

NOMENCLATURA, PADRÕES E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EM ANÁLISE TÉRMICA^(*)

M. Ionashiro^(**) e I. Giolito
Departamento de Química Fundamental
Instituto de Química da Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 20780 - São Paulo, SP, Brasil

Introdução

Devido à falta de uniformidade que existia na nomenclatura utilizada em livros e artigos versando sobre métodos termoanalíticos, no decorrer da Primeira Conferência Internacional de Análise Térmica, realizada em 1965 na Escócia e organizada graças aos esforços pioneiros de um grupo de analistas térmicos, liderados por R.C. Mackenzie e J. P. Redfern, foi nomeada uma Comissão de Nomenclatura constituída por R.C. Mackenzie (Presidente), C.J. Keatch (Secretário), J.P. Redfern e A.A. Hodgson, para estudar o assunto e propor soluções. Após consultar numerosos especialistas, não apenas de países de língua inglesa, mas, também, de outros países, essa comissão elaborou um relatório que foi aprovado por ocasião da Segunda Conferência Internacional de Análises Térmicas, realizada em 1968, nos Estados Unidos, e, durante a qual, foi fundada a Confederação Internacional de Análise Térmica (Internacional Confederation for Thermal Analysis, ICTA).

No ano seguinte, o Conselho da ICTA publicou esse relatório sob forma de um documento definitivo (1), cujas normas deveriam ser seguidas, daí em diante, em todas as publicações em idioma inglês.

O grande interesse com que foi recebido esse primeiro relatório, levou o Presidente da Comissão de Nomenclatura a publicar um longo artigo (2), expondo a filosofia e o procedimento que até então haviam norteado a Comissão e que continuariam sendo seguidos nas ampliações dessas normas de nomenclatura.

A ampliação do primeiro relatório foi aprovada por ocasião da Terceira Conferência Internacional de Análise Térmica, realizada em 1971, na Suíça, sendo logo a seguir publicada sob forma de documento oficial definitivo (3).

Como as peculiaridades próprias de cada idioma tornam impossível a aplicação universal de normas de nomenclatura, foram criadas pela ICTA cinco subcomissões, com o encargo de estudarem as traduções adequadas aos idiomas: francês, alemão, italiano, russo e japonês. A tradução da subcomissão Francesa foi aprovada pelo Conselho da ICTA em janeiro de 1973 e publicada ainda nesse mesmo ano (4).

O primeiro relatório da ICTA já foi aprovado oficialmente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (5), pela Organização Internacional de Padrões (ISO) (6) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), (7).

Em 1975, a subcomissão Francesa publicou a tradução da ampliação do primeiro relatório (8). Ainda nesse ano, Rogers discutiu o uso correto da técnica DSC (9), sendo suas idéias endossadas pela Comissão de Nomenclatura da ICTA.

(*) Trabalho realizado com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

(**) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, Brasil.

A segunda ampliação do primeiro relatório foi aprovada durante a Quarta Conferência Internacional de Análise Térmica, realizada em 1974 na Hungria, sendo logo a seguir, publicada sob forma de documento definitivo (10). Até o momento, versões do primeiro e do segundo relatório já apareceram também em japonês, tcheco; italiano, polonês, romeno, e esloveno (10).

Em 1977 G. Lombardi, atual Secretário da ICTA, publicou um opúsculo contendo informações sobre a ICTA, uma resenha completa dos livros e publicações sobre Análise Térmica, e um apanhado geral das normas de nomenclatura já aprovadas e nos termos do quarto relatório que foi apresentado por ocasião da 5ª ICTA, realizada no Japão em agosto de 1977 (11 e 12).

A ampliação do primeiro relatório já foi aprovada provisoriamente pela IUPAC (13).

Com base nos textos já publicados em inglês e em francês, apresentamos, a seguir, a tradução para o português dessas normas de nomenclaturas, já suficientemente consolidadas em âmbito mundial, com o sentido de uma contribuição ao trabalho de eventuais comissões que estejam ou venham a tratar de tão, necessária oficialização da nomenclatura química no Brasil. São, também, apresentadas todas as deliberações já tomadas pela ICTA com relação à oficialização dos Materiais de Referência e com relação à maneira correta de se apresentar os dados termoanalíticos.

I. NOMENCLATURA

1. RECOMENDAÇÕES GERAIS

(a) Análise Térmica e não "termografia" deve ser o nome aceito em português. O adjetivo deve ser termoanalítico. A palavra "termoanálise" deve ser evitada.

(b) Diferencial deve ser a forma adjetiva de diferença; o termo derivada deve ser utilizado para indicar a derivada primeira de qualquer curva.

(c) A palavra "análise" deve ser evitada, dado que os métodos considerados não compreendem análises no sentido químico usual. Faz exceção o termo análise térmica diferencial, pelo fato de já se encontrar amplamente aceito.

(d) Deve-se preferir a palavra curva à palavra "termograma" pelas seguintes razões:

1 - "Termograma" é a palavra usada para indicar os resultados obtidos através da técnica médica da termografia (vide a).

2 - Se aplicada a certas curvas (como por exemplo curvas termogravimétricas), a palavra "termograma" não seria consistente com as definições dos dicionários.

3 - Por questões de clareza, freqüentemente seriam usadas expressões, tais como termograma diferencial, termograma termogravimétrico, etc., que além de inconvenientes, são algo confusas.

(e) No caso de técnicas múltiplas, o termo simultânea deve ser utilizado para indicar a aplicação de duas ou mais técnicas à mesma amostra ao mesmo tempo; o termo combinada indicará o uso de amostras separadas para cada técnica.

2. TERMINOLOGIA

Na Tabela 1 estão relacionados os nomes aceitos e suas abreviaturas, bem como os nomes, que, por várias razões, foram RECUSADOS. Atendendo à solicitação da ICTA no sentido de que as abreviaturas aceitas em inglês sejam adotadas internacionalmente, elas serão mantidas inalteradas em idioma português.

As abreviaturas consideradas aceitáveis em inglês, e que não coincidem com as abreviaturas das traduções em português, são: DTG (Derivate Thermogravimetry), EGD (Evolved Gas Detection), EGA (Evolved Gas Analysis), DTA (Differential Thermal Analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimetry). A subcomissão Francesa manteve quatro abreviaturas das correspondentes traduções em francês: TGD (Thermogravimétrie en Derivation), DGE (Detection des Gas Emis), AGE (Analyse des Gas Emis), ATD (Analyse Thermique Différentielle). Para traduzir para o francês o termo "Differential Scanning Calorimetry" foram empregadas duas expressões: Analyse Calorimétrique Différentielle e Analyse Calorimétrique Différentielle à Compensation de Puissance, ambas sem abreviaturas (4).

A nomenclatura relacionada com técnicas limítrofes, tais como titulometria termométrica e calorimetria, não foi abordada pela Comissão da ICTA, pelo fato de estar sendo estudada por outras entidades. Foram adiadas quaisquer considerações sobre técnicas novas e com aplicações ainda limitadas.

3. DEFINIÇÕES E CONVENÇÕES

A. GENERALIDADES

Análise Térmica. Este termo abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Na Tabela 2 tem-se a classificação das técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade física utilizada. Empregando-se essa classificação e a definição acima, cada uma dessas técnicas pode ser definida da seguinte forma:

..... (1). Técnica na qual (2) de uma substância e ou de seu (s) produto (s) de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura^(*), bastando substituir os nomes das técnicas em (1) e a propriedade física em (2). As palavras adequadas para (1) e (2), referentes às técnicas consideradas, estão indicadas nas definições apresentadas a seguir.

B. TÉCNICAS INDIVIDUAIS

Com relação às técnicas enumeradas na Tabela 2 valem as definições abaixo, nos termos do quarto relatório apresentado no decorrer da 5ª ICTA.

As técnicas derivadas não constam da Tabela 2, pois curvas derivadas podem ser calculadas ou registradas para a maior parte das medições. Todavia, as técnicas derivadas ainda em uso ou que já foram importantes são definidas.

Termogravimetria (TG). Técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

O registro é a curva TG ou termogravimétrica; o peso deve ser colocado em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abscissas, com valores crescentes da direita para a esquerda.

^(*) Nesta e nas definições subsequentes entenda-se substância no sentido de substância e ou seus produtos de reação

Termogravimetria derivada (DTG). Técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

A curva é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG; a derivada deve ser colocada em ordenadas, com as perdas de peso voltadas para baixo e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Determinação isobárica de variação de massa. Técnica na qual a massa de equilíbrio de uma substância sob pressão parcial constante de seu produto volátil é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. .

O registro fornece a curva de variação isobárica de peso; normalmente coloca-se o peso em ordenadas, com valores decrescentes para baixo e T em abcissas, aumentando da esquerda para a direita.

Detecção de gás desprendido (EGD). Técnica na qual o desprendimento de gás por parte de uma substância é detectada em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Análise de gás desprendido (EGA). Técnica na qual a natureza e/ou a quantidade dos produtos voláteis desprendidos por uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

TABELA 1		
TERMINOLOGIA RECOMENDADA PELO PRIMEIRO RELATÓRIO(1)		
Nome aceito	Abreviatura aceita(a)	Nome rejeitado
A. Generalidades Análise térmica		Termografia, termoanálise
B. Métodos associados às variações de massa. 1. Estáticos Determinação isobárica de variação de massa. Determinação isotérmica de variação de massa. 2. Dinâmico Termogravimetria Termogravimetria derivada 3. Métodos associados ao desprendimento de produtos voláteis Detecção de gás desprendido Análise de gás desprendido(b)	TG DTG EGD EGA	Análise termogravimétrica isotérmica Análise termogravimétrica Análise termogravimétrica dinâmica Termogravimetria diferencial Análise termogravimétrica diferencial Análise termogravimétrica derivada Detecção de gás efluente Análise de gás efluente Análise termovaporimétrica
C. Métodos associados às variações de temperatura Determinação da curva de aquecimento(c) Curva da razão de aquecimento. Curva inversa da razão de aquecimento. Análise térmica diferencial Análise térmica diferencial derivada.	DTA	Análise térmica Análise térmica derivada Calorimetria diferencial dinâmica
D. Métodos associados às variações de entalpia. Calorimetria exploratória diferencial.	DSC	
E. Métodos associados às variações dimensionais. Termodilatometria. Termodilatometria derivada. Termodilatometria diferencial.		
F. Técnicas múltiplas TG e DTA simultâneas, etc.		Análise termogravimétrica e diferencial Derivatografia Análise derivatográfica

(a) As abreviaturas devem ser escritas com letras maiúsculas, sem pontos e mantidas em pequeno número afim de evitar confusões.

(b) O método de análise deve ser claramente indicado, evitando-se abreviações tais como MTA (mass-spectrometric thermal analysis) e MDTA (mass-spectrometry and differential thermal analysis)

(c) Quando as determinações forem realizadas durante o ciclo de resfriamento, esses termos tornam-se, respectivamente: curvas de resfriamento, curvas da razão de resfriamento e curvas inversas da razão de resfriamento.

TABELA 2 CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS	
Propriedade Medida	Principais Técnicas
Massa	Termogravimetria Determinação isobárica de variação de massa. Detecção de gás desprendido. Análise de gás desprendido. Análise térmica por radioemanação. Análise por produção térmica de partículas.
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento. Análise térmica diferencial.
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial(a).
Dimensões	Termodilatometria.
Características mecânicas	Análise termomecânica. Termomecanometria dinâmica.
Características acústicas	Termossonimetria. Termoacustimetria.
Características ópticas	Termooptometria.
Características elétricas	Termoeletrometria.
Características magnéticas	Termomagnetometria.

(a) A confusão trazida por este termo parece ter sido resolvida satisfatoriamente distinguindo-se duas modalidades (DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor), tal como descrito nas definições apresentadas a seguir.

Análise térmica por radioemanação. Técnica na qual a libertação de uma emanação radioativa por parte de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Análise por produção térmica de partículas. Técnica através da qual a libertação de partículas de matéria de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Determinação da curva de aquecimento. Técnica na qual a temperatura de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Curvas da razão de aquecimento. Registro da derivada primeira das curvas de aquecimento em relação ao tempo (isto é, dT/dt), em função do tempo ou da temperatura. A função dT/dt deve ser colocada em ordenadas e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Curvas inversas da razão de aquecimento. Registro da derivada primeira das curvas de aquecimento em relação à temperatura (isto é, dt/dT), em função do tempo ou da temperatura.

A função dt/dT deve ser colocada em ordenadas e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Análise térmica diferencial (DTA). Técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a

substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura (ΔT) devem ser colocadas em ordenadas, com as reações endotérmicas voltadas para baixo e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Análise térmica diferencial quantitativa (DTA quantitativa). Este termo compreende os usos da DTA, nos quais o equipamento é projetado para fornecer resultados quantitativos em termos de energia e/ou de outros parâmetros físicos.

O registro é igual ao de uma curva DTA normal.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC). Técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

N.B. - De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor).

Termodilatometria. Técnica na qual as dimensões de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

N.B. - De acordo com a dimensão medida distinguem-se: termodilatometria linear e termodilatometria de volume. Análise termomecânica (TMA). Técnica na qual a deformação de uma substância é medida sob carga não oscilatória em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

N.B. - Deve-se sempre especificar a modalidade determinada pela maneira como a força foi aplicada (compressão, tensão, flexão ou torção).

Termomecanometria dinâmica. Técnica na qual o módulo dinâmico e ou de amortecimento de uma substância é medido sob condição de carga oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

N.B. - A análise torsional de fibra é um caso particular de termomecanometria dinâmica, no qual o material encontra-se impregnando uma fibra.

Termossonimetria. Técnica na qual o som emitido por uma substância é medido em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Termoacustimetria. Técnica na qual as características de ondas acústicas impostas são medidas em função da temperatura, após passarem através da substância, ao mesmo tempo que ela é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Termoptometria. Técnica na qual uma dada característica óptica de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

N.B. - Medições de luz total, luz de um dado comprimento de onda, de refração e luminescência conduzem a: termofotometria, termospectrometria, termorefratometria e termoluminescência, respectivamente; observações através de um microscópio levam à termomicroscopia. Outros termos podem, ainda, ser acrescentados.

Termoeletrometria. Técnica na qual uma dada característica elétrica da substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. .

N.B. - As medições mais comuns são de resistência, condutância e capacitância.

Termomagnetometria. Técnica na qual a suscetibilidade magnética de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

C. TÉCNICAS MÚLTIPLAS

Técnicas simultâneas. Este termo é utilizado quando há aplicação de duas ou mais técnicas ao mesmo tempo sobre a mesma amostra. Exemplo: termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas ou TG-DTA simultâneas.

Técnicas simultâneas acopladas. Este termo é utilizado quando há aplicação de duas ou mais técnicas à mesma amostra e os instrumentos envolvidos estão conectados entre si através de interfaces^(*) Exemplo: análise térmica diferencial e espectrometria de massas.

Técnicas simultâneas descontínuas. Este termo refere-se à aplicação de técnicas acopladas à mesma amostra nas quais a amostragem para a segunda^(**) técnica é feita de maneira descontínua. Exemplo: análise térmica diferencial e cromatografia em fase gasosa simultânea e descontínua, quando alíquotas discretas da (s) substância (s) voláteis libertadas são coletadas a partir da amostra situada no instrumento utilizado para realizar a primeira^(**) técnica.

4. NOMENCLATURA DOS APARELHOS E TÉCNICAS DTA E TG.

Considerando-se os termos disponíveis, foi preciso fazer algumas escolhas arbitrárias, como por exemplo, entre espécime (specimen) e amostra; material inerte foi o único termo, em uso corrente, rejeitado.

A. DTA

A amostra é o material que está sendo investigado, com ou sem diluição.

O material referência é uma substância pura, em geral termicamente inativa, na faixa de temperatura de interesse.

Os espécimes (espécimens) são a amostra e o material referência utilizado no experimento.

O suporte da amostra é o continente da amostra.

O suporte da referência é o continente do material referência.

O conjunto suporte dos espécimes é o conjunto completo no qual estão alojados os espécimes. Quando a fonte de aquecimento ou de resfriamento está incorporada, em uma única unidade, aos continentes ou suportes para a amostra e material referência, ela deve ser considerada como parte do conjunto suporte dos espécimes.

^(*)Interface: equipamento que permite unir entre si dois instrumentos.

^(**)Nas técnicas simultâneas e descontínuas a primeira técnica que deve ser mencionada é aquela através da qual é feita a primeira medição. Exemplo: quando um instrumento DTA e um espectrômetro de massas são conectados através de uma interface, a forma correta é DTA-MS e não MS-DTA.

O bloco é um tipo de conjunto suporte dos espécimes, no qual uma massa relativamente grande de material está em íntimo contato com os espécimes ou suportes dos espécimes.

O termopar diferencial ou termopar $\Delta T^{(a)}$ é o sistema de termopares usado para medir diferença de temperatura.

B. TG

Uma termobalança é um aparelho destinado a pesar continuamente uma amostra, a medida que ela é aquecida ou resfriada.

A amostra é o material investigado, diluído ou não^(b).

O suporte da amostra é o continente da amostra.

C. DTA E TG

O termopar de temperatura ou termopar T é o sistema de termopares usado para medir a temperatura; deve-se sempre declarar sua posição em relação à amostra.

A razão de aquecimento é a razão de aumento de temperatura, que, usualmente, é expressa em graus por minuto (nas escalas Celsius ou Kelvin). Da mesma forma, razão de resfriamento é a razão de diminuição de temperatura. A razão de aquecimento ou de resfriamento é dita constante, quando a curva temperatura/tempo é linear.

No caso da DTA-TG simultâneas, aplicam-se as definições dadas, separadamente, para DTA e TG.

5. NOMENCLATURA DAS CURVAS DTA E TG

Reafirma-se a decisão de usar apenas os termos: **curva térmica diferencial ou curva DTA, curva termogravimétrica ou curva TG e curva termogravimétrica derivada ou curva DTG**; sugere-se o desuso de outros termos que tem aparecido na literatura tais como: curva de análise termogravimétrica, curva de termólise, curva de termopesagem, termogravigrama, termoponderograma, termograma, curva termogravimétrica diferencial, termograma diferencial, termograma derivado, politerma, etc.

A. DTA

Deve-se lembrar que em DTA, embora as ordenadas, por convenção, sejam rotuladas de ΔT , o que normalmente se registra é a f.e.m. de saída, E, do termopar ΔT , que, na maioria dos casos, sofre variações com a temperatura, isto é, o fator de conversão b da equação $\Delta T = bE$ não é constante, pois $b = f(T)$; situações semelhantes a esta ocorrem com outros sensores de temperatura.

Todas as definições referem-se a um único pico semelhante ao mostrado na Figura 1. Sistemas com picos múltiplos, apresentando ombros ou mais de um máximo ou mínimo, podem ser considerados como resultado da superposição de picos individuais.

^(a) Caso outro dispositivo sensor de temperatura seja usado, seu nome deve substituir nesses termos a palavra termopar.

^(b) As amostras usadas em TG normalmente não são diluídas porém, em TG e DTA simultâneas as amostras costumam ser diluídas.

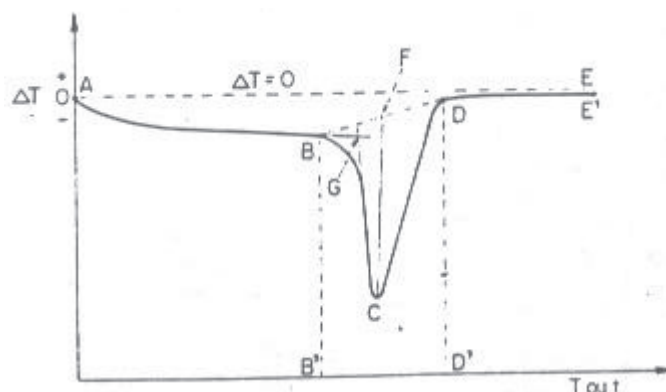


Figura 1

A linha base (AB e DE, Fig. 1) corresponde à porção ou porções da curva DTA, nas quais ΔT é aproximadamente zero. Um pico (BCD, fig. 1) é a porção da curva DTA que se afasta da linha base, e, posteriormente, retorna à mesma.

Um **pico endotérmico ou endoterma** é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se menor que a do material referência, isto é, ΔT é negativo.

Um **pico exotérmico ou exoterma** é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se maior que a do material referência, isto é, ΔT é positivo.

Largura do pico (B'C', fig. 1) é o intervalo de tempo ou de temperatura entre seus pontos de saída e de retorno à linha base^(*).

Altura do pico (CF, fig. 1) é a distância, perpendicular em relação ao eixo dos tempos ou temperaturas, entre a linha base interpolada, e a extremidade do pico (C, fig. 1).

Área do pico (BCDB, fig. 1) é a área compreendida pelo pico e a linha base interpolada.

O início extrapolado (G, fig. 1) é o ponto de interseção da tangente ao ponto de máxima inclinação, no lado principal do pico (BC, fig. 1), com a linha base extrapolada (BG, fig. 1).

B. TG

Todas as definições referem-se a um processo que ocorre em uma única etapa tal como o da fig. 2. Se o processo ocorrer em várias etapas, pode ser considerado como resultante de uma série de processos em uma só etapa.

O patamar (AB, fig. 2) é a parte da curva TG onde o peso é essencialmente constante.

A temperatura inicial, T_i (B, fig. 2) é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de peso totalizam o valor que a balança é capaz de detectar.

A temperatura final, T_f (C, fig. 2) é a temperatura (nas escala Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de peso atingem valor máximo.

O intervalo de reação é a diferença de temperatura entre T_f e T_i , definidos acima.

^(*)Há várias maneiras de se interpolar a linha base e aquela utilizada na figura 1 é apenas um exemplo. As localizações dos pontos B e D (figura 1) dependem do método de interpolação da linha base.

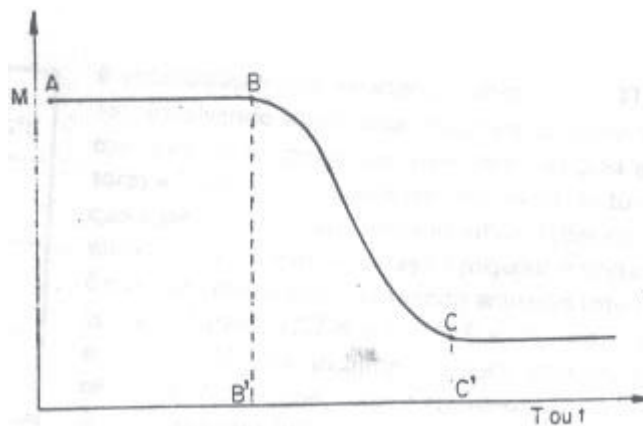


Figura 2

II. MATERIAIS DE REFERÊNCIA

A ICTA constituiu também uma comissão de Padronização que vem trabalhando há cerca de dez anos, com o objetivo de estabelecer quais os Materiais de Referência ideais. Estas substâncias deverão preencher os seguintes requisitos fundamentais:

- a - fornecer uma base comum entre dados obtidos independentemente;
- b - fornecer os meios de comparação e de calibração de qualquer instrumento;
- c - fornecer os meios que permitam relacionar os dados termoanaltíticos com as propriedades físicas e químicas, determinadas através de procedimentos isotérmicos.

Já foram estabelecidos quatro conjuntos de substâncias para calibrações de temperatura em equipamentos DTA e correlatos, dentro da faixa de temperatura de 60 a 940°C e um padrão de transição vítrea (polímero).

Como nem todos os instrumentos podem operar com materiais fundidos e, como os padrões devem, tanto quanto possível, ter aplicações universais, os conjuntos incluem oito substâncias inorgânicas que apresentam transições de fase sólido-sólido, dois metais altamente puros e quatro substâncias orgânicas, cujo interesse reside em seus pontos de fusão. Todos esses padrões destinam-se às calibrações de temperatura, utilizando-se programações de aquecimento e condições usuais de trabalho; por esses motivos, os valores de temperatura atribuídos são, em geral, algo maiores que os valores de equilíbrio fornecidos pela literatura. As faixas de temperatura de alguns desses conjuntos de padrões apresentam superposições. Há quatro conjuntos disponíveis de Materiais de Referência com certificado NBS-ICTA com as seguintes composições:

O certificado que é fornecido com esses conjuntos define os pontos de referência na curva DTA, dá os valores médios de temperatura a eles correspondentes, juntamente com seus desvios padrões, além de outras informações.

O polímero padrão é uma amostra de poliestireno que, na região de 100°C, apresenta uma transição vítrea altamente reprodutível. A semelhança dos outros padrões, destina-se a comparação da escala de temperatura em equipamentos DTA e correlatos, sob condições usuais de trabalho. O certificado que o acompanha fornece, não apenas a temperatura média de vários pontos de sua curva, mas, também, as variações provocadas pelo uso de suportes dos espécimes com diferentes configurações. Este

material de Referência com Certificado (GM-754) é também, comercializado pelo US National Bureau of Standards em frascos de 10g.

O preço de cada um dos conjuntos e do polímero é de US\$ 48 (1977) e pode ser adquirido através do Office of Certified Reference Materials, Room 314, Chemistry Building, National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234, USA. O pagamento pode ser feito através de cheques, ordens de pagamento e com cupons da UNESCO. Atualmente, a Comissão de Padronização está ultimando os trabalhos de preparação de Padrões de Ponto de Referência Magnético, para serem usados em termogravimetria para calibrações de temperatura. Estão sendo realizados, também, testes preliminares com vários materiais, que serão utilizados como padrões de temperatura na faixa de temperatura acima de 1000°C.

GM-757 180-330K	GM-758 125-435°C	GM-759 295-575°C	GM-760 570-940°C
1,2 Dicloroetano (fusão)	Nitrado de potássio	Perclorato de potássio	Quartzo
Ciclohexano (transição, fusão)	Índio Estanho	Sulfato de Prata	Sulfato de potássio Cromato de potássio
Éter fenílico (fusão)	Perclorato de potássio	Quartzo Sulfato de potássio	Carbonato de bário
1,2 Difenil benzeno (fusão)	Sulfato de prata	Cromato de potássio	Carbonato de estrôncio

III. RECOMENDAÇÕES PARA A APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS TERMOANALÍTICOS

Como as técnicas termoanalíticas envolvem regimes dinâmicos de temperatura, é essencial que todos os detalhes experimentais pertinentes acompanhem os registros, de modo a possibilitar avaliações críticas. Como essa falta de informações adequadas era muito freqüente na literatura sobre análise térmica, outro objetivo da Comissão de Padronização foi o de "definir boa prática, tanto na experimentação como na apresentação dos resultados, de modo que as informações obtidas e comunicadas sejam do máximo valor".

As recomendações apresentadas a seguir são resultado das deliberações sobre esse tópico e referem-se, especificamente, à apresentação dos resultados obtidos por DTA, TG, técnicas envolvendo gases desprendidos e métodos termomecânicos. Elas foram publicadas para servir de guia a autores, editores e "referees" e devem ser observadas, in totum, de modo que sejam apresentadas todas as informações pertinentes, permitindo que os resultados sejam julgados corretamente.

Estas recomendações estão sendo adotadas internacionalmente pela IUPAC, ASTM e AFNOR e, algumas, já apareceram em outros idiomas incluindo: tcheco, francês, italiano, japonês, polonês, romeno, russo e esloveno.

A. As seguintes informações devem acompanhar cada curva DTA, TG, EGA, EGD, ou termomecânica.

1. Identificação de todas as substâncias (amostra, referência, diluente), através de um nome definido, fórmula empírica ou dado equivalente sobre suas composições.
2. Indicação sobre a origem de todas as substâncias, detalhes sobre suas histórias, sobre pré-tratamentos e impurezas químicas, desde que sejam conhecidas.
3. Medição da razão média de variação linear de temperatura ao longo da faixa de temperatura que envolveu o fenômeno de interesse. Programações não lineares de temperatura devem ser descritas detalhadamente.
- 4- Identificação da atmosfera da amostra através da pressão, composição e pureza; se a atmosfera é estática auto-gerada ou dinâmica, fluindo através ou sobre a amostra. Quando aplicável, deve-se especificar a pressão atmosférica ambiente e a umidade. Caso a pressão não seja atmosférica, deve-se fornecer detalhes completos sobre seu método de controle.
5. Indicações sobre as dimensões, geometria e materiais do suporte da amostra.
6. Indicação sobre o método de carga (quase-estático, dinâmico), quando aplicável.
7. Identificação da escala de abcissas em termos de tempo ou de temperatura em uma dada localização. O tempo ou a temperatura devem aumentar da esquerda para a direita.
8. Indicação dos métodos utilizados para identificar os produtos intermediários ou finais.
9. Reprodução fiel de todos os registros originais.
10. Identificação do aparelho usado através do tipo e/ou nome comercial, juntamente com detalhes sobre a localização dos termopares de medição de temperatura.

B. Os seguintes detalhes adicionais são também necessários ao se relatar dados DTA.

11. Sempre que possível, cada efeito térmico deve ser identificado, descrevendo-se a evidência de apoio suplementar.
12. O peso e a diluição da amostra.
13. A geometria e os materiais dos termopares e a localização dos termopares diferenciais e de medição de temperatura.
14. A escala de ordenadas deve indicar a deflexão por grau centígrado a uma dada temperatura. Deflexão para cima deve, preferencialmente, indicar temperatura diferencial positiva e deflexão para baixo, temperatura diferencial negativa, em relação à referência. Desvios dessa prática devem ser claramente indicados.

C. Os seguintes detalhes adicionais são também necessários ao se relatar dados TG:

11. Indicação do peso da amostra e escala de peso das ordenadas. Perdas de peso devem ser indicadas através de deslocamentos para baixo e modificações dessa prática devem ser claramente indicadas. Quando desejável, pode-se utilizar escalas adicionais para as ordenadas, como, por exemplo, composição molecular ou decomposição fracionada.
12. Caso a termogravimetria derivada seja utilizada, deve-se indicar o método através do qual a derivada foi obtida, especificando-se, também, as unidades das ordenadas.

D. Os seguintes detalhes adicionais são também necessários ao se relatar dados EGA e EGD:

11. Indicação clara da temperatura do ambiente da amostra durante a reação.
12. Identificação, quando possível, da escala de ordenadas em termos específicos. Concentrações crescentes do gás desprendido, devem, em geral, ser registradas para cima. No caso de detectores de densidade de gás, os aumentos da densidade do gás

devem, também, ser registrados para cima. Desvios dessas práticas devem ser claramente indicados.

13. Devem ser dados a razão do fluxo, o volume total, construção e temperatura do sistema entre a amostra e o detector, bem como uma estimativa do tempo de permanência dos gases no interior do sistema.

14. Localização da interface entre os sistemas destinados a aquecer a amostra e detectar ou medir os gases desprendidos.

15. Quando em EGA não forem usadas unidades exatas, deve-se indicar a relação entre a magnitude do sinal e a concentração das espécies medidas. Assim, por exemplo, deve-se indicar a dependência do sinal do detector de ionização de chama em relação ao número de átomos de carbono e de suas Ligações.

E. Os seguintes detalhes adicionais são também necessários ao se relatar cada registro de TMA. ,

11. Indicação clara da temperatura do ambiente da amostra durante a reação.

12. O tipo de deformação empregada (tensional, torcional, por flexão, etc.) e as dimensões, geometria e materiais dos elementos de carga.

13. Identificação, quando possível, da escala de ordenadas em termos específicos. No caso de procedimentos estáticos os aumentos de expansão, de alongação, ou de extensão e deslocamentos torsionais, devem ser registrados para baixo. No caso de procedimentos mecânicos dinâmicos, o módulo relativo e ou a perda mecânica devem ser registrados para cima. Desvios dessas práticas devem ser claramente indicados.

Referências

01. Mackenzie, R.C., 1969. Nomenclature in Thermal Analysis. *Talanta*, 16, 1227-30.

02. Mackenzie, R.C., 1972. How is acceptable nomenclature system achieved? *J. Thermal Anal.*, 4 , 215-21.

03. Mackenzie, R.C., 1972. Nomenclature in Thermal Analysis, Part II. *J. Thermal Anal.*, 4, 343-47; *Talanta*, 19, 1079-84; *Thermochim. Acta*, 5, 71-6.

04. Barret, P., 1973. La nomenclature en analyse Thermique. *Analisis*, 2, 459-63; 1974. *J. Thermal Anal.*, 6, 241-44; *Thermochim. Acta*, 8, 325-28.

05. Analytical Chemistry Division, 1974. Recommendations for nomenclature of Thermal Analysis. *Pure Appl. Chem.*, 37, 441-44.

06. Addendum 4-August 1975 to ISO Recommendations R 472-1969.

07. Annual Book of ASTM Standards, ASTM Philadelphia, 1973, Pt.41, E473-73.

08. Bonjour, E., 1975. La nomenclature en Analyse Thermique-II. *J. Thermal Anal.*, 7, 695-99; *Thermochim. Acta*, 11, 339-43.

09. Rogers, D.E., 1975. Unusual use of the term "Differential Scanning Calorimeter", J. Thermal Anal., 8 195-6.
10. Mackenzie, R.C., 1975. Nomenclature in Thermal Analysis, Part III. J. Thermal Anal., 8, 197-99;Thermochim. Acta, 12, 105-107.
11. For better Thermal Analysis. Gianni Lombardi Secretary, ICTA. Instituto de Mineralogia e Petrografia Dell'Università Di Roma, Città Universitaria, 00100, Rome, Italy, 1977. 36 pag. Distribuição gratuita.
12. Mackenzie, R.C., 1978. Nomenclature in Thermal Analysis, Part IV. J. Thermal Anal., 13, 387-392.
13. IUPAC Information Bulletin - Appendices on provisional nomenclature symbols, terminology and conventions - Number 64, Oxford, England, 1977. 7 pag.