



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

ENG M61

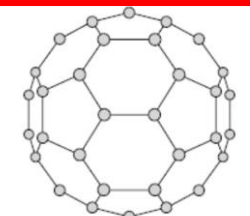
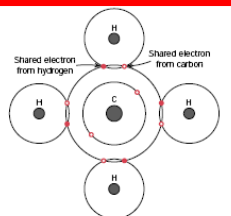
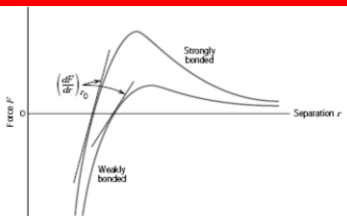
Técnicas de Caracterização em Materiais

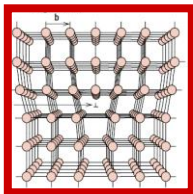
Técnicas de Análises Térmicas

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

marceloscilla@gmail.com

Key		Atomic Number		Element	
■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■
1	H	1	Li	3	Li
2	He	4	Be	5	B
3	Li	6	C	7	N
4	Be	8	N	9	O
5	B	10	O	11	F
6	C	12	Mg	13	Al
7	N	14	Si	15	P
8	O	16	S	17	Cl
9	F	18	Ar	19	K
10	Ne	20	Ca	21	Sc
11	Na	22	Ti	23	V
12	Mg	24	Cr	25	Mn
13	Al	26	Fe	27	Co
14	Si	28	Ni	29	Cu
15	P	30	Zn	31	Ga
16	S	32	Gd	33	Ge
17	Cl	34	Y	35	As
18	Ar	36	Zr	37	Se
19	K	38	Nb	39	Br
20	Ca	40	Mo	41	Kr
21	Sc	42	Tc	43	Rb
22	Ti	44	Ru	45	Sr
23	V	46	Rh	47	Y
24	Cr	48	Pd	49	Hf
25	Mn	50	Ag	51	Ta
26	Fe	52	Cd	53	W
27	Co	54	In	55	Re
28	Ni	56	Sn	57	Os
29	Cu	58	Pb	59	Ir
30	Zn	60	Bi	61	Pt
31	Ga	62	Po	63	Au
32	Ge	64	At	65	Hg
33	As	66	Rn	67	Tl
34	Se	68	Fr	69	Pb
35	Br	70	Ra	71	Bi
36	Kr	72	Ac	73	Po
37	Rb	74	Th	75	At
38	Sr	76	Pa	77	Bk
39	Y	78	U	79	Cf
40	Zr	80	Np	81	Es
41	Nb	82	Pu	83	Fm
42	Mo	84	Am	85	Md
43	Tc	86	Cm	87	No
44	Ru	88	Bk	89	Lr
45	Rh	90	Cf	91	Uub
46	Pd	92	Es	93	Uuq
47	Ag	94	Fm	95	Uup
48	Cd	96	Md	97	Uuq
49	In	98	No	99	Uuq
50	Sn	100	Lr	101	Uuq
51	Sb	102	Uub	103	Uuq
52	Te	104	Uuq	105	Uuq
53	Bi	106	Uuq	107	Uuq
54	Po	108	Uuq	109	Uuq
55	At	110	Uuq	111	Uuq
56	Bk	112	Uuq	113	Uuq
57	Cf	114	Uuq	115	Uuq
58	Es	116	Uuq	117	Uuq
59	Fm	118	Uuq	119	Uuq
60	Md	120	Uuq	121	Uuq
61	No	122	Uuq	123	Uuq
62	Lr	124	Uuq	125	Uuq
63	Uub	126	Uuq	127	Uuq
64	Uuq	128	Uuq	129	Uuq
65	Uuq	130	Uuq	131	Uuq
66	Uuq	132	Uuq	133	Uuq
67	Uuq	134	Uuq	135	Uuq
68	Uuq	136	Uuq	137	Uuq
69	Uuq	138	Uuq	139	Uuq
70	Uuq	140	Uuq	141	Uuq
71	Uuq	142	Uuq	143	Uuq
72	Uuq	144	Uuq	145	Uuq
73	Uuq	146	Uuq	147	Uuq
74	Uuq	148	Uuq	149	Uuq
75	Uuq	150	Uuq	151	Uuq
76	Uuq	152	Uuq	153	Uuq
77	Uuq	154	Uuq	155	Uuq
78	Uuq	156	Uuq	157	Uuq
79	Uuq	158	Uuq	159	Uuq
80	Uuq	160	Uuq	161	Uuq
81	Uuq	162	Uuq	163	Uuq
82	Uuq	164	Uuq	165	Uuq
83	Uuq	166	Uuq	167	Uuq
84	Uuq	168	Uuq	169	Uuq
85	Uuq	170	Uuq	171	Uuq
86	Uuq	172	Uuq	173	Uuq
87	Uuq	174	Uuq	175	Uuq
88	Uuq	176	Uuq	177	Uuq
89	Uuq	178	Uuq	179	Uuq
90	Uuq	180	Uuq	181	Uuq
91	Uuq	182	Uuq	183	Uuq
92	Uuq	184	Uuq	185	Uuq
93	Uuq	186	Uuq	187	Uuq
94	Uuq	188	Uuq	189	Uuq
95	Uuq	190	Uuq	191	Uuq
96	Uuq	192	Uuq	193	Uuq
97	Uuq	194	Uuq	195	Uuq
98	Uuq	196	Uuq	197	Uuq
99	Uuq	198	Uuq	199	Uuq
100	Uuq	200	Uuq	201	Uuq






Técnicas de Análises Térmicas

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

An International Forum for Thermal Studies

ISSN: 1388-6150 (Print) 1588-2926 (Online)

 This journal was previously published under other titles ([view Journal History](#))

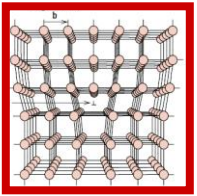
Description

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (JTAC) is a fully peer-reviewed, highly cited journal that publishes good quality papers covering all aspects of thermal analysis, calorimetry, and experimental thermodynamics. Twelve issues are published every year containing regular and special issues which focus on topics at the forefront of thermal analysis and calorimetry which are carried out in the following areas: pharmaceut ... [show all](#)

[Browse Volumes & Issues](#)

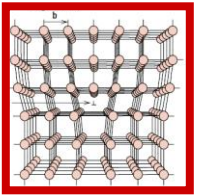


Impact Factor	Available
1.953	1969 - 2017
Volumes	Issues
130	435
Articles	Open Access
17,466	451 Articles

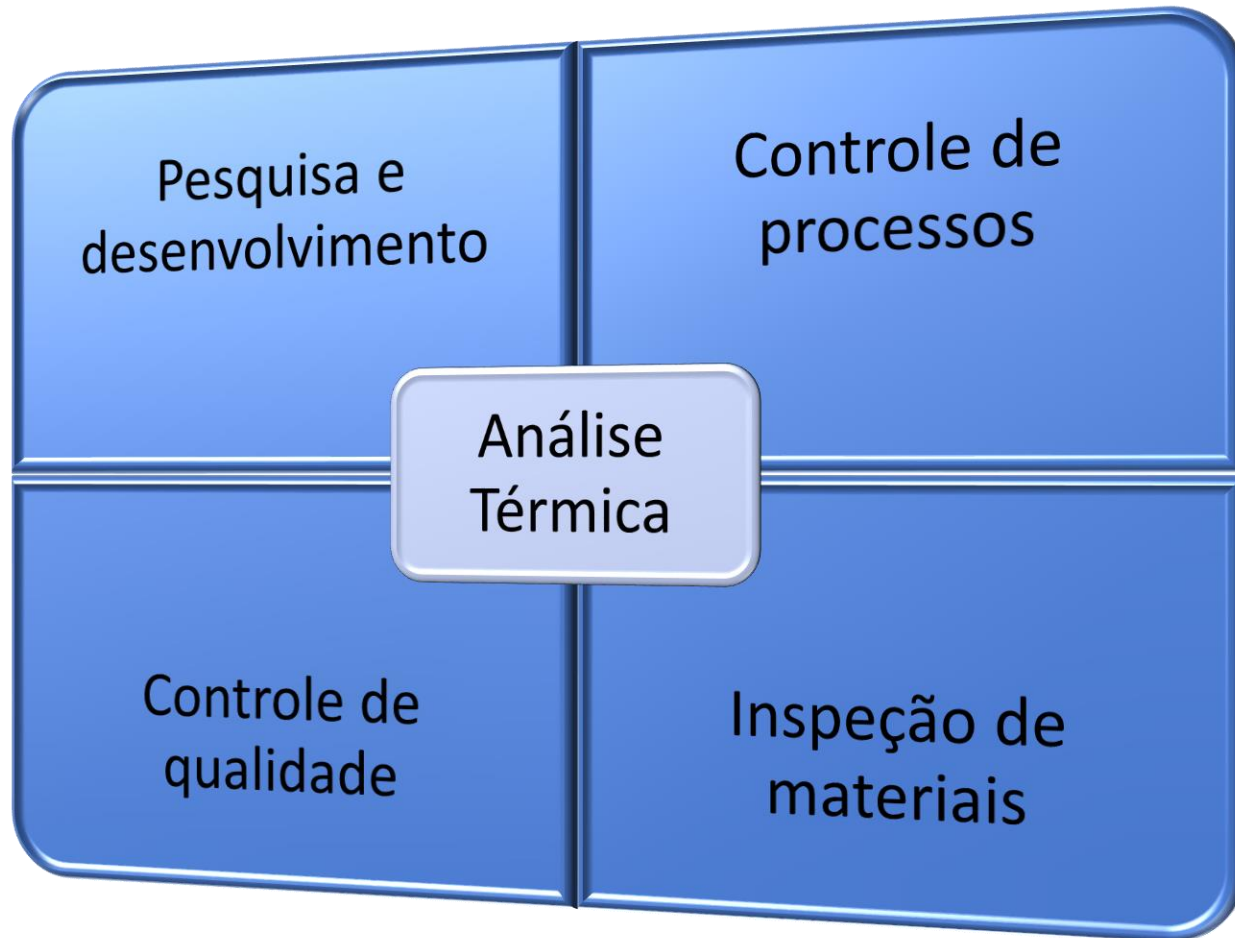


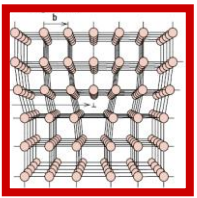
Técnicas de Análises Térmicas

Análises Térmicas abrangem um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função da temperatura ou tempo, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.



Técnicas de Análises Térmicas

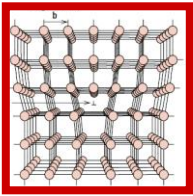




Técnicas de Análises Térmicas

CRITÉRIOS A SEREM DEFINIDOS PARA UMA ANÁLISE TÉRMICA

1. Definir a propriedade física a ser medida.
2. Expressar a propriedade física em função da temperatura (medida direta ou indireta).
3. Estabelecer um programa de controle de temperatura a ser executado na medição.



Técnicas de Análises Térmicas

NORMAS/REFERÊNCIAS

ICTAC
International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

▶ Home ▶ **About Us** ▶ Scientific Commission ▶ General Committees ▶ Membership ▶ Conferences ▶ News ▶ Links

Welcome

Welcome to the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)

ICTAC is a Confederation of National or Regional Thermal Analysis and Calorimetry Societies. The aim of ICTAC is to promote international understanding and cooperation in thermal analysis and calorimetry through the organization of international congresses and the work of its scientific committees.

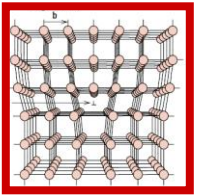
ICTAC originated as ICTA, the International Confederation for Thermal Analysis, which was formed at the First International Conference on Thermal Analysis, held in Aberdeen, Scotland, in September 1965. In 1992, the name was changed to International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry to reflect the close relationship between thermal analysis and calorimetry.

The Confederation has 24 Affiliated National or Regional Societies with a combined membership of over 5000. In addition there are some 500 individual members of ICTAC. Membership is open to everyone regardless of scientific discipline.



Proficiency Testing
Training Courses
Certification & Declaration

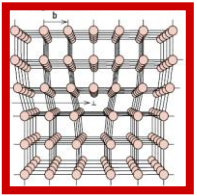
[E793 - 06\(2012\)](#)
[Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method](#)
[Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry](#)
[Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperature By Thermal Analysis](#)



Técnicas de Análises Térmicas

- ▶ IUPAC definition - a group of techniques in which a physical property is measured as a function of temperature, while the sample is subjected to a controlled temperature programme (heating, cooling or isothermal).
- ▶ A range of techniques e.g.:
 - ▶ Differential Thermal Analysis (DTA) – temperature
 - ▶ Differential Scanning Calorimetry (DSC) – energy
 - ▶ Thermogravimetric Analysis (TGA) – mass
 - ▶ Thermomechanical Analysis (TMA) – dimensions

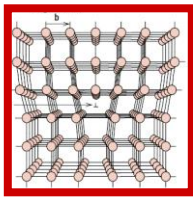
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry



Técnicas de Análises Térmicas

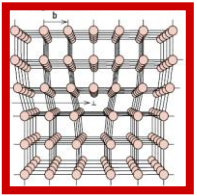
- ▶ IUPAC definition - a group of techniques in which a physical property is measured as a function of temperature, while the sample is subjected to a controlled temperature programme (heating, cooling or isothermal).
- ▶ A range of techniques e.g.:
 - ▶ Differential Thermal Analysis (DTA) – temperature
 - ▶ Differential Scanning Calorimetry (DSC) – energy
 - ▶ Thermogravimetric Analysis (TGA) – mass
 - ▶ Thermomechanical Analysis (TMA) – dimensions

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry



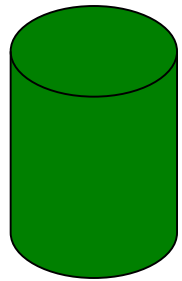
Técnicas de Análises Térmicas

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	----
Detecção de gás desprendido	Detecção de produtos voláteis	EGD
Análise de gás desprendido	Massa de gás desprendido	EGA



Técnicas de Análises Térmicas

- **Eventos Térmicos**



calor

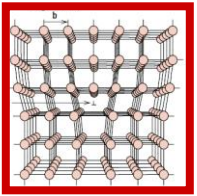


Aumento da
movimentação
molecular,
atômica ou
iônica



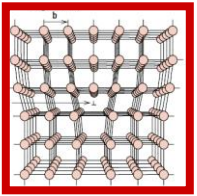
Mudanças na
estrutura
cristalina,
sinterização,
fusão ou
sublimação

- **Se forças Intramoleculares < Intermoleculares**
- **Decomposição, formando novos fragmentos de partículas;**
- **Volatilização.**



Termogravimetria (TG)

- Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada;
- Evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção de gás;
- Uso de termobalança.



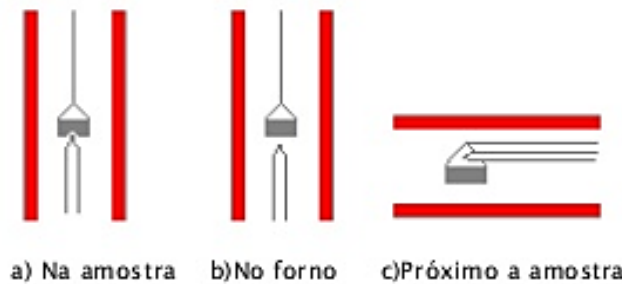
Termogravimetria (TG)

- Partes construtivas

- Programador de Temperatura: faixas de 1 a 50 °C/min;

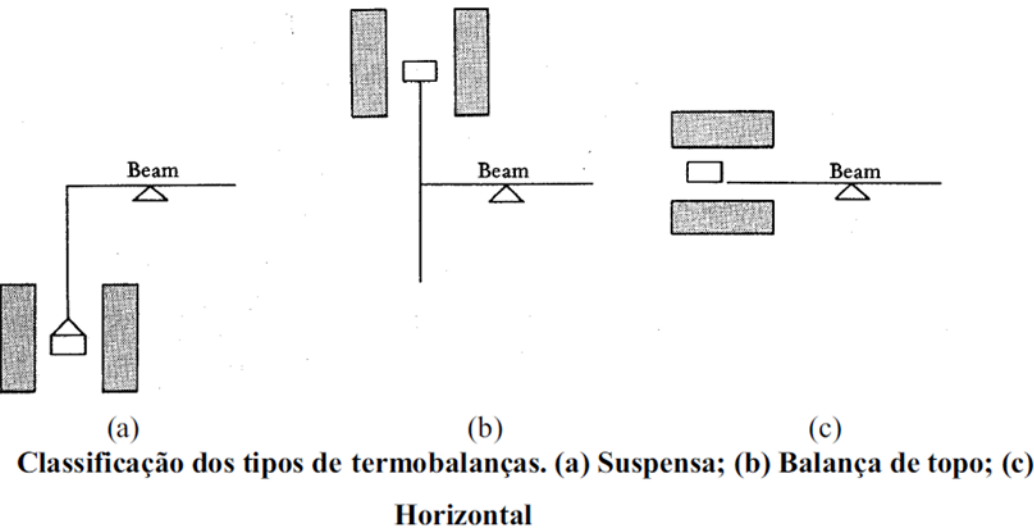
- Termopar;

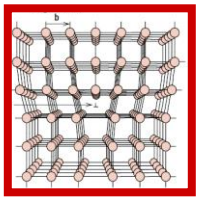
- Termobalanças



Tipos de Termopares

Material	Temperatura aproximada °C
Nicromo	1100
Tântalo	1330
Kanthal	1350
Platina	1400
Globar	1500
Platina - 10% Ródio	1500
Platina - 20% Ródio	1500
Kanthal Super	1600
Ródio	1800
Molibdênio	2200
Tungstênio	2800

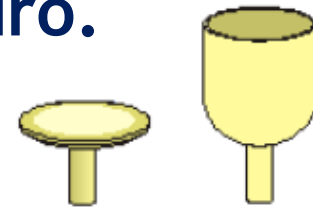




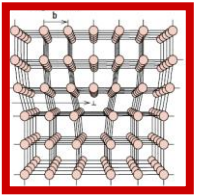
Termogravimetria (TG)

- Cadinhos

- O tipo de cadinho utilizado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e reatividade. Em função das características da análise e da amostra a analisar, o material utilizado para confeccionar o cadinho pode ser de: platina, alumina, quartzo ou vidro.



Exemplos de cadinhos utilizados na TG.



Termogravimetria (TG)

Curvas tipo (i): Este tipo de curva é característico de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado.

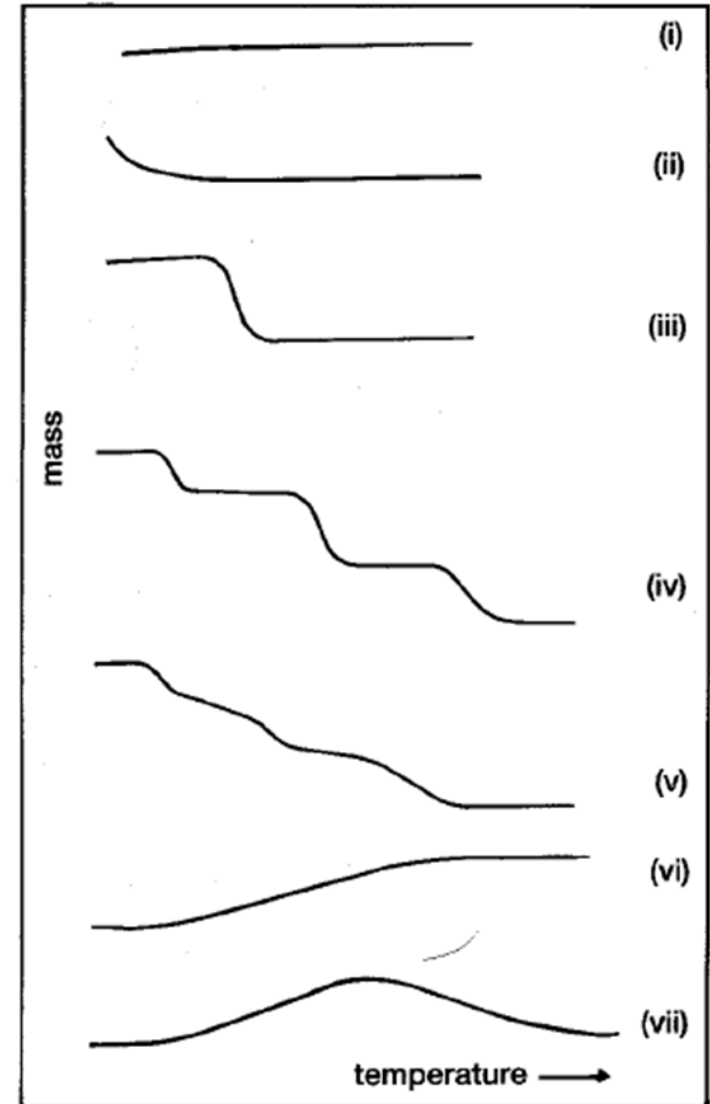
Curvas tipo (ii): A rápida perda inicial de massa é em muitos casos associada à perda de umidade da amostra ou à dessorção de gases.

Curvas tipo (iii): Esta curva representa a decomposição de uma amostra em um único estágio.

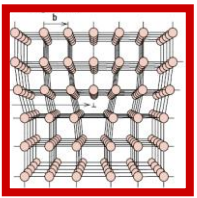
Curvas tipo (iv) e (v): Estas curvas apresentam estágios múltiplos de decomposição. Entretanto nas curvas do tipo (iv) pode-se determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes. Curvas do tipo (v) tendem a apresentar um comportamento mais próximo do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento (resfriamento).

Curvas tipo (vi): Curva típica de ganho de massa. Como por exemplo: oxidação de metais.

Curvas tipo (vii): Este tipo de curva é muito difícil de ser observado. Um exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.

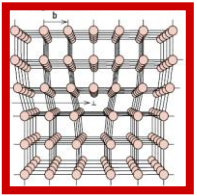


Principais tipos de curvas termogravimétricas



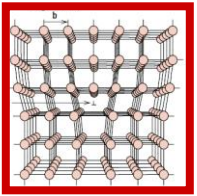
Termogravimetria (TG)

- **Aplicações da TG**
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação;
- Calcinação de minerais;



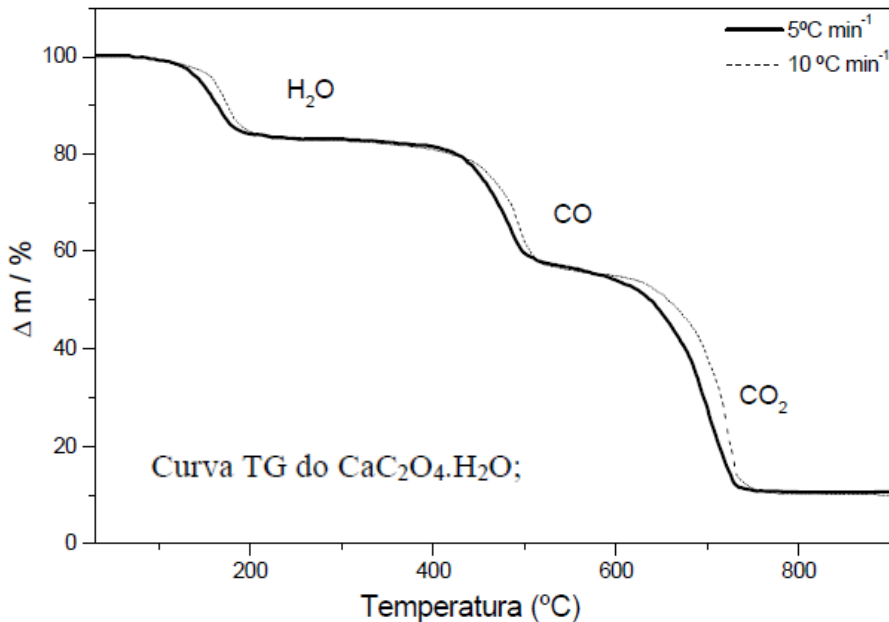
Termogravimetria (TG)

- **Aplicações da TG**
- **Corrosão de materiais em várias atmosferas;**
- **Degradação térmica oxidativa de materiais poliméricos;**
- **Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos.**

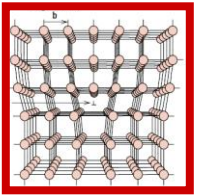


Termogravimetria (TG)

- **Fatores experimentais**
- **Taxa de aquecimento do forno: de um modo geral, uma menor taxa de aquecimento do forno provoca uma diminuição nas temperaturas aparentes das reações de decomposição.**

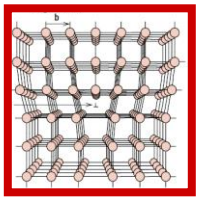


A razão de aquecimento, também pode influir na maior facilidade de detecção de compostos intermediários.



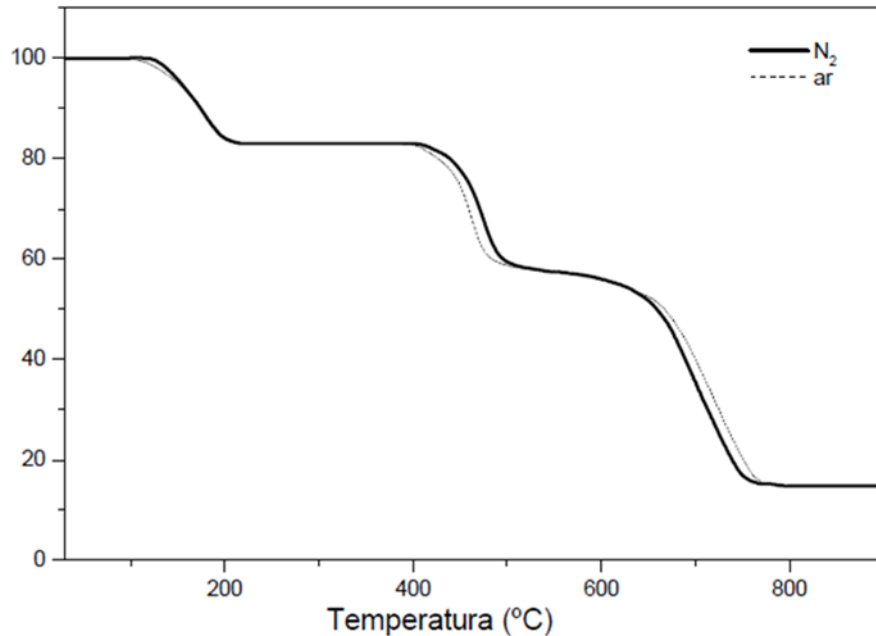
Termogravimetria (TG)

- **Fatores experimentais**
- **Efeito da atmosfera do forno:** No registro de uma curva TG, a amostra pode liberar substâncias gasosas, ou reagir com um dos componentes da atmosfera que a envolve no interior do forno. o efeito da atmosfera do forno sobre a curva TG depende do tipo de reação, da natureza dos produtos de decomposição e do tipo de atmosfera empregada.



Termogravimetria (TG)

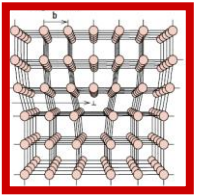
- Fatores experimentais



Efeito da atmosfera (inerte e oxidante) na curva TG do oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

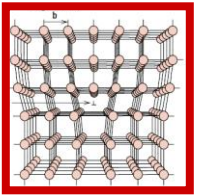
Mesmo que não ocorra nenhuma reação entre a amostra e a atmosfera, a transferências de calor pelo gás afetará os resultados.

Assim, como a condutividade térmica do gás $\text{He} > \text{N}_2 > \text{ar} > \text{CO}_2$, conseqüentemente a velocidade de decomposição térmica de uma substância também será maior em atmosfera de He.



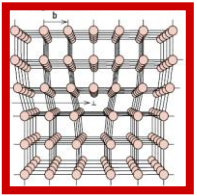
Termogravimetria (TG)

- **Outros fatores instrumentais**
- A forma das curvas TG, também podem ser modificadas pela ação de outros fatores instrumentais como: geometria do cadinho, do forno da posição do cadinho e da sensibilidade da balança.



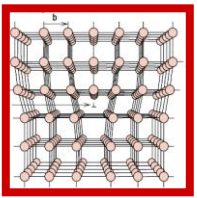
Termogravimetria (TG)

- **Fatores ligados às características da amostra**
- **O aspecto das curvas TG, também depende de fatores ligados às características da amostra, que sempre devem ser levados em conta, a fim de ser possível obter informações corretas a partir das curvas TG.**



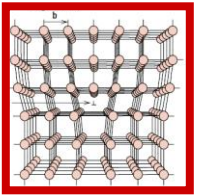
Termogravimetria (TG)

- **Fatores ligados às características da amostra**
- **Massa de amostra:** de um modo geral, quanto maior a massa de amostra, maior será a temperatura inicial de decomposição térmica, bem como a temperatura final; exceto se a reação de decomposição for exotérmica.
- **Para detectar a presença de compostos intermediários,** é preferível utilizar pequenas quantidades de amostra do que grandes quantidades.



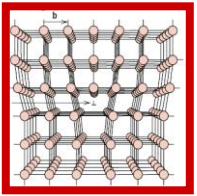
Termogravimetria (TG)

- **Fatores ligados às características da amostra**
- **Tamanho das partículas da amostra:** Embora as modificações que o tamanho de partículas da amostra podem provocar nas curvas TG venham sendo estudados há muito tempo, ainda não se conseguiu elucidar totalmente este efeito.
- De um modo geral, a diminuição do tamanho de partículas provoca uma diminuição das temperaturas nas quais a reação de decomposição se inicia e termina.



Termogravimetria (TG)

- **Fatores ligados às características da amostra**
- **Calor de reação da amostra: o calor envolvido nas reações que ocorrem com a amostra pode também afetar o aspecto das curvas TG, pois altera a igualdade que sempre deve existir entre as temperaturas do forno e da amostra.**

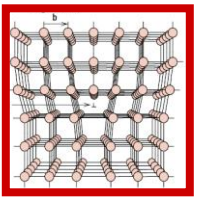


Termogravimetria Derivada (DTG)

- Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é continuamente registrada como função da temperatura (T) ou tempo (t).

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

- Desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

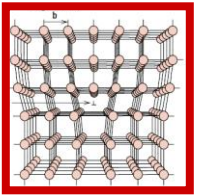


Termogravimetria Derivada (DTG)

- Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo.

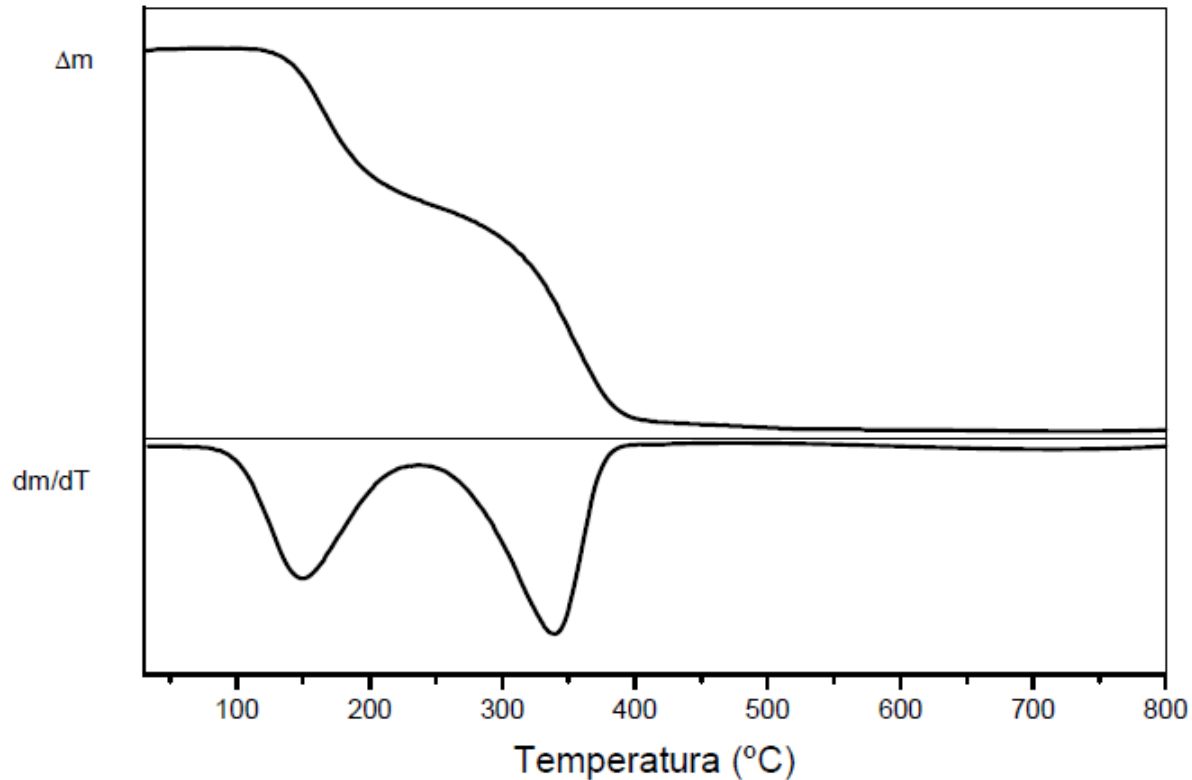
$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t)$$

- Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

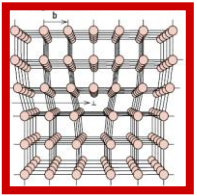


Termogravimetria Derivada (DTG)

- Análise mais eficiente

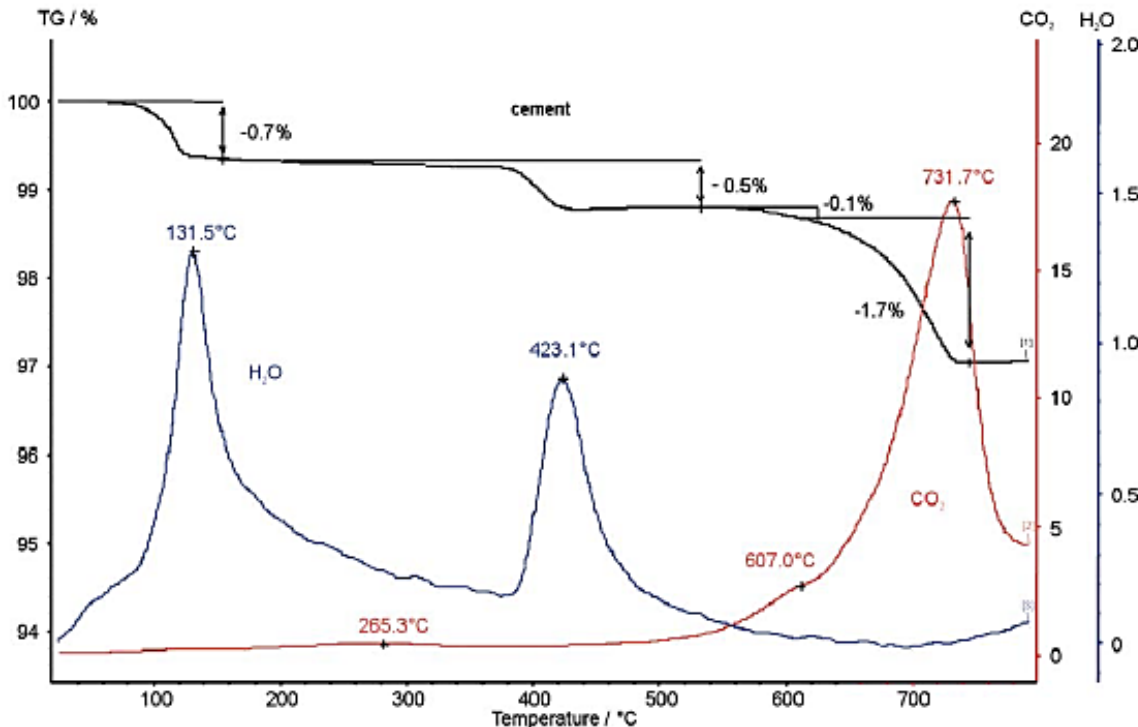


Curvas TG/DTG do ácido acetilsalicílico, $m = 8,131$ mg, razão de aquecimento, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ atmosfera dinâmica de ar 150 mL min^{-1} suporte de amostras: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

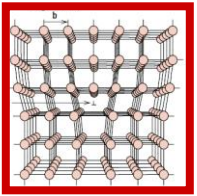


Termogravimetria Derivada (DTG)

A água desenvolvida a partir do di-hidrato de CaSO_4 e do hemi-hidrato (1º passo TG) e Ca(OH)_2 (2º passo TG) pode ser verificada por análise FTIR. A decomposição de carbonatos (calcita, dolomita) é encontrada na faixa de temperatura entre 600 e 750 °C.



Com métodos termo analíticos, os componentes (aditivos) de cimento podem ser identificados e quantificados.



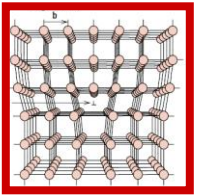
Termogravimetria Derivada (DTG)

- **Vantagens da Termogravimetria derivada**

1- As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima.

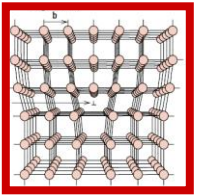
2- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG.

3- As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc.



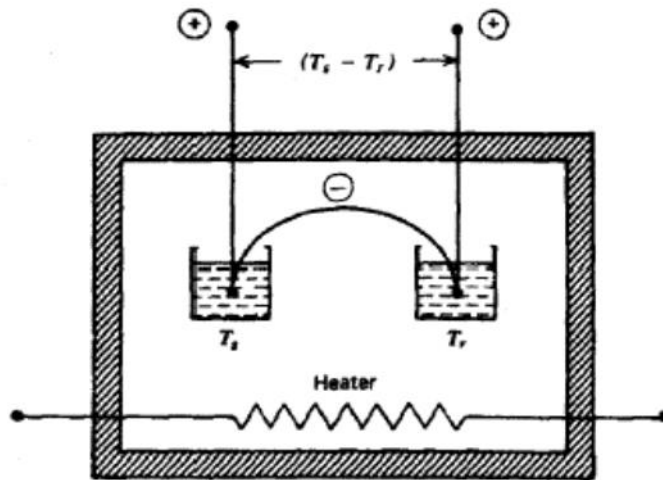
Análise Térmica Diferencial (DTA)

- A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das 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 da referência (T_r), e a da amostra (T_a), ou seja: ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$).

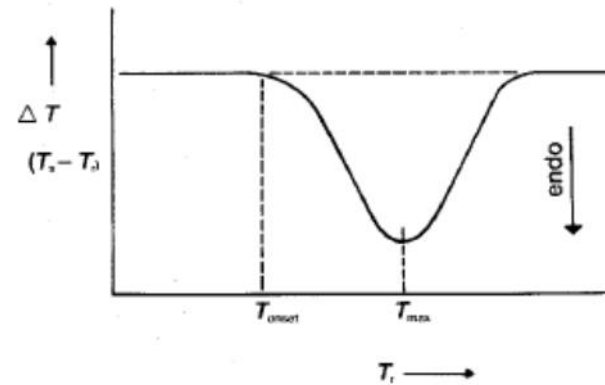


Análise Térmica Diferencial (DTA)

- Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra.

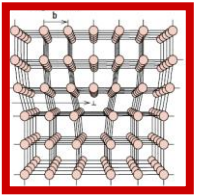


(a)



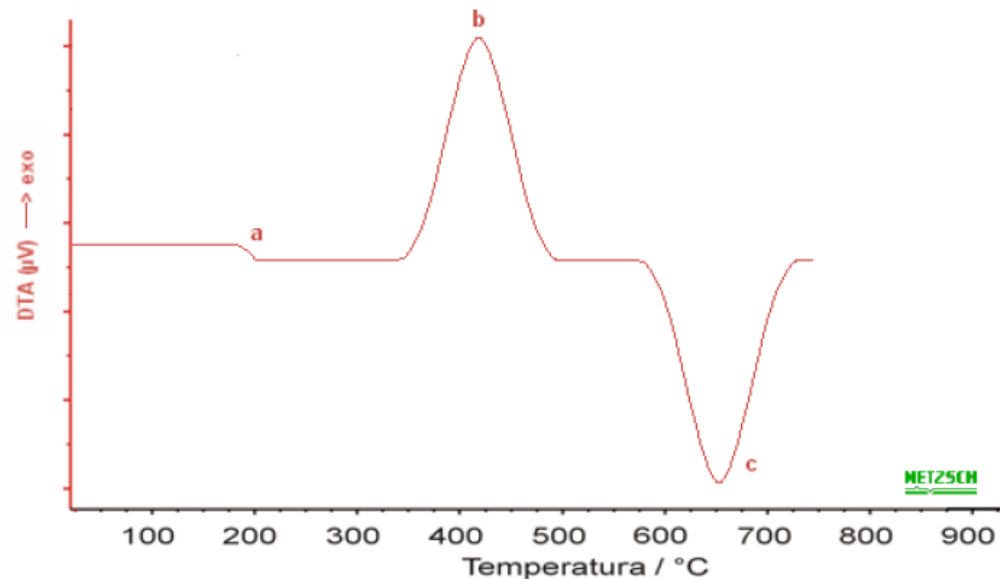
(b)

Análise térmica diferencial: a) Equipamento típico; b) Curva DTA típica.



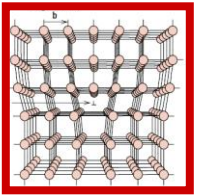
Análise Térmica Diferencial (DTA)

- Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.



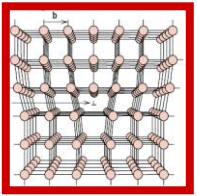
a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

Gráfico 5 – Curva típica de uma análise térmica diferencial.



Análise Térmica Diferencial (DTA)

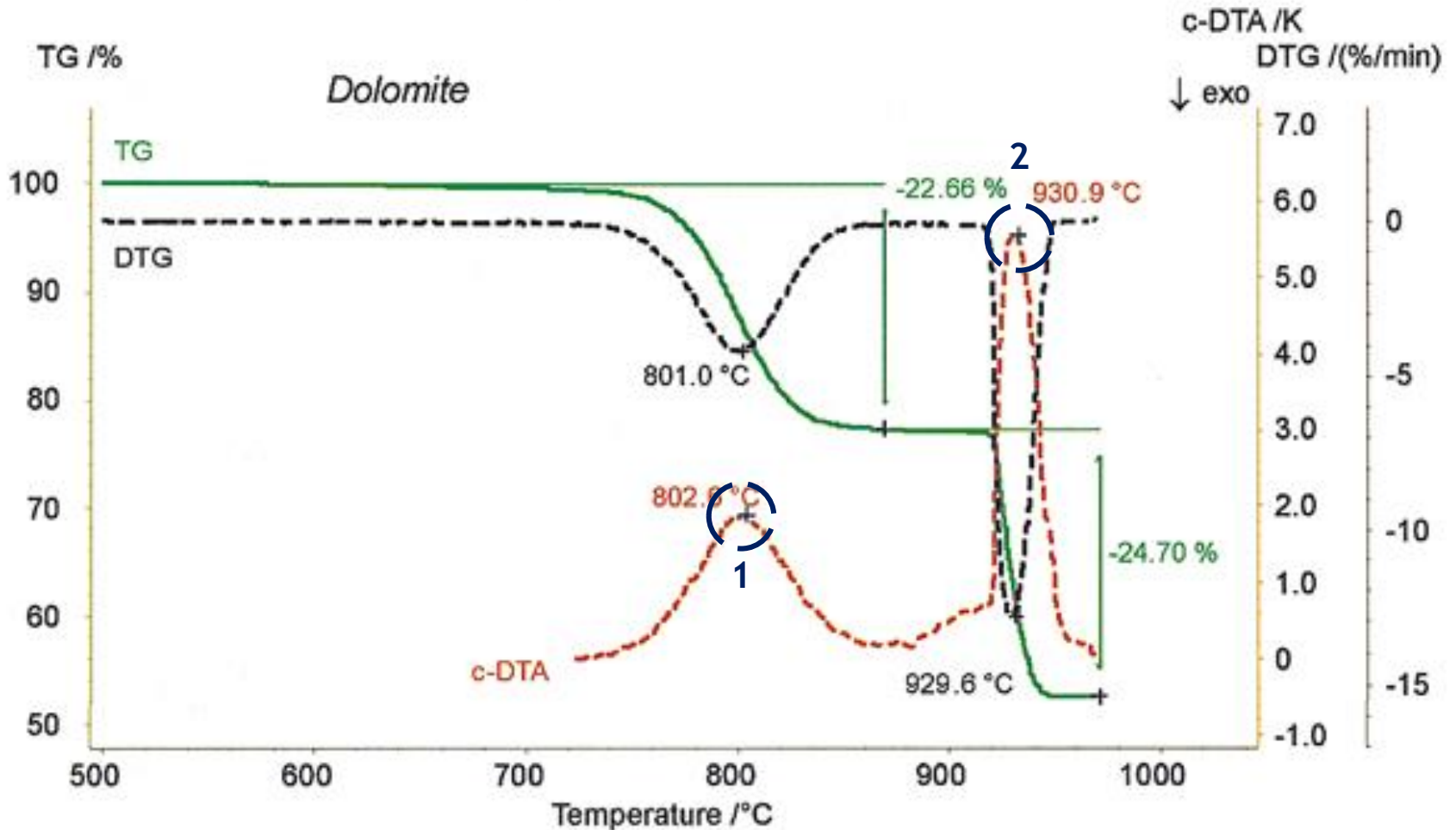
- O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.
- Variação na capacidade calorífica da amostra aparece como um deslocamento da linha de base.
- Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são registradas sob a forma de picos.

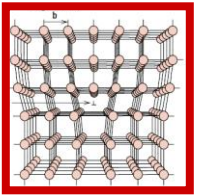


Análise Térmica Diferencial (DTA)

Decomposição da dolomita (1): $(CaMg(CO_3)_2) \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2 \uparrow$

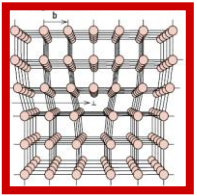
Decomposição da calcita (2): $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$





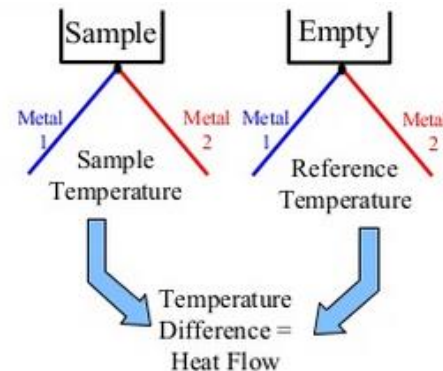
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

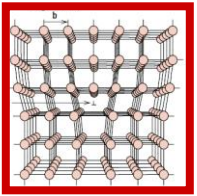
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida a substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.
- De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor.



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

- Através dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor.





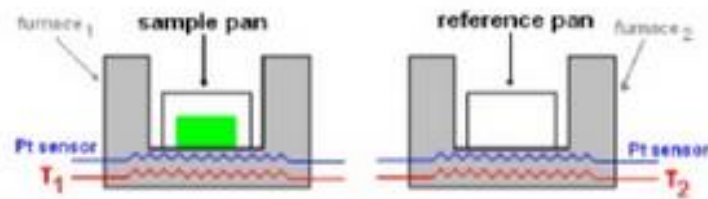
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

• Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

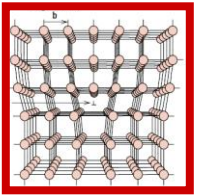
1) DSC de compensação de energia.

- A amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais;
- Correção da temperatura ao longo do ciclo térmico programado (calor fornecido constante);
- Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação.

Power Compensation DSC



- ▶ High resolution / high sensitivity research studies
- ▶ Absolute specific heat measurement
- ▶ Very sensitive to contamination of sample holders

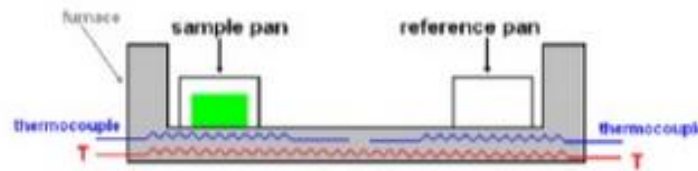


Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

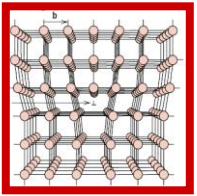
2) DSC de fluxo de calor;

- Similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado;
- Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos, através da base de platina;
- O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência;
- Os eventos térmicos são representados como desvios da linha de base.

▶ Heat Flux DSC

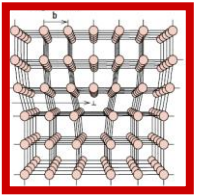


- ▶ Routine applications
- ▶ Near / at line testing in harsh environments
- ▶ Automated operation
- ▶ Cost-sensitive laboratories



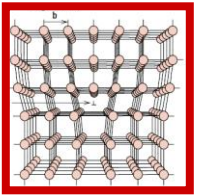
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

- Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas)
- São caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepor um ao outro. A área do pico, diretamente sob a curva, é proporcional a entalpia ΔH envolvida no processo endotérmica/exotérmica, expressa em KJ/Kg ou J/g .



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

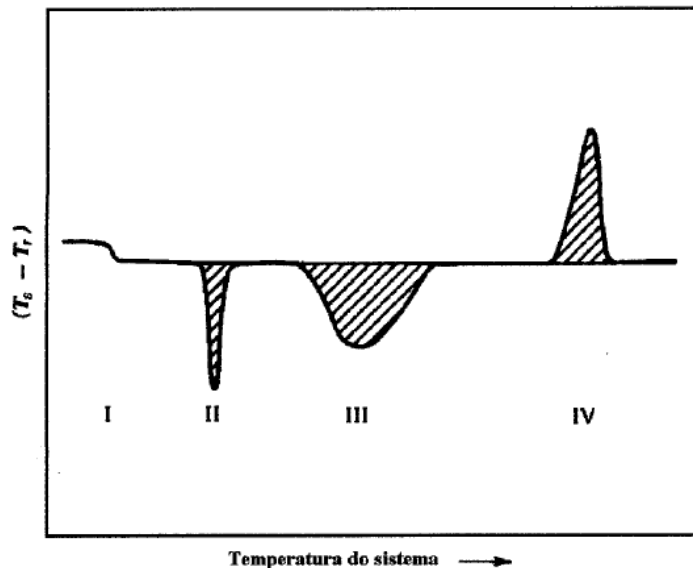
- **Transições de segunda ordem (ex: transição vítrea-T_g)**
- São caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”.
- Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.



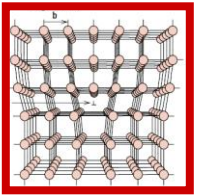
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

• Material de Referência

- Não apresentar nenhum evento térmico na faixa de temperaturas estudadas;
- Não reagir com o cadinho e com os termopares;
- A condutividade e a capacidade térmica da amostra e da referência devem ser semelhantes.

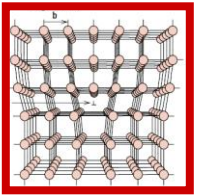


- (I) Transformação de Segunda ordem;
- (II) Reação endotérmica a uma T específica (fusão);
- (III) Reação endotérmica em uma faixa de temperaturas;
- (IV) Reação exotérmica



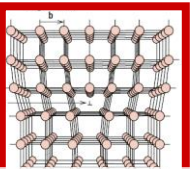
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)





Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

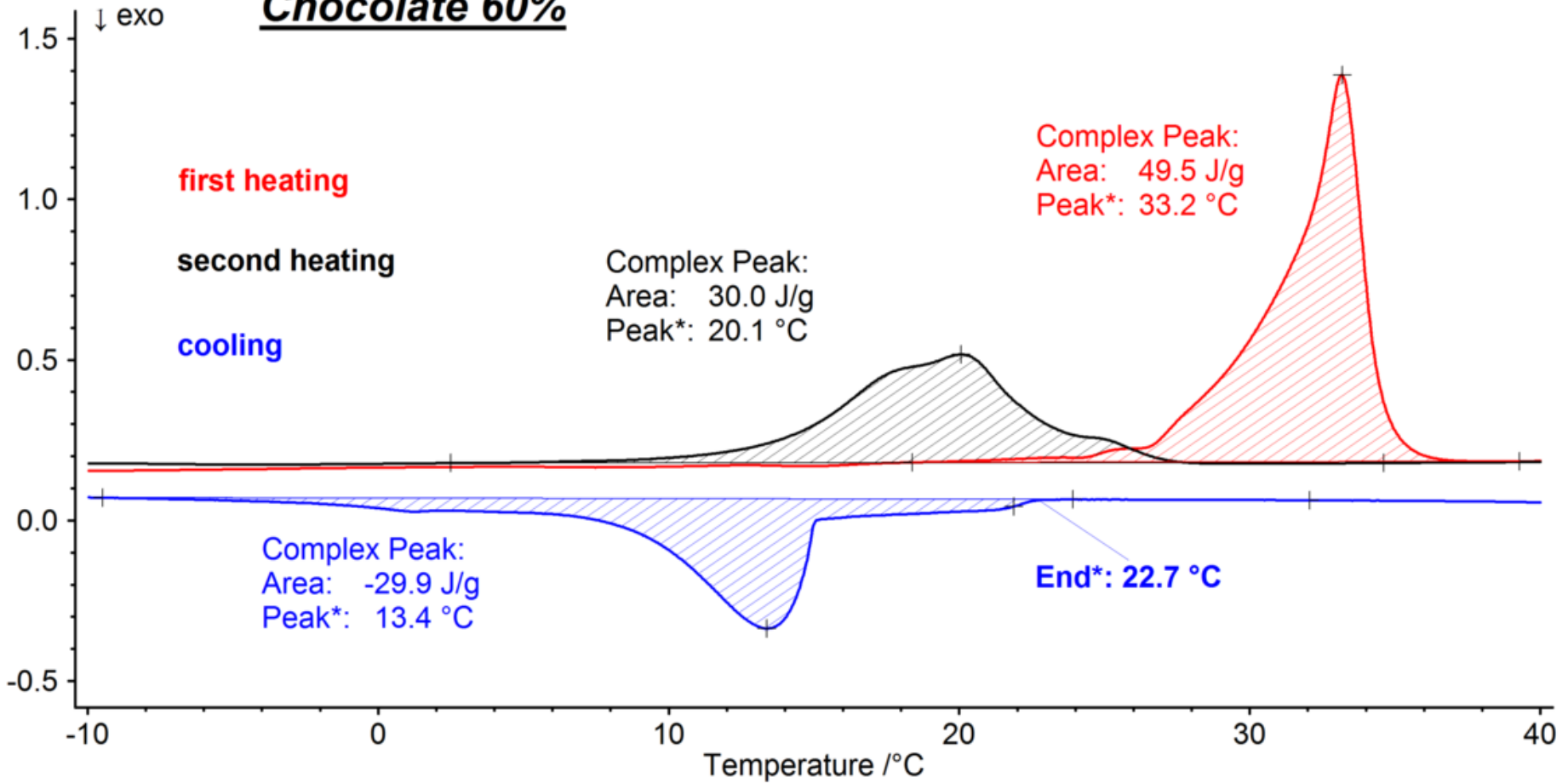
- Devido ao polimorfismo, a manteiga de cacau possui seis estruturas cristalinas que derretem na faixa de temperatura entre 17°C e 36°C . Para a produção de chocolate, é particularmente importante que o polimorfo V (modificação β) seja formado durante a solidificação da massa líquida de chocolate.



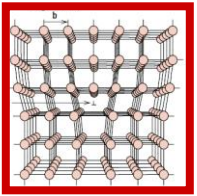
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC / (mW/mg)

Chocolate 60%



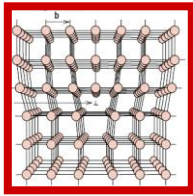
Comportamento de fusão e cristalização de uma amostra de chocolate com um teor de cacau de 60%.



Análise Térmica Simultânea (STA)

A análise térmica simultânea (TG-DTA/DSC) é um sistema combinado no qual se podem simultaneamente realizar os vários tipos de análise referidos anteriormente, usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais, permitindo registrar as variações de massa, entalpia e temperatura.

Esta combinação permite, por exemplo, reconhecer se uma mudança de energia é associada a uma mudança de massa ou se ela é devida a uma mudança de fase.



Análise Térmica Simultânea (STA)

DSC Possibilities

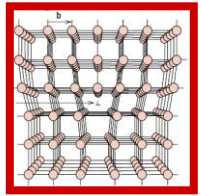
- Melting/crystallization behavior
- Solid-solid transitions
- Polymorphism
- Degree of crystallinity
- Glass transitions
- Cross-linking reactions
- Oxidative stability
- *Purity Determination*
- *Thermokinetics*

TGA Possibilities

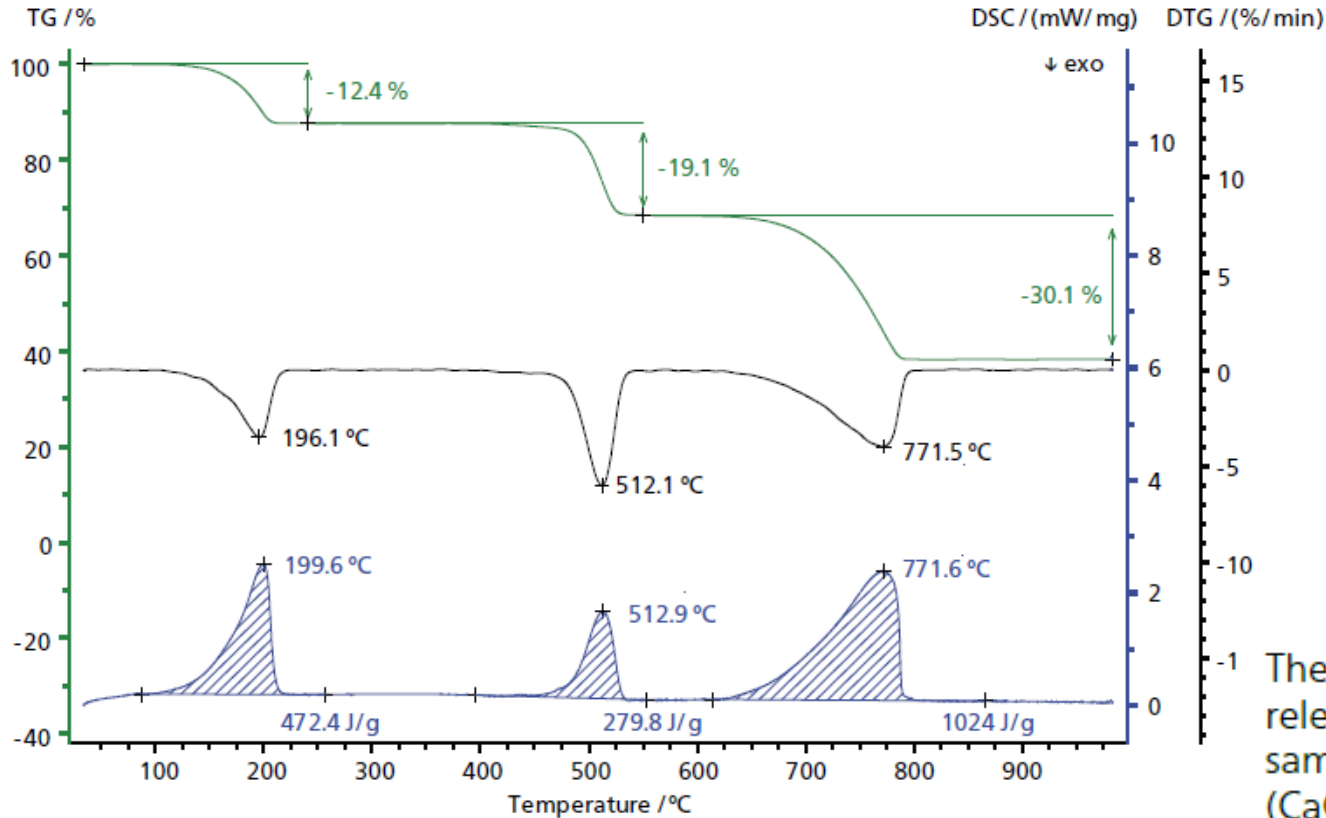
- Mass changes
- Temperature stability
- Oxidation/reduction behavior
- Decomposition
- Corrosion studies
- Compositional analysis
- *Thermokinetics*

Standard*	Description
ISO 11358	Plastics – Thermogravimetry (TG) of Polymers
ASTM E793	Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry
DIN 51004	Thermal Analysis; Determination of Melting Temperatures of Crystalline Materials by Differential Thermal Analysis
DIN 51006	Thermal analysis (TA); Thermogravimetry (TG); Principles
DIN 51007	Thermal Analysis; Differential Thermal Analysis; Principles

* Depending on instrument setup

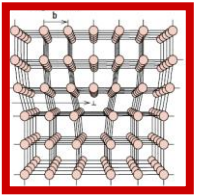


Análise Térmica Simultânea (STA)



STA measurement of calcium oxalate monohydrate (sample mass 12.79 mg) in Pt crucibles and at a heating rate of 10 K/min in nitrogen atmosphere (70 ml/min).

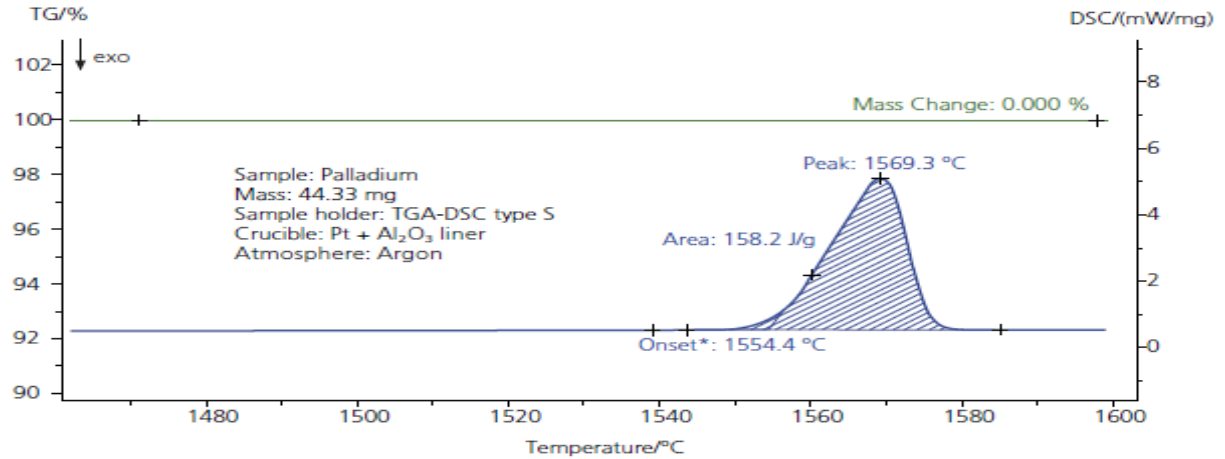
The 1st mass-loss step shows the release of water transforming the sample to calcium oxalate (CaC_2O_4). The 2nd mass-loss step is due to the release of CO which represents the transition from calcium oxalate to calcium carbonate (CaCO_3). Above 700°C, the carbonate decomposes by releasing CO_2 ; the residual mass consists of CaO.



Análise Térmica Simultânea (STA)

Melting Point of Palladium

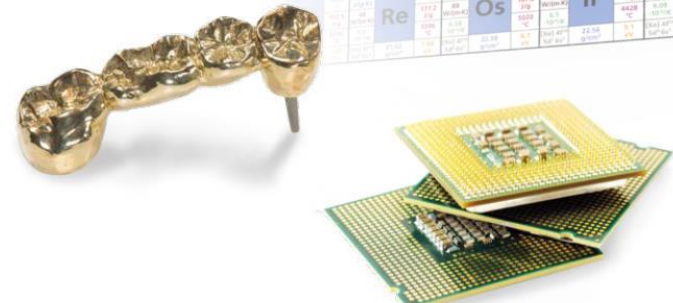
The largest use of palladium (Pd) today is in catalytic converters. However, it is also used in, e.g., dentistry, aircraft spark plugs and surgical instruments and electrical contacts. Palladium shows no reaction with oxygen at normal temperature although when heated to 800°C in air will produce a layer of palladium(II) oxide (PdO). This plot exhibits the STA measurement on Pd up to a sample temperature of 1600°C. The DSC curve (blue) shows the melting with an enthalpy of 158 J/g (blue curve, DSC) at 1554°C (onset temperature). Both values correspond very well with literature data (< 1%) for pure Pd. Before and after melting, no mass loss occurred (green curve); this confirms the high purity of the metal as well as the vacuum-tightness of the system.

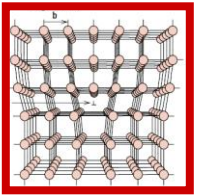


STA measurement on a Pd sample at a heating rate of 20 K/min

Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12
Cr	Mn	Fe	Cobalt	Ni
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Re	Os	Ir	Pt	Au

46	palladium	106.42
0.244	J/(g·K)	1554.8 °C
71.8	W/(m·K)	157.3 J/g
11.9	·10 ⁻⁴ /K	3125 °C
[Kr] 4d ¹⁰	12.023	8.34 eV
	g/cm ³	





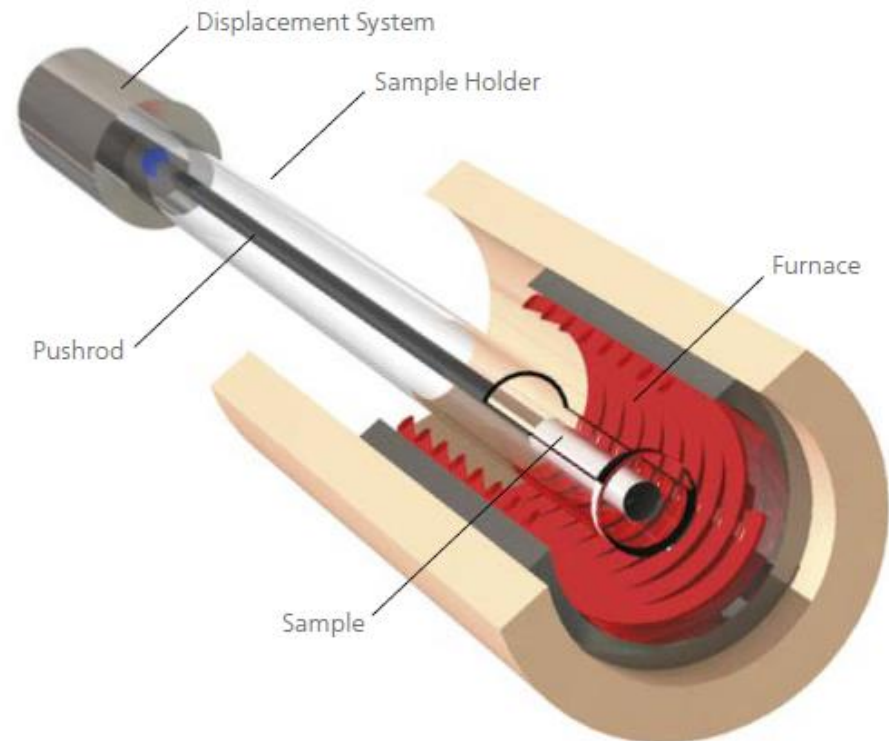
Dilatometria

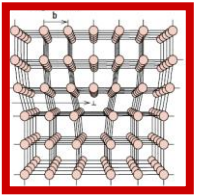
- Baseia-se na expansão de sólidos causadas um aumento da amplitude de vibração dos átomos em torno da separação interatômica de equilíbrio.

Pushrod dilatometry is a method for determining dimensional changes versus temperature or time while the sample undergoes a controlled temperature program. The degree of expansion divided by the change in temperature is called the material's coefficient of expansion (α).

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

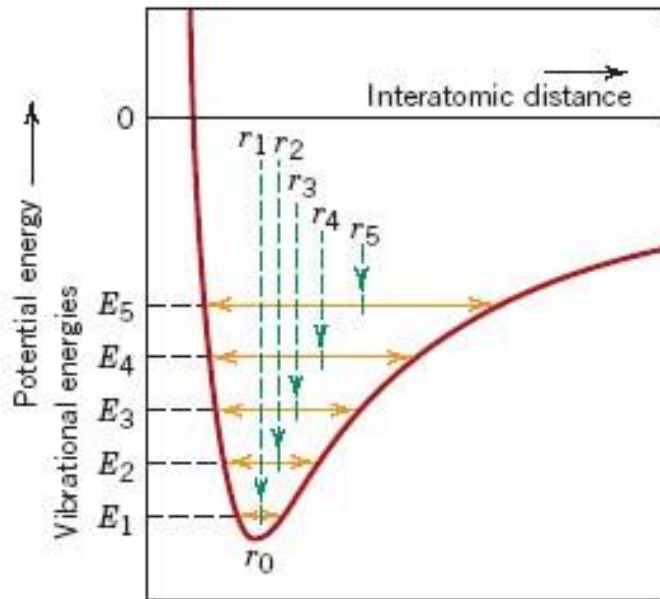
α coefficient of expansion
 L_0 initial sample length
 ΔT change in temperature
 ΔL change in length



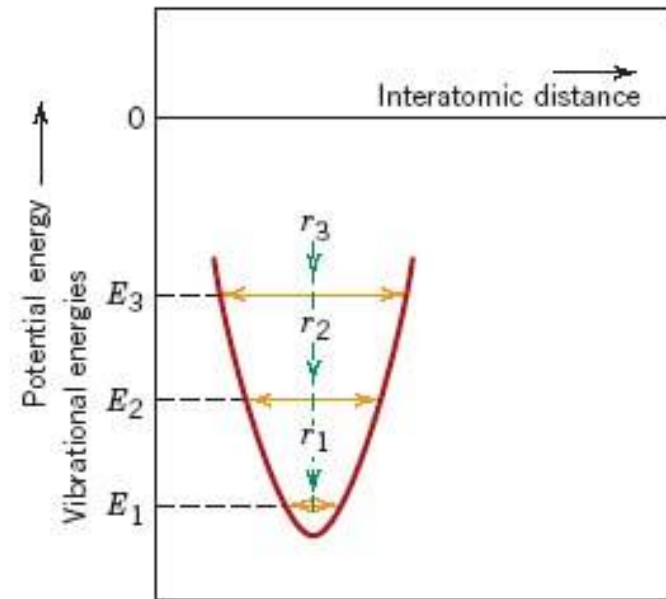


Dilatometria

- **Expansão Térmica (Escala Atômica)**



(a)



(b)

Aumento de energia



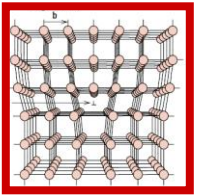
Aumento da vibração
(Potencial assimétrico)



Dilatação



Aumento da distância interatômica

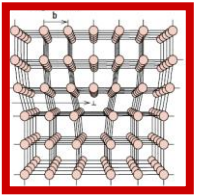


Dilatometria

O conjunto formado pela haste e pelo tubo carregador tem como características um baixo coeficiente de expansão térmica e alto ponto de fusão.



Para tal são utilizados normalmente sílica fundida, grafite e alumina.



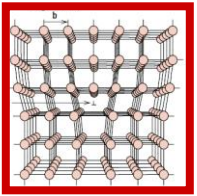
Dilatometria

For preparing a dilatometer measurement, a rod-shaped sample, typically several cm long, is inserted into a sample holder and brought into contact with the pushrod. After closing the furnace, the experiment can be started.

The thermal expansion of the sample during heating, cooling or under isothermal conditions is detected by the displacement system which the pushrod is connected to.

Information from DIL measurements:

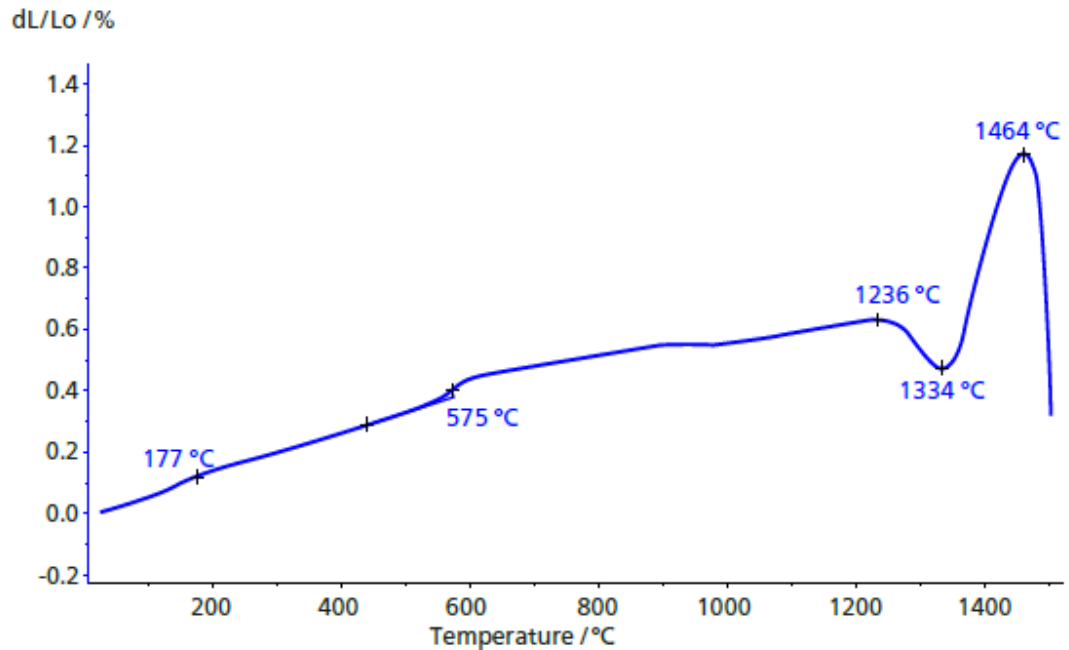
- Linear thermal expansion
- Coefficient of thermal expansion (CTE)
- Volumetric expansion
- Shrinkage steps
- Softening point
- Glass transition temperature
- Phase transitions
- Sintering temperature and step
- Density change
- Influence of additives and raw materials
- Decomposition temperature of e.g., organic binders
- Anisotropic behavior
- Optimization of firing process
- Caloric effects by using *c-DTA*®



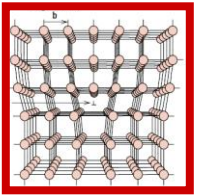
Dilatometria

Expansion Behavior of a Refractory

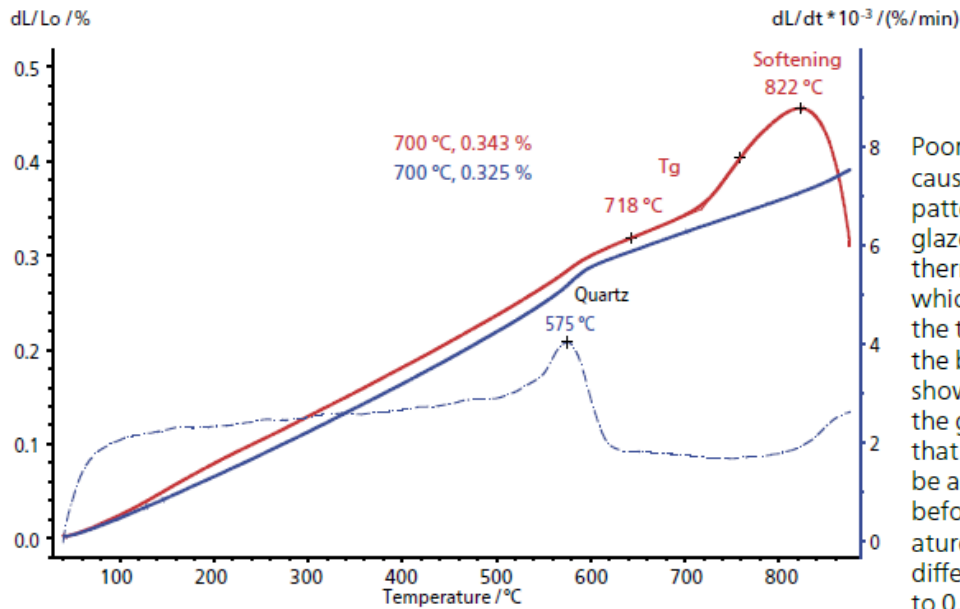
One of the important criteria in assessing refractory-materials from the thermal shock resistance point-of-view is their thermal expansion together with their high-temperature resistance. This example shows the thermal expansion of such a material. A phase transition of the tridymite content in the refractory was detected at 177°C. This transition is followed by the α - β transformation of the free quartz at 575°C (onset temperature). Between 1230°C and 1334°C, a phase transition can be observed. After a short expansion step, the material begins to soften at a peak temperature of 1464°C.



Phase transitions and softening of a refractory material between room temperature and 1500°C. Measurement conditions: heating rate 5 K/min, air atmosphere.



Dilatometria



Poor glaze/body fit is the main cause of crazing (spider web pattern of cracks penetrating the glaze). This effect is caused by, e.g., thermal expansion mis-match which can be avoided by adjusting the thermal expansion behavior of the body and the glaze. This plot shows the expansion behavior of the glaze (red curve) compared to that of the body to which it should be applied. At 700°C – shortly before the glass transition temperature of the glaze at 718°C – the difference in expansion amounts to 0.02%. Softening of the glaze occurs at 822°C. The higher expansion of the glaze could lead to unwanted tensile stress during cooling which is proportional to the thermal expansion.

Comparison of the thermal expansion of a glaze and the body on which it should be held. $\alpha \rightarrow \beta$ -transition of quartz is detected at 575°C, shown here in the 1st derivate of the body (blue dotted curve). Measurement condition: heating rate 5 K/min, air atmosphere.