

# GENERALIDADES DA ANÁLISE TÉRMICA

*Aline Brionísio Lemos*

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais propriedades químicas e físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

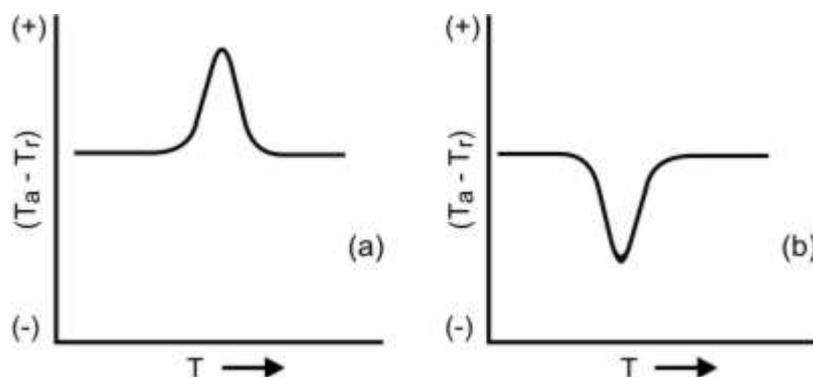
Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Térmica Diferencial (DTA do inglês Differential Thermal Analysis), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC do inglês Differential Scanning Calorimetry), na qual se acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência. A nomenclatura e as abreviaturas seguem o padrão sugerido por Ionashiro & Giolito\*, para a língua portuguesa, segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria ABRATEC.

Na Análise Térmica Diferencial o que se acompanha é a variação na propriedade física temperatura da amostra, em relação a um material que não apresenta variação de absorção ou liberação de calor (termicamente inerte), a referência.

A diferença de temperatura ( $T$ ) é dada pela temperatura da amostra ( $T_a$ ) menos a temperatura da referência ( $T_r$ ):

$$T = T_a - T_r \quad (1)$$

Caso não ocorra um fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo. Um processo exotérmico é representado por um pico voltado para cima, Figura 1a; enquanto um processo endotérmico é representado por um pico voltado para baixo, Figura 1b.



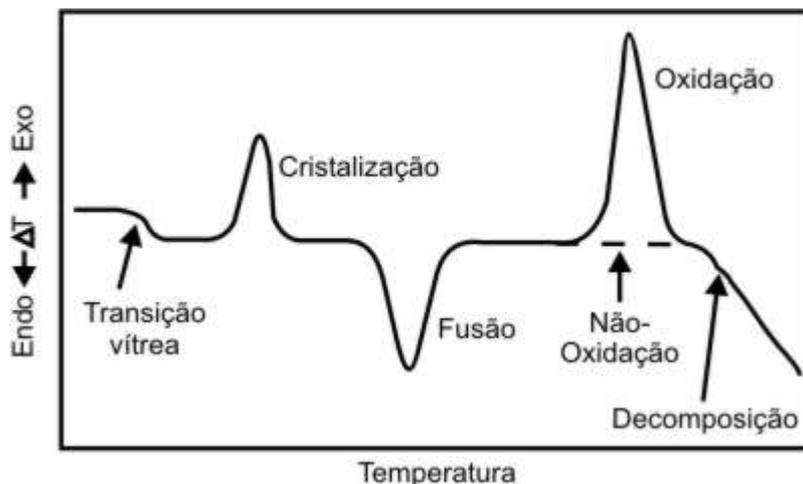
**FIGURA 1.** Curva esquemática de aquecimento (a) quando ocorre processo exotérmico para um sistema térmico diferencial e (b) quando ocorre processo endotérmico para um sistema térmico diferencial.

Em um experimento de Calorimetria Exploratória Diferencial, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. Diferentes arranjos de construção utilizam o mesmo nome para o equipamento. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa americana Perkin-Elmer. Atualmente tem-se definido: DSC de Compensação de Potência: Arranjo no qual a amostra e a referência são aquecidas individualmente, em compartimentos separados. Isto torna possível manter ambas em condições rigorosamente isotérmicas. DSC de Fluxo de Calor: Arranjo 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. A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos, etc. Em amostras de polímeros, dentre as inúmeras aplicações existentes para esta técnica podem ser destacadas as seguintes: reações de decomposição, diagramas de fase, cinética de reação, reações de desidratação, calor de adsorção, calor de reação e polimerização, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência à oxidação, determinação de transição vítrea, determinação de calor específico, determinação de grau de cristalinidade e da cinética de cristalização.

Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo. Para tal, utilizam-se padrões para calibração do equipamento.

Estes padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra. Os metais Alumínio, Chumbo, Estanho, Índio e Zinco são exemplos de padrões normalmente usados na calibração de temperatura, de energia e das constantes físicas relacionadas com estes parâmetros.

As curvas de DSC apresentam forma semelhante às descritas para DTA. A Figura 2 mostra a representação esquemática de uma curva de DSC. A orientação dos picos depende da convenção empregada. Normalmente, o DSC de compensação de potência aplica a convenção termodinâmica, segundo a qual os eventos endotérmicos têm H positivo, e os exotérmicos, H negativo. Já a maioria dos equipamentos de DSC de fluxo de calor são programados para representar picos endotérmicos no sentido negativo do fluxo de calor (para baixo), e picos exotérmicos no sentido positivo do fluxo de calor (para cima). Assim, para se evitar confusões de interpretação, aconselha-se representar sempre nas curvas o sentido considerado, por meio de uma seta acompanhada dos termos exo ou endo (para cima ou para baixo, conforme modelo adotado).



**FIGURA 2.** Apresentação de uma curva esquemática de DSC.

A forma, a posição e o número de picos desta curva podem ser afetados por fatores instrumentais, que geralmente não dependem do operador, por características intrínsecas da amostra e por fatores externos que podem afetar os resultados da análise e sua reprodutibilidade.

Os fatores instrumentais mais significativos são a taxa de variação de temperatura, a geometria e material do suporte e da amostra, o sensor de temperatura, a forma de registro e a influência dos gases da atmosfera do forno no DSC. Por exemplo, se a variação da temperatura de aquecimento for rápida (velocidade alta), pode haver o deslocamento do pico de fusão para temperatura mais alta e um aumento na área sob a curva de DTA. Os dispositivos usados como compartimento de amostra podem ser construídos com diversos tipos de material como cobre, prata, alumínio e cerâmica. Estes materiais têm condutividade térmica e capacidade calorífica diferentes e, portanto, podem afetar a forma da curva e a magnitude do evento térmico. Quanto aos sensores de temperatura, a sua influência é maior nas curvas de DTA. A forma de registro gera curvas diferentes se forem usados esquemas de registro diferentes. Por exemplo, a curva T versus temperatura é diferente da curva T versus tempo. A amostra pode influenciar o resultado pela forma de empacotamento, tamanho, geometria e distribuição das partículas que a constituem, massa, condutividade térmica, capacidade calorífica, tratamento prévio, tipo de recipiente na qual está contida, dentre outros.

O efeito da referência é maior no caso do DTA, em que há necessidade da análise ser realizada com material inerte em toda a faixa de temperatura usada com características térmicas e faixa de tamanho de partículas próximas da amostra. O DSC utiliza como referência uma cápsula vazia.

Como a velocidade de aquecimento da análise influencia o valor da temperatura da transformação e a resolução do pico, a norma ASTM D-3418-82 especifica como velocidades de aquecimento adequadas 10°C/min para determinação da temperatura de fusão cristalina,  $T_m$ , e 20°C/min para a determinação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Obviamente, a análise pode ser feita na velocidade de aquecimento que se desejar ou que for mais conveniente, mas para comparação com resultados publicados na literatura, recomenda-se seguir a norma ASTM.

A influência dos gases no forno do DSC é importante. Por exemplo, o aquecimento em atmosfera de ar pode levar a modificações do perfil da curva de DSC devido a processos exotérmicos de degradação oxidativa de compostos orgânicos, combustão, oxidação de cátions metálicos, entre outros, enquanto em atmosfera inerte, como a de nitrogênio, estes processos não ocorrem.

As técnicas de análise térmica têm sido amplamente requisitadas nos últimos anos. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma das técnicas mais comuns da análise térmica, sendo utilizada na indústria farmacêutica, de plástico, de explosivos, química orgânica e inorgânica, etc. Ela fornece informações essenciais sobre as transições relacionadas aos processos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento. Entretanto, vários fatores são importantes para se obter resultados reprodutíveis em experimentos DSC. Assim, é fundamental relatar todos os parâmetros usados, como massa da amostra, natureza do suporte da amostra, vazão e natureza do gás de arraste, taxa de aquecimento, entre outros. Parâmetros referentes ao histórico da amostra também são importantes.

Alguns parâmetros podem ser manipulados pelo operador e outros, relacionados com as características físico-químicas da amostra e da construção do equipamento, não podem ser controlados, mas devem igualmente ser reportados para permitir a reprodutibilidade dos resultados.

Na área de embalagens plásticas a Análise Térmica tem se mostrado um recurso muito útil na identificação de componentes poliméricos do material, especialmente para a detecção de blendas poliméricas e diferenciação entre homopolímeros e copolímeros, a exemplo da identificação dos diferentes tipos de nylon. Para fins qualitativos, a análise térmica combinada com técnicas como espectroscopia no infravermelho e microscopia ótica é freqüentemente utilizada na identificação estrutural, principalmente de coextrusados.

## Referências Bibliográficas

CAVALHEIRO, E.T.G; BREVIGLIERE, S.T.; COUTO, A. B.; BERNAL, C. **Quimica Nova**, v. 25, n.s., p.849-855, 2002.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 866p. (Série Instituto de Macromoléculas).

CHARSLEY, E.L.; WARRINGTON, S.B. **Thermal Analysis Techniques & Applications**. [s.l.]: The Royal Society of Chemistry, 1992. p. 17.

MACHADO, L.D.B. **Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros**. São Paulo: ABPol, 1999. 139p. (Apostila curso).

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. **A nomenclatura em análise térmica - Parte II**. Disponível em: <[http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura\\_anal\\_termica\\_partell.pdf](http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica_partell.pdf)>. Acesso em: agosto 2003.

\_\_\_; \_\_\_. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Disponível em: <[http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura\\_anal\\_termica.pdf](http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf)>. Acesso em: Agosto 2003.