



Métodos Físicos em Química
Inorgânica
(119.229 e 314.889)

Prof. José Alves Dias

The background is a dark blue gradient with several overlapping, light blue circles of varying sizes. A thin, vertical light blue line runs through the center of the image. The text is centered and written in a white, elegant script font.

*Métodos Térmicos de Análise:
Introdução e Algumas Aplicações*

Sumário

☞ Introdução

☞ Principais métodos:

- TG / DTG
- DTA
- DSC

☞ Algumas aplicações da análise térmica

Introdução

Nome dado a um grupo de técnicas que têm como princípio o aquecimento ou o resfriamento de uma amostra de acordo com um programa predeterminado. Alguma propriedade física ou química da amostra é registrada como uma função da temperatura ou do tempo em uma curva de análise térmica.

- Ionashiro & Giolito (1980)
- **Recomendações:**
- ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry – www.ictac.org)
- ABRATEC (Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – www.abratec.com.br)

A “interpretação” de uma curva de análises térmicas fornece informações sobre eventos térmicos que ocorrem na amostra, i.e., reações químicas ou transições físicas resultantes de mudanças na temperatura da amostra.

Áreas: Química (e.g., catálise, polímeros), eng. materiais, metalurgia, mineralogia, geologia, cerâmica, agronomia, tecnologia de alimentos, etc.

Aplicações das Análises Térmicas

Caracterização de materiais

Estudo de estabilidade térmica

Determinação de água livre ou ligada

Pureza

Pontos de ebulição e fusão

Cristalização

Controle de qualidade de polímeros

Métodos de Análises Térmicas

➤ Os principais métodos incluem: crioscopia, ebulliometria, calorimetria, titulações termométricas, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termoelétrica, análise termomecânica.

Principais técnicas de análises térmicas e nomenclatura

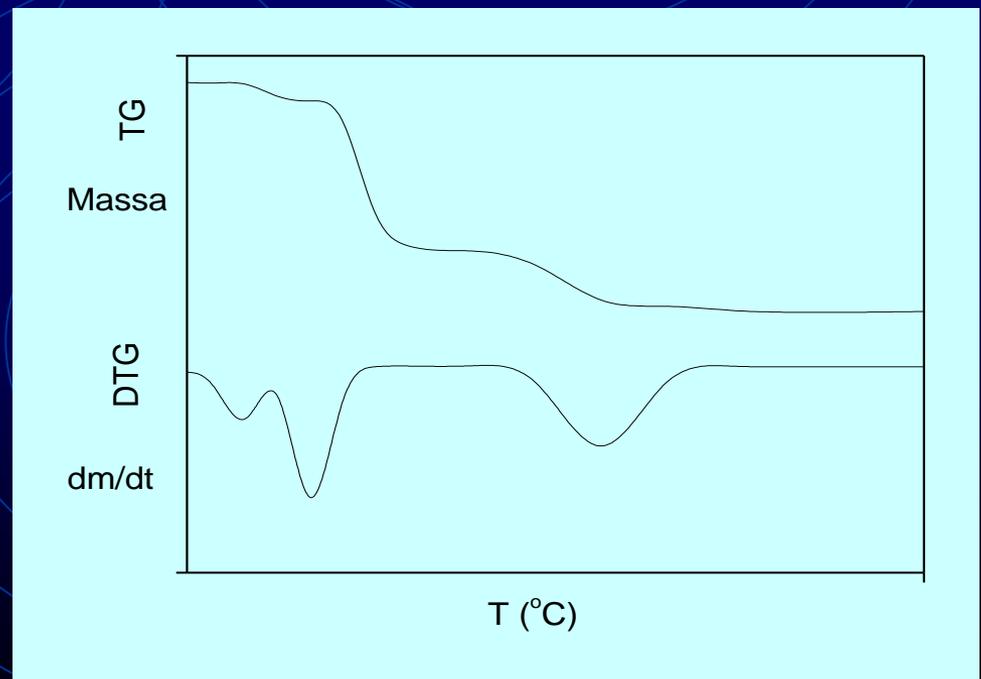
<i>Propriedade</i>	<i>Técnica</i>	<i>Abreviação</i>
Massa	Termogravimetria	TGA
	Termogravimetria Derivada	DTG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
	Calorimetria Exploratória Diferencial	
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC
Propriedades Mecânicas	Análise	TMA
	Termomecânica	

Termogravimetria (TG/DTG)

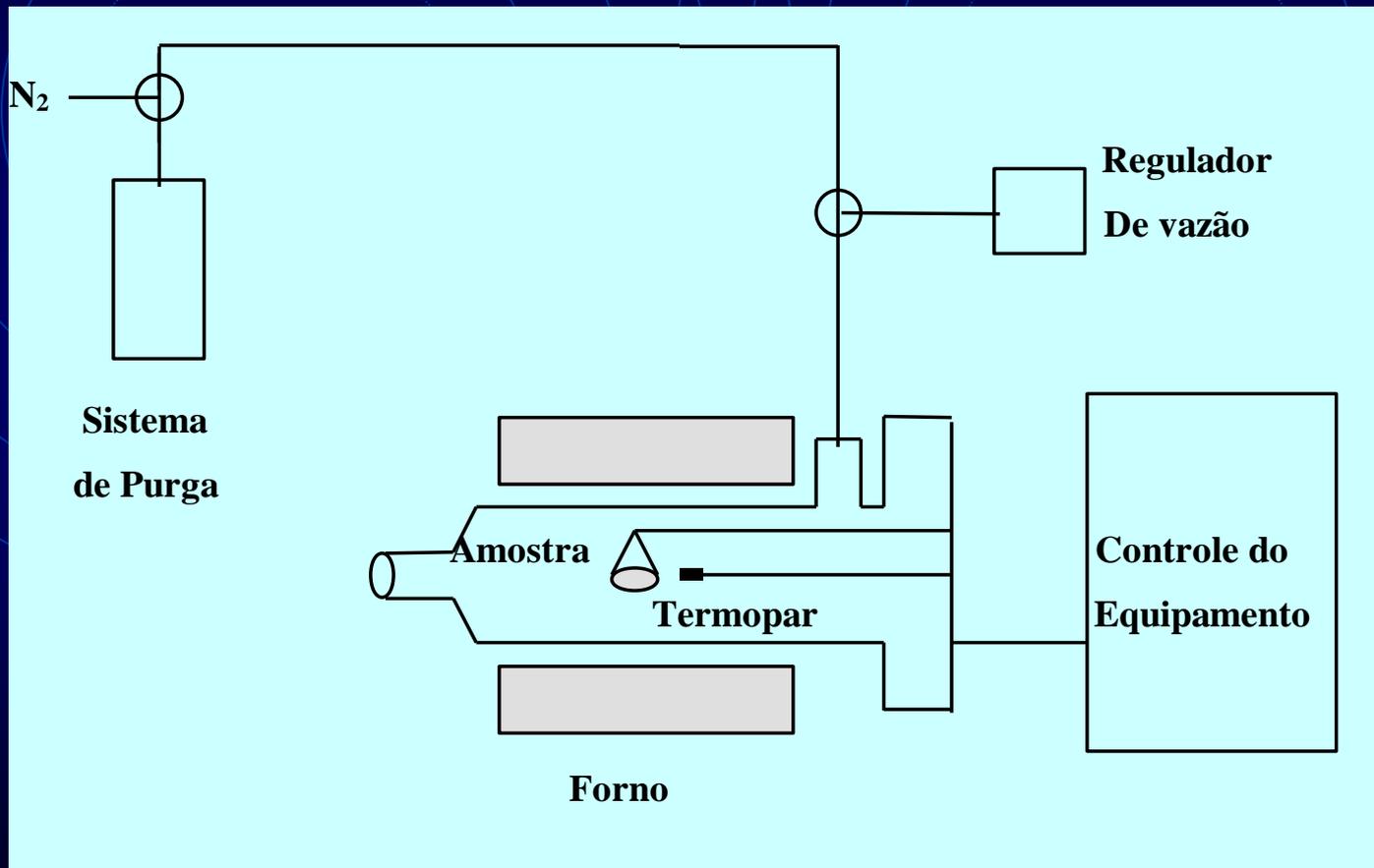
TG - Determina-se a perda de massa (m) em função da temperatura (T) ou tempo (t).

DTG - Faixas de T dos fenômenos.

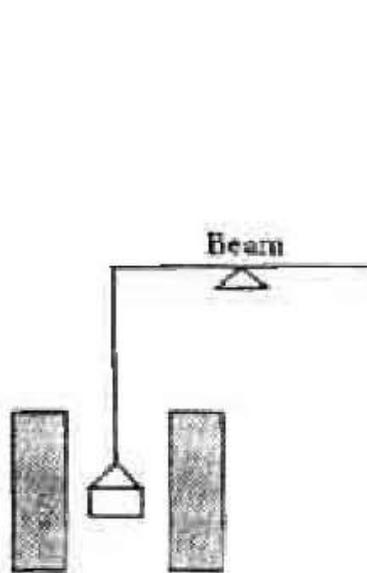
$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t)$$



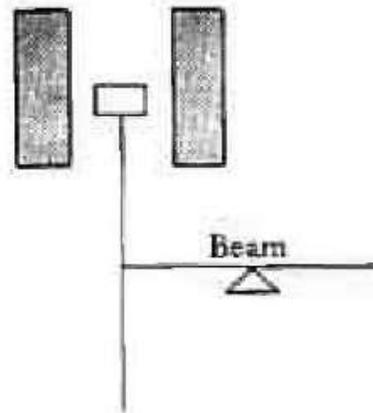
Equipamento de Análise Térmica



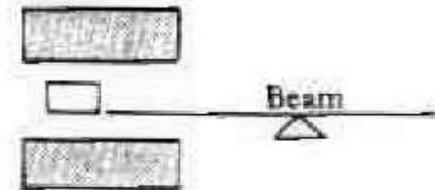
Instrumentos para TG



(a) Suspension type



(b) Top balance type



(c) Horizontal type

Fatores operacionais que influenciam um experimento de análises térmicas

- **Amostra:** estado físico (sólido ou líquido), forma (pó, filme, tarugo, etc.), tamanho, distribuição, quantidade, diluição, pureza, histórico.
- **Porta-amostra:** reatividade, estabilidade, capacidade e condutividade térmicas, tamanho, forma, atuação como catalisador.
- **Atmosfera:** reatividade, influência no equilíbrio da reação, condutividade térmica, fluxo (atmosfera estática ou dinâmica).
- **Taxa de aquecimento/resfriamento:** resolução, intensidade de sinais diferenciais, passagem pelo equilíbrio, eventos dinâmicos, análise cinética.

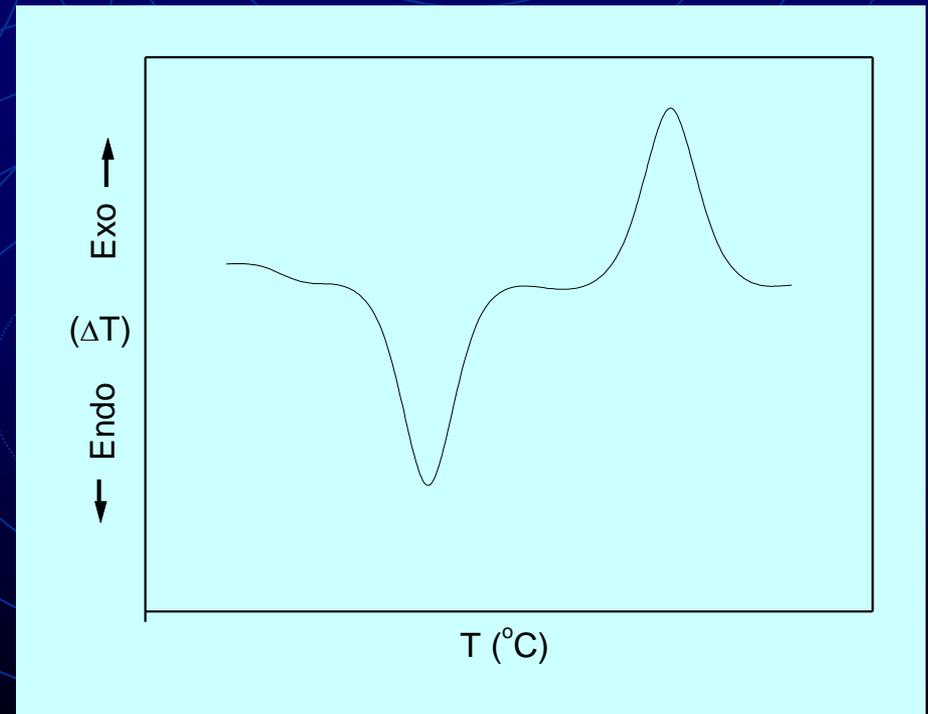
Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA - mede a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e a da amostra (T_a), a um fluxo de calor constante.

$$\Delta T = T_a - T_r$$

$\Delta T < 0$
(Endotérmico)

$\Delta T > 0$
(Exotérmico)



Efeitos de calor observados no DTA

ENDOTÉRMICOS

Transição de fase, fusão, dessorção, desidratação, redução, certas decomposições.

EXOTÉRMICOS

Cristalização, adsorção, oxidação, degradação oxidativa, óxido-redução.

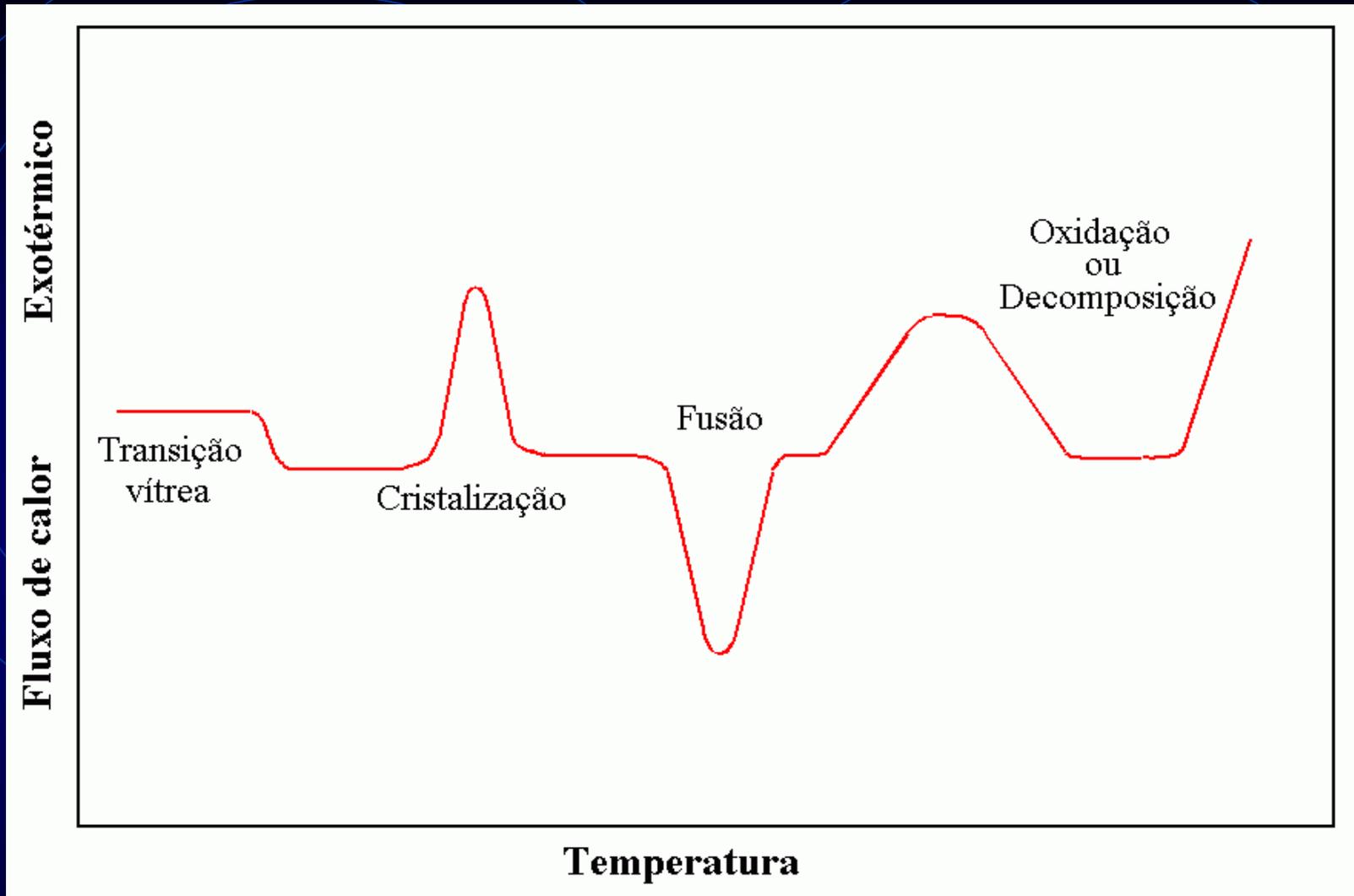
Calorimetria Exploratória

Diferencial - DSC

DSC - Mede a diferença no fluxo de calor injetado na amostra ou na referência, para que $\Delta T = T_a - T_r = 0$.

Se uma quantidade maior de calor for adicionada à amostra \Rightarrow endotérmico.

Se uma quantidade maior de calor for adicionada à referência \Rightarrow exotérmico.



Transições típicas obtidas em uma curva DSC para um polímero.

Mecanismos de Reações



Mecanismos (1, 2 e 5): TG; (2, 3 e 4): DTA/DSC

Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Um experimento de TPD pode ser dividido em 4 etapas (e.g., amostra = sólido ácido):

- Pré-tratamento da amostra (e.g., 500 °C);
- Adsorção da base (e.g., 100 °C);
- Dessorção da base fisissorvida (e.g., 100 °C/4 h);
- Dessorção à temperatura programada.



Algumas Aplicações

Decomposição Térmica de Oxalatos de Zn(II) e Ni(II)

Majumdar, R., Sarkar, P., Ray, U., Mukhopadhyay, M.R., *Thermochim. Acta*, **335** (1999) 43-53.

↗ Investigação da decomposição térmica de materiais precursores, para se obter óxidos.

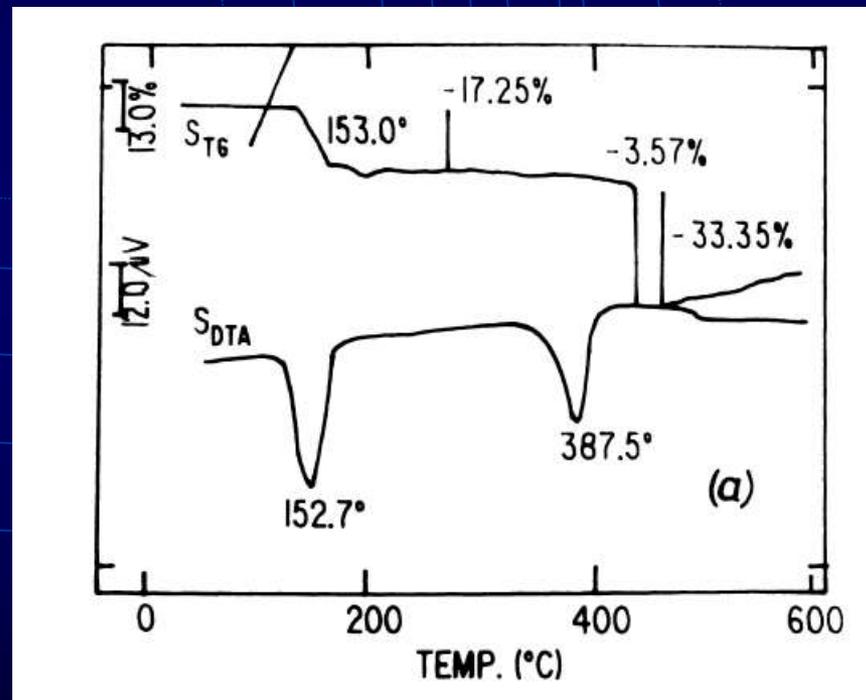
↗ Oxalatos de Zn(II) e Ni(II):

Preparados por precipitação dos sulfatos correspondentes com oxalato de potássio.

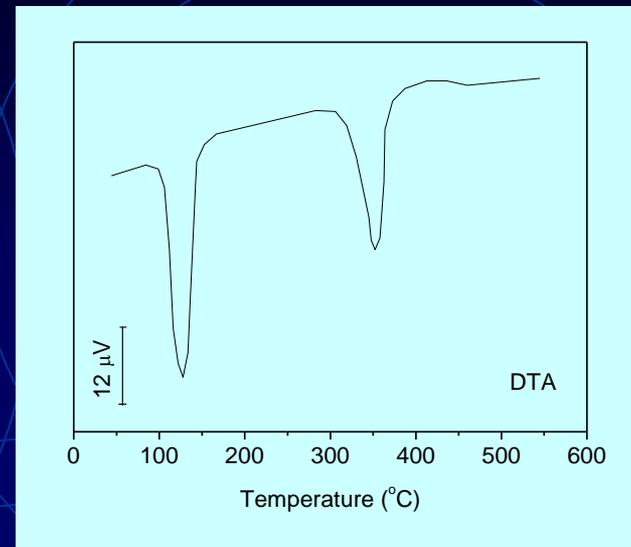
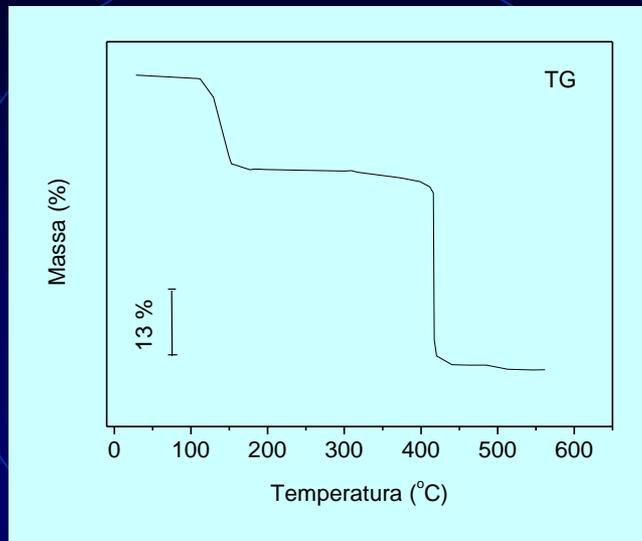
Análises TG, DTA

- Equipamento: Shimadzu DT-50
- Faixa de temperatura: 30 a 600 °C
- Razão de aquecimento: 10 °C/min
- Gás de arraste: ar sintético
- Cadinho de alumina

Curvas TG, DTA para $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Curvas TG, DTA para ZnC_2O_4



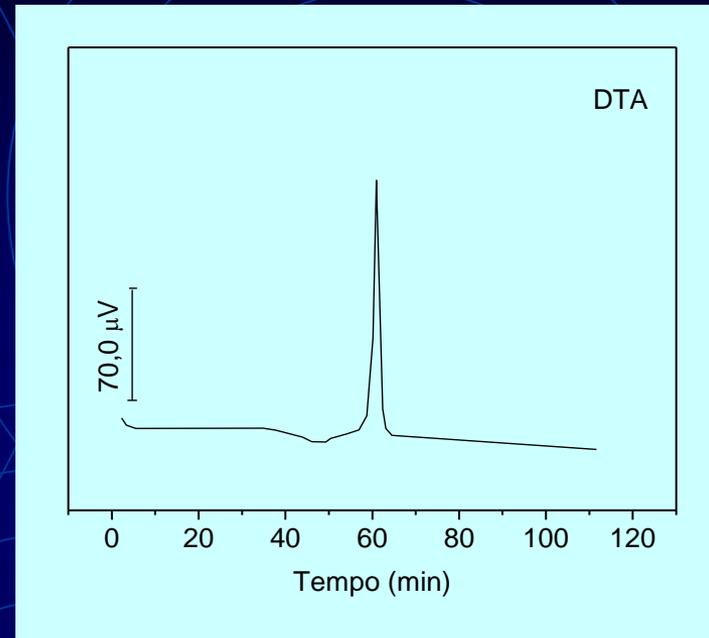
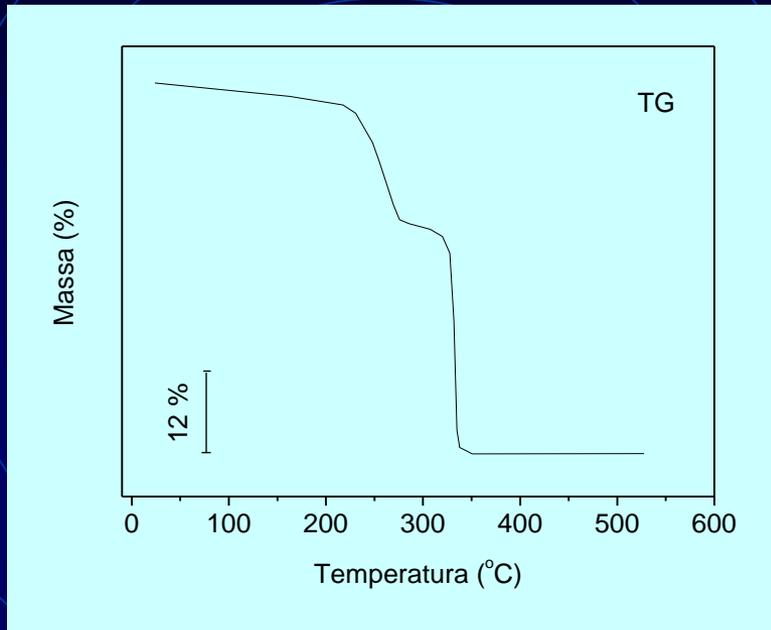
Reação de decomposição



Reação de decomposição oxidativa



Curvas TG, DTA para NiC_2O_4



Decomposição



Decomposição oxidativa



Conclusões

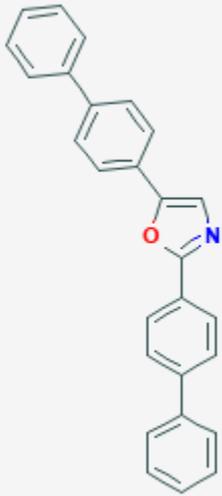
- A análise térmica por TG permite se avaliar decomposições térmicas de materiais;
- Os dados de DTA possibilitam a identificação dos processos que ocorrem durante as perdas de massa.

Decomposição de compostos orgânicos em Zeólita, via TG-MS

Mettler-Toledo, *Sample Measurement Report*, 8909, 2000.

- Adsorvente: Zeólita comercial **Zeolithe®**.
- Adsorbatos:
 - 2,2'-(1,4-Fenileno)bis(5-fenil)oxazole (Popop);*
 - p-Terfenil (pTp)*
- Equipamento: Mettler, SDTA 851-MS Balzers®.
- Faixa de temperatura: 25-1000 °C, a 5 K/min.
- Gás de arraste: nitrogênio, a 10 mL/min.

Estruturas dos adsorventes

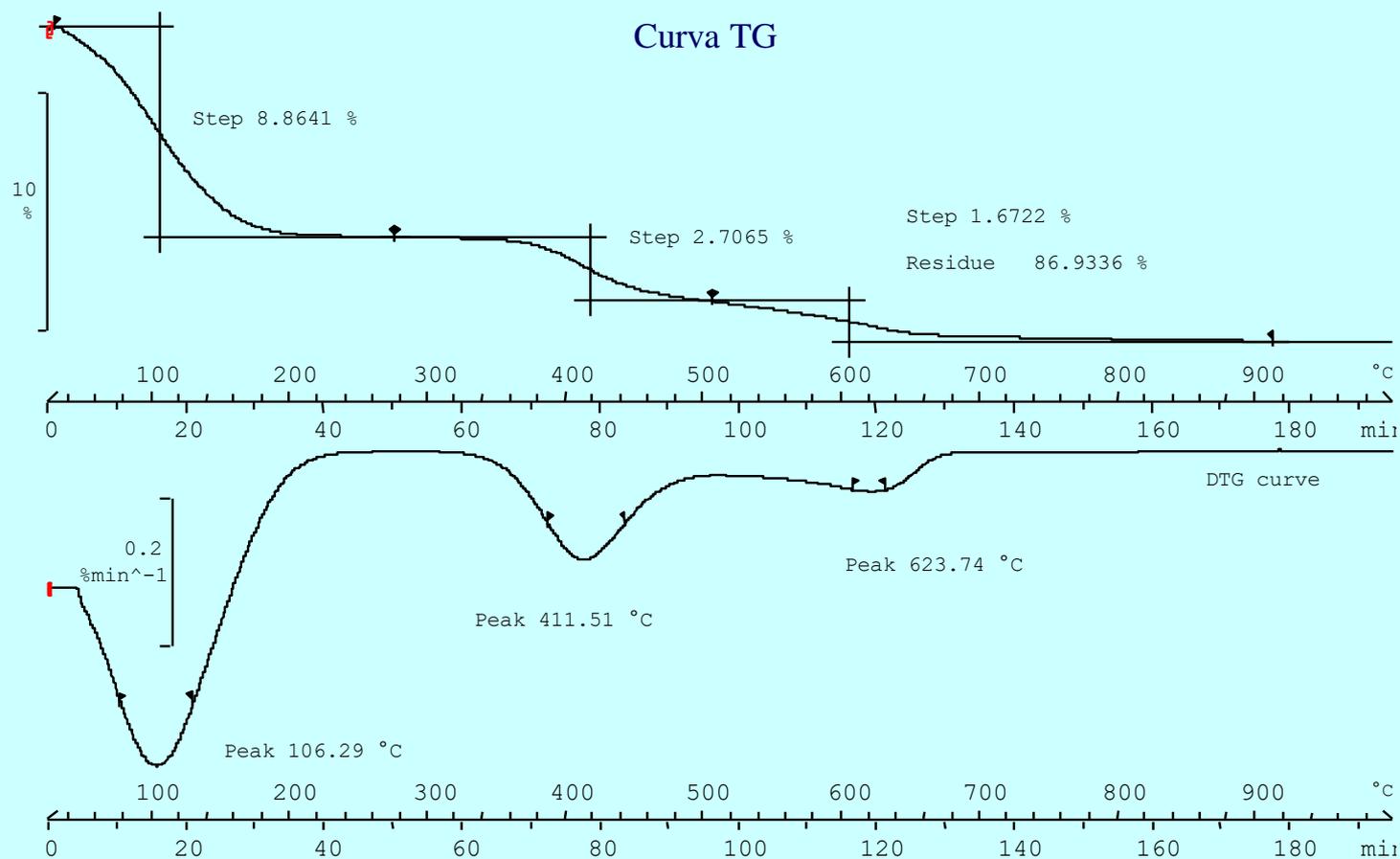


2,5-Bis(4-biphenyl)oxazole



para-Terphenyl

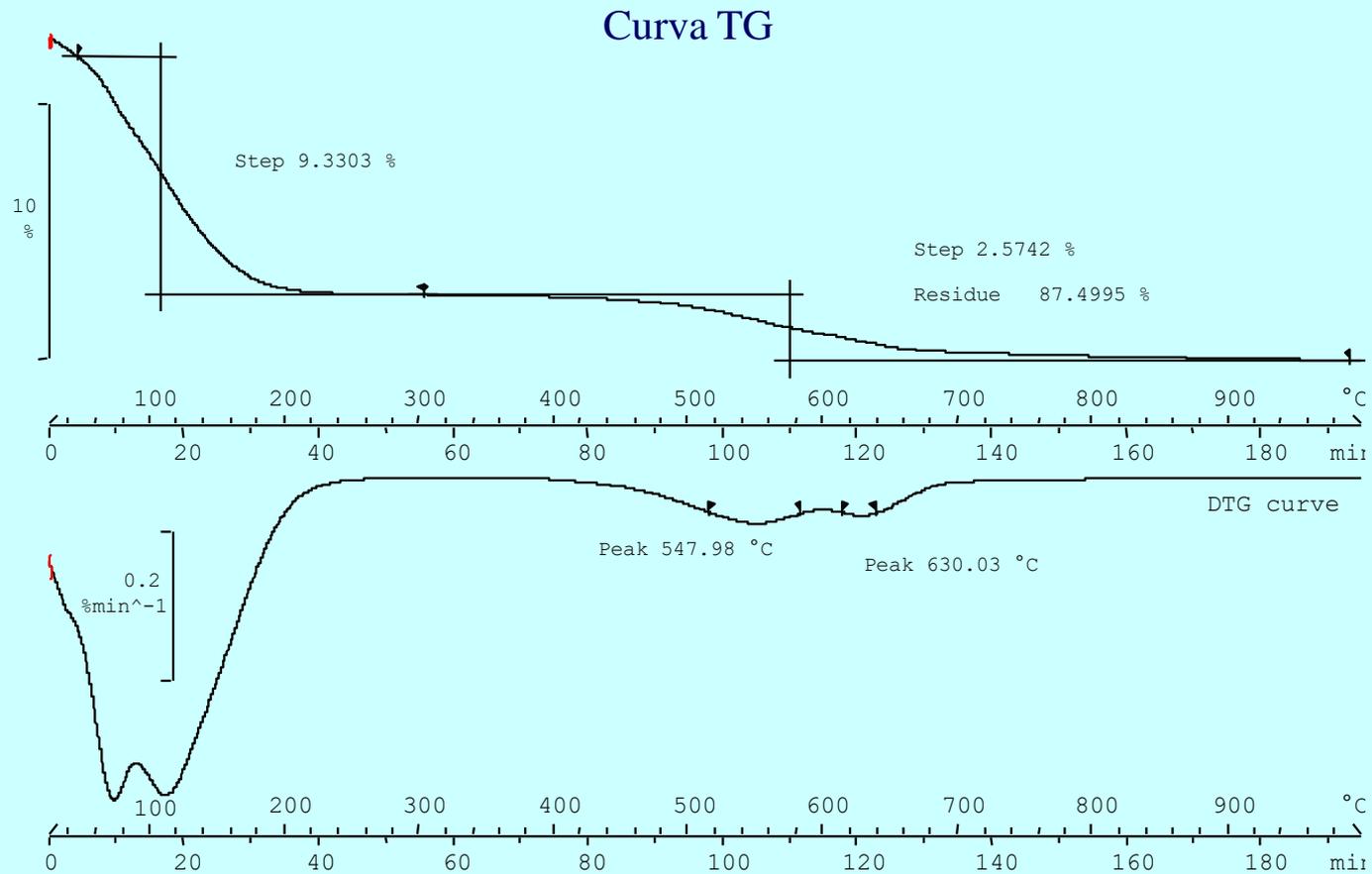
Zeólita contendo *Popop*



Espectro TG-MS:

- Ponto 1 na curva DTG → água adsorvida ;
- Pontos 2 e 3 na curva DTG → correspondem aos máximos do espectro m/e em 79 e 123 min;
- Dois máximos no espectro de CO₂: dessorção (79 min) e oxidação (120 min) de matéria orgânica;
- Grupos observados no espectro de massa: água, oxigênio, dióxido de carbono, fenol, alquilcetona, hidrato de carbono aromático, alquilbenzol, benzeno, alcano, ácidos alifáticos e grupos nitro.

Zeólita contendo *pTp*



Espectro TG-MS:

- Ponto 1 na curva DTG → água adsorvida ;
- Pontos 2 e 3 na curva DTG → máximos em 98 e 122 min do espectro m/e;
- Dois máximos no espectro de CO₂: 98 e 122 min;
- Grupos observados no espectro de massa: água, oxigênio, dióxido de carbono, hidrato de carbono aromático, alquilbenzol.

Atribuições (TG-MS)

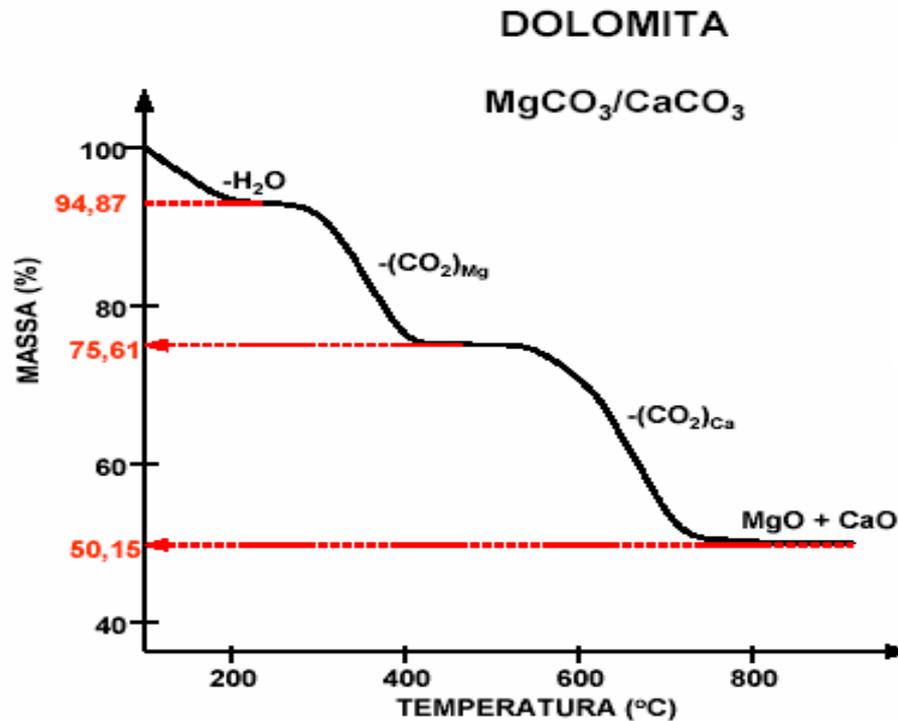
Substância	<i>Popop</i>	<i>pTp</i>
Água	8,4 %	9,3 %
Orgânicos (dessorção)	2,7 %	2,6 %
Orgânicos (oxidação)	1,7 %	0,3
Matriz inorgânica	86,9 %	87,5 %

Conclusões

- ✓ A análise das amostras de *Popop* e *pTp* adsorvidas na zeólita por TG é rápida e precisa;
- ✓ A caracterização adicional por TG-MS permite a identificação das espécies envolvidas no processo de decomposição.

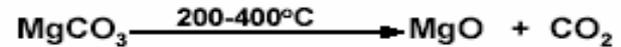
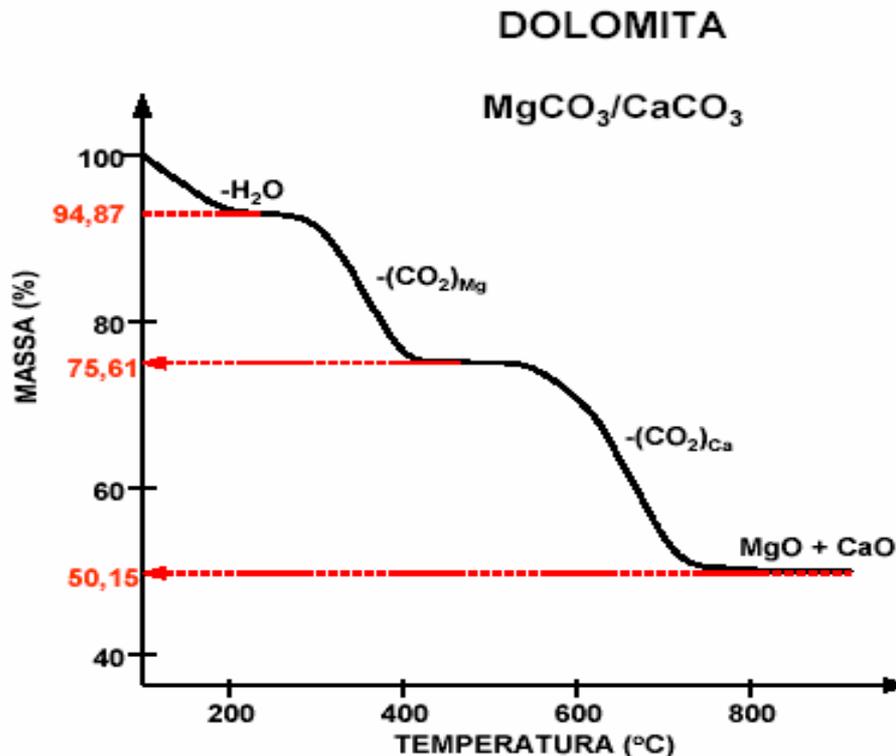
Exemplo de aplicação

Determinação da Composição



Exemplo de aplicação

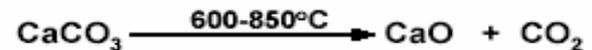
Determinação da Composição



$$84,31 \text{ g/mol} \text{-----} 44,01 \text{ g/mol}$$

$$x_1 \text{-----} 19,26\%$$

$$36,90\% \text{ MgCO}_3$$



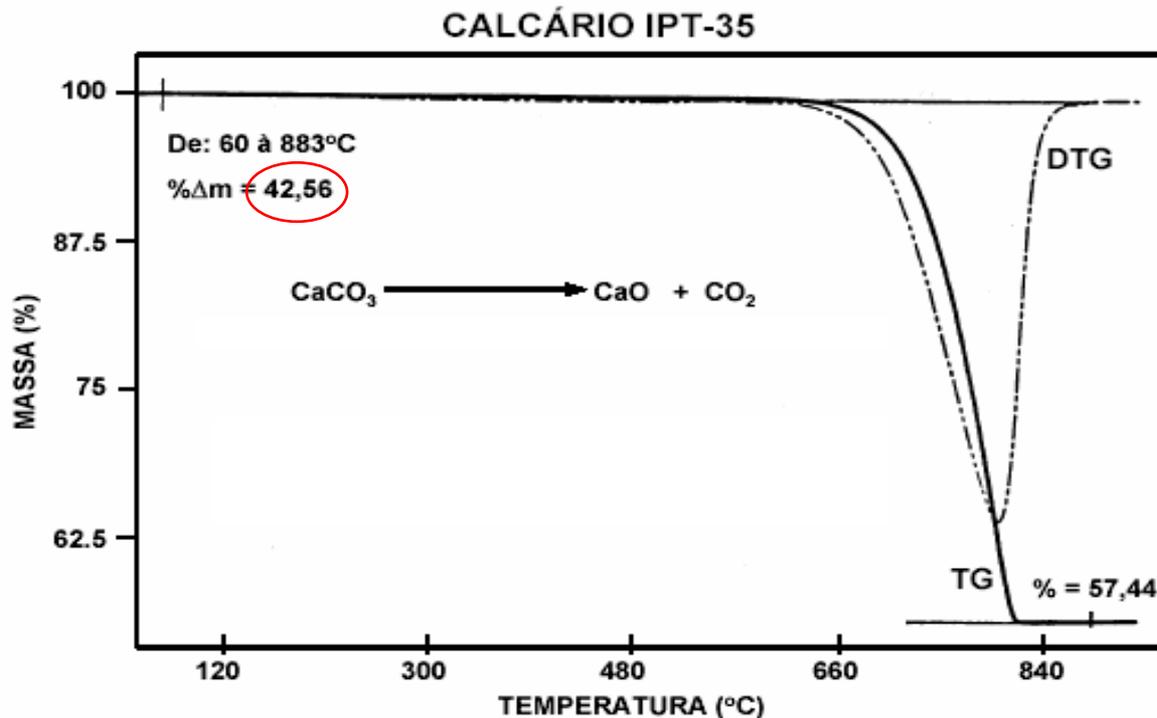
$$100,09 \text{ g/mol} \text{-----} 44,01 \text{ g/mol}$$

$$x_2 \text{-----} 25,49\%$$

$$57,97\% \text{ CaCO}_3$$

Exemplo de aplicação

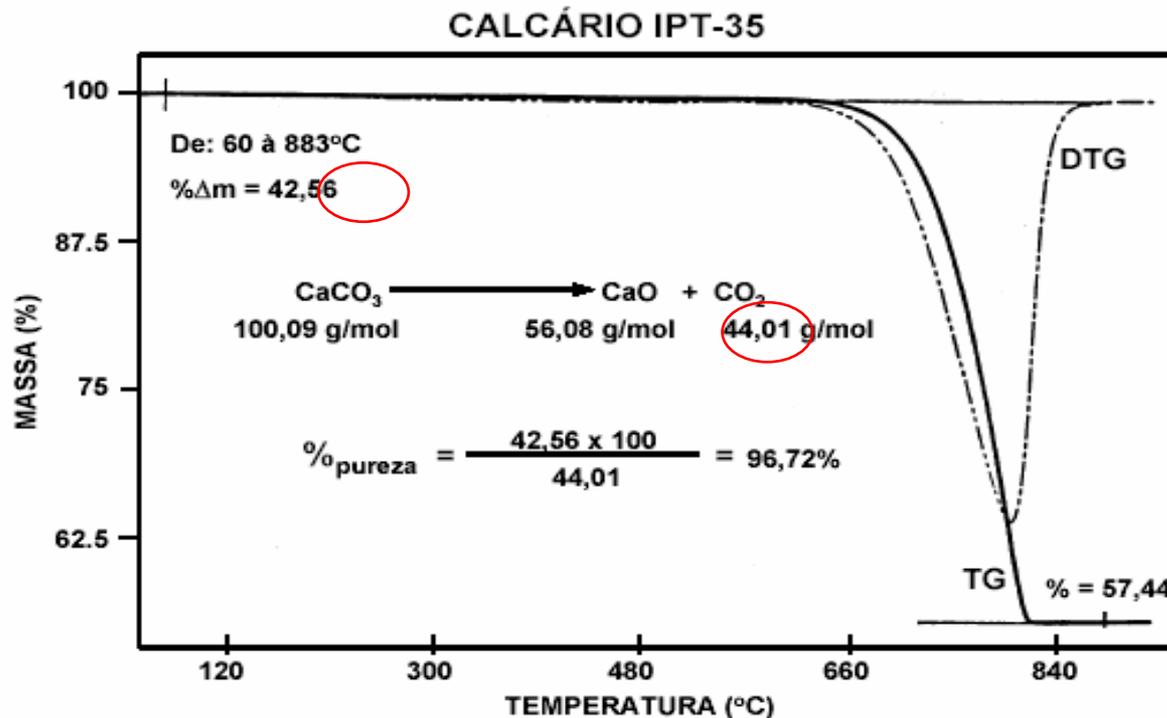
Determinação da pureza



Curvas TG/DTG de uma amostra de calcário sob atmosfera dinâmica de ar, $\beta = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 5,12 mg (Determinação do teor de CaCO_3).

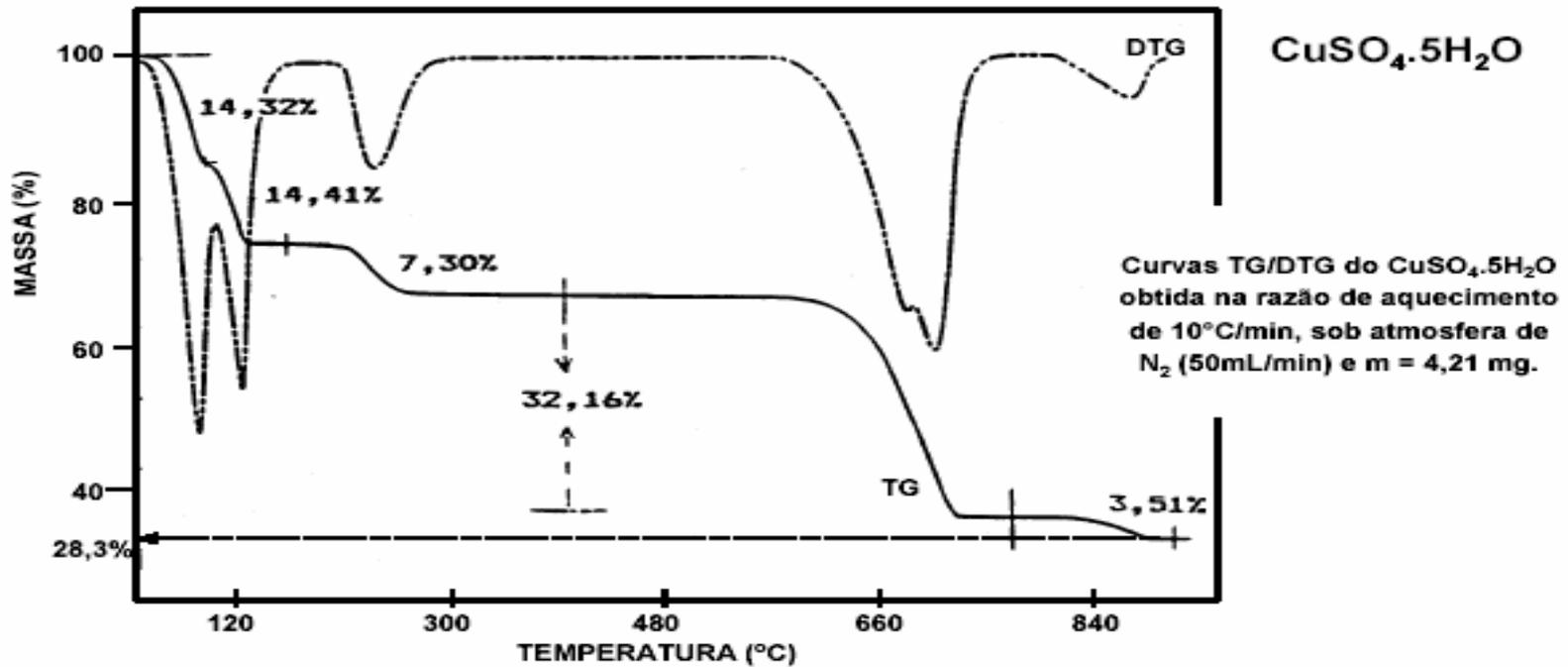
Exemplo de aplicação

Determinação da pureza

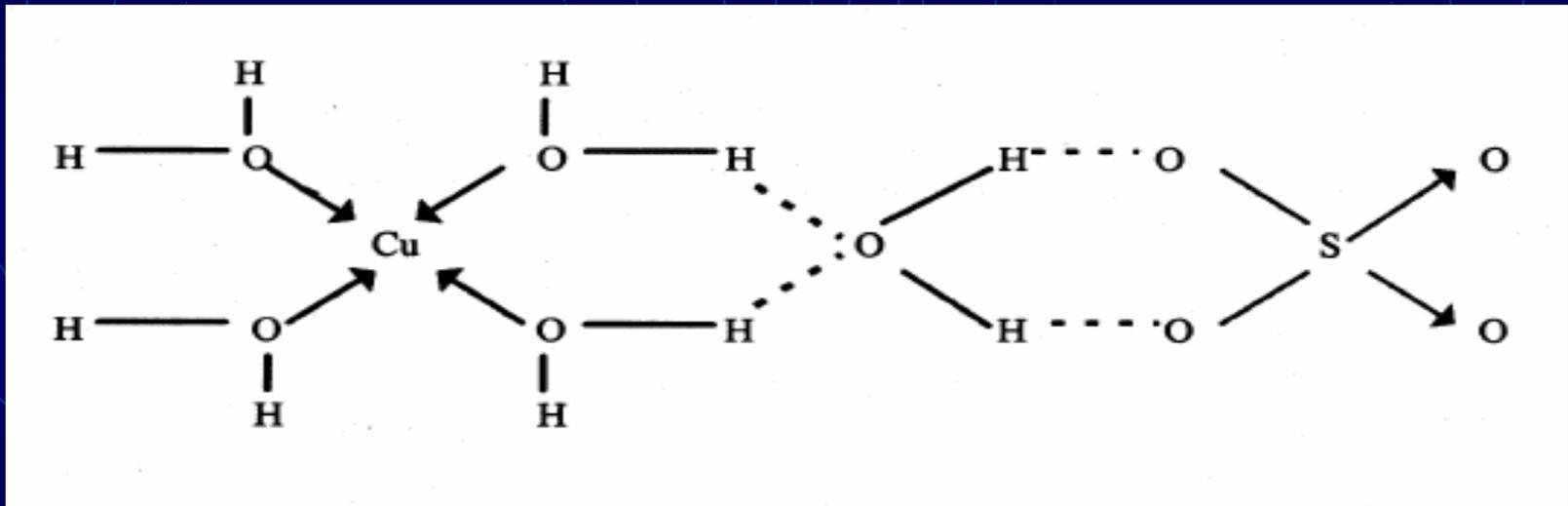


Curvas TG/DTG de uma amostra de calcário sob atmosfera dinâmica de ar, $\beta = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 5,12 mg (Determinação do teor de CaCO_3).

Exemplo de aplicação: Informações estruturais



Exemplo de aplicação: ligações no sulfato de cobre pentahidratado



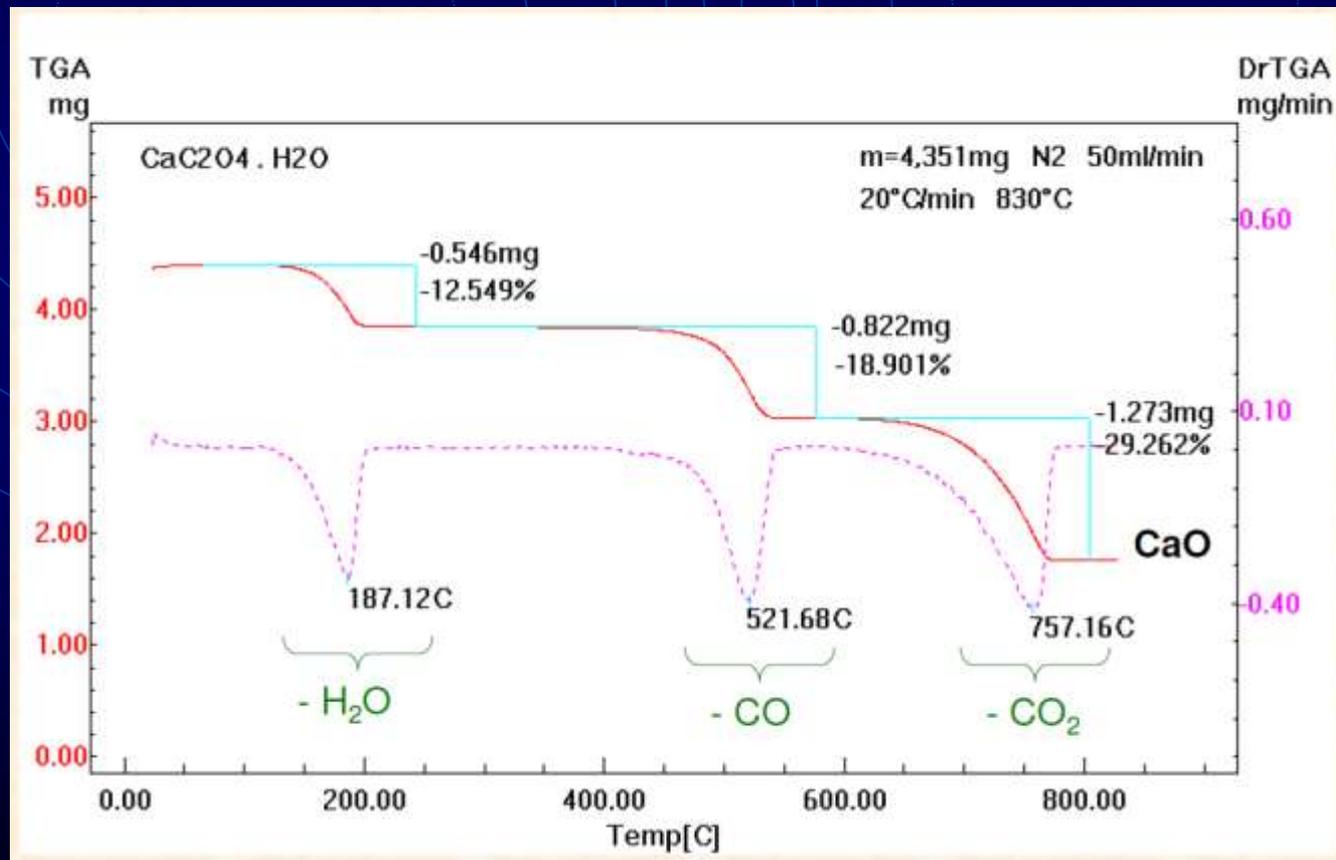
Reference: *Thermochimica Acta*. 29, 115, 1979.

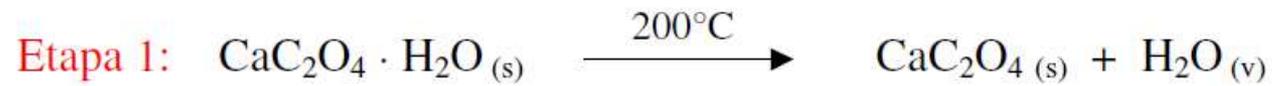
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is known to be a chain sulphate. The water molecules from the coordination sphere of ions Cu(II) do not participate in the building of chains; but their hydrogen bonds, alongside those of uncoordinated molecules of water, take part in uniting the chains into one structure.

However, the contribution of uncoordinated water molecules to the joining of chains is far greater. It allows us to suggest that four molecules are removed from the coordination sphere of the copper ion.

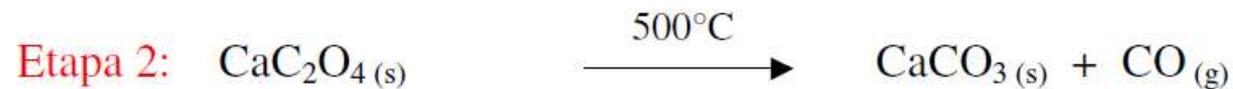
In this case the coordination of the ion Cu(II) will be performed by two couples of oxygens of the SO_4^{2-} groups distanced at 2.4 and 2.75 Å. A direct exchange interaction must be observed in a pseudostructure with such a coordination of copper ions.

Padrão TG: Decomposição do oxalato de cálcio monohidratado

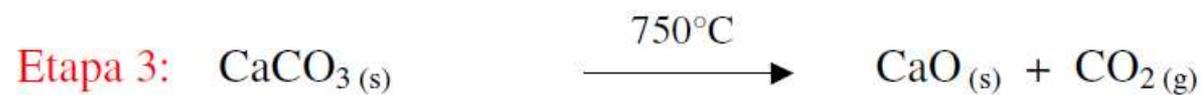




$$\text{perda} = \frac{18,0}{146,1} = 12,3\%$$



$$\text{perda} = \frac{28,0}{146,1} = 19,2\%$$



$$\text{perda} = \frac{44,0}{146,1} = 30,1\%$$

$$\text{res\u00edduo} = \frac{56,1}{146,1} = 38,4\%$$