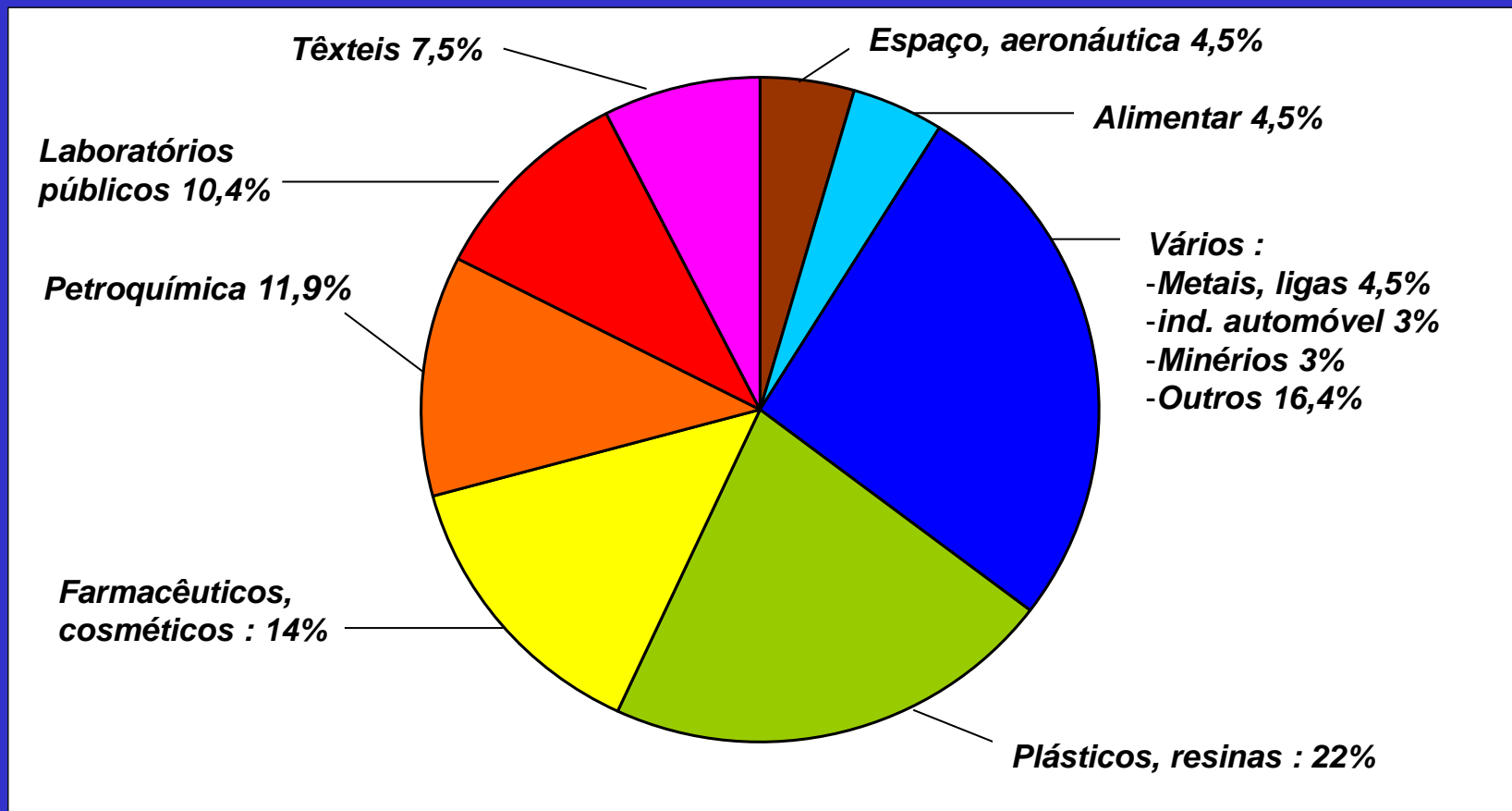


Origem:

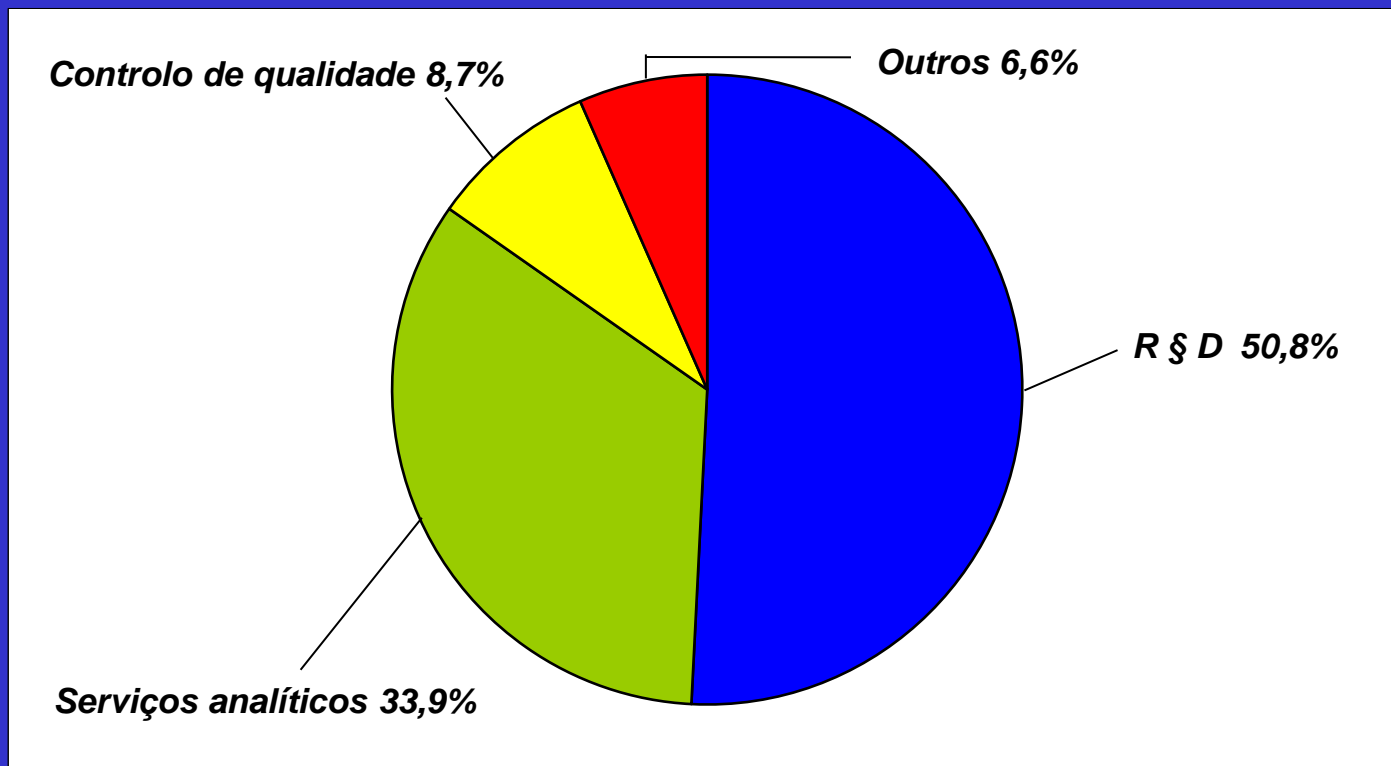
Decomposição térmica da mistura reaccional a 200-220°C

Conclusão obtida por estudos de calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

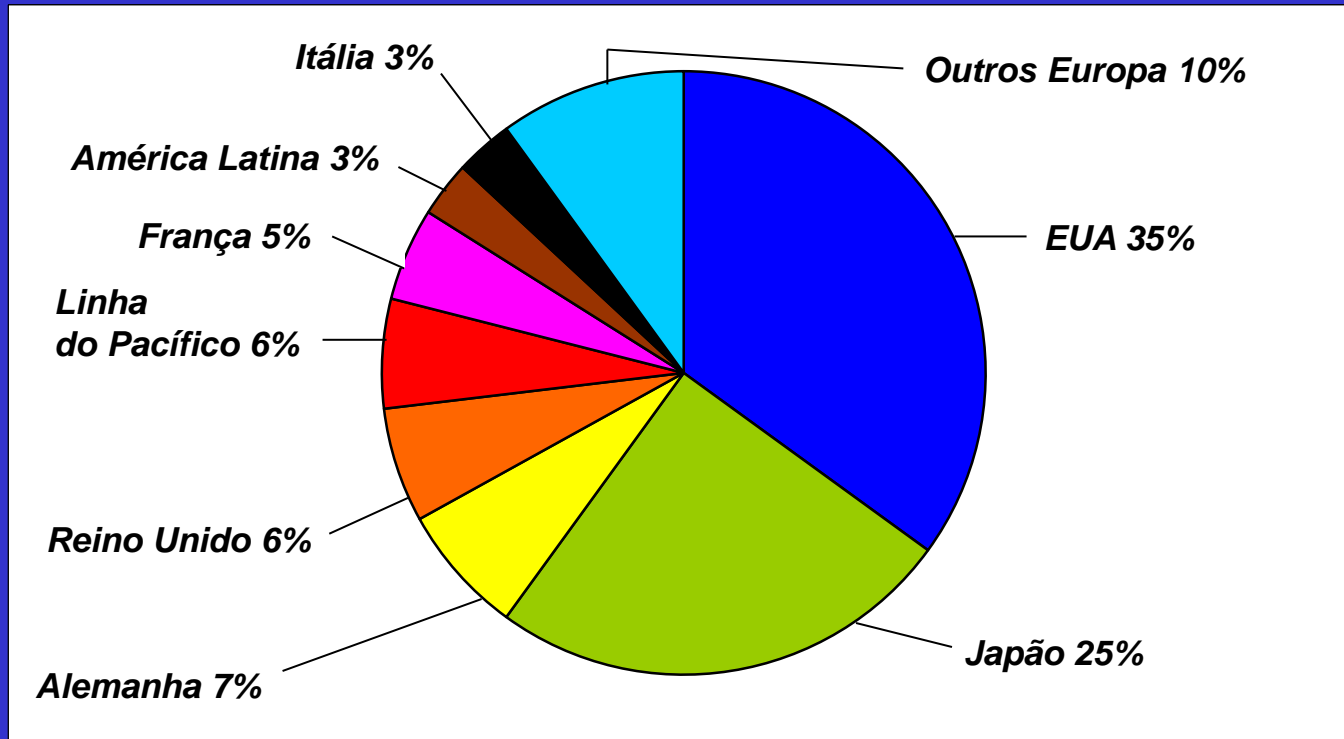
REPARTIÇÃO PELA INDÚSTRIA EM JANEIRO DE 2003



REPARTIÇÃO POR LABORATÓRIOS EM JANEIRO DE 2003



REPARTIÇÃO POR PAÍSES EM JANEIRO DE 2003



PRINCIPAIS TIPOS DE ANÁLISE TÉRMICA

Termomicroscopia:

Variações de propriedades ópticas das substâncias em função da temperatura

- Variações morfológicas e estruturais

Análise calorimétrica:

Calorimetria Diferencial de Varrimento

- Dados termodinâmicos: T_{fus} , $\Delta_{\text{fus}}H$, T_g , C_p
- Dados cinéticos: k , E_a para transições de fase e reacções em estado sólido
- Pureza

Termogravimetria:

Variações de massa em função da temperatura

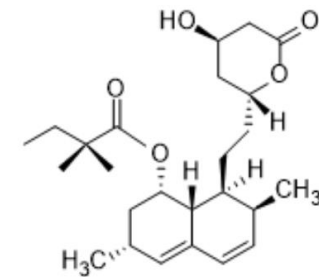
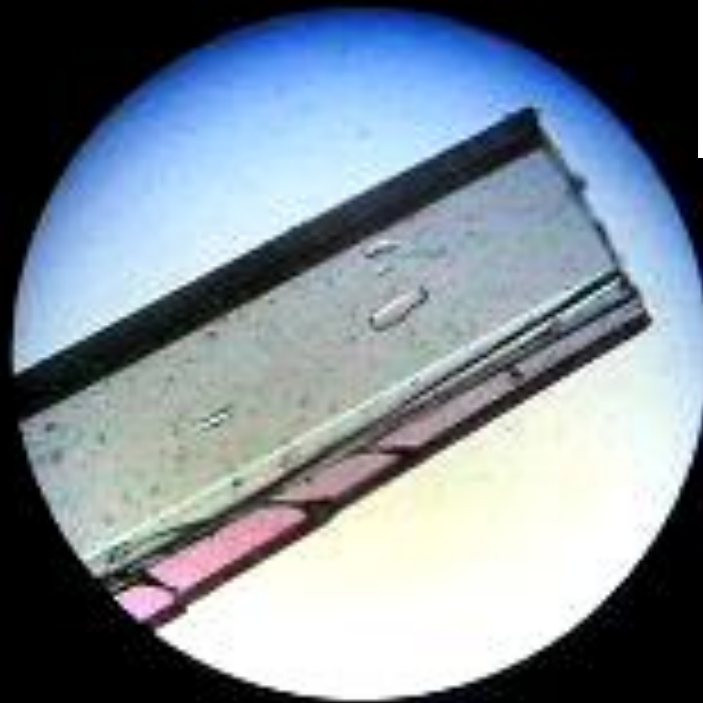
- Decomposições térmicas em diferentes atmosferas
- Pressões de vapor

~~Análise termomecânica:~~

~~Estudo das propriedades mecânicas dos materiais em função da temperatura (e.g. : compressibilidade e elasticidade)~~

Termomicroscopia

271.00 K



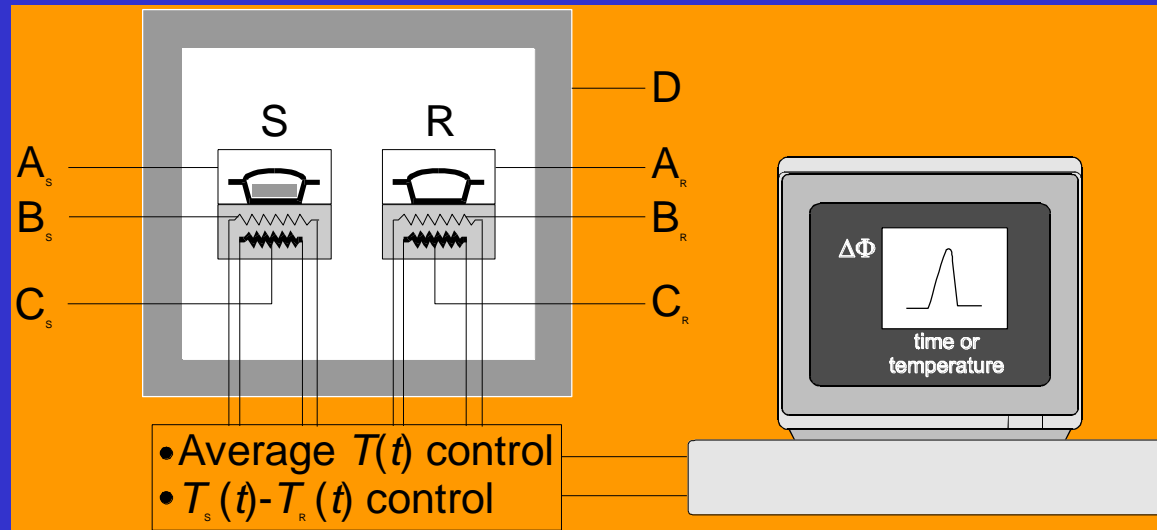
Calorimetria Diferencial de Varrimento (Differential Scanning Calorimetry)

As transformações físicas e químicas que acompanham o aquecimento ou arrefecimento de uma substância são detectadas e caracterizadas monitorizando a variação da diferença entre os fluxos de calor transmitidos a uma amostra (S) e a um material de referência (R), em função da temperatura ou do tempo, enquanto S e R são sujeitos a uma variação de temperatura programada

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

Geralmente o aumento ou diminuição de temperatura é linear. Mas a aparelhagem também pode ser utilizada em modo isotérmico

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

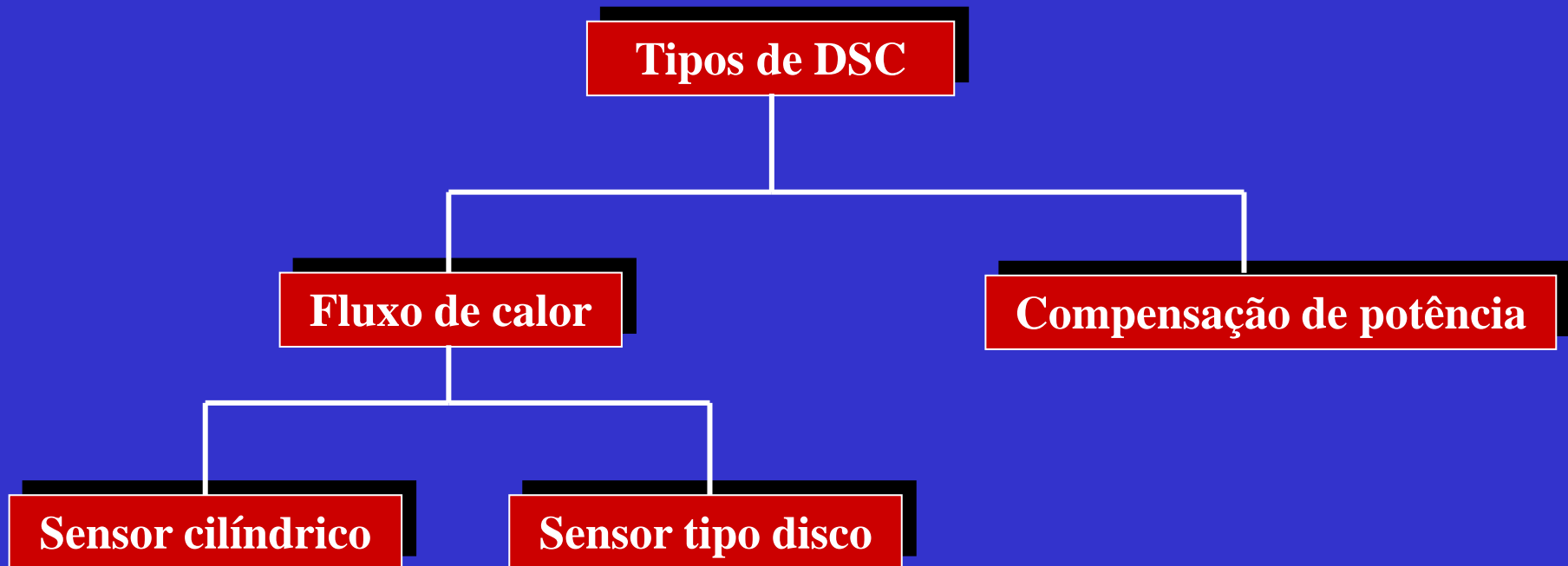


Origens:

- **Martine, 1739:** Comparação das velocidades de aquecimento de iguais volumes de mercúrio e água.
Primeira ilustração da possibilidade de aplicar análise térmica para comparar capacidades caloríficas de substâncias
- **Le Chatelier, 1887:** Os fenômenos físicos ou químicos que ocorrem quando um material é aquecido ou arrefecido podem ser identificados medindo a variação da temperatura da amostra em função do tempo
- **Kurnakov, início do Sec. XX:** Instrumentos de análise térmica diferencial
- **Watson, O'Neal, Justin & Brenner 1964:** Calorímetro diferencial de varrimento para análise térmica diferencial quantitativa
(DSC = Differential Scanning Calorimetry)

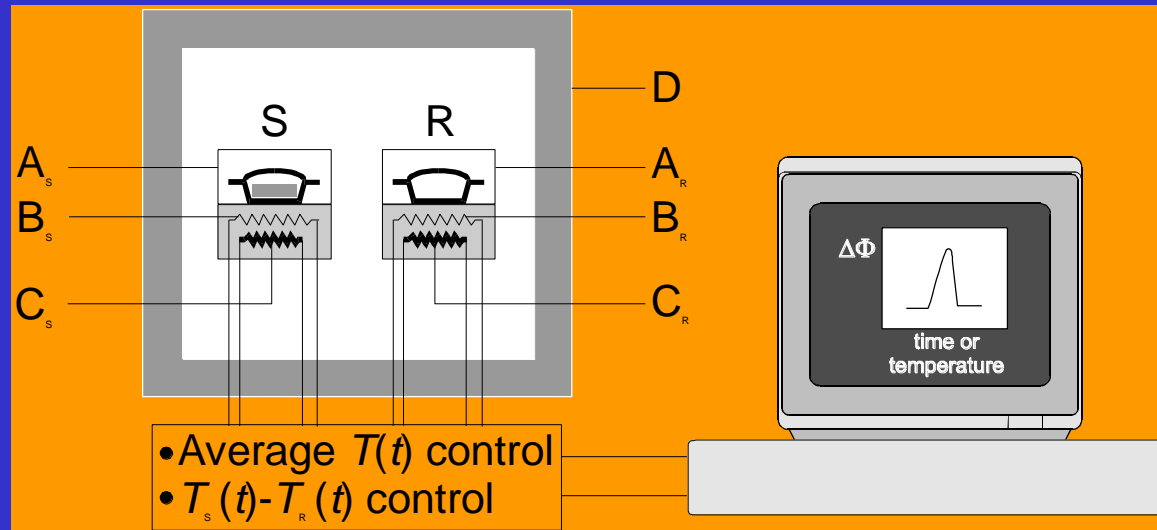
(*Anal. Chem.* 1964, 36, 1233-1238)

PRINCIPAIS TIPOS DE DSC



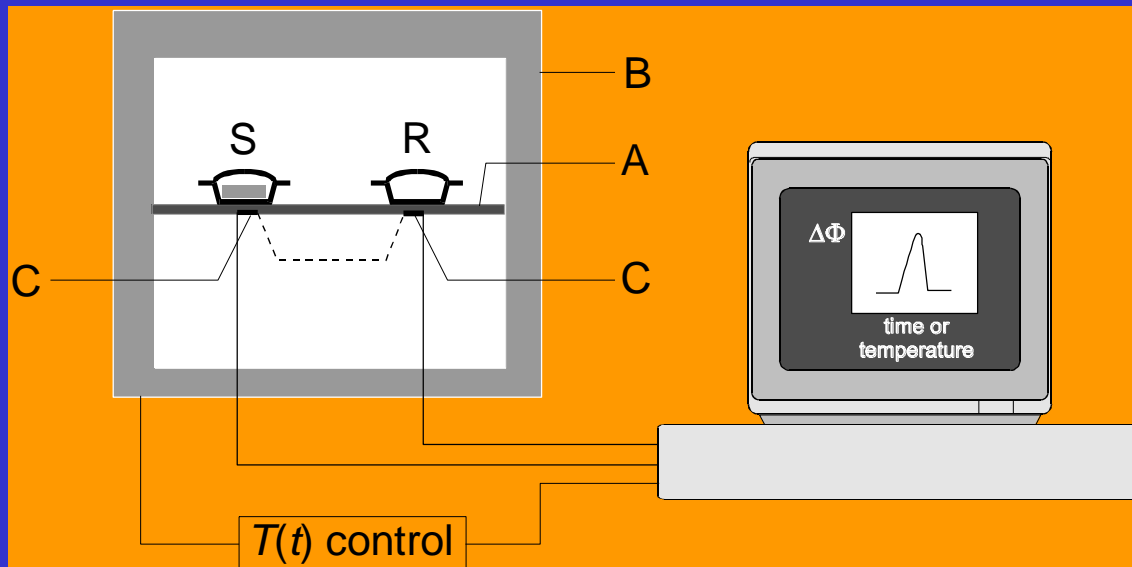
Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

DSC de compensação de potência



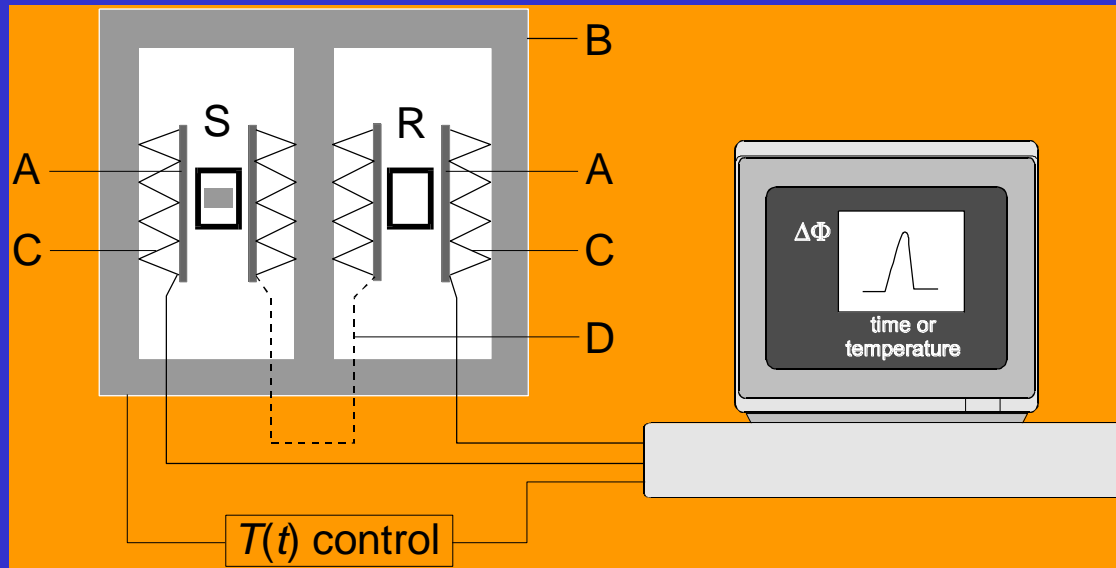
Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

DSC de fluxo de calor
sistema de medida tipo disco



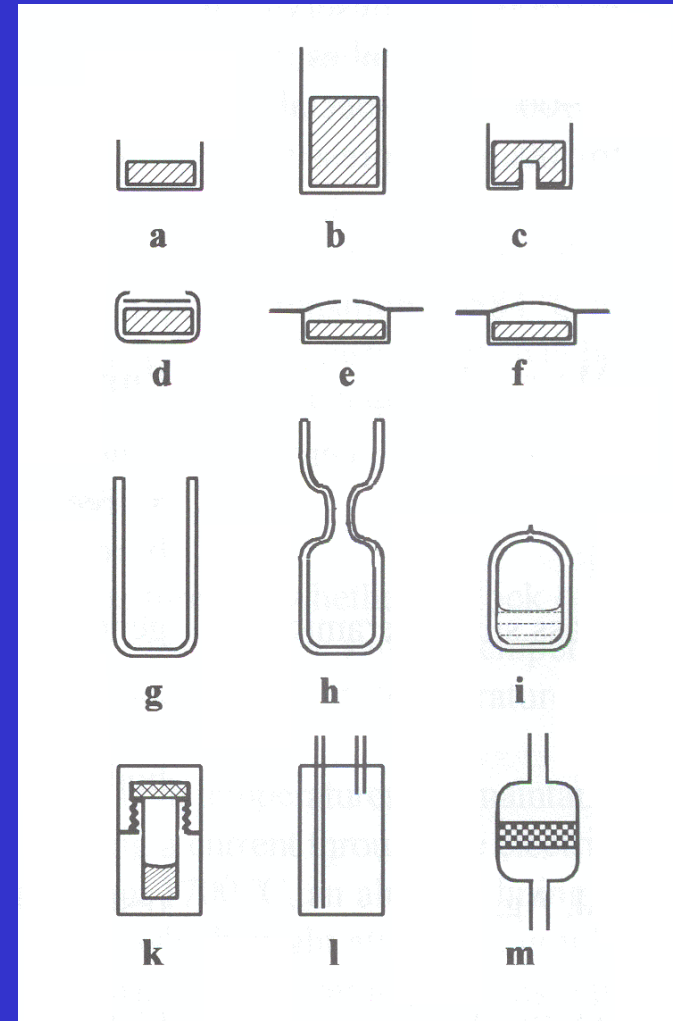
Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

DSC de fluxo de calor sistema de medida tipo cilindro

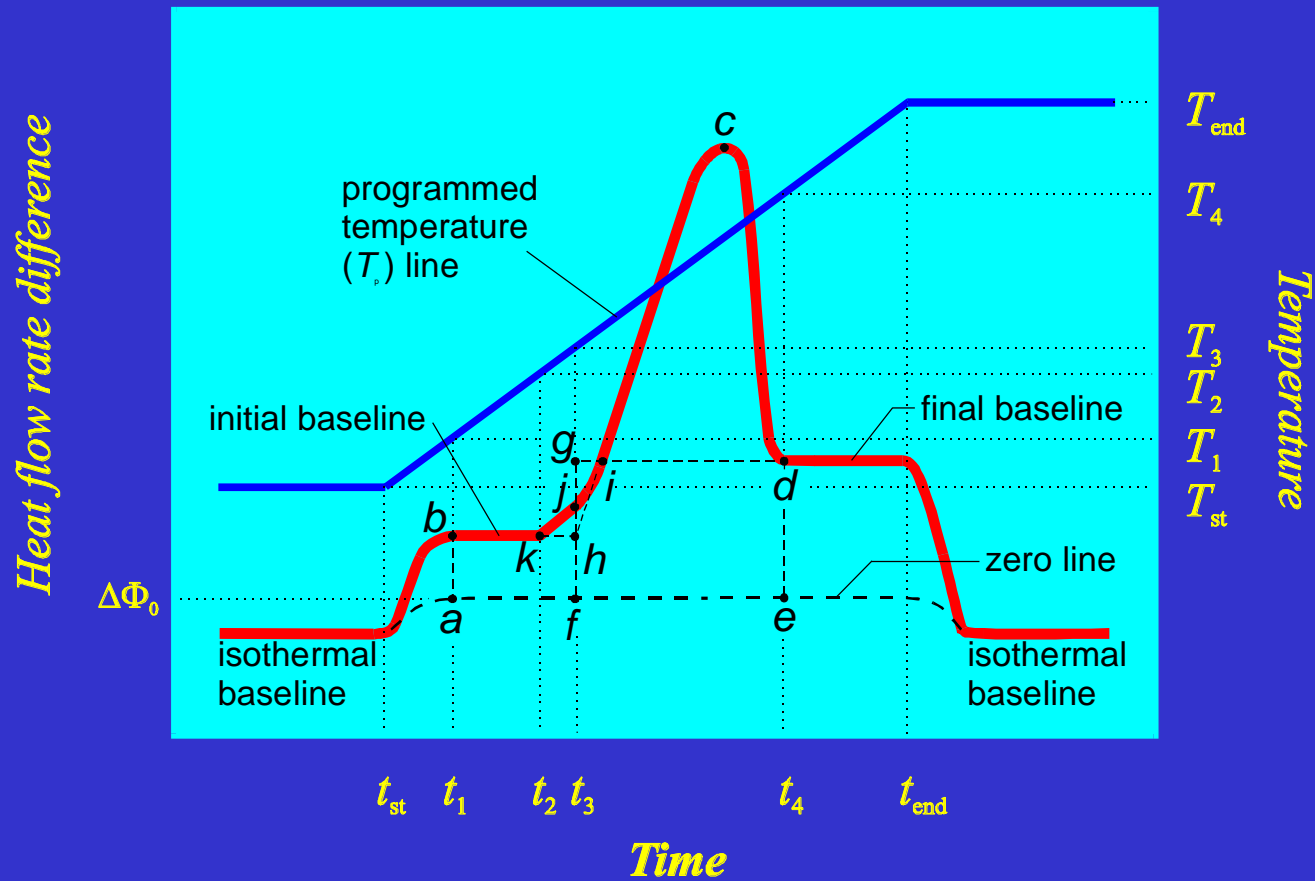


Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

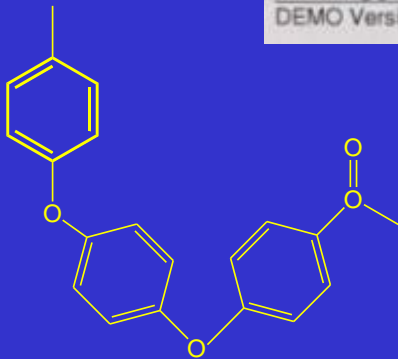
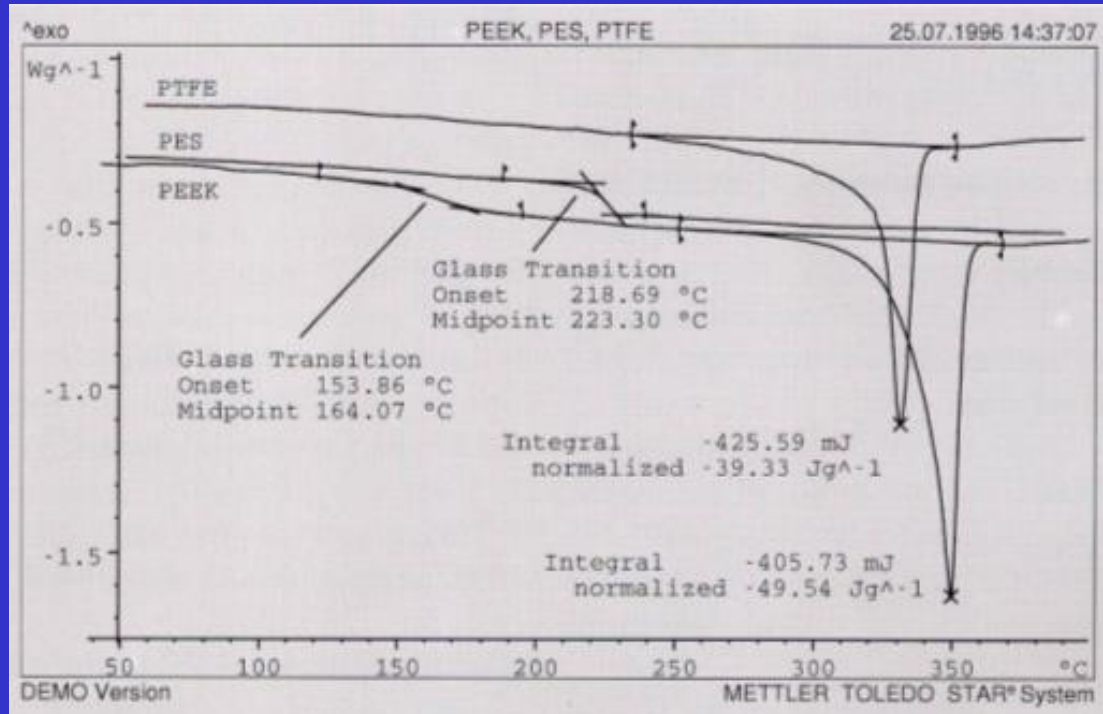
- Gama de temperatura típica: 100 - 1000 K
- Velc. aquecimento: 0.1 K min^{-1} - 50 K min^{-1} ;
(Mais comuns: 5 K min^{-1} e 10 K min^{-1})
- Massa de amostra: 1 - 100 mg
- Amostra encerrada num cadinho (normalmente de alumínio)
- Usa-se um gás de purga (He , Ar , N_2)



Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

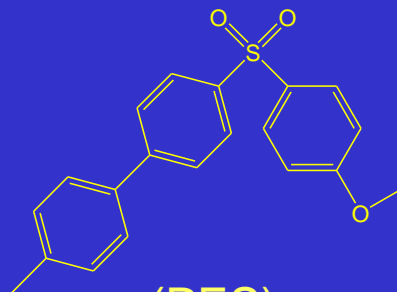


Calorimetria Diferencial de Varrimento (Identificação de Polímeros)



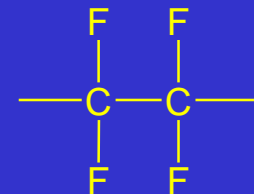
(PEEK)

Poliéter éter cetona



(PES)

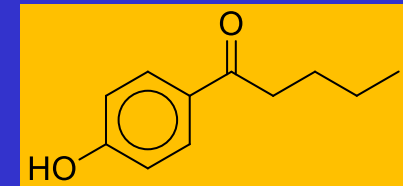
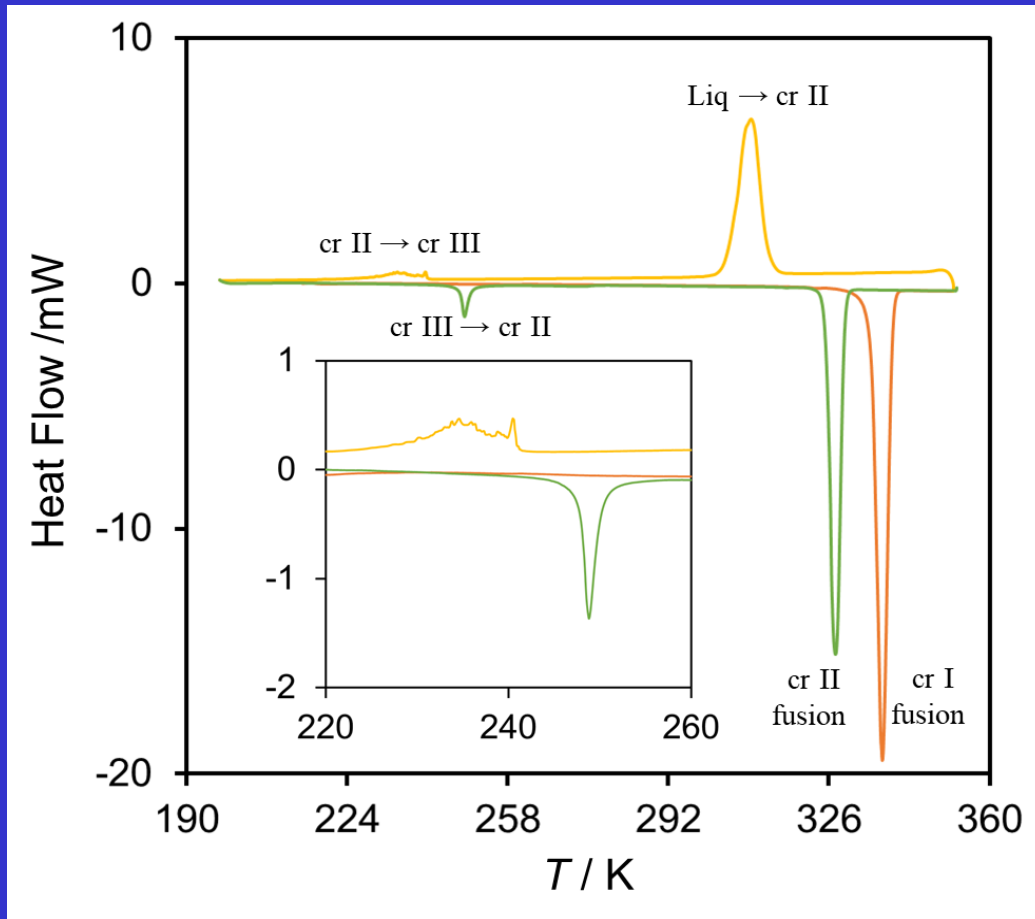
Polisufona



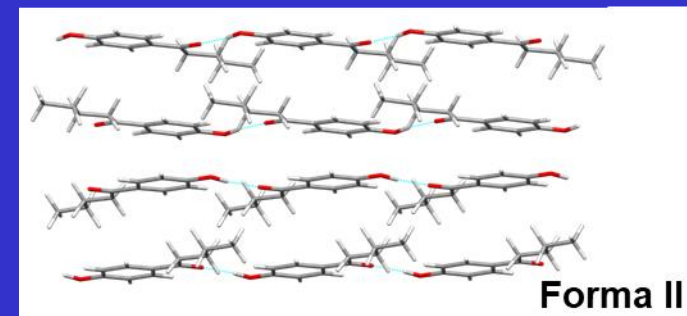
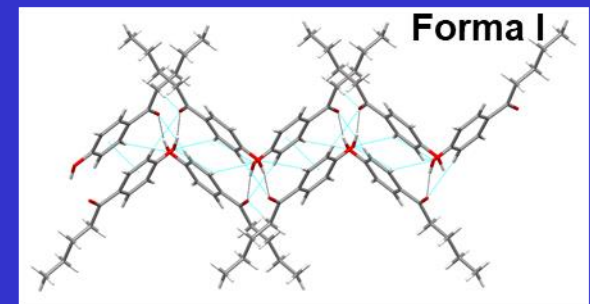
(PTFE)

Politetrafluoroetileno

Calorimetria Diferencial de Varrimento (Polimorfismo na 4'-Hidroxicetona)



4'-Hidroxicetona



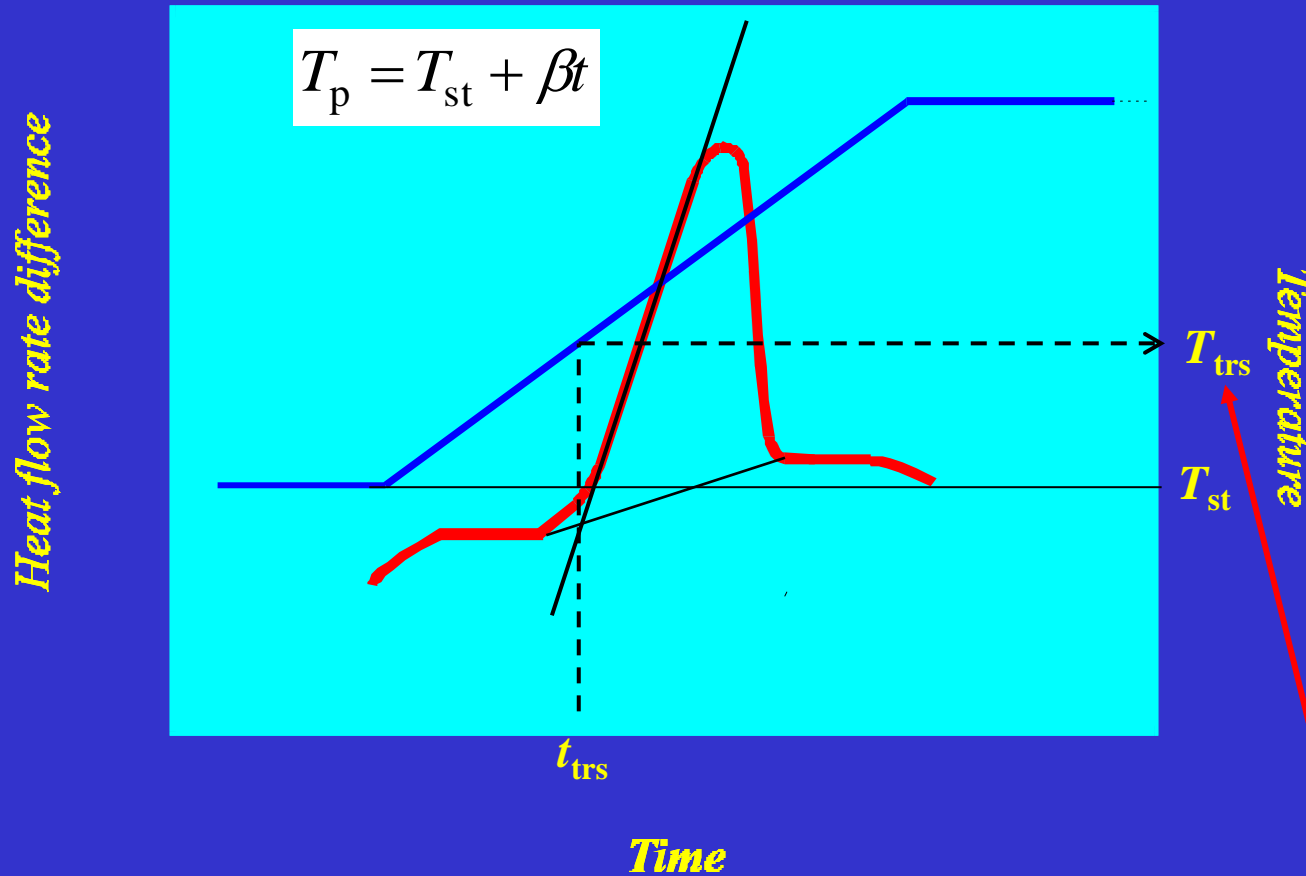
ANÁLISE QUANTITATIVA DE UMA CURVA

Curva de fusão

- Temperatura de fusão
- Entalpia de fusão
- Pureza

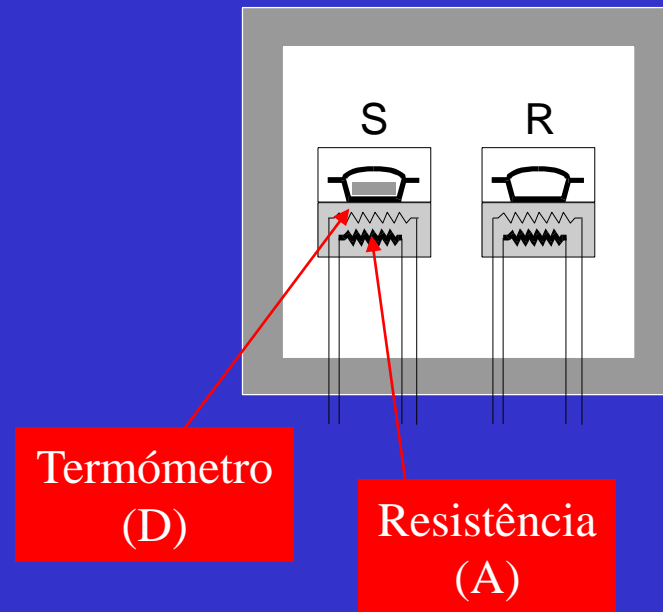
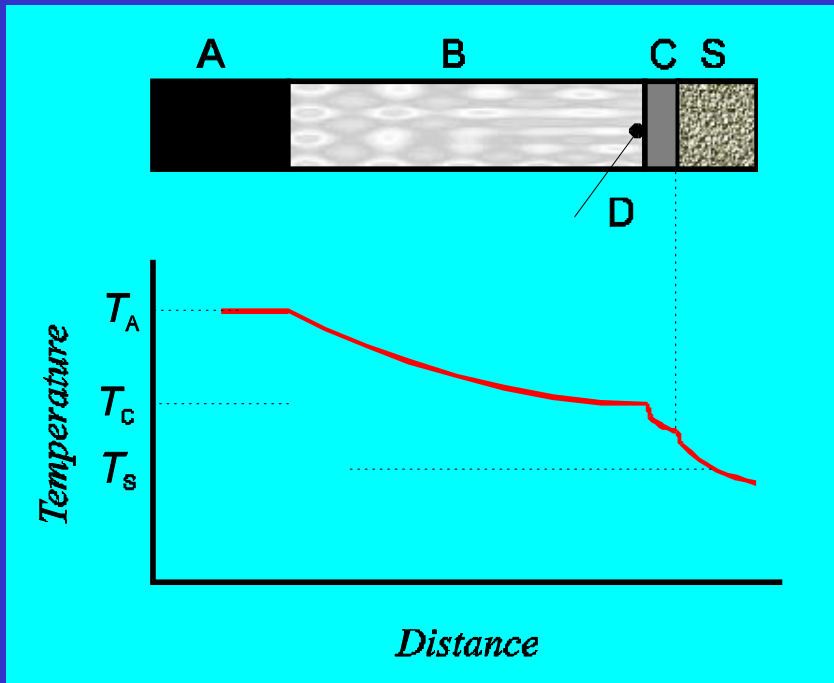
- Definição da linha de base
- Calibração da escala de temperatura
- Calibração da área em termos de entalpia

DETERMINAÇÃO DE T_{fus}

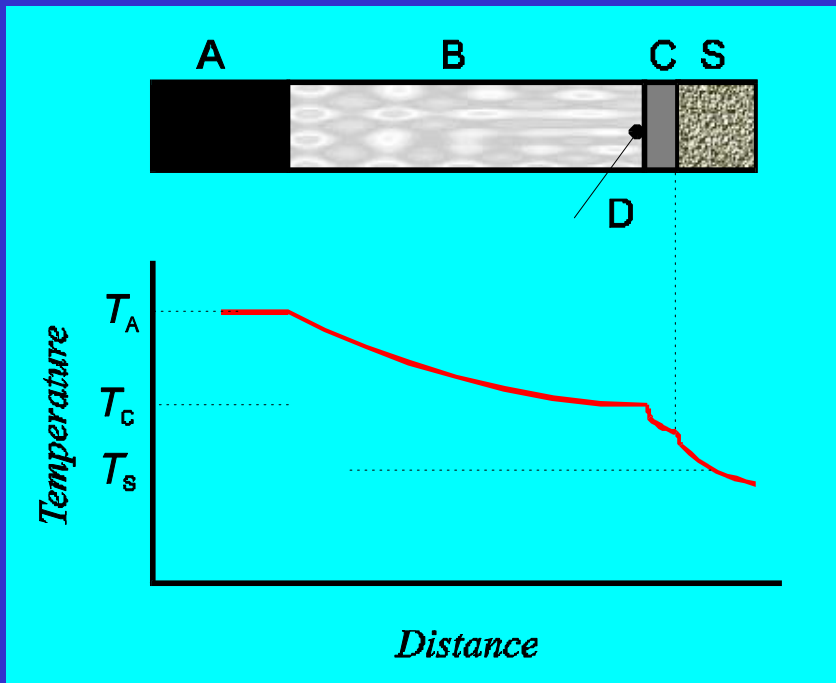


Representa a temperatura da superfície da amostra em contacto com o cadinho no início da transformação

CALIBRAÇÃO DA ESCALA DE TEMPERATURA



CALIBRAÇÃO DA ESCALA DE TEMPERATURA



Problema:

$$T_p = T_{st} + \beta t$$

T_p = temperatura programada

T_{st} = temperatura inicial

β = velc. aquecimento

$$T_p \neq T_s$$

T_s = temperatura da amostra

- $T_p - T_s > 0$ aquecimento
- $T_p - T_s < 0$ arrefecimento
- Gradiente de temperatura ao longo da própria amostra

CALIBRAÇÃO DA ESCALA DE TEMPERATURA

Método recomendado

- 1) Determinar T_{fus} para diferentes calibrantes a diferentes velocidades (β)
- 2) Para cada calibrante representar $T_{\text{fus}}(\text{exp})$ em função de β e determinar $T_{\text{fus}}(\beta = 0)$

$$T_{\text{fus}}(\text{exp}) = T_{\text{fus}}(\beta = 0) + b \beta$$

- 3) Para cada calibrante representar calcular $\delta = T_{\text{fus}}(\text{eq}) - T_{\text{fus}}(\beta = 0)$

$$\delta T = T_{\text{fus}}(\text{eq}) - T_{\text{fus}}(\beta = 0)$$

- 4) Calcular $\delta T = a + bT + cT^2 + \dots$

Para a amostra:

$$T_{\text{fus}}(\text{eq}) = T_{\text{fus}}(\beta = 0) - \delta T$$

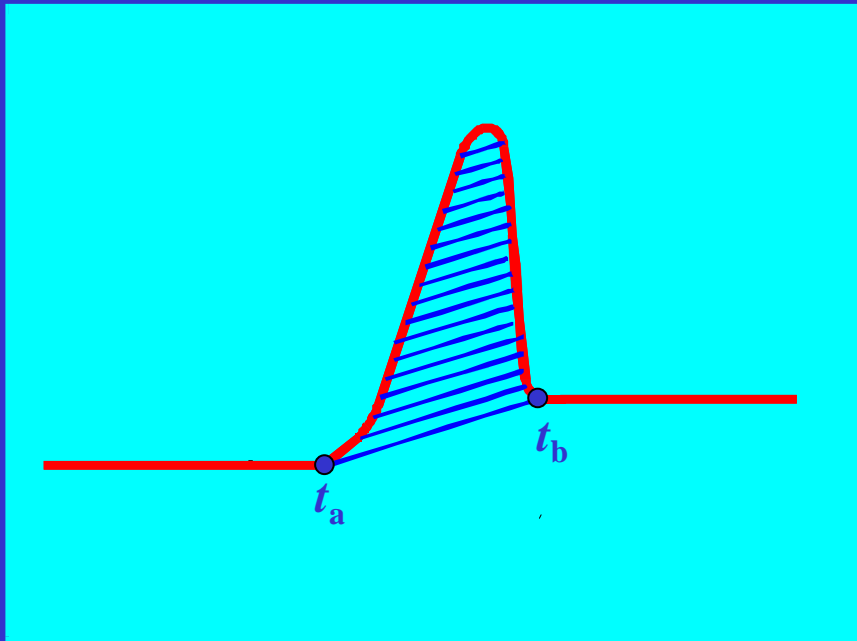
Prática comum...

Calibrar a escala de temperatura para diferentes velocidades, usando vários padrões.

$$\delta T = T_{\text{fus}}(\text{eq}) - T_{\text{fus}}(\beta)$$

DETERMINAÇÃO DE $\Delta_{\text{fus}}H$

Heat flow rate difference



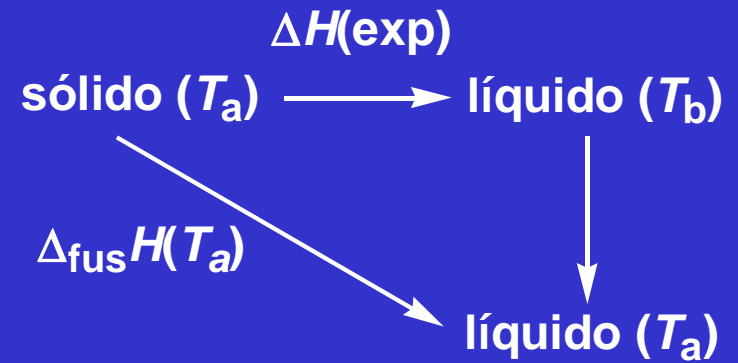
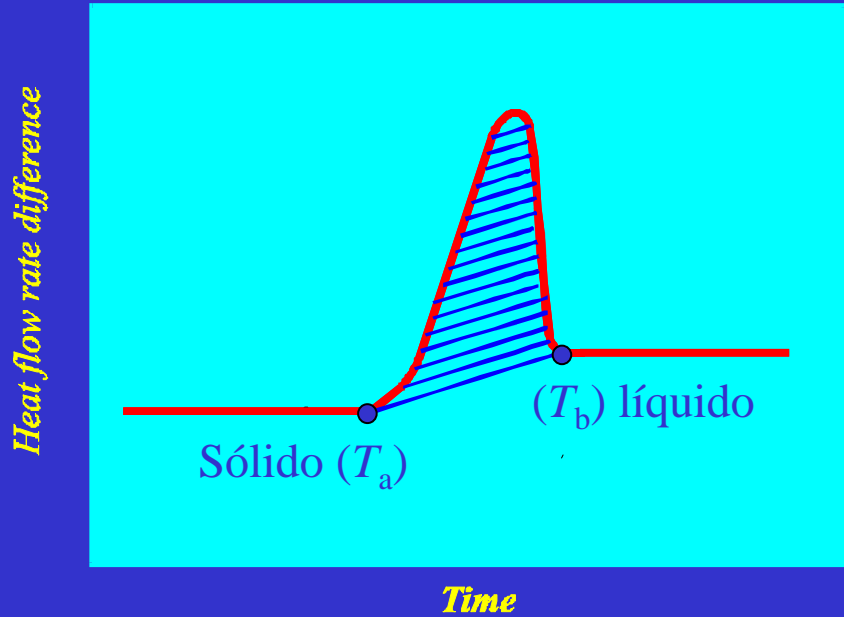
Time

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

Calibração

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

DETERMINAÇÃO DE $\Delta_{\text{fus}}H$



$$\Delta_{\text{fus}}H(T_a) = \Delta H(\text{exp}) + \int_{T_b}^{T_a} C_p(l) dT$$

Determinação de pureza por DSC

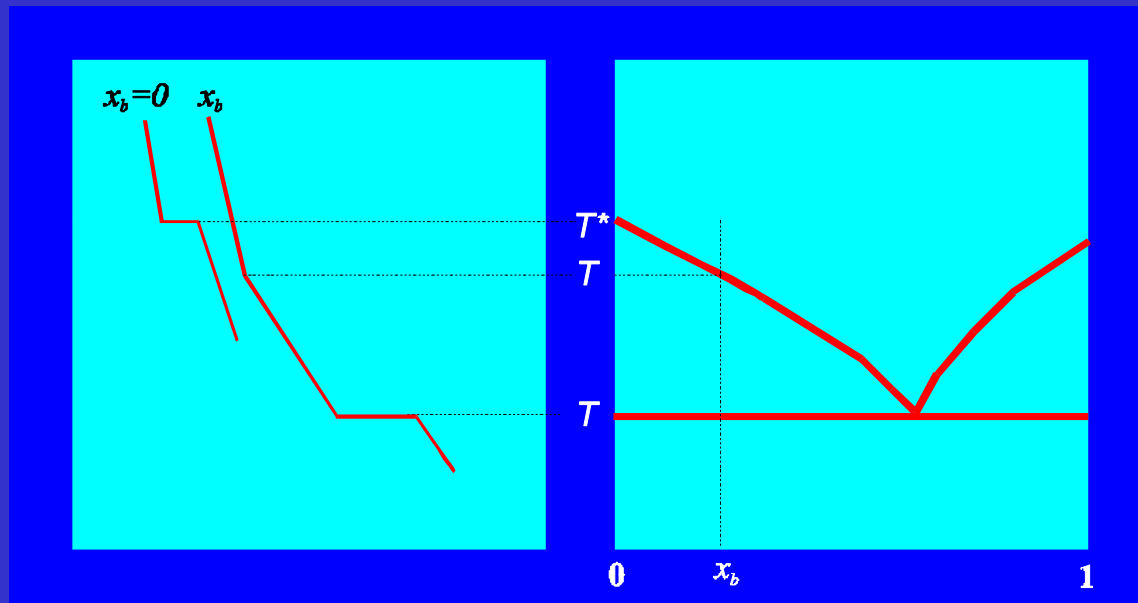
Depressão
crioscópica

$$x_b = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT_{\text{fus}}^{*2}} \Delta T \quad (1)$$

$$\Delta T = T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}}$$

- A pureza é determinada sem necessidade de conhecer natureza das impurezas
- A expressão (1) só é válida quando $x_b \rightarrow 0$ ou seja compostos bastante puros (tipicamente > 98%)

Determinação de pureza por DSC



$$x_b = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT_{\text{fus}}^{*2}} (T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}})$$

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} x_b$$

$$x_b = \frac{1}{F} x_b^{\text{Tot}}$$

F = fracção de amostra na fase líquida

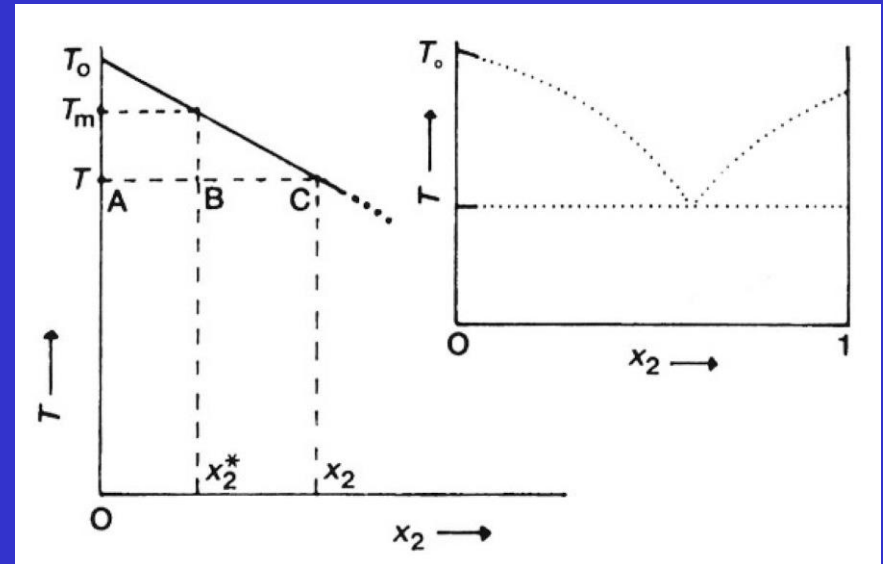
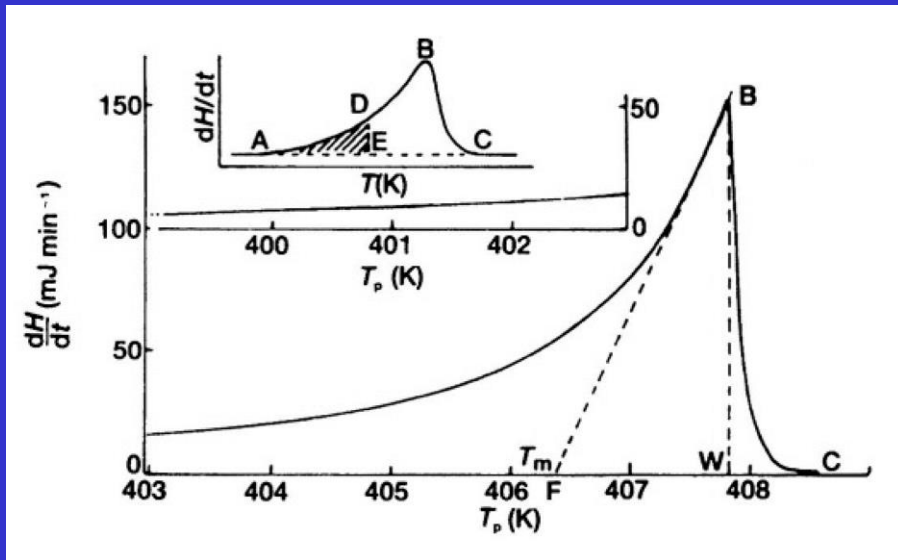
$F = 1 \rightarrow$ toda a amostra fundida

$F = 0.01$ (ou seja $1/F = 100$) \rightarrow 1% da amostra no estado líquido

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \frac{x_b^{\text{Tot}}}{F}$$

$$\frac{1}{F} = \frac{A_{\text{tot}} + c}{A_{\text{par}} + c}$$

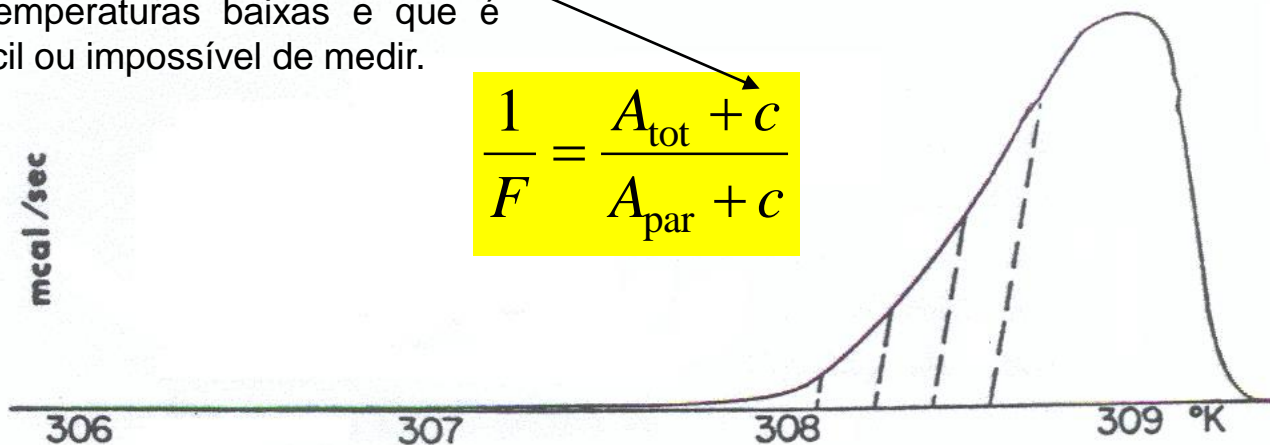
Determinação de pureza por DSC



Determinação de pureza por DSC

correção para fusão que ocorreu a temperaturas baixas e que é difícil ou impossível de medir.

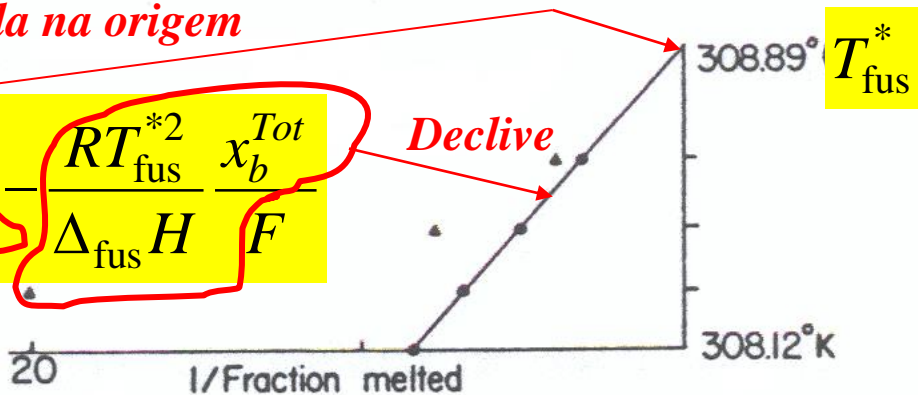
$$\frac{1}{F} = \frac{A_{\text{tot}} + c}{A_{\text{par}} + c}$$



Ordenada na origem

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{RT_{\text{fus}}^{*2} x_b^{\text{Tot}}}{\Delta_{\text{fus}} H F}$$

Declive

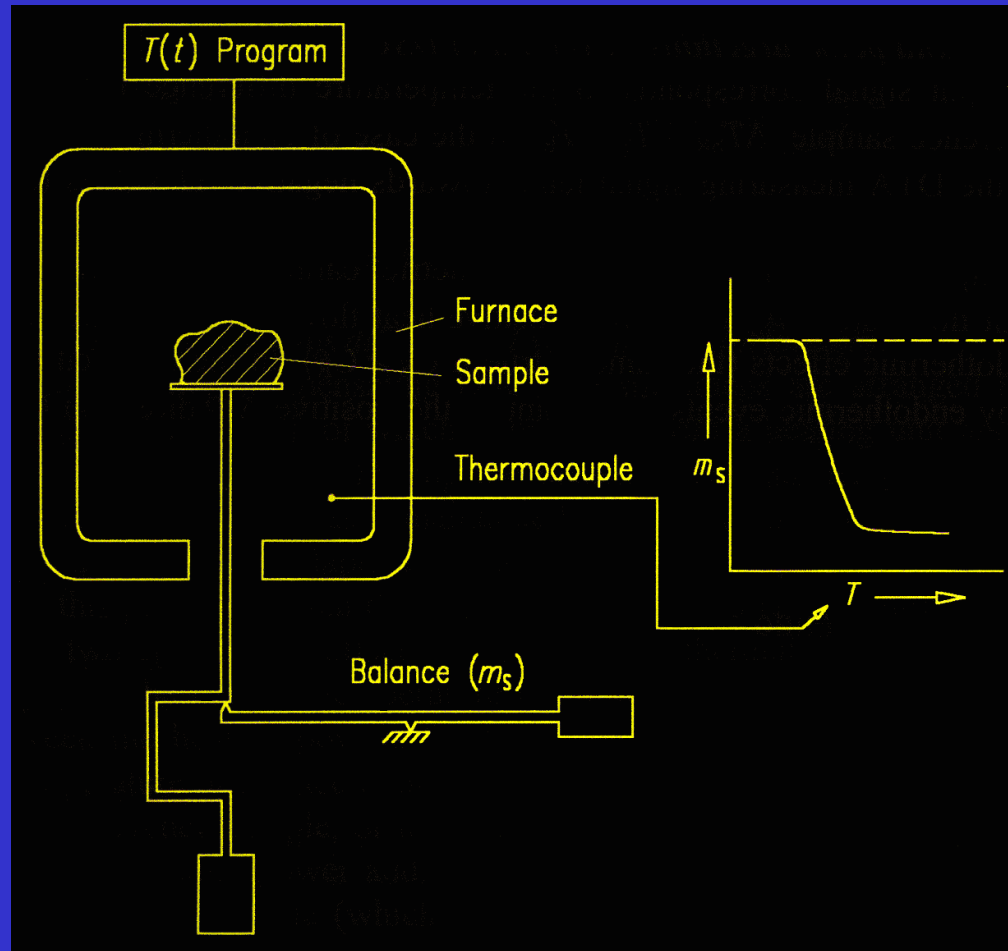


Determinação de pureza por DSC

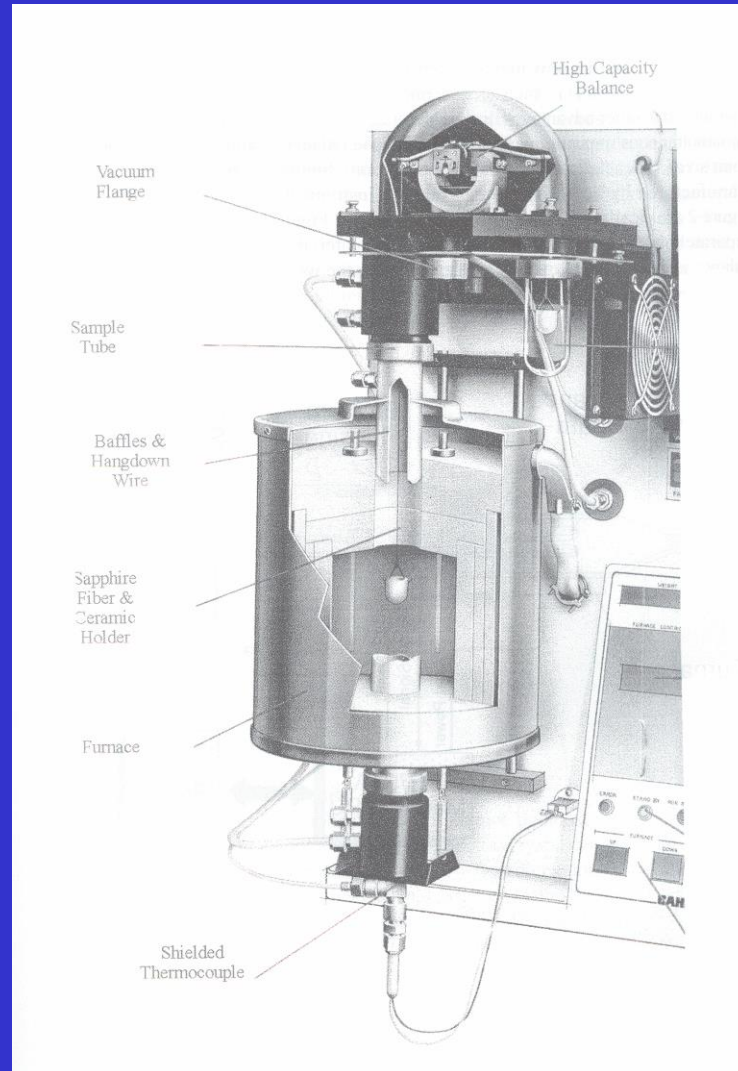
Alguns problemas

- Ocorrência de soluções sólidas
- Impurezas voláteis
- Decomposição da substância ao longo da fusão
- Polimorfismo

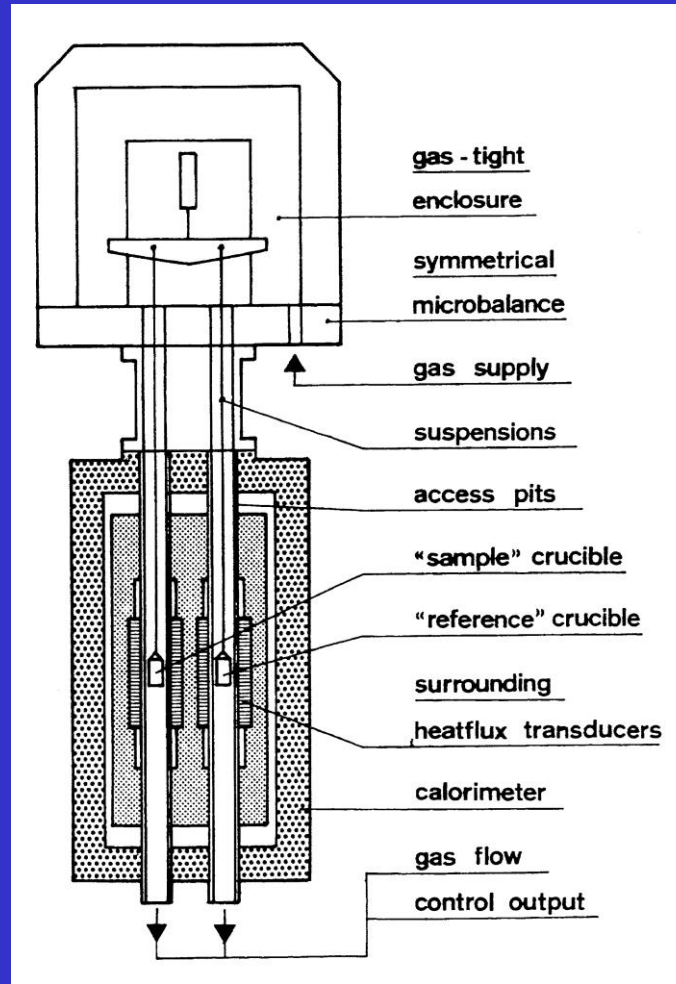
Termogravimetria (Thermogravimetric Analysis)



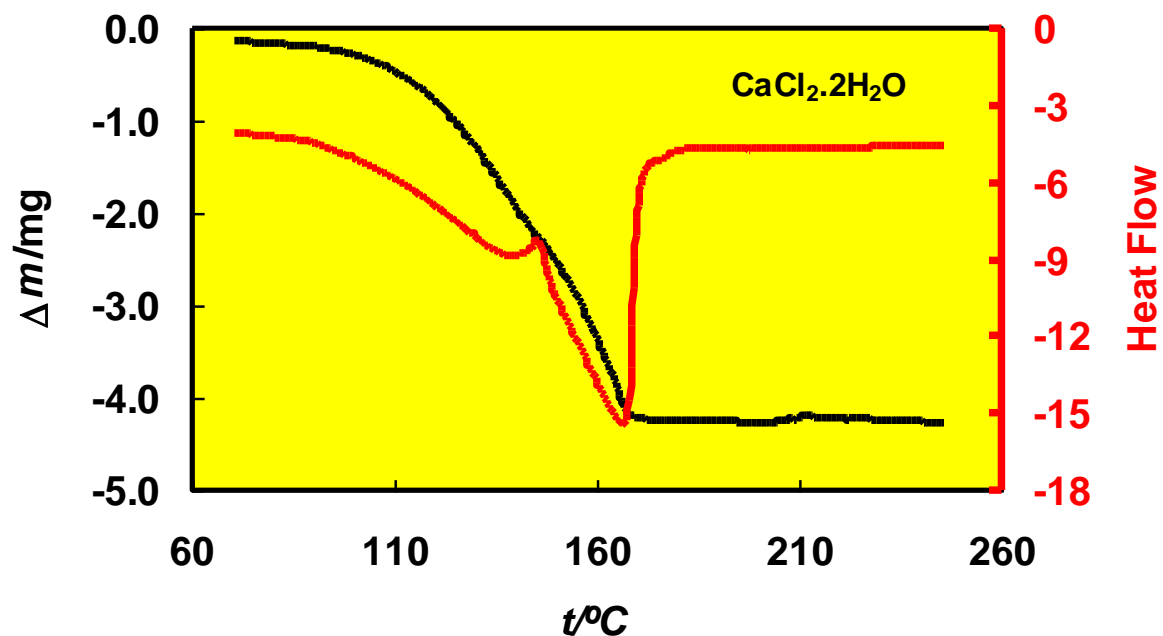
Termogravimetria



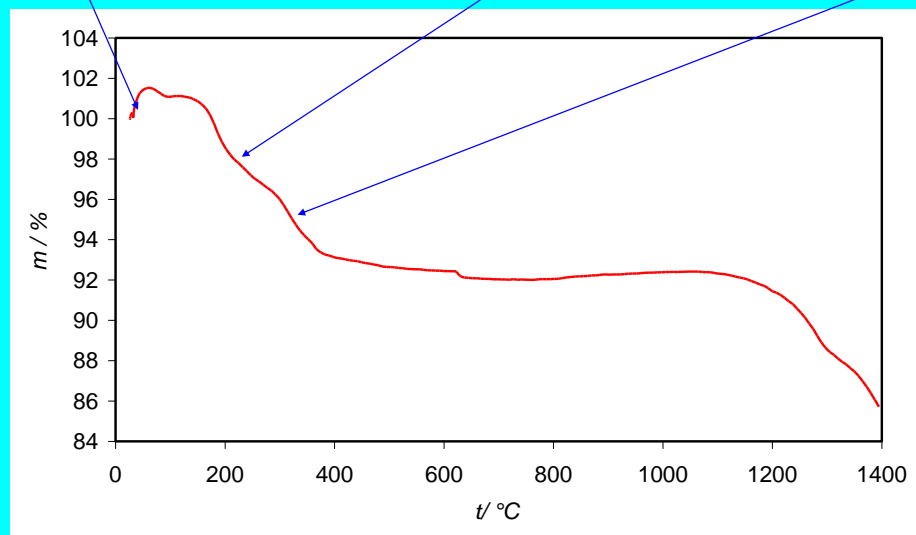
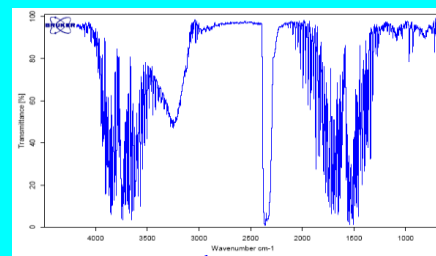
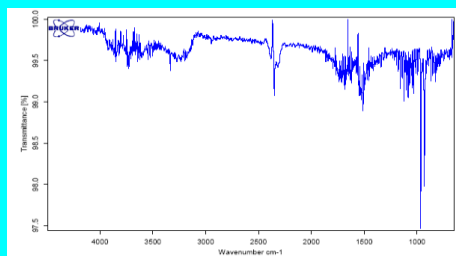
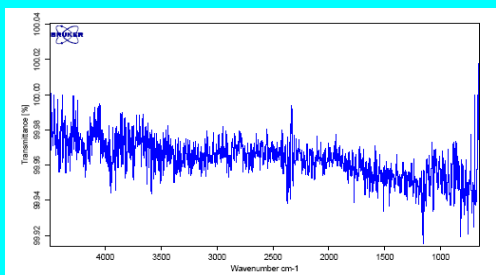
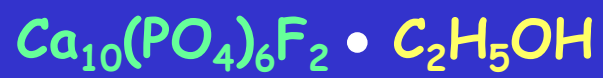
Termogravimetria



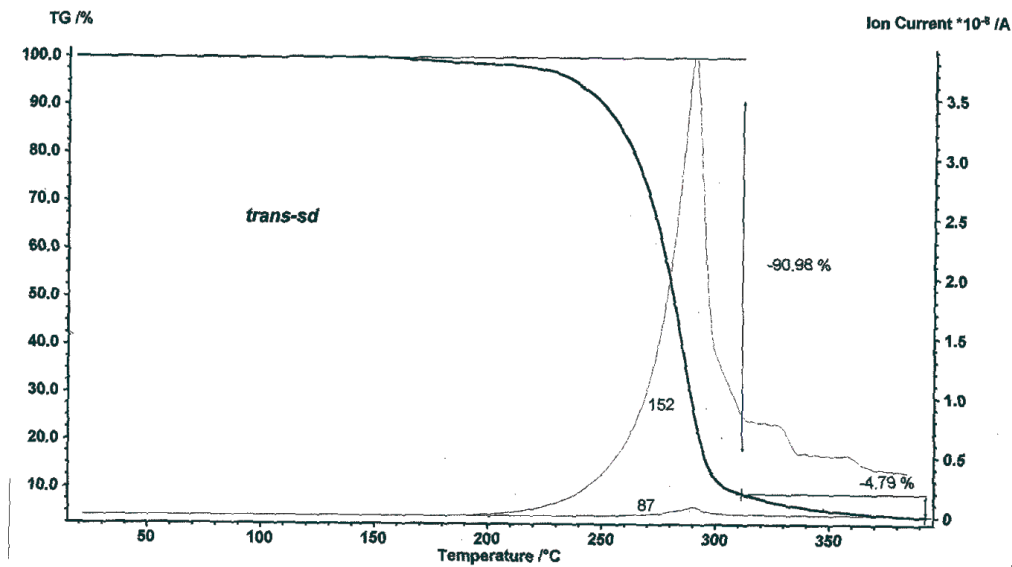
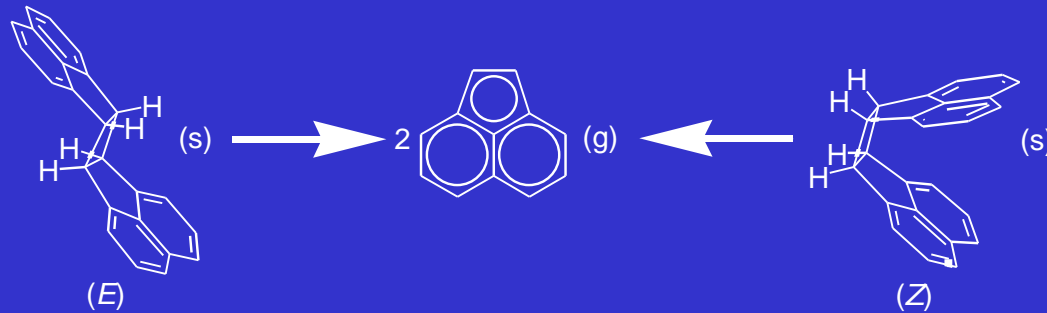
Termogravimetria



- $m_{\text{inicial}}(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 16.1 \text{ mg}$
- $n_{\text{inicial}}(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1.095 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $M(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 147.0146 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0153 \text{ g mol}^{-1}$
- $m(\text{H}_2\text{O}, \text{prevista}) = 3.9 \text{ mg}$
- $m(\text{H}_2\text{O}, \text{medida}) = 4.0 \text{ mg}$



Termogravimetria



[#] Instrument	File	Identity	Sample	Date	Mass	Segment	Range	Atmosphere	Correction
[1] NETZSCH STA 409C	132008.dss	132008	trans-sd	11.09.00 11:03:44	4.340 mg	1/1	15 $^{\circ}$ C/5.0(K/min)/400 $^{\circ}$ C	He/75	020
[2] Balzers MID	132008_m152_14.30.AS...	132008	152	11.09.00 11:03:56		1/1	23 $^{\circ}$ C/5.1(K/min)/387 $^{\circ}$ C		0
[3] Balzers MID	132008_m87_14.30.AS.C	132008	87	11.09.00 11:03:56		1/1	23 $^{\circ}$ C/5.1(K/min)/387 $^{\circ}$ C		0