



Universidade
Federal
da Bahia

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Breve Introdução às Análises Térmicas

Marcio Luis Ferreira Nascimento

**Laboratório de Materiais Vítreos
Escola Politécnica
Universidade Federal da Bahia
www.lamav.ufba.br**



mlfn@ufba.br



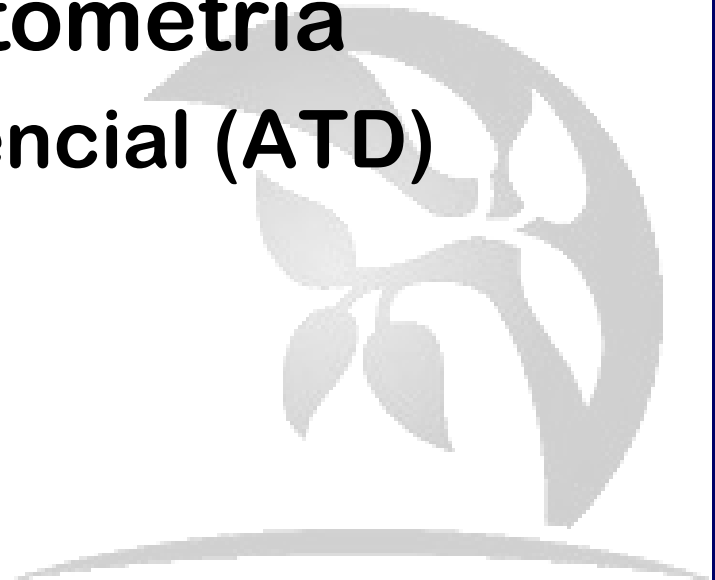
Resumo da Apresentação

- **Motivações**
 - Isolação Térmica e Ônibus Espaciais
 - Por que o queijo parece 'mais quente' na pizza
- **Propriedades Térmicas**
- **Definições - Capacidade Térmica e Calorífica**
- **Armazenamento de Energia Térmica**
- **Expansão Térmica**
- **Condutividade Térmica**



Resumo da Apresentação

- **Motivação**
 - Exemplo de dilatação térmica
- **Definição de Análise Térmica**
 - Exemplos de análises térmicas
- **Detalhamento de Dilatometria**
 - Análise Térmica Diferencial (ATD)
- **Fatores importantes**
- **Algumas aplicações**

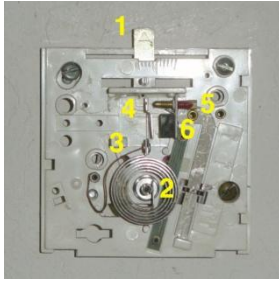




Resumo da Apresentação

- **Motivação: Termogravimetria**
- **Análise Térmica Diferencial (ATD)**
 - Exemplos de ATD
- **Calorimetria Diferencial de Varredura (CVD)**
 - Exemplos de CVD
- **Análise Termogravimétrica (ATG)**
 - Exemplos de TG & DTG = ATD + ATG
- **Fatores importantes**

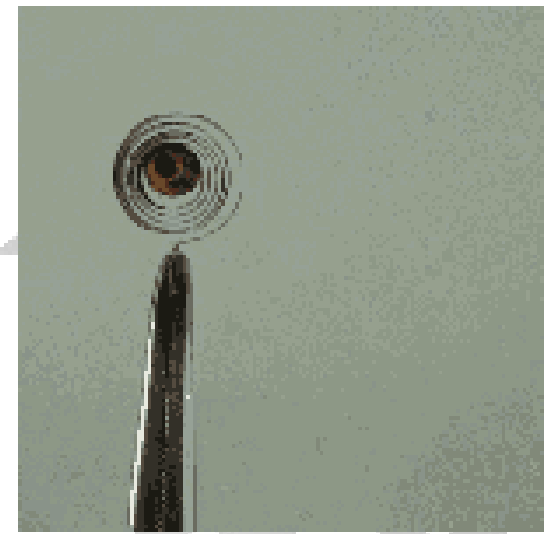
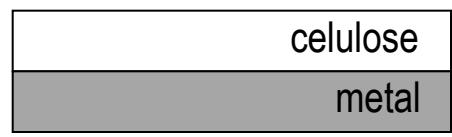
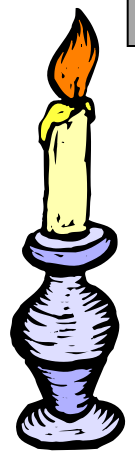




Termostato tipo espiral bimetálica (2). Vinculado a uma fonte elétrica, pode controlar o aumento ou diminuição da temperatura de um equipamento

Motivação

- Estudos de análise térmica envolvem por exemplo o fenômeno da dilatação térmica
 - O material que envolve os maços de cigarros consiste de celulose e uma liga metálica. O que acontece quando aquecidos?

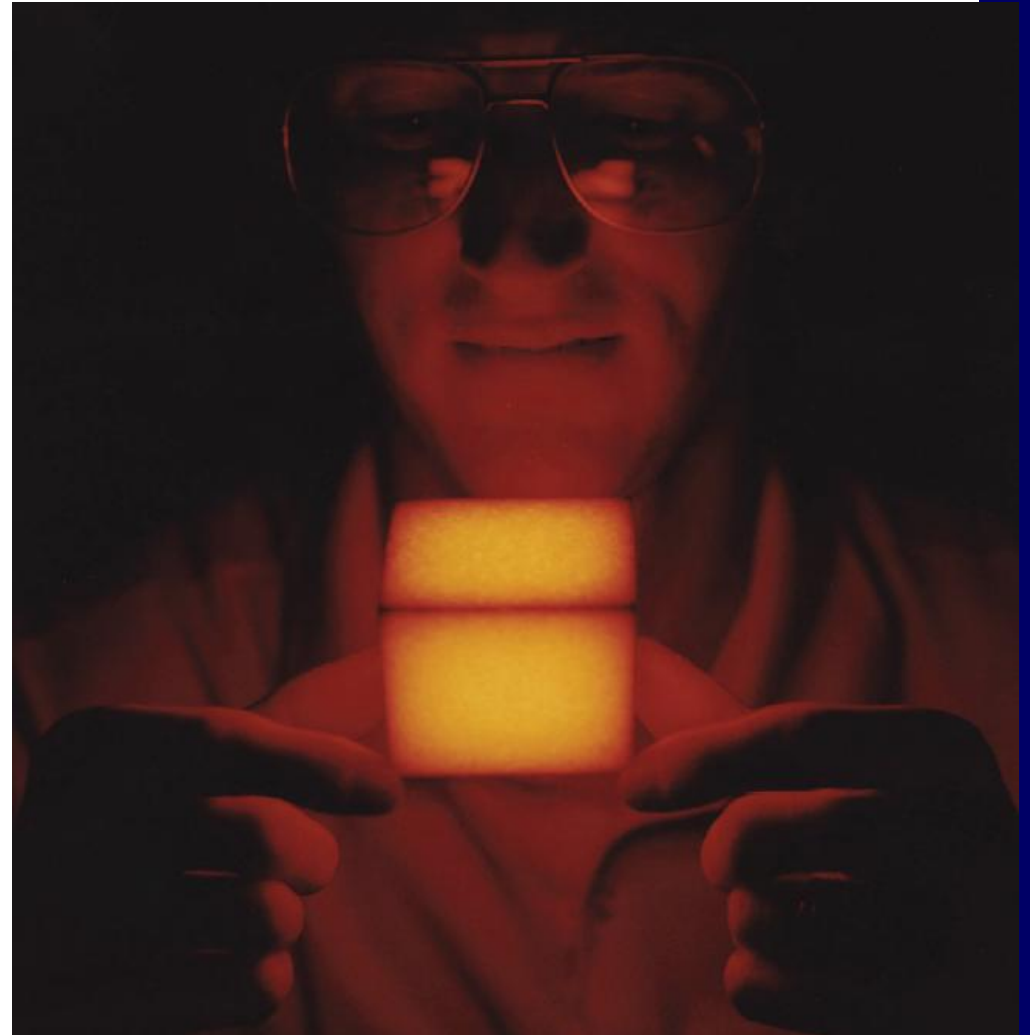


Uma espiral bimetálica reage ao calor proveniente de um isqueiro, expandindo-se. O processo é reversível após a retirada da fonte de calor



Motivação: Isolante Térmico e Ônibus Espaciais

- Cubo a base de fibra de sílica de baixa densidade (material isolante, 90% poroso, baixa expansão térmica) aquecido a 1250°C somente poucos segundos depois de ser removido de um forno pode ser manuseado pelas suas arestas. Inicialmente a transferência de calor da superfície é relativamente rápida; entretanto, a condutividade térmica deste material é tão pequena que a condução do calor a partir do interior é extremamente baixa. Material desenvolvido como revestimento dos Ônibus Espaciais (*Space Shuttles*), protegendo a nave durante a re-entrada na atmosfera terrestre





Universidade
Federal
da Bahia

Motivação: Sistema Térmico de Proteção

- Aplicação:

Space Shuttle Orbiter

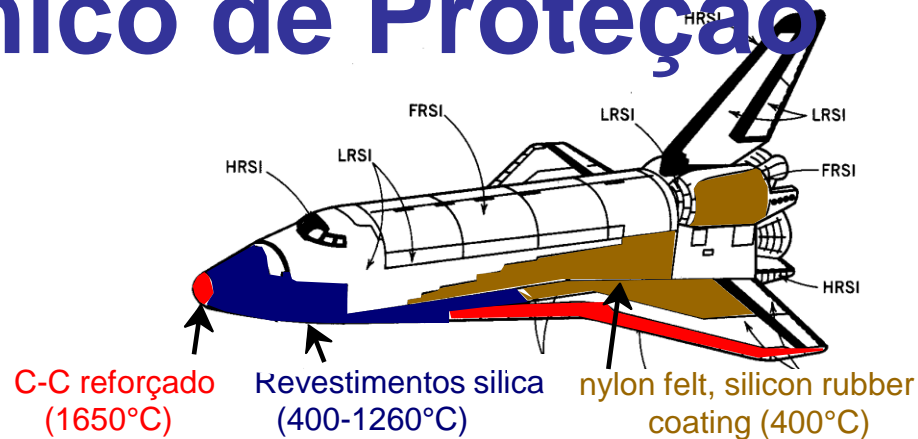


Fig. 19.2W, Callister 6e. (adaptado de L.J. Korb, C.A. Morant, R.M. Calland, C.S. Thatcher, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System", *Ceramic Bulletin* 11 (1981) 1189.)

- Revestimentos **Silica** (400-1260°C):
--ampla escala de aplicações

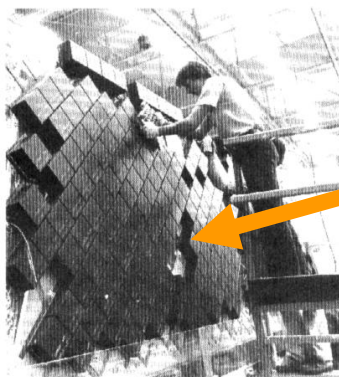
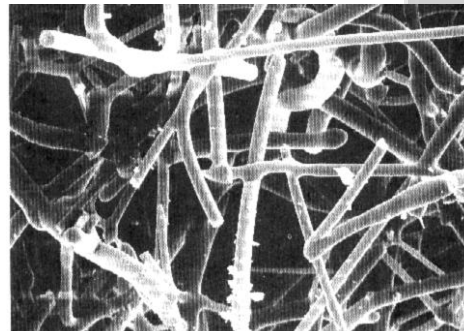


Fig. 19.3 - Callister 5e. (courtesia da National Aeronautics and Space Administration - NASA)

--microestrutura:



← 100 μm →

Fig. 19.4W, Callister 5e. (courtesia da Lockheed Aerospace Ceramics Systems, Sunnyvale, CA.)

~90% porosidade
Fibras de Si
unidas umas as
outras devido ao
tratamento
termico.



Capacidade Térmica / Calorífica

James Prescott Joule (1818-1889), físico e cervejeiro

- **Geral:** Habilidade do material de absorver calor. Indica a “habilidade” de um material absorver calor de sua vizinhança.
- **Quantitativo:** Energia requerida para aumentar a temperatura de um material.

Capacidade Térmica
(J/K)

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Varição de energia (J)

Varição de temperatura (K)

- Duas maneiras de se medir a capacidade :

C_P : Capacidade térmica a pressão constante

C_V : Capacidade térmica a volume constante

$$C_P > C_V$$

A transferência de uma determinada quantidade de energia na forma de calor Q para um corpo ocasiona uma variação na temperatura ΔT neste corpo, ou:

$$Q = C\Delta T$$



Notas Importantes!

Tal variação de calor Q irá depender das circunstâncias nas quais o calor foi transferido.

Resumindo, capacidade térmica significa a energia por grau de variação de temperatura que é transferida como calor quando a temperatura do corpo varia.

A capacidade térmica por unidade de massa de um corpo, chamada de *capacidade térmica específica* ou *calor específico*, ou ainda **capacidade calorífica** é uma característica do material do qual o corpo é composto:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

A **capacidade calorífica** é uma característica de um determinado objeto. Assim, falamos da capacidade térmica *específica* (calorífica) c de um pote de cobre e do calor específico do cobre, C . há também duas formas de se obter c :

c_P : Capacidade calorífica a pressão constante

c_V : Capacidade calorífica a volume constante

$$c_P > c_V$$

J

J

• De toda a forma, a capacidade calorífica tem unidades: $c = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ou $c = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$



Universidade
Federal
da Bahia

Provar uma pizza quente pode ser uma experiência prazerosa ou mesmo magoar o palato. Ao comer a massa em geral não se tem problemas, mas ao se provar uma grande quantidade de queijo derretido, talvez. O que pode estar acontecendo? Lembrar que ambos estão a mesma temperatura...



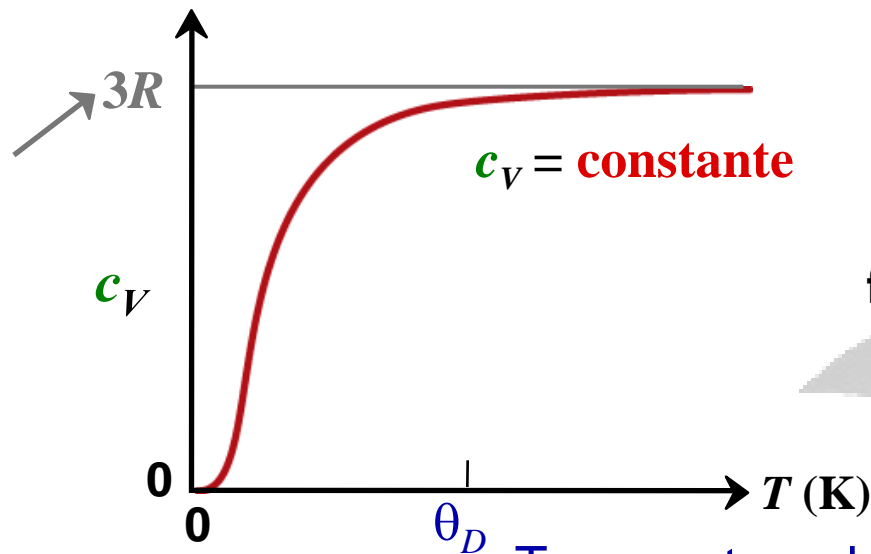


Universidade
Federal
da Bahia

Capacidade Calorífica $\times T$

- Capacidade Calorífica...
 - aumenta com a temperatura
 - atinge um valor limite de $3R$

Constante
Universal dos
Gases
= $8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$



Peter Joseph William
Debye (1884 – 1966),
físico holandês e Prêmio
Nobel de Física de 1936

Adaptado da Fig. 19.2,
Callister 7e.

Temperatura de Debye
(usualmente menor que T_{ambiente})

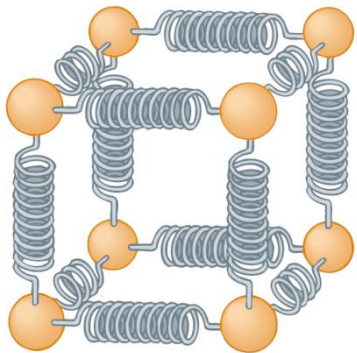
- Interpretação Atomística:
 - Energia (calor) está armazenada nas vibrações atômicas.
 - Ao se aumentar T , aumenta em media a energia das vibrações.



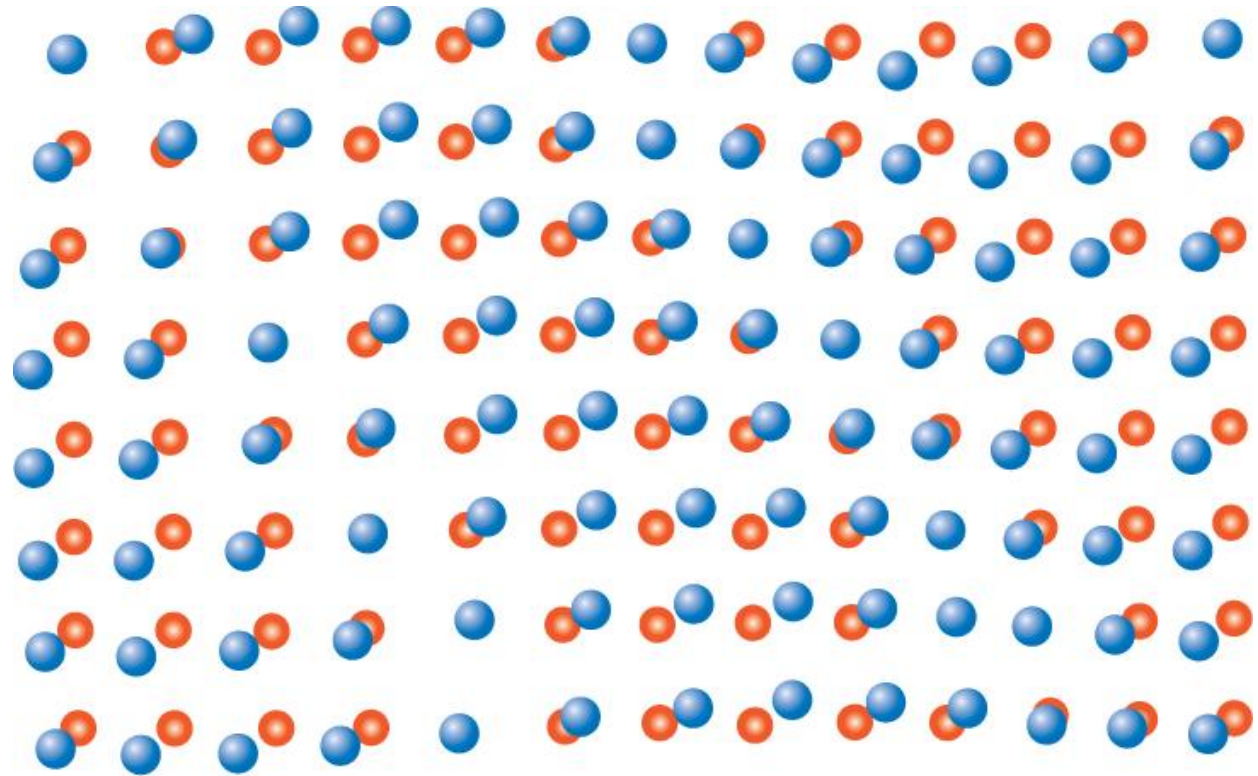
Armazenamento de Energia Térmica¹

Como a energia é armazenada?

Fônons – ondas térmicas – modos de vibração



O fônon é análogo ao fóton, *i.e.*, apenas alguns valores de energia são permitidos (energia quantizada), e existe um valor mínimo (*quantum*).



- Normal lattice positions for atoms
- Positions displaced because of vibrations

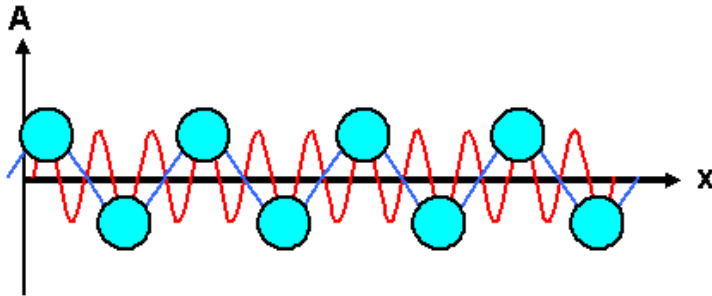


Universidade
Federal
da Bahia

Armazenamento de Energia Térmica²

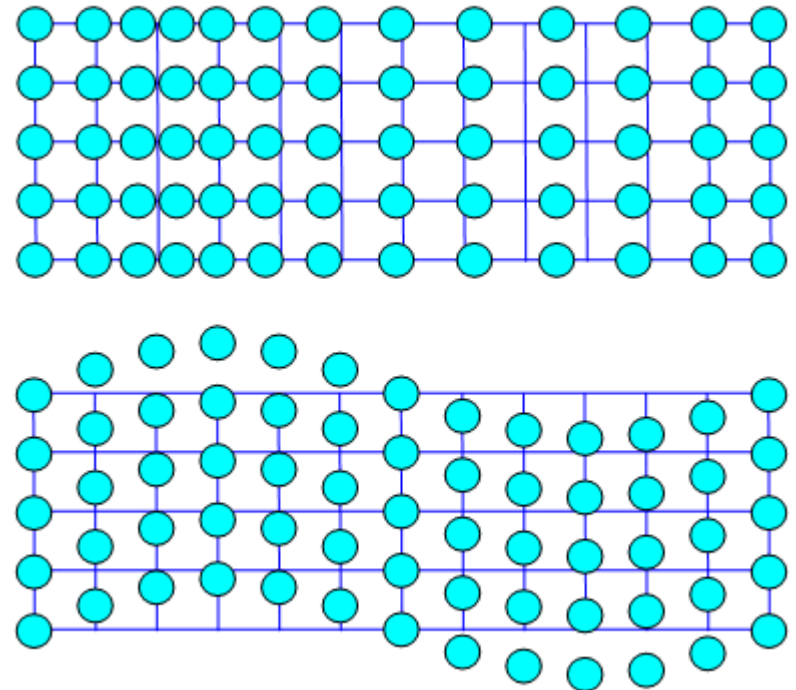
Muitos sólidos assimilam energia térmica pelo aumento da energia vibracional dos átomos.

Átomos vibram em frequências muito elevadas com amplitude pequena. Devido as ligações químicas estas vibrações não são independentes estão “acopladas” entre si.



Assim produzem “ONDAS” reticulares que se propagam. Podem ser consideradas com ondas elásticas que se propagam á velocidade do SOM.

A energia térmica vibracional consiste em uma série de ondas que possuem uma *distribuição* de frequências.





Armazenamento de Energia Térmica³

- Outras contribuições menores (em magnitude) ao armazenamento de energia
 - Níveis de energia eletrônicos
 - Processo dominante em cerâmicas e plásticos
 - Armazenamento por modos de vibração

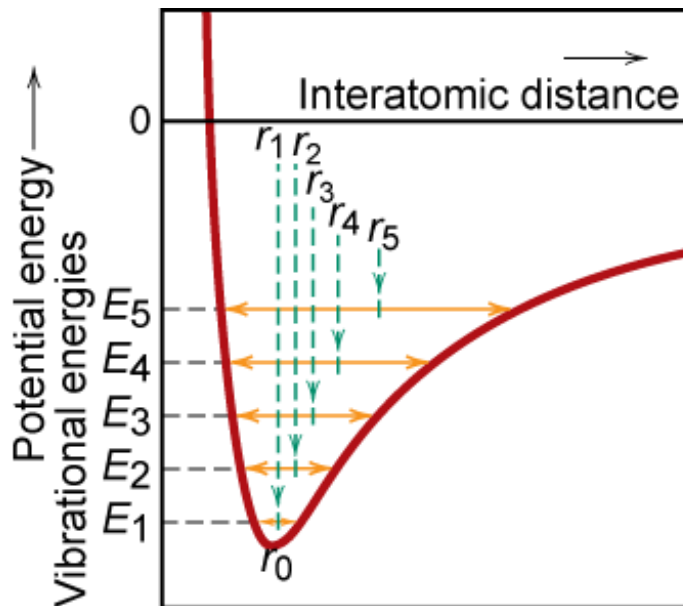


Gráfico de energia potencial em função da distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica com a elevação de T . Com o aquecimento, a separação interatômica aumenta de r_0 para r_1 , depois r_2 , e assim por diante

Adaptado da Fig. 19.3,
Callister 7e.



Universidade
Federal
da Bahia

Comparação: Capacidade Calorífica a Pressão Constante

material	c_P (J/kg·K)
em T ambiente	
• <u>Polímeros</u>	
Polipropileno	1925
Polietileno	1850
Poliestireno	1170
Teflon	1050
• <u>Cerâmicas</u>	
Magnésia (MgO)	940
Alumina (Al ₂ O ₃)	775
Vidro comum	840
• <u>Metais</u>	
Alumínio	900
Aço	486
Tungstênio	138
Ouro	128

Aumento de c_P

c_P : (J/kg·K)
 C_P : (J/K)

• Por que c_P é significativamente maior em polímeros?

Valores selecionados da Tabela 19.1, Callister 7e.



Universidade
Federal
da Bahia

■ Expansão Térmica

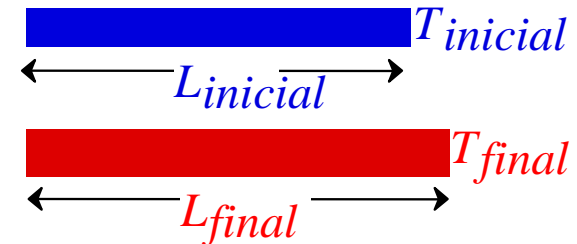




Expansão Térmica

• Materiais expandem quando aquecidos e se contraem quando resfriados.

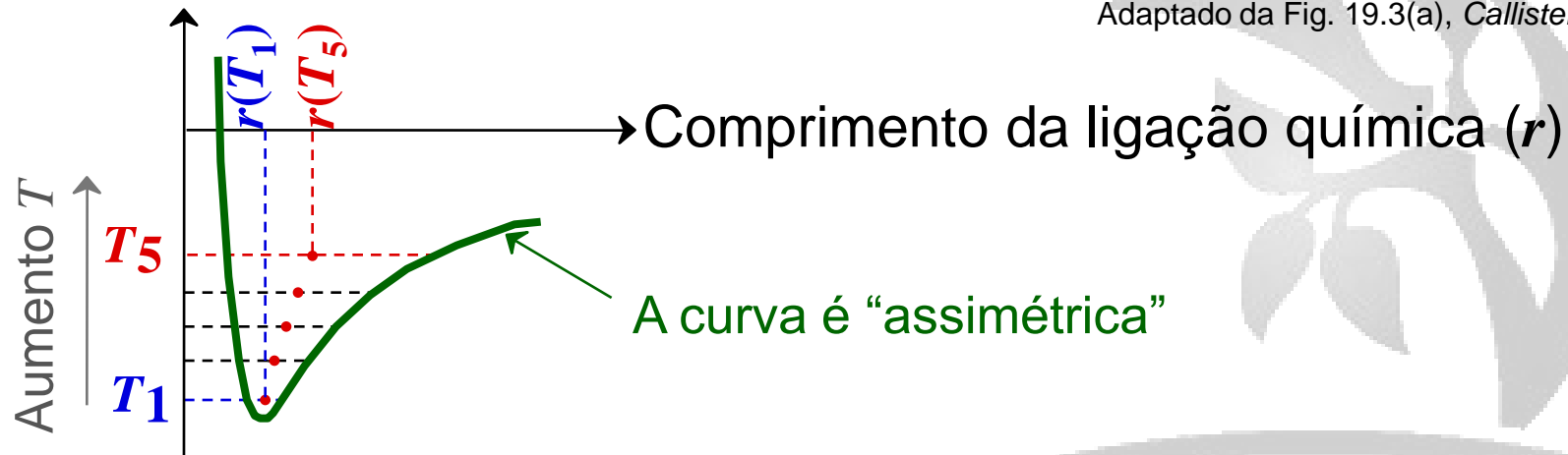
$$\frac{L_{final} - L_{inicial}}{L_{inicial}} = \alpha (T_{final} - T_{inicial})$$



coeficiente linear de expansão térmica (1/K ou 1/°C)

- **Interpretação Atomística:** Comprimento médio da ligação química (distância interatômica média) aumenta com T .

Energia da ligação



Adaptado da Fig. 19.3(a), Callister 7e.



Universidade
Federal
da Bahia

Comparação: Expansão Térmica

Material

α_l ($10^{-6}/\text{K}$)
em T ambiente

Halliday, Resnick
e Walker,
*Fundamentals of
Physics*, 6th ed.,
Figure 19-9 (Wiley,
2003)



- Polímeros

Polipropileno	145-180
Polietileno	106-198
Poliestireno	90-150
Teflon	126-216

- Metais

Alumínio	23,6
Aço	12
Tungstênio	4,5
Ouro	14,2

- Cerâmicas

Magnésia (MgO)	13,5
Alumina (Al_2O_3)	7,6
Vidro de janela	9
Sílica (SiO_2 crist.)	0,4



Exemplos de expansão térmica indesejáveis em ligas metálicas e compostos cerâmicos...

• Q: Por que α_l em geral diminui com o incremento da energia de ligação?



Universidade
Federal
da Bahia

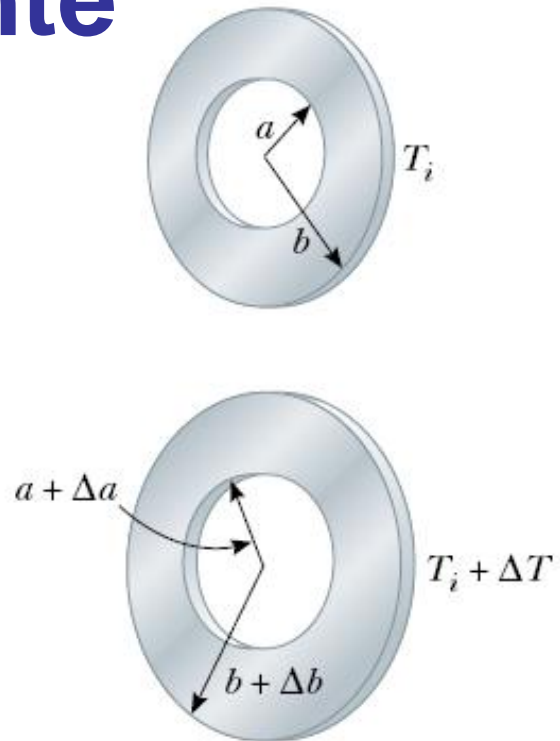
Nota Importante

-Para muitos sólidos, chamados de *isotrópicos*, a variação percentual no comprimento para uma determinada variação de temperatura é a mesma para todas as direções.

$$\Delta a/a = \Delta b/b = \Delta T/T = \alpha \Delta T$$

Toda a linha, seja ela reta ou curva, aumenta de comprimento na razão α por grau de temperatura incrementado.

No entanto, ao se deparar uma célula unitária de um cristal, *nem sempre* os parâmetros de rede a , b , c e α , β , γ são iguais. Portanto...





Aplicação: Expansão Térmica

Ex: Um fio de cobre de extensão **15 m** é resfriado de **40** a **-9°C**. Qual deve ser a variação de comprimento esperada?

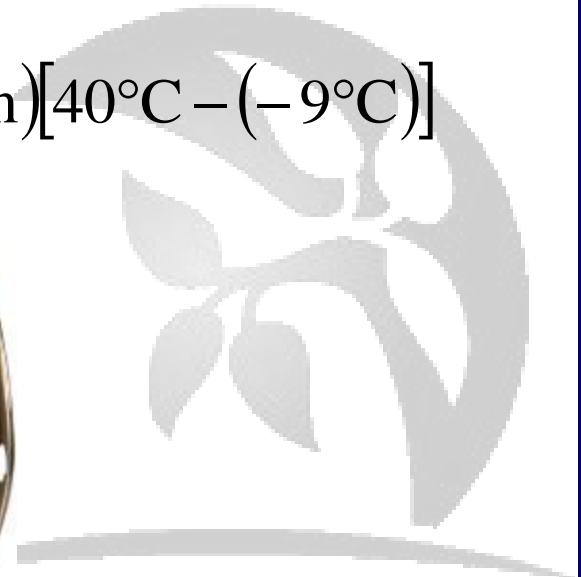
- Resposta: Utilizando dados de Cu tabelados:

$$\alpha_{\ell} = 16,5 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$$

Desta forma, a partir da definição:

$$\Delta \ell = \alpha_{\ell} \ell_0 \Delta T = [16,5 \times 10^{-6} (1/\text{°C})](15 \text{ m})[40\text{°C} - (-9\text{°C})]$$

$$\Delta \ell = 0,012 \text{ m}$$





Universidade
Federal
da Bahia

■ Condutividade Térmica





Condutividade Térmica

Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 – 1830), matemático

- Geral: Refere-se a habilidade de um material de transferir calor.
- Quantitativo:

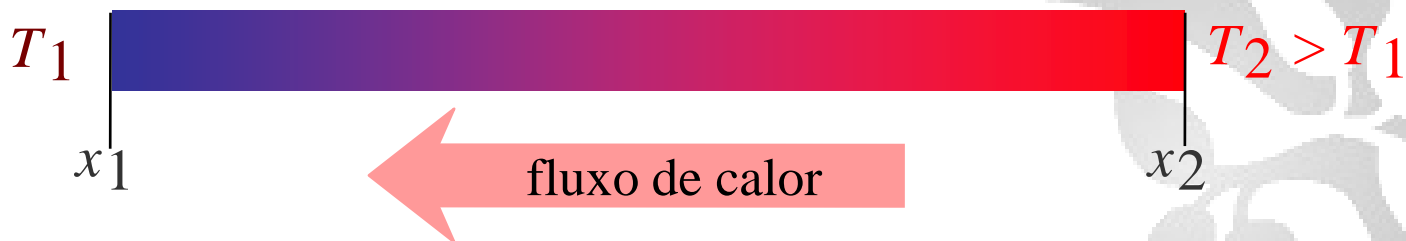
Taxa de calor (J/s); área: (m²)

$$\frac{\dot{q}}{A} = -k \frac{dT}{dx}$$

Condutividade térmica (J/m·K·s)

gradiente de temperatura

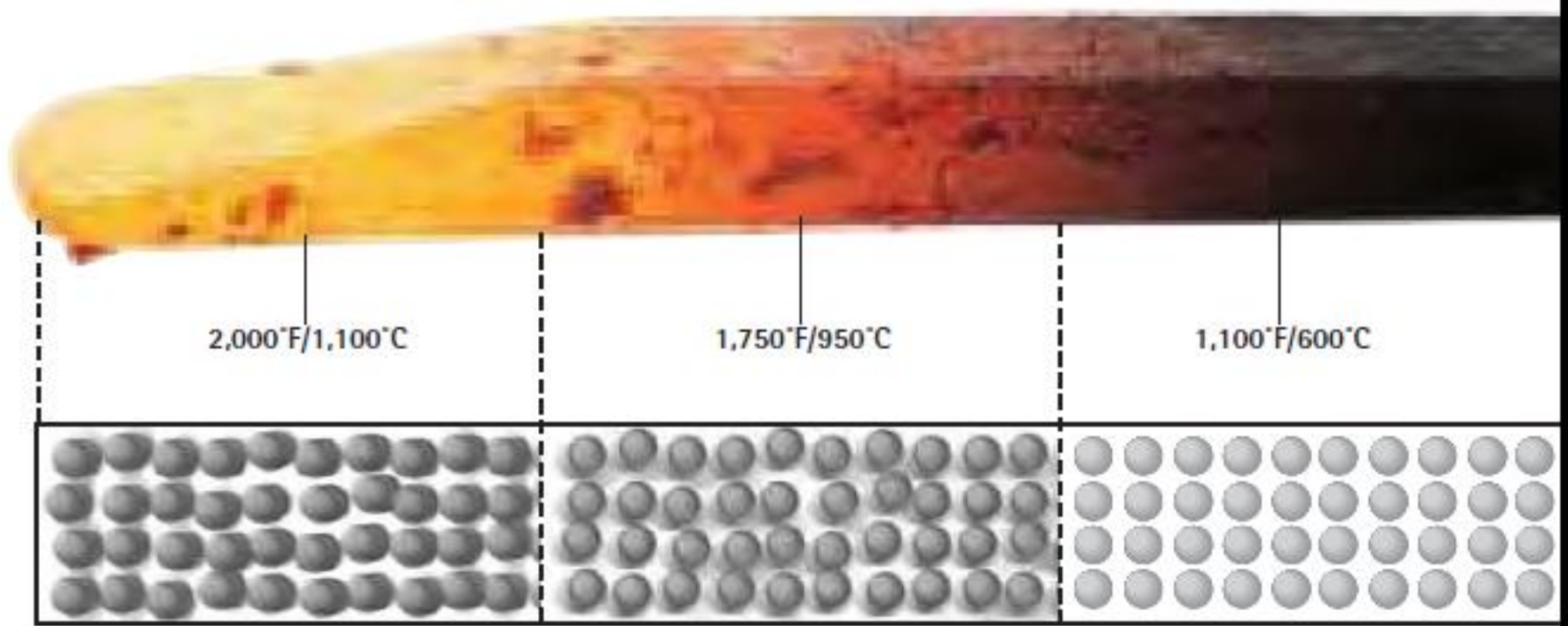
Lei de Fourier



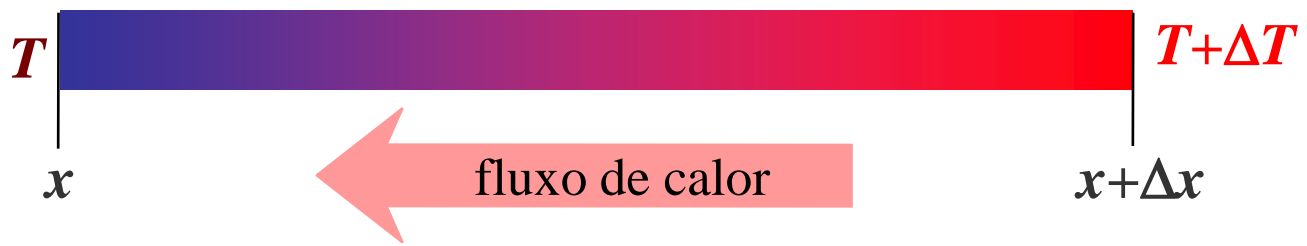
- Interpretação atomística: Vibrações atômicas em regiões mais quentes transferem energia (vibrações) para as regiões mais frias



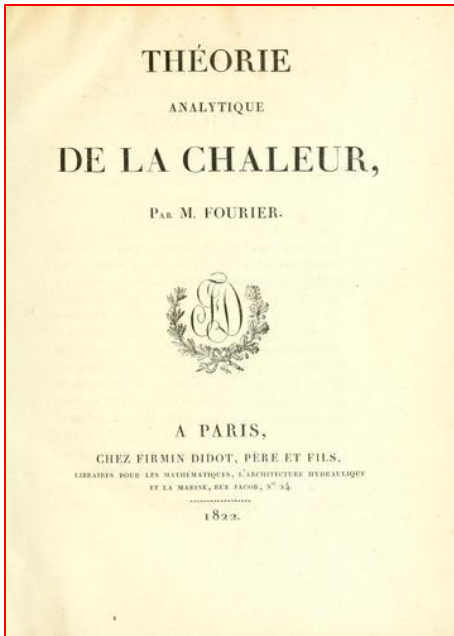
Universidade
Federal
da Bahia



When an iron bar is heated, its atoms start to move around more vigorously. They move more because they have more energy, which they get from the fire. As the atoms jiggle around, they cause nearby atoms to move more vigorously as well. In this way, heat energy is transferred through the whole bar.

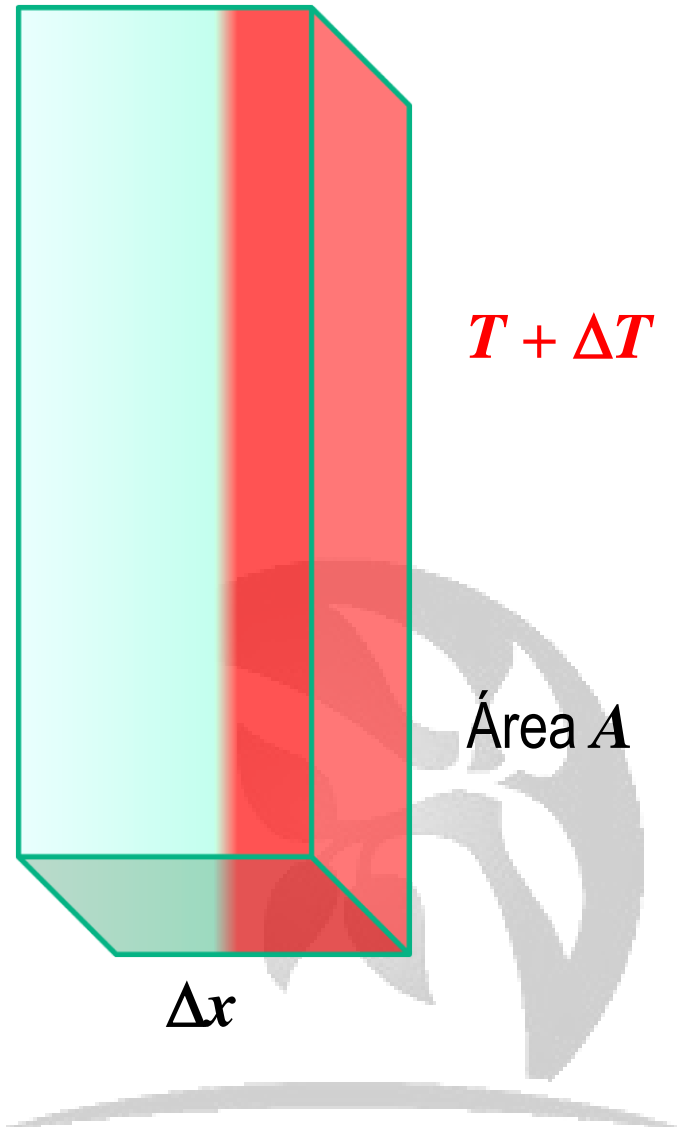


Caricatura de Fourier por Boilly (1820)



$$\frac{\dot{q}}{A} = -k \frac{dT}{dx}$$

Fourier, *Theorie Analytique de la Chaleur* (1822)

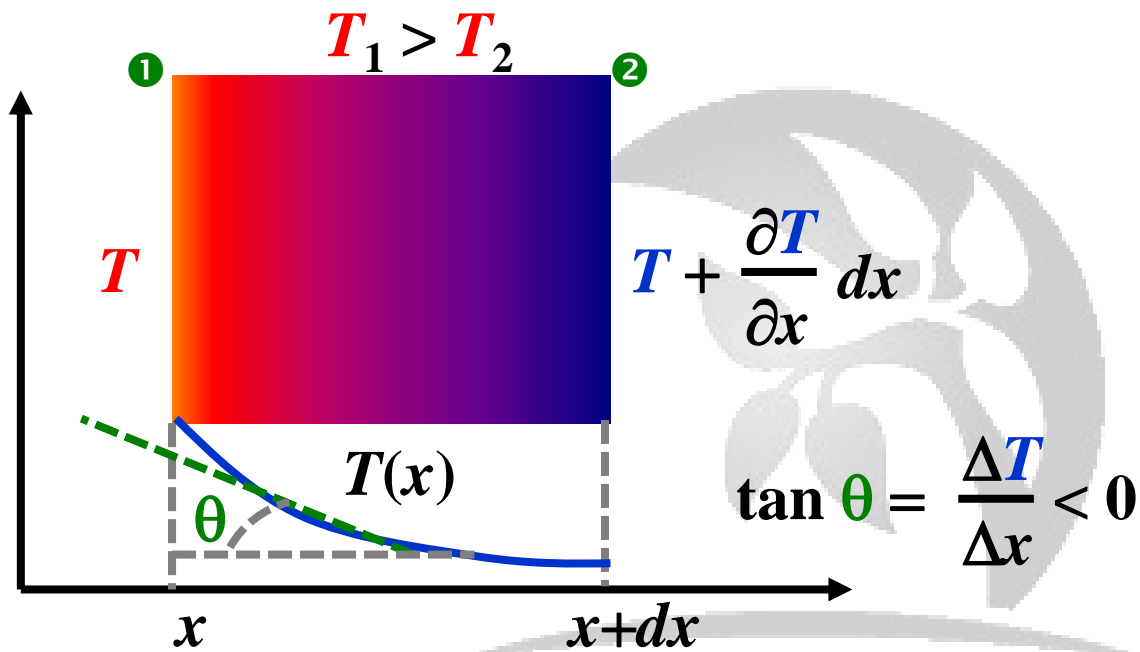
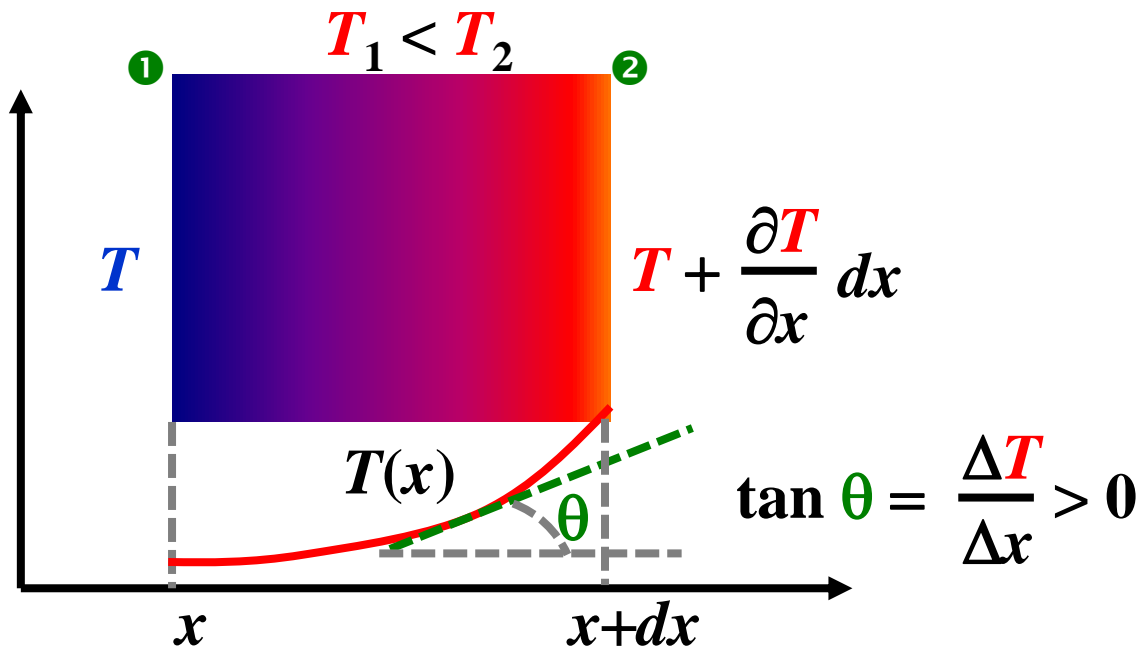


- (i) quanto maior for a área disponível (A), mais calor pode ser transferido por unidade de tempo;
- (ii) quanto maior for a espessura da placa (Δx), menos calor será transferido por unidade de tempo;
- (iii) quanto maior for a diferença de temperatura (ΔT), mais calor será transferido.



Universidade
Federal
da Bahia

Estudo do Fluxo de Calor





Comparação: Condutividade Termica



Material	k (W/m·K)	Transferência de energia
• <u>Metais</u>		
Alumínio	247	Devido a vibração átomos e movimento de elétrons
Aço	52	
Tungstênio	178	
Ouro	315	
• <u>Cerâmicas</u>		
Magnésia (MgO)	38	Por vibração de átomos apenas
Alumina (Al ₂ O ₃)	39	
Vidro de janela	1.7	
Sílica (SiO ₂ cryst.)	1.4	
• <u>Polímeros</u>		
Polipropileno	0.12	Devido a vibração e rotação de cadeias de moléculas
Polietileno	0.46-0.50	
Poliestireno	0.13	
Teflon	0.25	



Termodinâmica do Equilíbrio – Fora do Equilíbrio¹

- As três leis da termodinâmica valem para sistemas em equilíbrio. Boa parte das análises térmicas são realizadas fora do equilíbrio – i.e., sob aquecimento ou resfriamento

Esquerda: tentativa da medição da temperatura de um líquido (o termômetro está em equilíbrio térmico com o ambiente – ar ao redor, por volta de 20°C)



Direita: efetiva medição da temperatura de um líquido (o termômetro está em equilíbrio térmico com líquido ao redor). Como resultado, a coluna de mercúrio expande, aumentando e indicando a temperatura de 30°C após alguns minutos

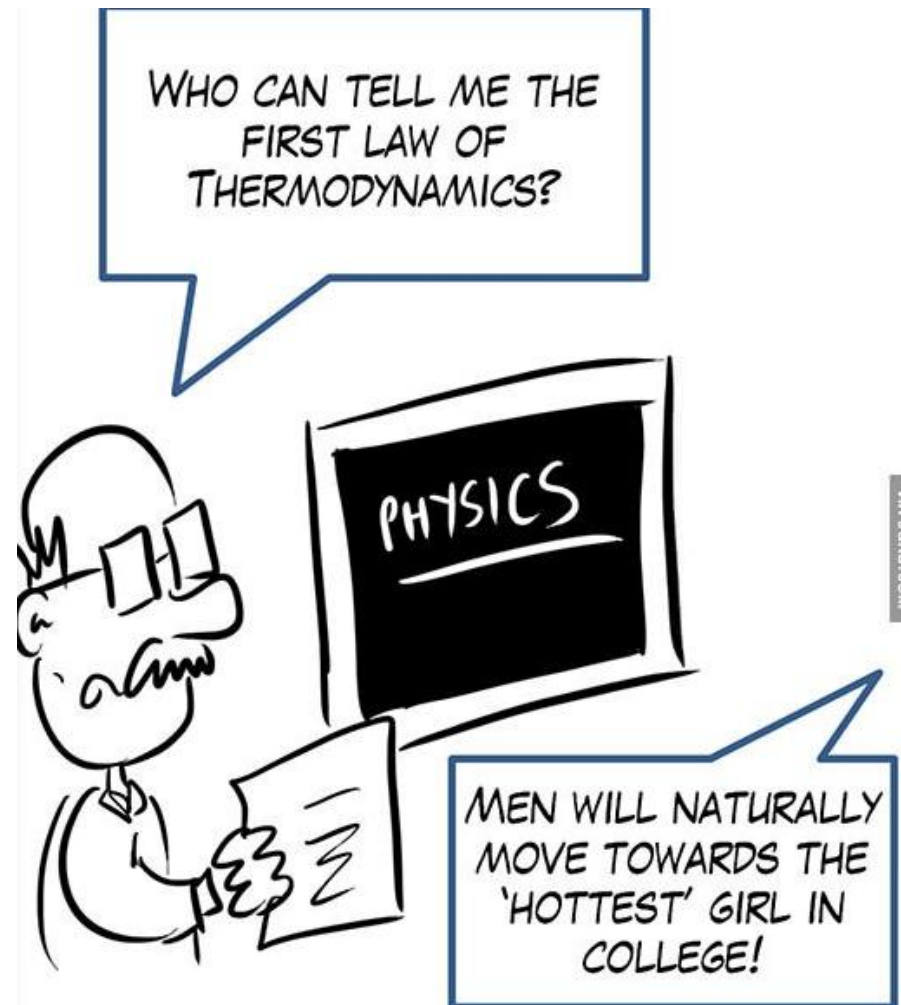


Universidade
Federal
da Bahia

■ As Três Leis da Termodinâmica

II
The
entropy of
a closed
system
shall never
decrease,

and shall
increase
whenever
possible.





Leis da Termodinâmica

Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), físico, matemático e engenheiro francês, enquanto estudante da *École Polytechnique*

- A **Lei Zero da Termodinâmica** determina que, quando dois sistemas em equilíbrio termodinâmico têm igualdade de temperatura com um terceiro sistema também em equilíbrio, eles têm igualdade de temperatura entre si. Esta lei é a base empírica para a medição de temperatura.
- A **Primeira Lei da Termodinâmica** fornece o aspecto quantitativo de processos de conversão de energia. É o princípio da conservação da energia e da conservação da massa: "A energia do Universo, sistema mais vizinhança, é constante".
- A **Segunda Lei da Termodinâmica** determina de forma quantitativa a viabilidade de processos em sistemas físicos no que se refere à possibilidade de troca de energia e à ocorrência ou não destes processos na natureza. Afirma que há processos que ocorrem numa certa direção mas não podem ocorrer na direção oposta.
- A **Terceira Lei da Termodinâmica** estabelece um ponto de referência absoluto para a determinação da entropia, representado pelo estado derradeiro de ordem molecular máxima e mínima energia. Enunciada como "A entropia de uma substância cristalina pura na temperatura zero absoluto é zero".

V. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmetheorie selbst ableiten lassen; von R. Clausius.

Seit man mit Hülfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch practisch darauf hingewiesen hat, eine gewisse Arbeitsgröße als Aequivalent für die dazu nöthige Wärme zu betrachten, lag es nahe, auch theoretisch eine bestimmte Beziehung zwischen einer Wärmemenge und der durch sie möglicher Weise hervorzubringenden Arbeit vorauszusetzen, und diese Beziehung zu benutzen, um aus ihr Schlüsse über das Wesen und die Gesetze der Wärme selbst abzuleiten. Es sind auch in der That schon einige erfolgreiche Versuche der Art gemacht; doch glaube ich, daß der Gegenstand damit noch nicht erschöpft ist, sondern die fortgesetzte Beachtung der Physiker verdient, indem sich theils gegen die bisher gezogenen Schlüsse noch erhebliche Einwendungen machen lassen, theils andere Schlüsse, zu welchen sich Gelegenheit bietet, und welche zur Begründung und Vervollständigung der Wärmetheorie wesentlich beitragen können, entweder noch ganz unerwähnt geblieben, oder doch noch nicht mit hinlänglicher Bestimmtheit ausgesprochen sind.

Die wichtigste hierher gehörige Untersuchung rührt von S. Carnot her¹⁾ und die Ideen dieses Autors sind später noch auf eine sehr geschickte Weise von Clapeyron analytisch dargestellt²⁾. Carnot weist nach, daß jederzeit, wenn Arbeit durch Wärme geleistet wird, und nicht zugleich eine

1) *Réflexion sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propre à développer cette puissance, par S. Carnot. Paris 1824.* Ich habe mir dieses Werk selbst nicht verschaffen können, sondern kenne es nur aus den Bearbeitungen von Clapeyron und Thomson, und aus der letzteren sind auch die weiter unten angeführten Stellen entnommen.

2) *Journ. de l'école polytechnique T. XIX. (1834) und Pogg. Ann. Bd. LIX.*

R. Clausius. "Sobre a Força Movente do Calor e as Leis que Derivam da Teoria Calórica" *Annalen der Physik* 155 (1850) 368-397

J. Joule. "Sobre o Equivalente Mecânico do Calor", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 140 (1850) 61

III. *On the Mechanical Equivalent of Heat.* By JAMES PRESCOTT JOULE, F.C.S., Sec. Lit. and Phil. Society, Manchester, Cor. Mem. R.A., Turin, &c. Communicated by MICHAEL FARADAY, D.C.L., F.R.S., Foreign Associate of the Academy of Sciences, Paris, &c. &c. &c.

Received June 6,—Read June 21, 1849.

"Heat is a very brisk agitation of the insensible parts of the object, which produces in us that sensation from whence we denominate the object hot; so what in our sensation is *heat*, in the object is nothing but *motion*."—LOCKE.

"The force of a moving body is proportional to the square of its velocity, or to the height to which it would rise against gravity."—LEIBNITZ.

IN accordance with the pledge I gave the Royal Society some years ago, I have now the honour to present it with the results of the experiments I have made in order to determine the mechanical equivalent of heat with exactness. I will commence with a slight sketch of the progress of the mechanical doctrine, endeavouring to confine myself, for the sake of conciseness, to the notice of such researches as are immediately connected with the subject. I shall not therefore be able to review the valuable labours of Mr. FORBES and other illustrious men, whose researches on radiant heat and other subjects do not come exactly within the scope of the present memoir.

For a long time it had been a favourite hypothesis that heat consists of "a force or power belonging to bodies*," but it was reserved for Count RUMFORD to make the first experiments decidedly in favour of that view. That justly celebrated natural philosopher demonstrated by his ingenious experiments that the very great quantity of heat excited by the boring of cannon could not be ascribed to a change taking place in the calorific capacity of the metal; and he therefore concluded that the motion of the borer was communicated to the particles of metal, thus producing the phenomena of heat:—"It appears to me," he remarks, "extremely difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of anything, capable of being excited and communicated, in the manner the heat was excited and communicated in these experiments, except it be motion †."

One of the most important parts of Count RUMFORD's paper, though one to which

* Crawford on Animal Heat, p. 15.

† "An Inquiry concerning the Source of the Heat which is excited by Friction." *Phil. Trans.* Abridged, vol. xviii. p. 286.

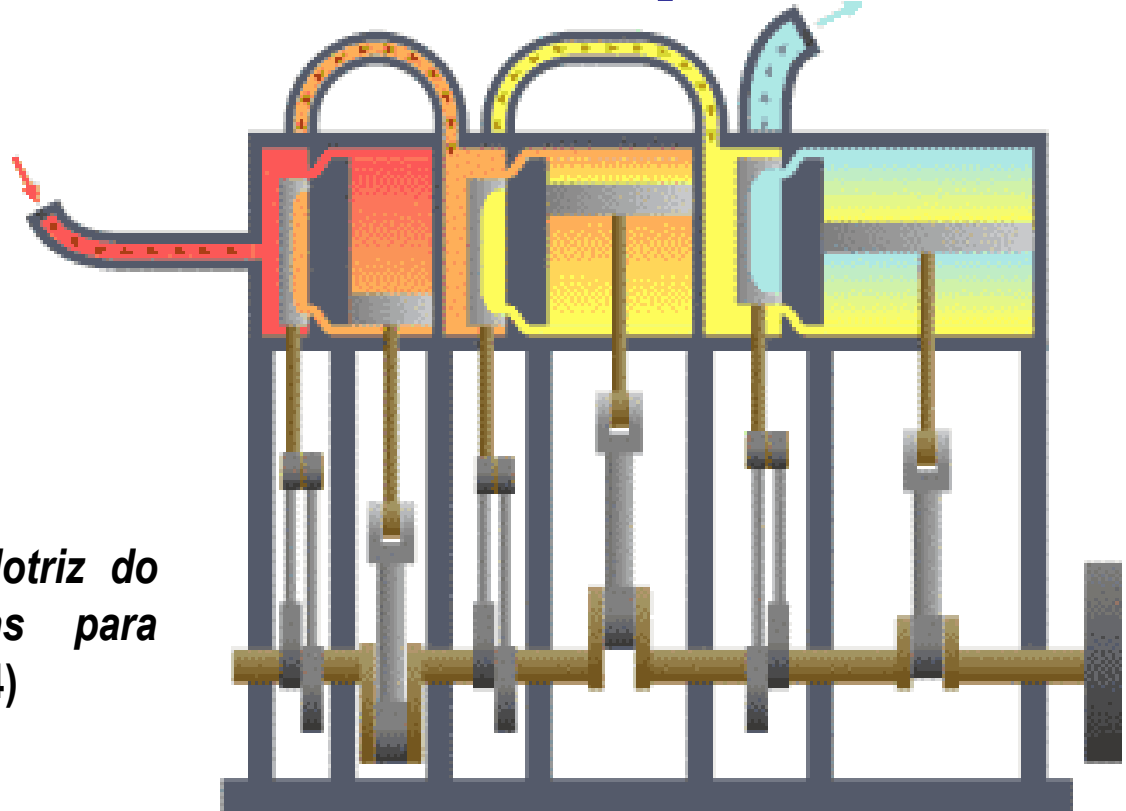
RÉFLEXIONS
SUR LA
PUISSANCE MOTRICE
DU FEU

SUR LES MACHINES
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,
QUAI DES AUGUSTINS, N° 55.
1824.

Sistemas em Equilíbrio e fora do Equilíbrio



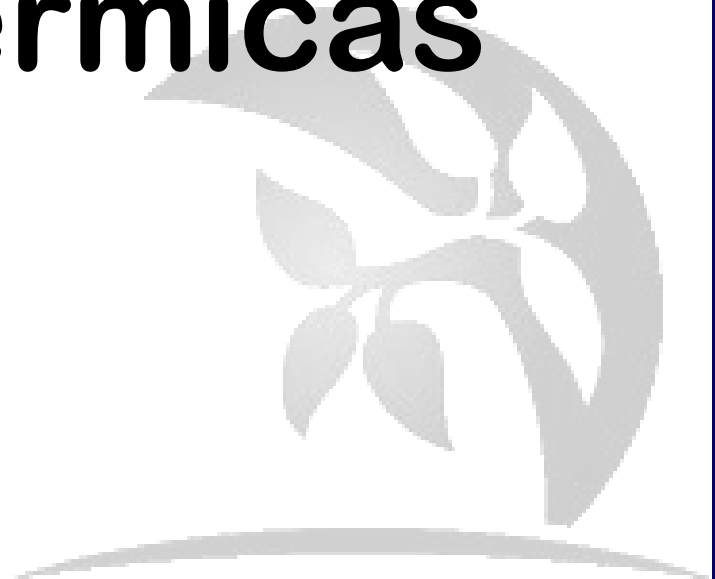
“Reflexões sobre Potência Motriz do Fogo e Máquinas Próprias para Aumentar essa Potência” (1824)

- Diagrama de um sistema termodinâmico típico: uma máquina térmica cíclica. Parte da energia admitida - oriunda de uma fonte quente (em vermelho, à esquerda) - é convertida em trabalho (movimento) - neste caso, por uma série de pistões. Contudo, em máquinas cíclicas não se pode converter toda a energia oriunda da fonte quente em trabalho, havendo necessariamente uma quantidade mínima de energia rejeitada a uma fonte fria (em azul, à direita).



Universidade
Federal
da Bahia

■ Breve Introdução às Análises Térmicas





Definição: Análise Térmica

- Análise térmica é um conjunto de técnicas que mede as propriedades de certos materiais em função da temperatura (transformação não-isotérmica). Exemplos:
 - Dilatometria (D);
 - Análise Térmica Diferencial (ATD);
 - Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV);
 - Análise Termogravimétrica (TG);
 - Termoluminescência (TL)
 - Condutividade elétrica (CE)
- Informações que se podem obter: temperaturas de fusão (T_m), transição vítrea (T_g), cristalinidade (T_x ou T_c), capacidade calorífica (c_p), entalpia de fusão (H_m), estabilidade, composição, coeficiente de dilatação térmica (α_l), difusibilidade, cinética de reação...



Propósitos: Análise Térmica

1. Caracterização de materiais

Fusão, Cristalização, Transição Vítea, Decomposição...

2. Avaliação em curto tempo de reações químicas

Evaporação, Decomposição, Sublimação, Oxidação, Redução, “*Cross linking*” ...

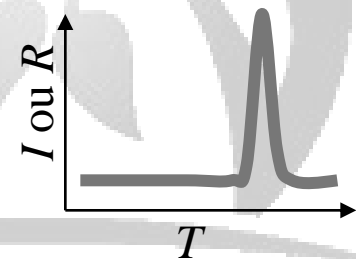
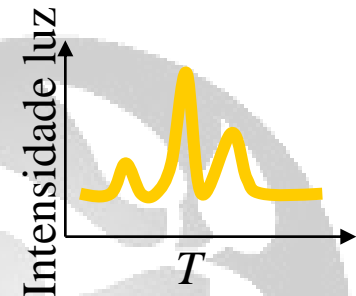
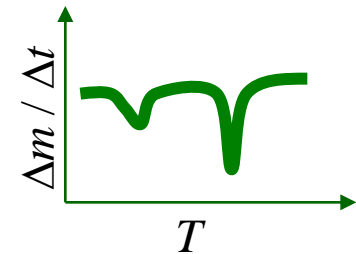
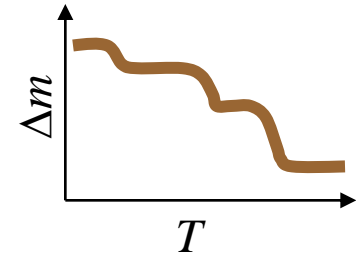
3. Medições de valores térmicos característicos

Pontos de fusão, Pureza, Capacidade calorífica, Temperatura de amolecimento, Coeficiente de expansão térmica...



Algumas Técnicas Térmicas¹

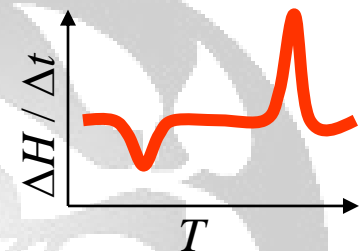
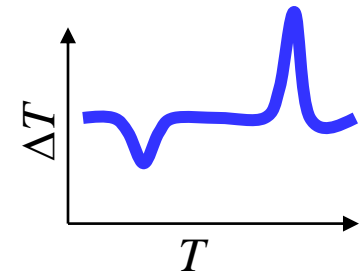
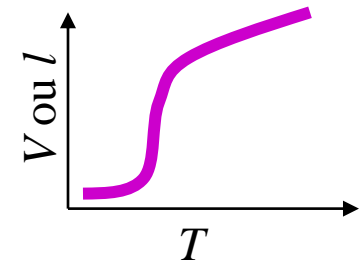
- **Análise termogravimétrica (TG):** variações de massa
- **Termogravimetria diferencial (TGD):** taxa da variação de massa
- **Termoluminescência (TL):** emissão de luz
- **Condutividade elétrica (CE):** corrente ou resistência





Algumas Técnicas Térmicas²

- **Dilatometria (DIL)**: variações de volume / comprimento
- **Análise térmica diferencial (ATD)**: diferença de temperatura entre amostra e referência
- **Calorimetria diferencial de varredura (CDV)**: fluxo de calor

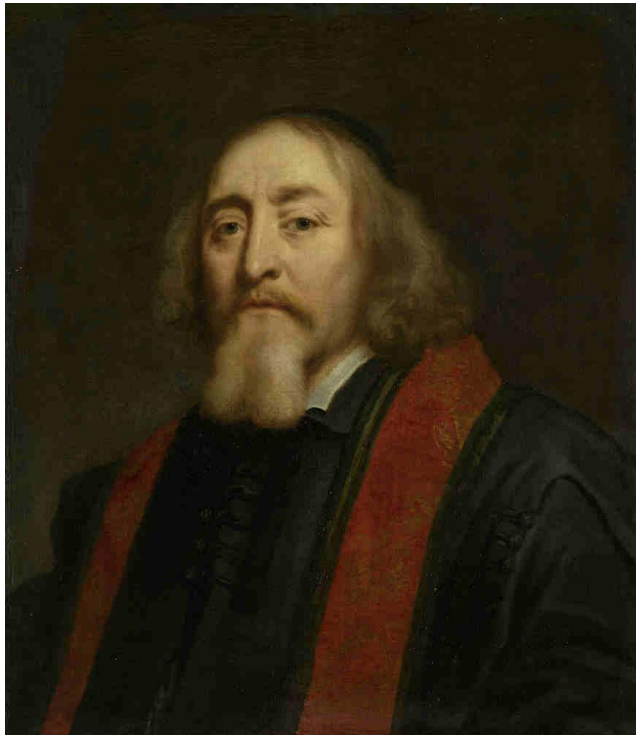


Neste curso serão detalhados apenas três das técnicas térmicas acima: **dilatometria**, **ATD** e **CVD**.



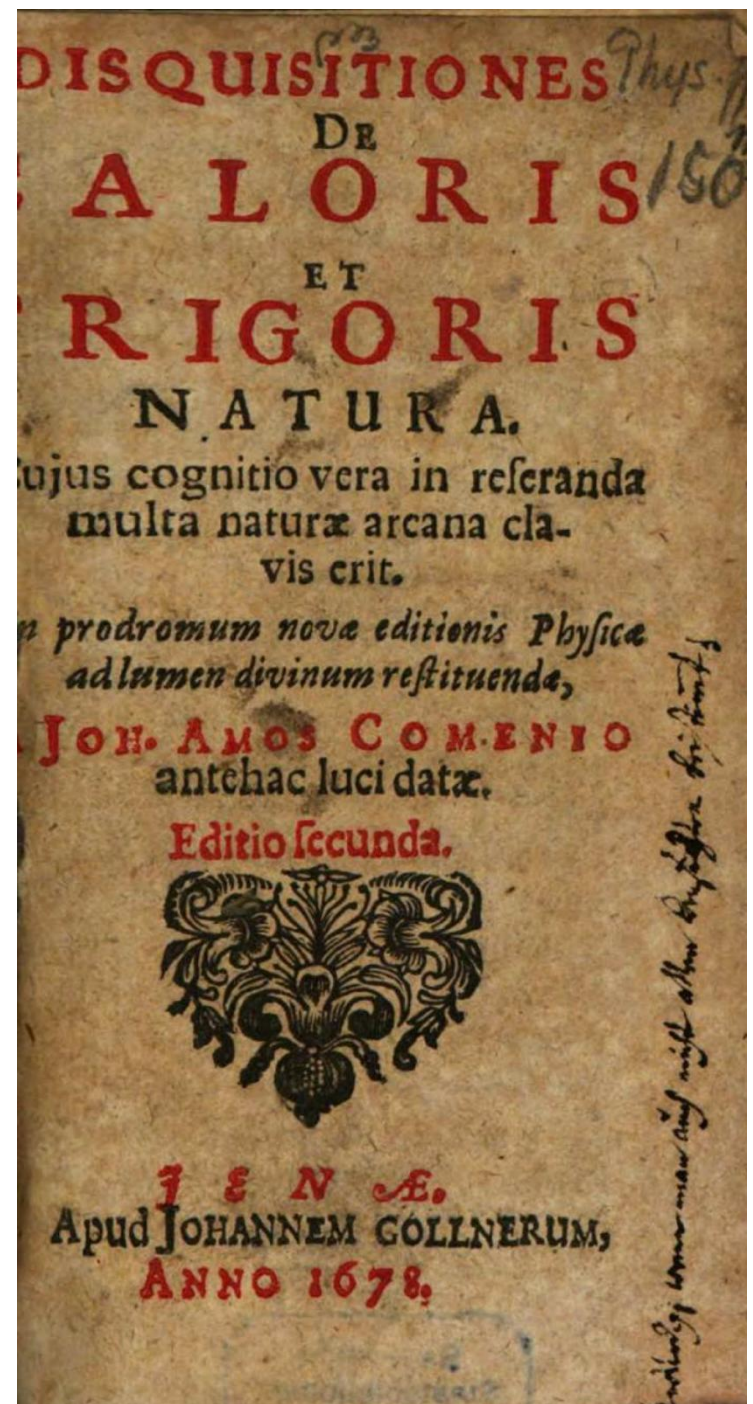
Universidade
Federal
da Bahia

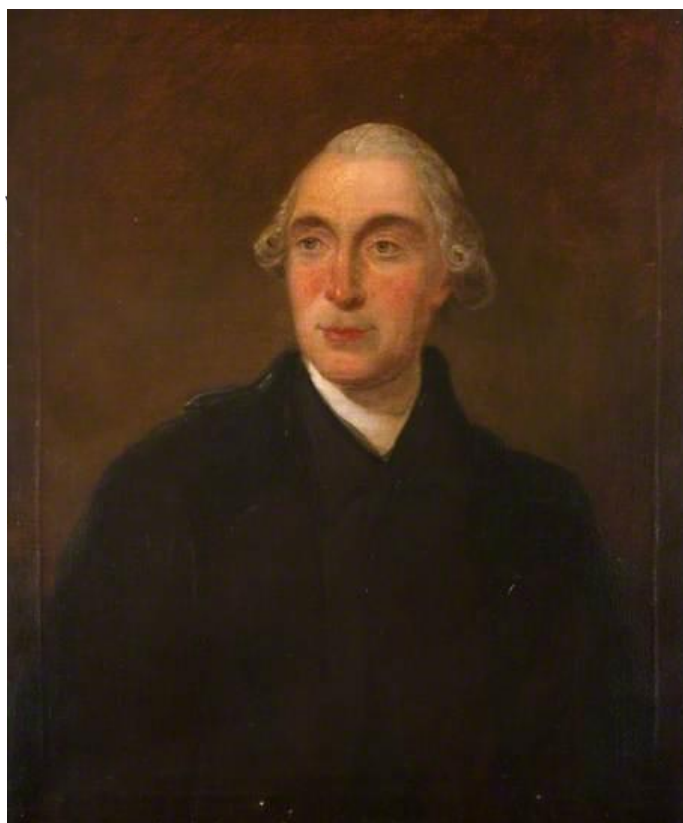
Breve História¹



Johann Amos Comenius (ou Jan Amos Komenský, 1592-1670), bispo, educador, cientista e escritor checo. Pintura de Jürgen Ovens, Rijksmuseum

- Johann Amos Comenius. *Disquisitiones de caloris et Frigoris Natura*, Jena (1678)





Joseph Black (1728 – 1799), físico, químico e inventor escocês que descobriu o dióxido de carbono em 1754 e no ano seguinte o magnésio. Pintura de Joshua Reynolds.

[124]

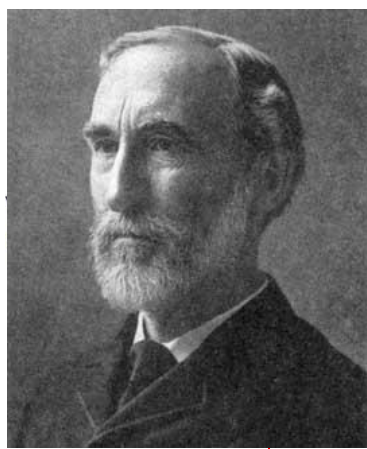
XIII. *The supposed Effect of boiling upon Water, in disposing it to freeze more readily, ascertained by Experiments.*
By Joseph Black, M. D. Professor of Chemistry at Edinburgh, in a Letter to Sir John Pringle, Bart. P. R. S.

TO SIR JOHN PRINGLE, BART. P. R. S.

DEAR SIR, Edinburgh, Feb. 11, 1775.
Redde, Feb. 23, 1775. **W**E had lately one day of a calm and clear frost; and I immediately seized the opportunity, which I missed before, to make some experiments relative to the freezing of boiled water, in comparison with that of water not boiled. I ordered some water to be boiled in the tea kettle four hours. I then filled with it a Florentine flask, and immediately applied snow to the flask until I cooled it to 48° of FAHRENHEIT, the temperature of some unboiled water which stood in my study in a bottle; then putting four ounces of boiled, and four of the unboiled water, separately, into two equal tea cups, I exposed them on the outside of a north window, where a thermometer pointed to 29° . The consequence was, that ice appeared first upon the boiled water; and this, in several repetitions of the experiment, with the same boiled water, some of which

Breve História²

■ Em 1761 descobriu que o gelo absorve calor sem mudar de temperatura enquanto derrete ao estudar fermentação do álcool para produção de scotch. Concluiu deste fato que o calor deve ter-se combinado com as partículas do gelo e se tornado *latente* (escondido, oculto, disfarçado). *The Supposed Effect of Boiling upon Water, in Disposing It to Freeze More Readily, Ascertained by Experiments. Phil. Trans. 65 (1775) 124-128*



Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903), físico americano

V. ON THE EQUILIBRIUM OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES. By J. WILLARD GIBBS.

“Die Energie der Welt ist constant.
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.”
CLAUSIUS.*

THE comprehension of the laws which govern any material system is greatly facilitated by considering the energy and entropy of the system in the various states of which it is capable. As the difference of the values of the energy for any two states represents the combined amount of work and heat received or yielded by the system when it is brought from one state to the other, and the difference of entropy is the limit of all the possible values of the integral $\int \frac{dQ}{t}$, (dQ denoting the element of the heat received from external sources, and t the temperature of the part of the system receiving it,) the varying values of the energy and entropy characterize in all that is essential the effects producible by the system in passing from one state to another. For by mechanical and thermodynamic contrivances, supposed theoretically perfect, any supply of work and heat may be transformed into any other which does not differ from it either in the amount of work and heat taken together or in the value of the integral $\int \frac{dQ}{t}$. But it is not only in respect to the external relations of a system that its energy and entropy are of predominant importance. As in the case of simply mechanical systems, (such as are discussed in theoretical mechanics,) which are capable of only one kind of action upon external systems, viz., the performance of mechanical work, the function which expresses the capability of the system for this kind of action also plays the leading part in the theory of equilibrium, the condition of equilibrium being that the variation of this function shall vanish, so in a thermodynamic system, (such as all material systems actually are,) which is capable of two different kinds of action upon external systems, the two functions which express the twofold capabilities of the system afford an almost equally simple criterion of equilibrium.

*Pogg. Ann. Bd. cxxv (1865), S. 400; or Mechanische Wärmetheorie, Abhand. ix., S. 44.

IX. ON THE EQUILIBRIUM OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES. By J. WILLARD GIBBS.

(Continued from page 248).

THE CONDITIONS OF INTERNAL AND EXTERNAL EQUILIBRIUM FOR SOLIDS IN CONTACT WITH FLUIDS WITH REGARD TO ALL POSSIBLE STATES OF STRAIN OF THE SOLIDS.

IN treating of the physical properties of a solid, it is necessary to consider its *state of strain*. A body is said to be *strained* when the relative position of its parts is altered, and by its *state of strain* is meant its state in respect to the relative position of its parts. We have hitherto considered the equilibrium of solids only in the case in which their state of strain is determined by pressures having the same values in all directions about any point. Let us now consider the subject without this limitation.

If x', y', z' are the rectangular co-ordinates of a point of a solid body in any completely determined state of strain, which we shall call the *state of reference*, and x, y, z , the rectangular co-ordinates of the same point of the body in the state in which its properties are the subject of discussion, we may regard x, y, z as functions of x', y', z' , the form of the functions determining the second state of strain. For brevity, we may sometimes distinguish the variable state, to which x, y, z relate, and the constant state (state of reference), to which x', y', z' relate, as the *strained* and the *unstrained* states; but it must be remembered that these terms have reference merely to the change of form or *strain* determined by the functions which express the relations of x, y, z and x', y', z' , and do not imply any particular physical properties in either of the two states, nor prevent their possible coincidence. The axes to which the co-ordinates x, y, z , and x', y', z' relate will be distinguished as the axes of X, Y, Z , and X', Y', Z' . It is not necessary, nor always convenient, to regard these systems of axes as identical, but they should be similar, i. e., capable of superposition.

The state of strain of any element of the body is determined by the values of the differential coefficients of x, y , and z with respect to x', y' , and z' ; for changes in the values of x, y, z , when the differential coefficients remain the same, only cause motions of translation of the



Universidade
Federal
da Bahia

Breve História³



Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann
(1861 – 1938), físico-químico russo-alemão

- **G. Tammann. Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 45 (1905) 24 – 30**

Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen.

Von

G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Bekanntlich ist die thermische Analyse, welche auf Grundlage von Abkühlungskurven die Zusammensetzung von Kristallarten ohne mechanische Trennung derselben zu ermitteln erlaubt, die einzige Methode, welche bei der Untersuchung schwer schmelzbarer Kristallkonglomerate zur Zeit in praxi anwendbar ist. Diese Methode ist in einem abnormen Falle in der vorstehenden Arbeit des Herrn VOGEL über Gold-Bleiverbindungen angewandt, doch sind zum besseren Verständnis derselben wohl noch einige allgemeine Bemerkungen notwendig.

Die thermische Analyse stützt sich auf die allgemeinen Sätze und Erfahrungen der Lehre von dem Gleichgewicht heterogener Systeme, welche wir in erster Linie J. W. GIBBS und H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM verdanken.

In einer früheren¹ Mitteilung wurde gezeigt, in welcher Weise die Zusammensetzung von kristallisierten, chemischen Verbindungen durch thermische Analyse bestimmt werden kann, und zwar wurden die beiden Hauptfälle:

1. die Verbindung schmilzt zu einer homogenen Flüssigkeit und
2. die Verbindung zerfällt bei einer bestimmten Temperatur in eine andere Kristallart und eine Schmelze

näher untersucht.

In dem zweiten Falle können bei der Anwendung der thermischen Analyse einige Komplikationen auftreten, durch welche die Erreichung des Zwecks der thermischen Analyse verhindert zu werden scheint. Es soll nun gezeigt werden, daß auch in solchen

¹ *Z. anorg. Chem.* 87 (1903), 803.



Universidade
Federal
da Bahia

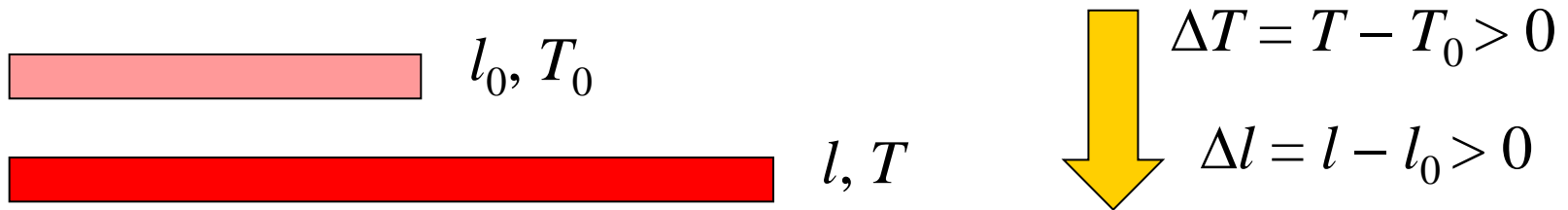
■ Dilatometria





Dilatometria: Detalhamento

■ Aumento da temperatura (ΔT) leva (em geral) à uma maior vibração dos átomos, e à um aumento da distancia (Δl) de separação entre eles



Experimentalmente verifica-se que:

$$\Delta l \propto l_0$$

$$\Delta l \propto \Delta T$$

Mais precisamente:

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T$$

Onde α é o coeficiente de dilatação térmica linear

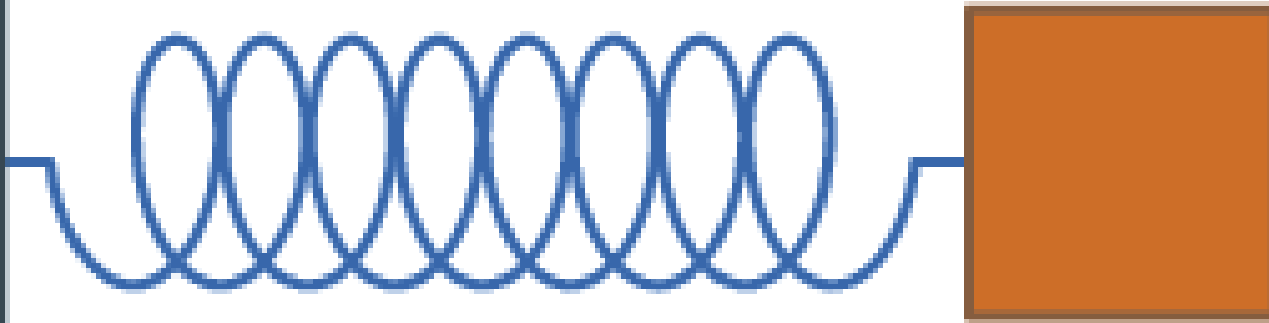
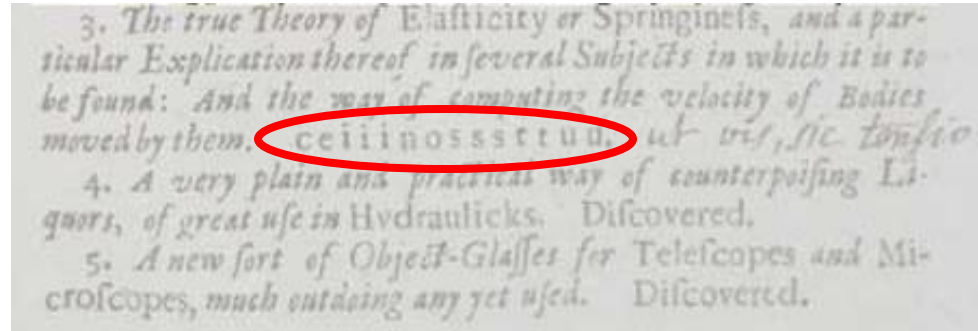
No geral, considerando um volume isotrópico, tem-se: $\alpha_{\text{volume}} = 3\alpha$



Robert Hooke (1635-1703), físico e matemático inglês

Lei de Hooke

Lectiones Cutlerianæ, ou A Collection of Lectures (1678)



Anagrama: *ceiinossttuu*

Ut tensio, sic vis

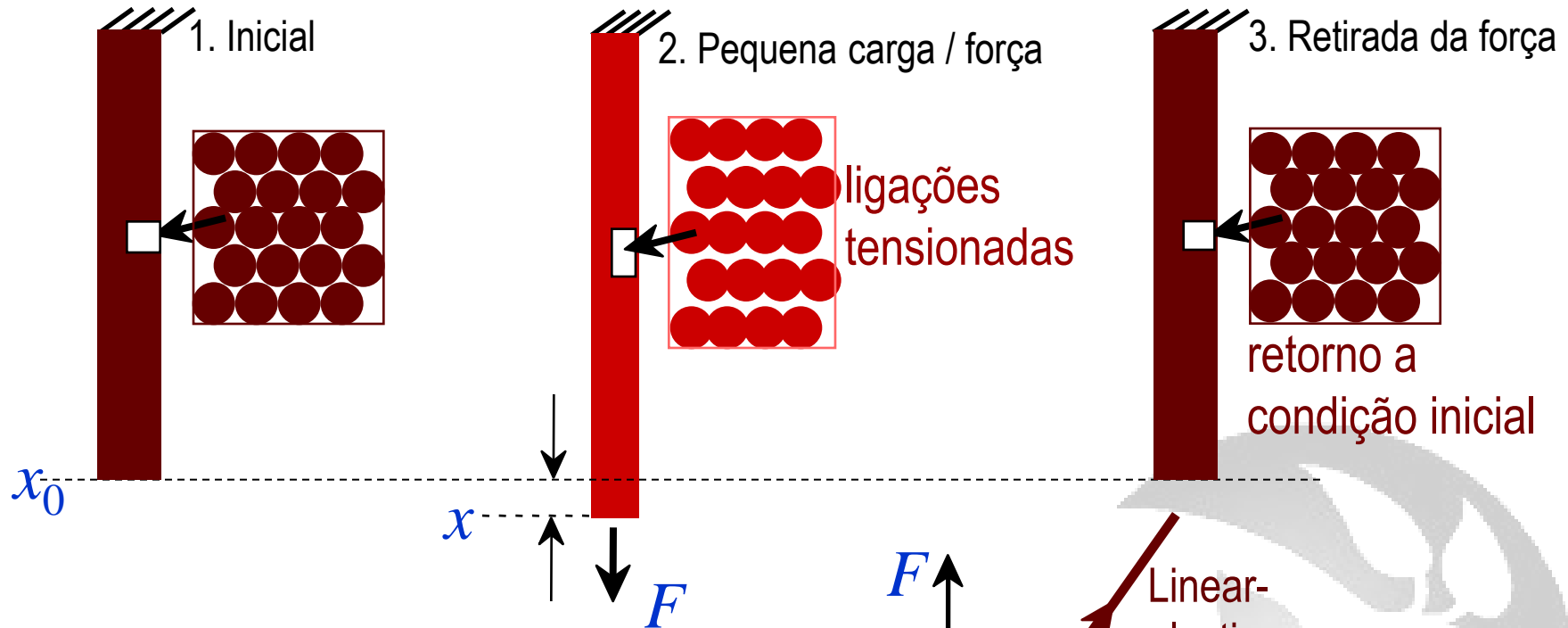
$$F = -kx$$

“as the deflection, so is the force”

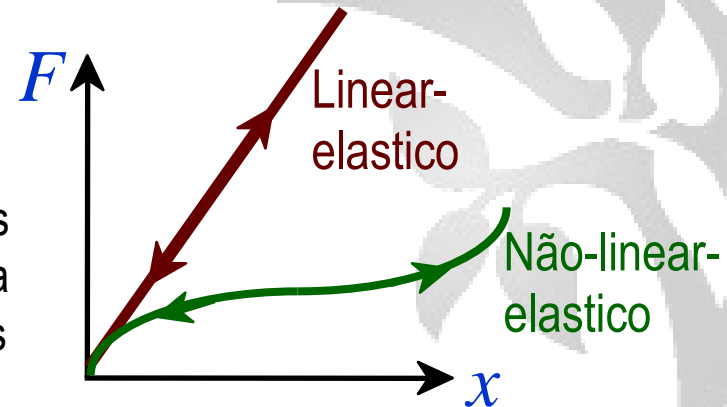


Universidade
Federal
da Bahia

Deformação Elástica a nível Atômico



Quando uma substância é aquecida, seus átomos passam a se mover mais, mantendo uma distância de separação maior, da ordem das ligações químicas



Condição elástica significa processo reversível!

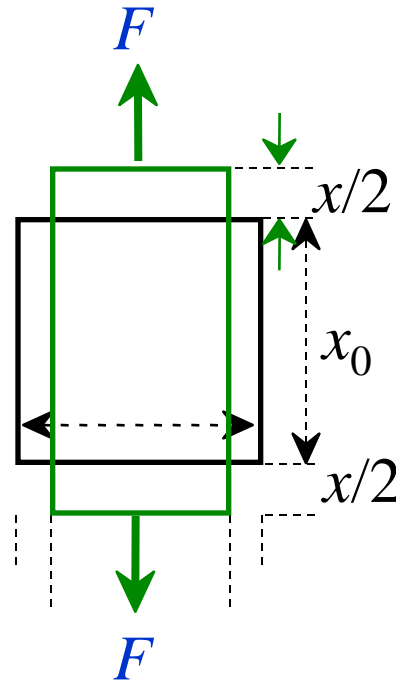
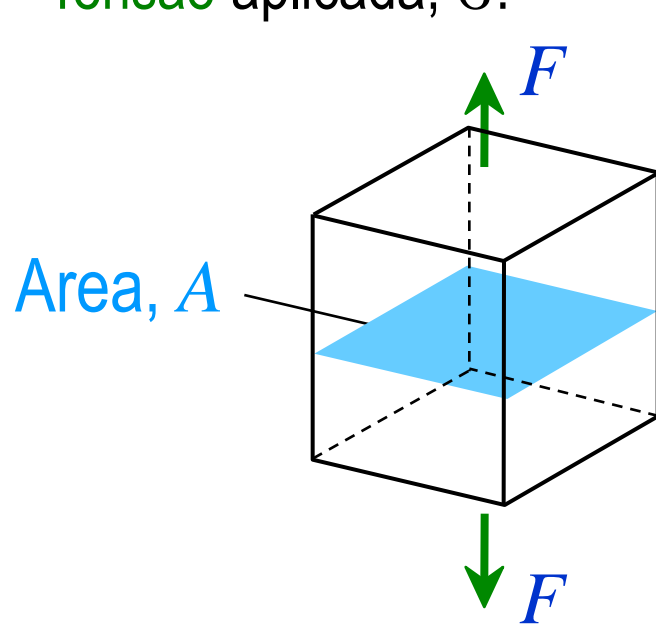


Universidade
Federal
da Bahia

Tensão e Modulo Elástico (Modulo de Young E)

Thomas Young (1773 – 1829), polímata inglês,

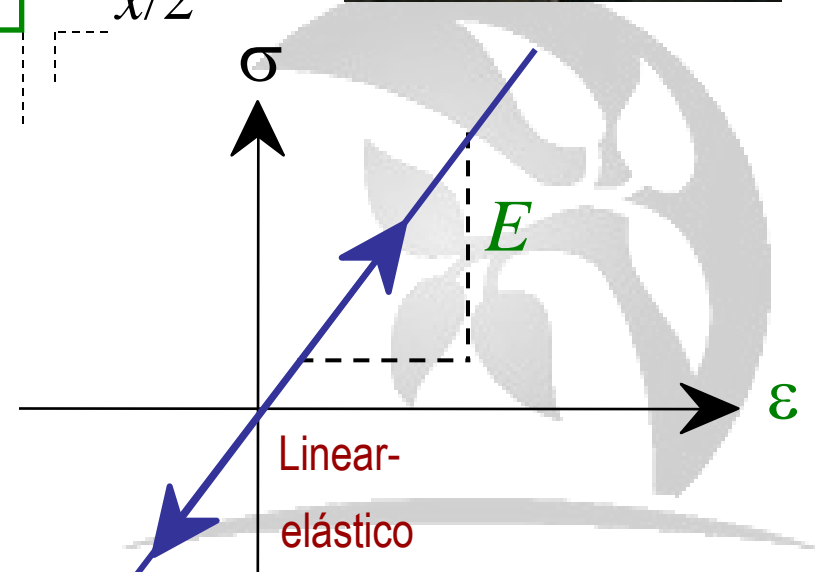
- Tensão aplicada, σ :



$$\sigma = \frac{F}{A} = E \frac{x-x_0}{x_0}$$

area original

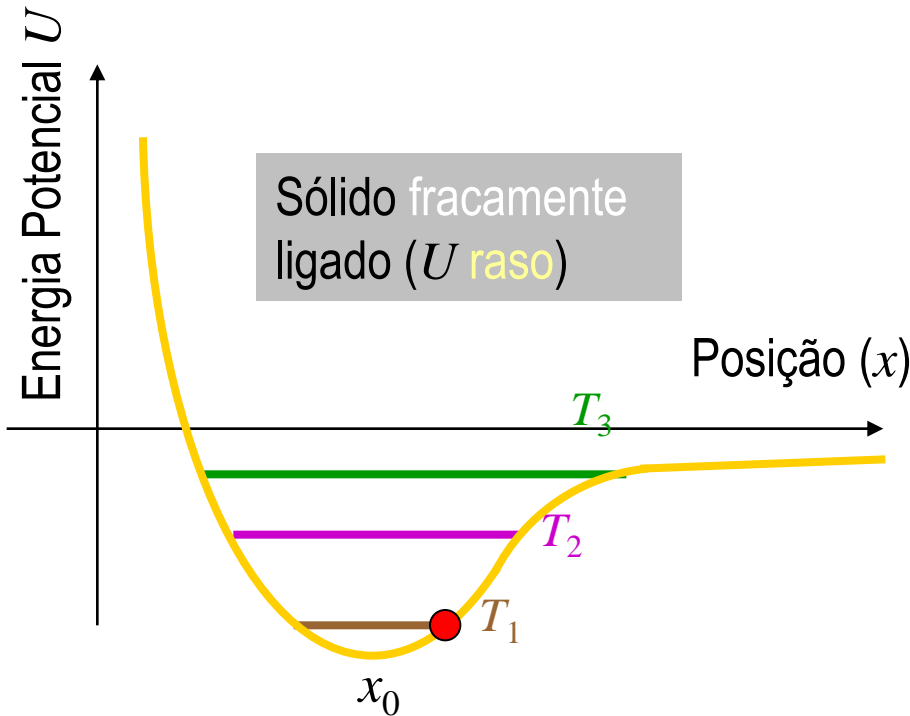
antes da aplicação da carga (ou força)





Dilatometria: Detalhamento

À medida que a temperatura aumenta, o material expande

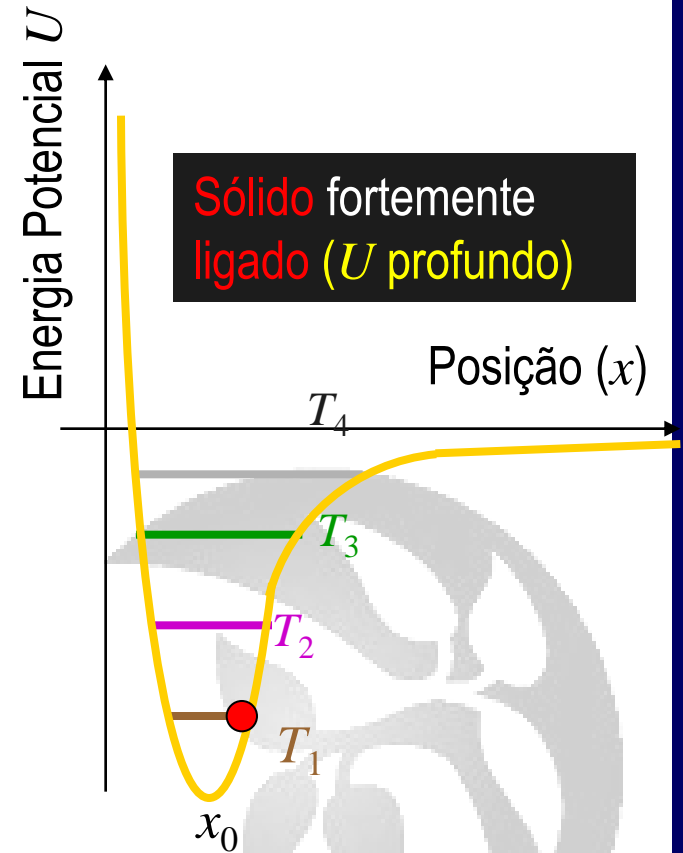


Lembrando que: $F = dU/dx$

E que $\sigma = F / A = E\varepsilon = E(x-x_0)/x_0$

$$F \propto E$$

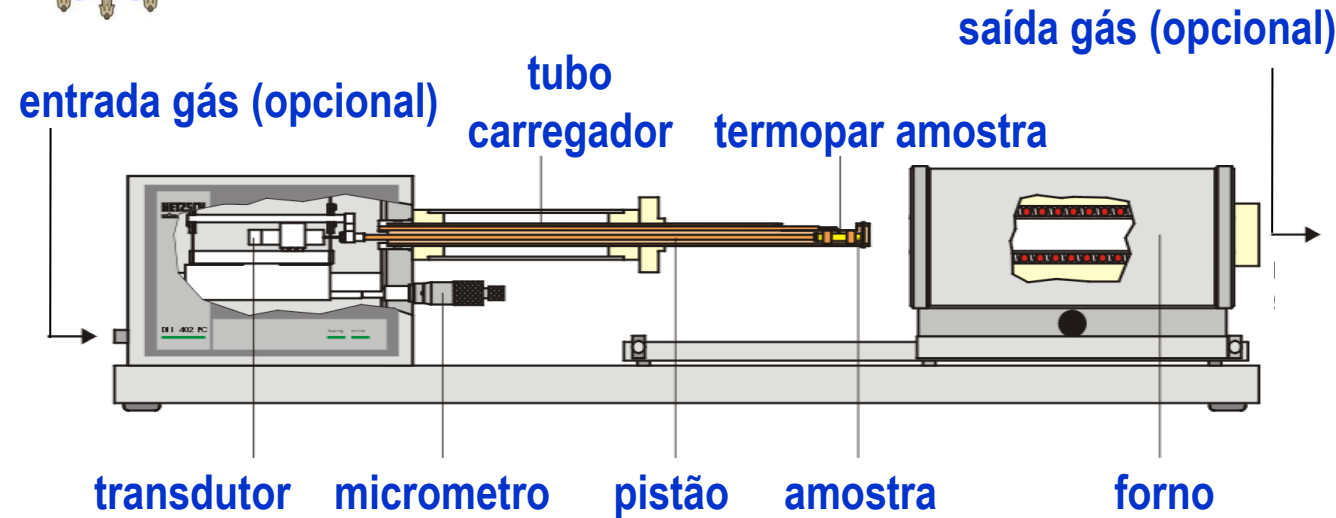
Módulo elástico E é proporcional a F





Universidade
Federal
da Bahia

Esquema Geral do Equipamento



- foto do porta-amostras



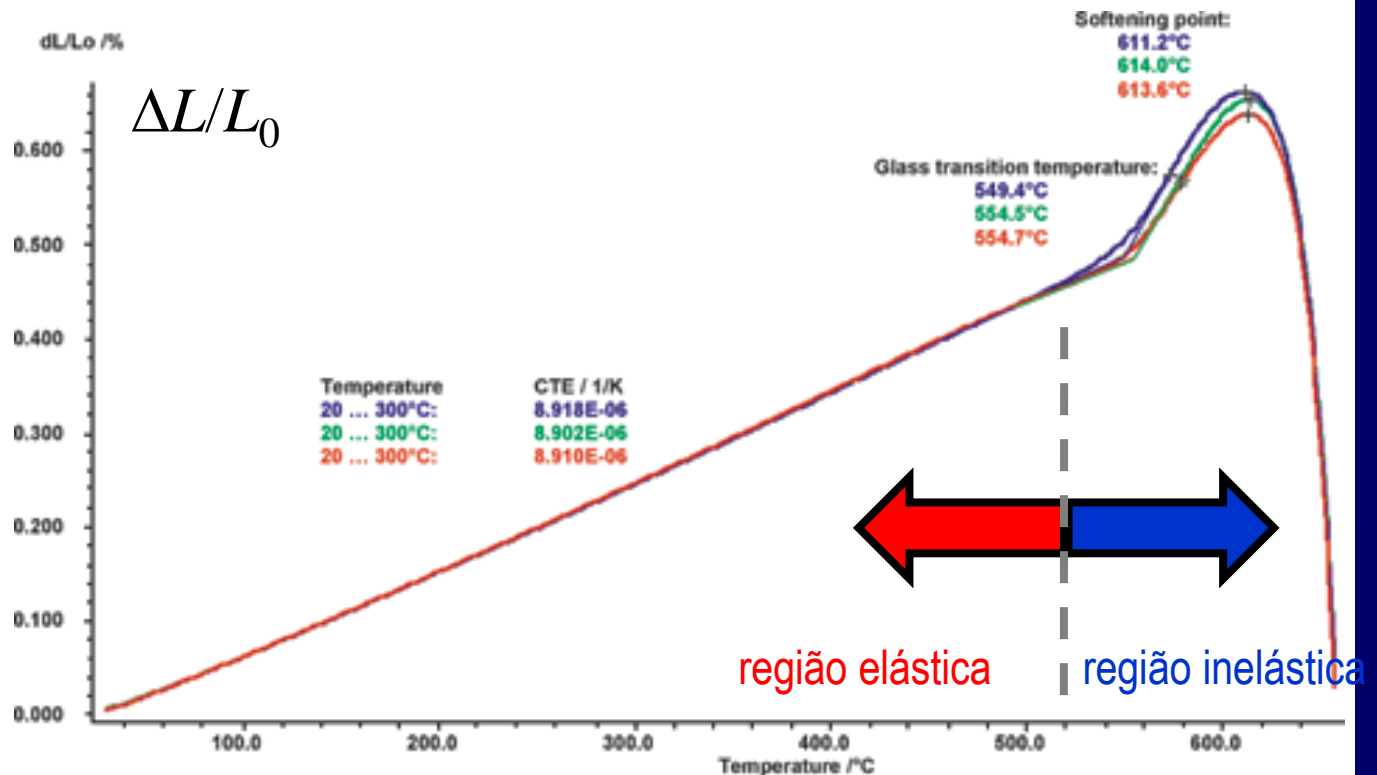


Dilatometria: Detalhamento

Sólidos fracamente ligados	Sólidos fortemente ligados
Baixo T_m	Alto T_m
Baixo E	Alto E
Alto α	Baixo α

Quanto mais profundo o potencial U , maior F e maior E .

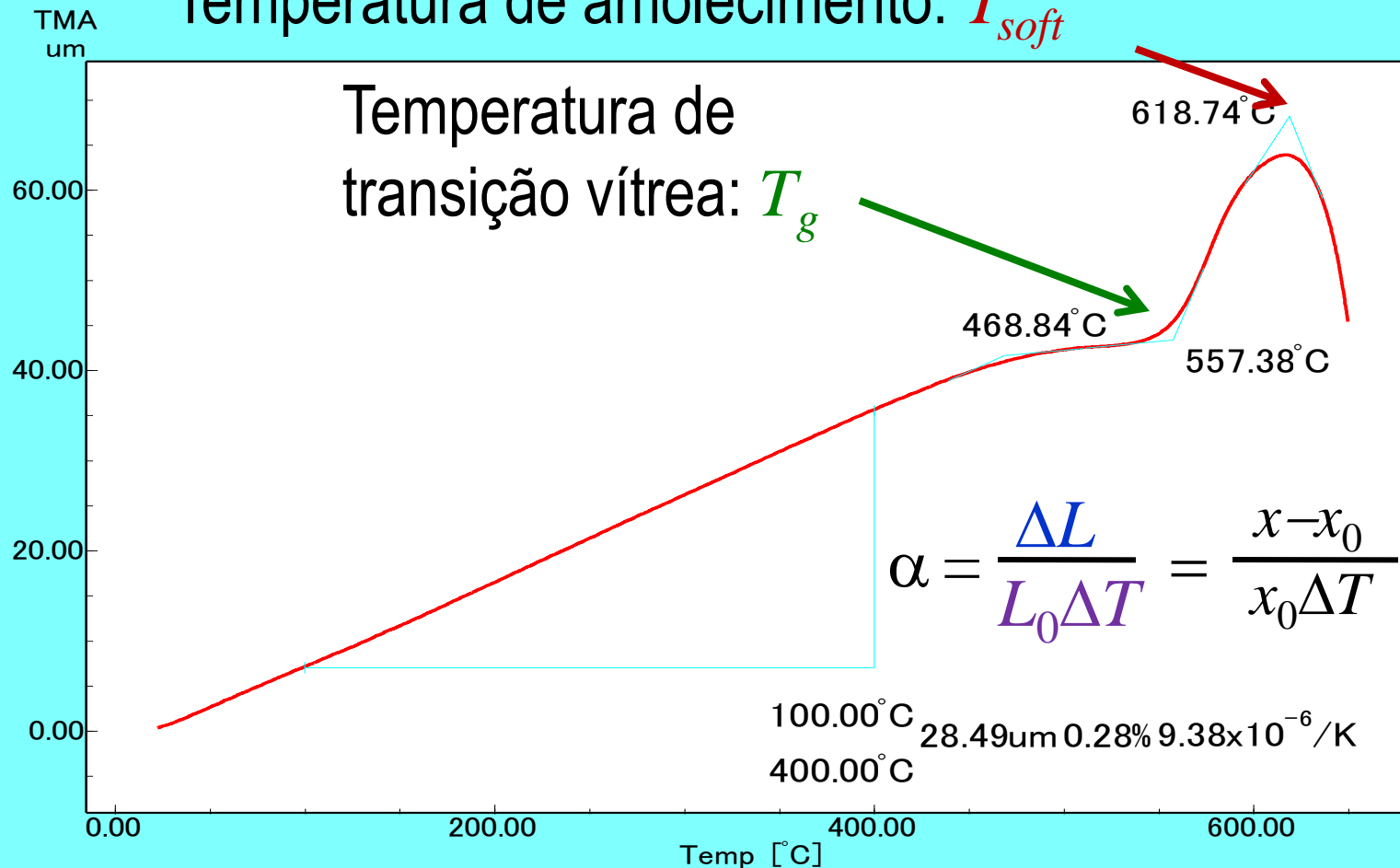
Curva dilatométrica típica de um vidro.





Dilatometria: Temperaturas Características

Temperatura de amolecimento: T_{soft}

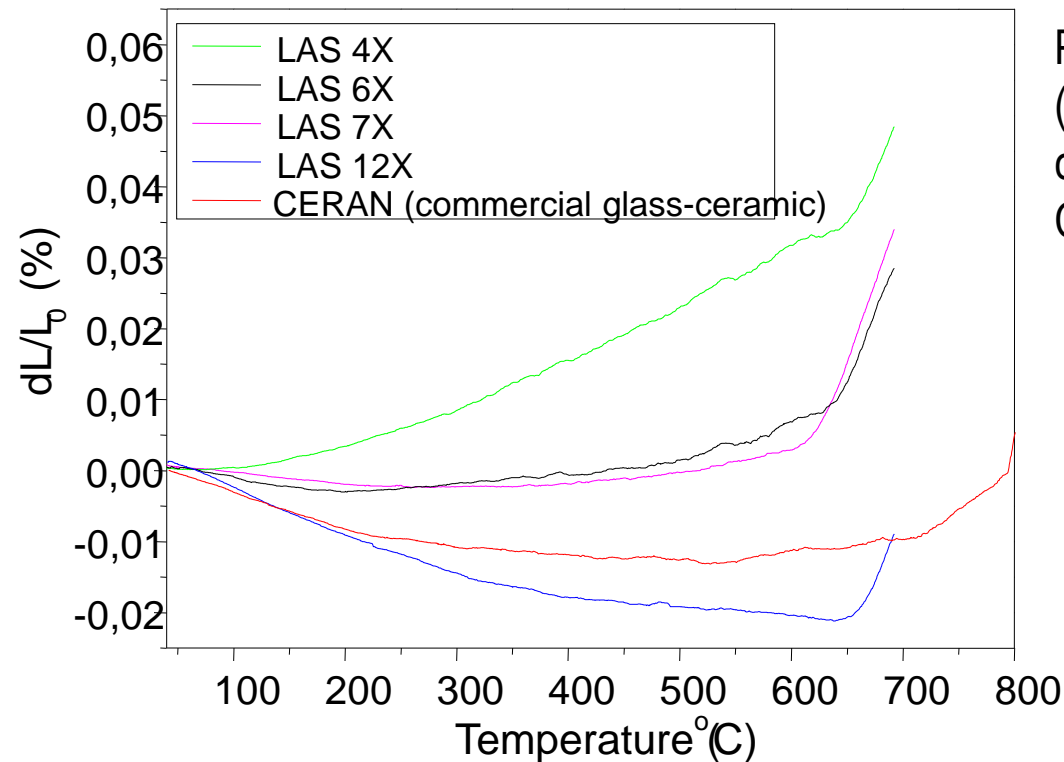




Dilatometria próxima de Zero

Coeficiente de expansão térmica (TEC: *Thermal Expansion Coefficient*) de composições $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) comparadas ao material comercial CERAN (cooktops)

Notar que todas curvas do material brasileiro LAS (pó de vidro compactado) apresentam ponto de amolecimento em $\approx 650^\circ\text{C}$ – temperatura de limite de uso



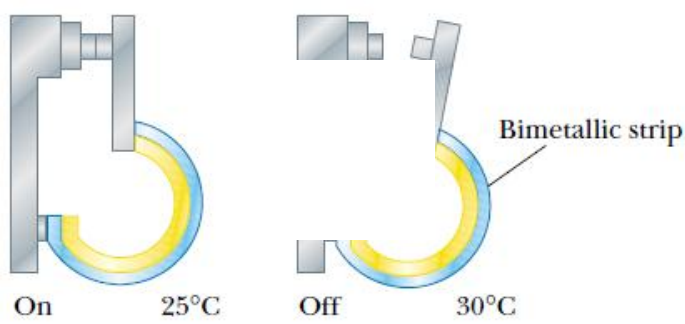
Painéis
(cooktops)
comerciais
CERAN



Composição	TEC (10^{-6}C^{-1})	Fração de poros (%)
LAS 4X	0,5	2,0
LAS 6X	0,02	1,5
LAS 7X	-0,02	4,4
LAS 12X	-0,44	2,6
CERAN	-0,3	0

Notar que as composições LAS6X, 7X e 12X apresentam TEC's próximas de zero, assim com o CERAN. No entanto, tais materiais apresentam porosidade, enquanto no CERAN não

Exercício Dilatação Térmica



Arcos de serra são em geral compostos bimetálicos



Uma tira bimetálica de ferro e liga de **cobre** é tratada termicamente a **410°C**, afim de remover todas as tensões residuais. Após este tratamento é resfriada até a temperatura ambiente (considere que os dois elementos tem a mesma espessura). Pergunta-se:

- Em qual direção entortará?
- Qual é a contração percentual?

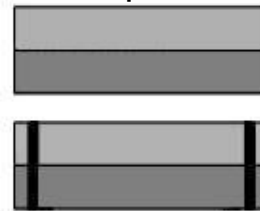
Dados:

$$\alpha_{\text{Fe}} = 14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

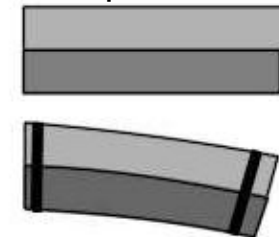
$$\alpha_{\text{Cu}} = 18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$



não aquecido



aquecido



Respostas:

- A tira se entortará na direção do **ferro**, pois este se dilata *menos*
- A contração será $\Delta T \cdot \Delta \alpha = (410 - 20)(18 - 14) \times 10^{-6} = 0,156 \%$



Universidade
Federal
da Bahia

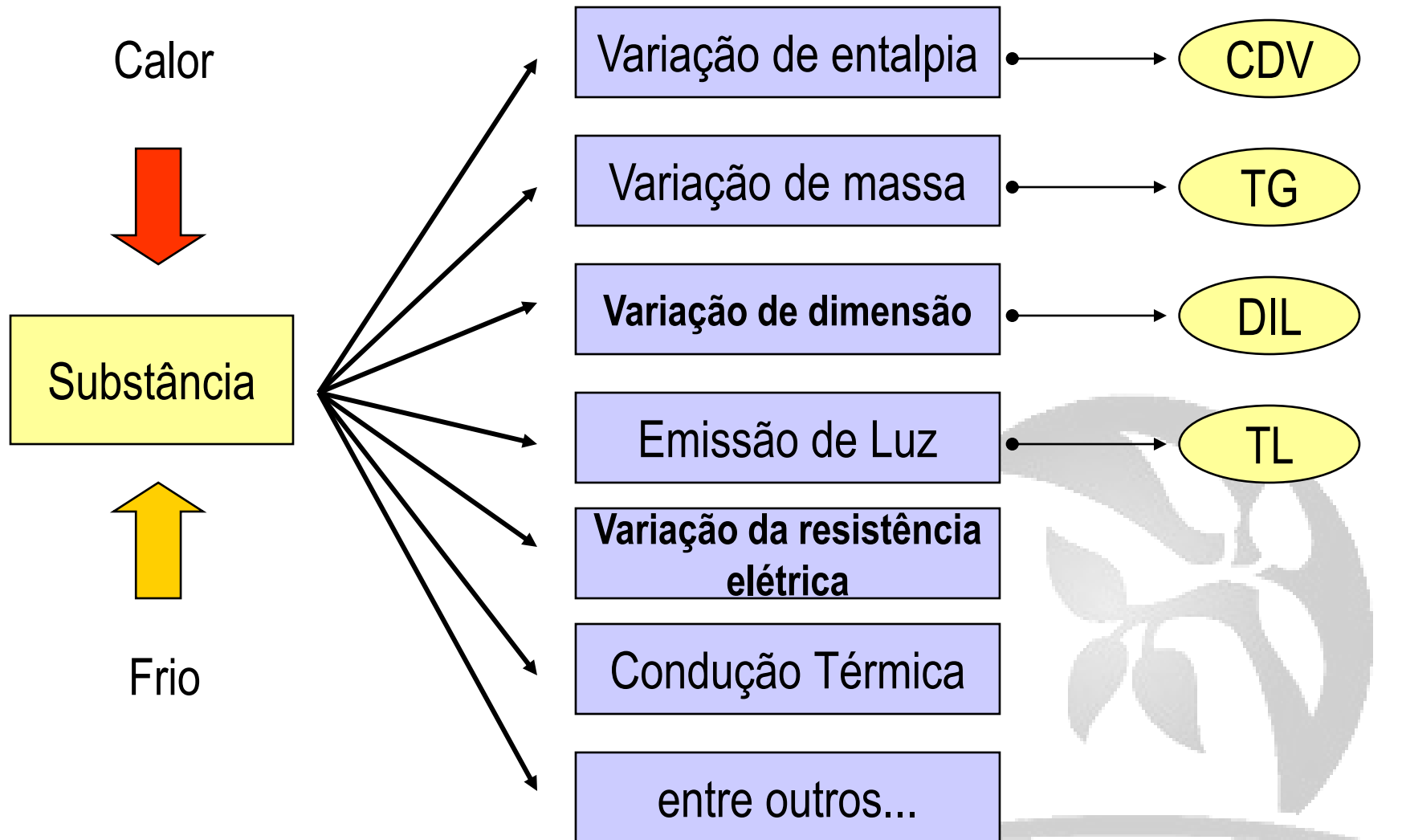
■ Outras Técnicas





Universidade
Federal
da Bahia

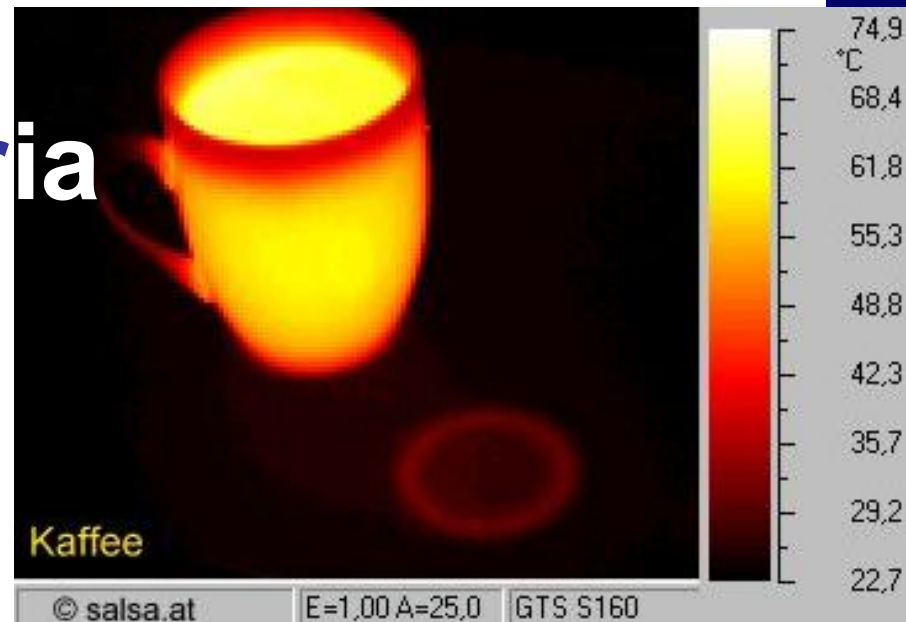
Resumo de Análises Térmicas



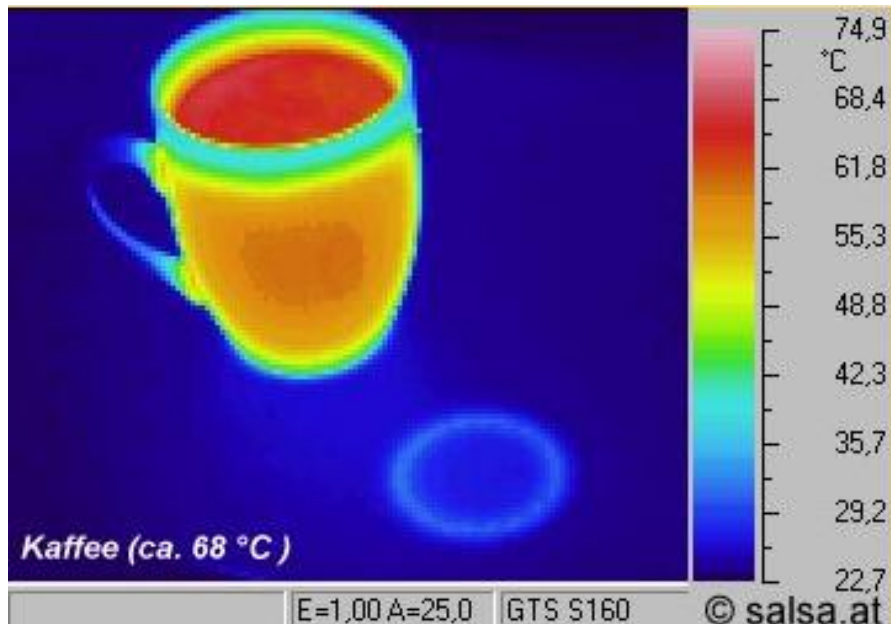


Motivação: Termogravimetria

- As técnicas de análises térmicas tem apresentado rápida evolução. A caracterização de materiais sob aquecimento e resfriamento correspondem a impressões digitais características



- Num futuro bastante próximo análises térmicas acopladas a detecção de imagens poderão apresentar transformações *in situ*, como por exemplo cinéticas de cristalização. As figuras acima correspondem a uma caneca de café aquecida e duas escalas de temperatura com representações distintas



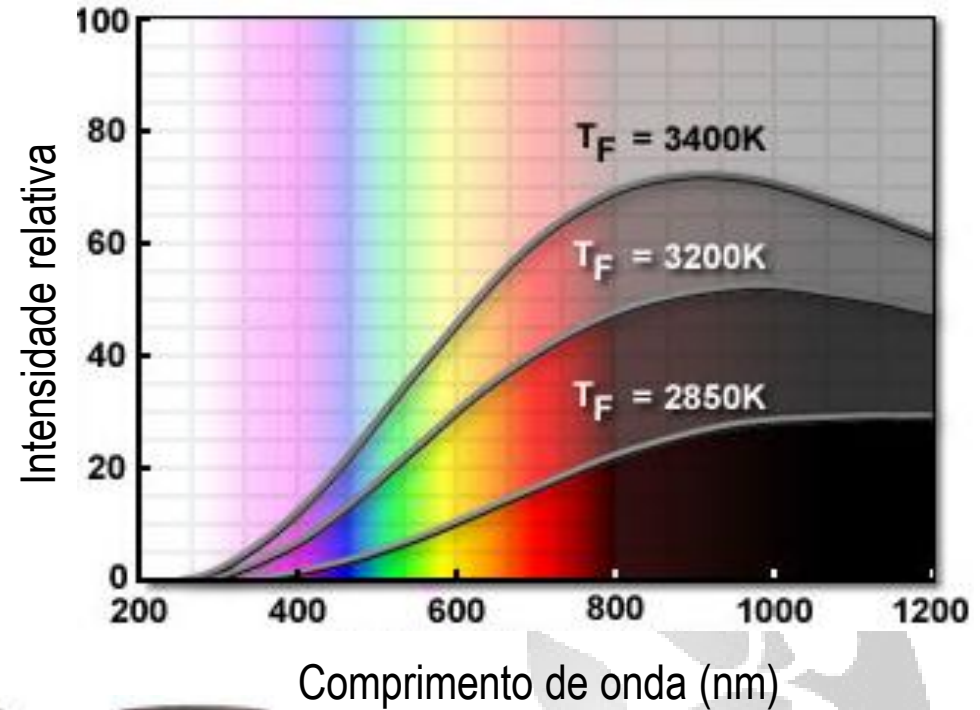


Universidade
Federal
da Bahia

Temperatura e Emissão de Radiação

- Todo corpo emite radiação.
- O espectro da radiação, sua distribuição de freqüências (cores), depende da temperatura.
- No caso do filamento de uma lâmpada isto também é verdade e irá afetar as cores de objetos iluminados por esta lâmpada.

Espectro de uma lâmpada de tungstênio



900K



1750K



3200K



5500K



Universidade
Federal
da Bahia

Shimadzu *Differential Thermal Analysis* DTG-60



■ Análise Térmica Diferencial (ATD) & Calorimetria Diferencial de Varredura (CVD)

- Análise Térmica Diferencial (em inglês, *Differential Thermal Analysis* - DTA)
- Calorimetria Diferencial de Varredura (em inglês, *Differential Scanning Calorimetry* - DSC)

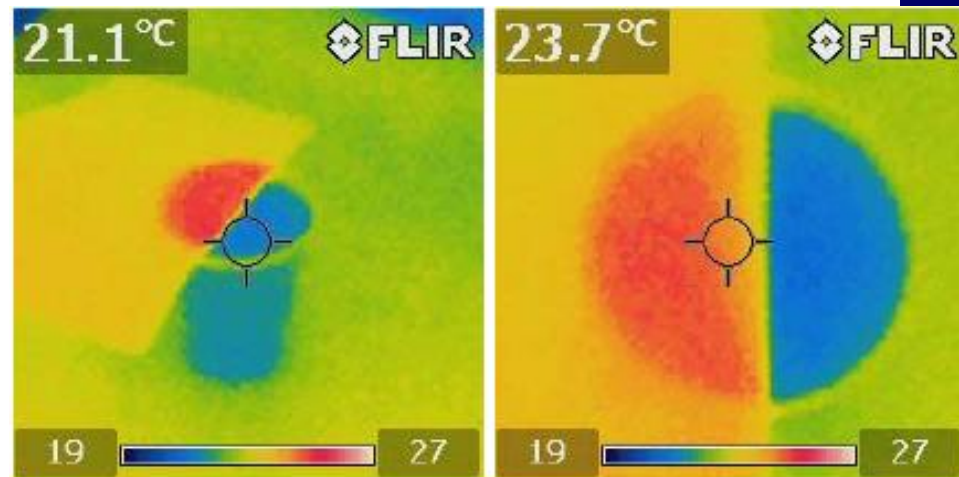


Universidade
Federal
da Bahia

Xie, Visualizing Chemistry with Infrared Imaging, *J. Chem. Educ.* 8 (2011)

Análises Térmicas Básicas

- Correspondem a verdadeiras **impressões digitais** de materiais
- Pode-se determinar diagramas de fase, temperaturas características como fusão, sublimação, decomposição, bem como calores / entalpia específicos, entre outros
- Notar que boa parte dos processos não estão em **equilíbrio**



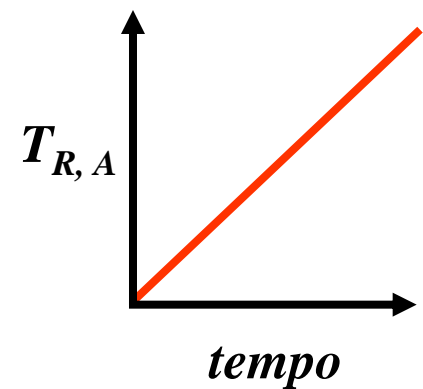
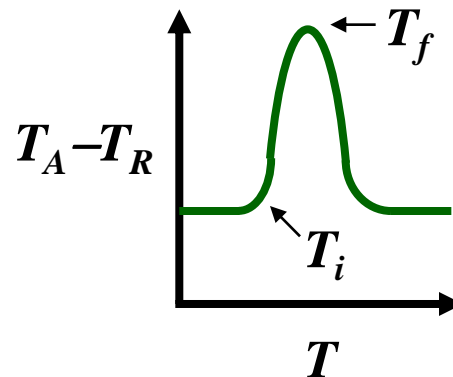
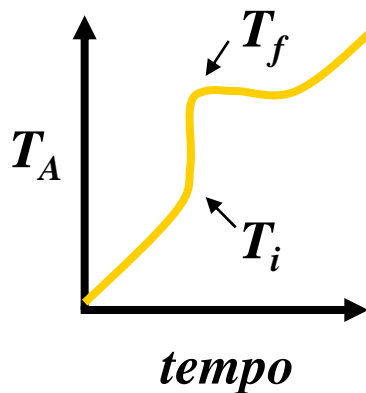
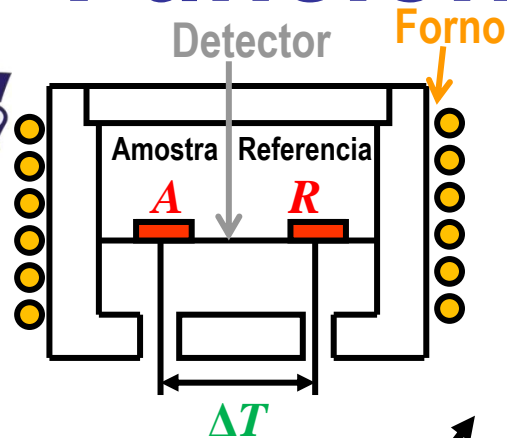
(a)

(b)

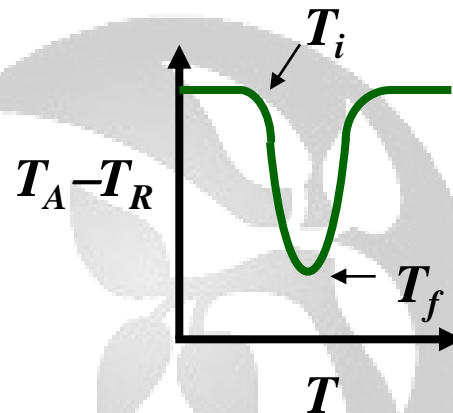
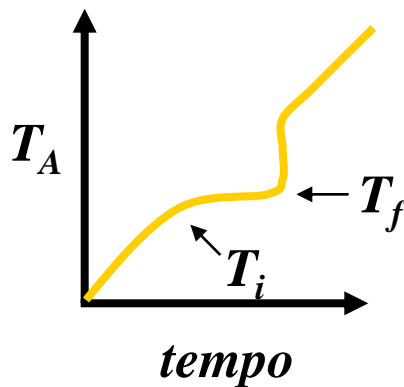
- Uma imagem em infravermelho de um pedaço de papel cobrindo parcialmente um copo de água mostra o efeito do resfriamento devido a evaporação da água na superfície em contato com o ar e o correspondente efeito de aquecimento devido a condensação sobre o papel. As imagens foram obtidas imediatamente após a sobreposição do papel no copo.
- (a) Vista lateral. (b) Vista de cima.



Funcionamento: ATD / CVD



exotérmico
endotérmico



À estas pequenas variações de temperatura correspondem variações de entalpia, transformações de fases, reações químicas, etc... que identificam o material



Universidade
Federal
da Bahia

Princípio Geral Teoria: ATD / CDV

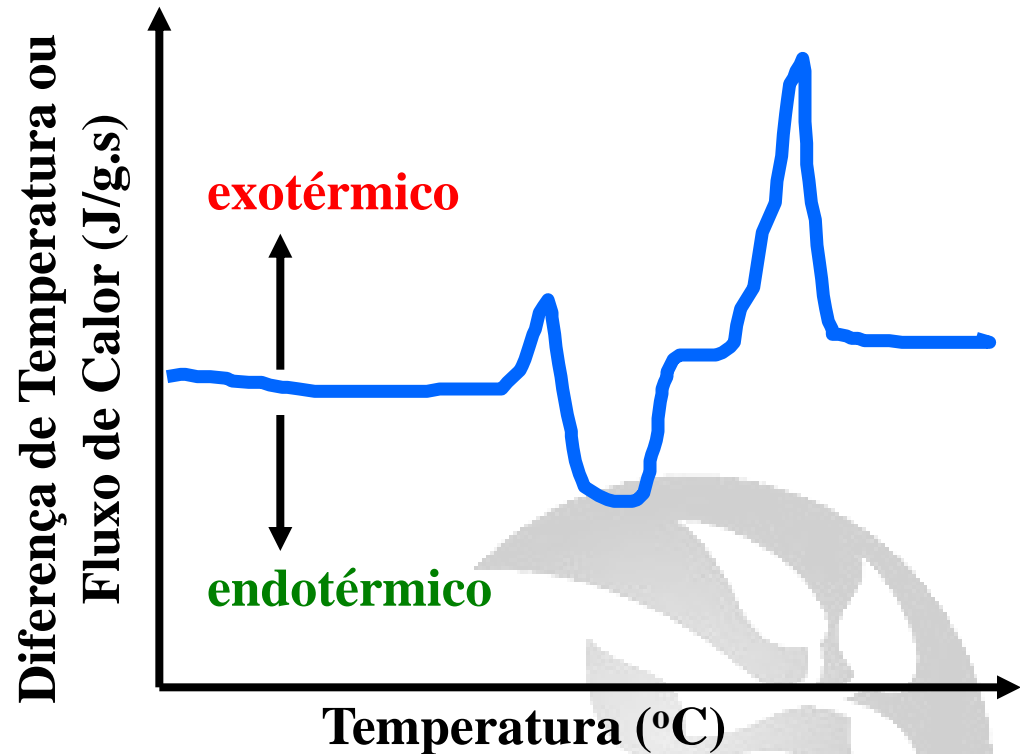
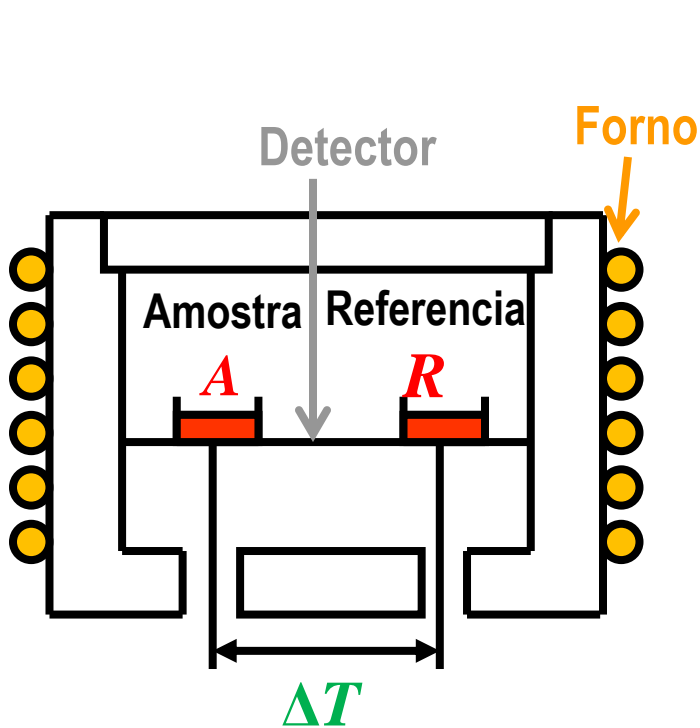
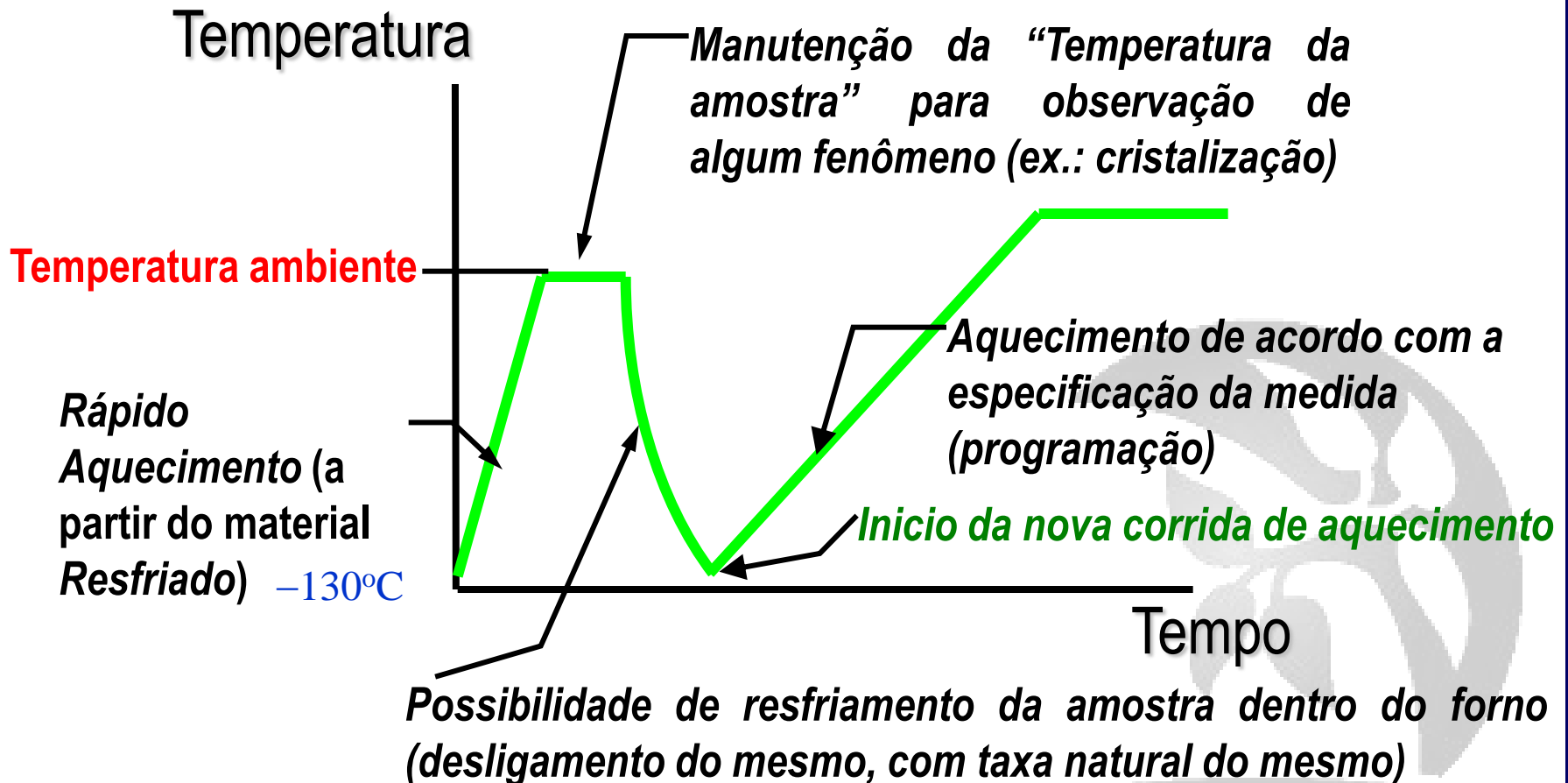


Diagrama esquemático de uma curva ATD / CVD. Área debaixo dos picos pode corresponder à mudanças de entalpia que podem ser quantificadas.



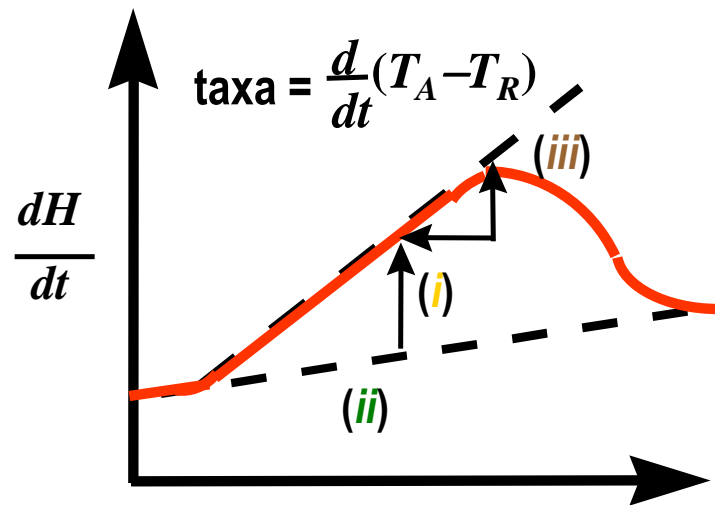
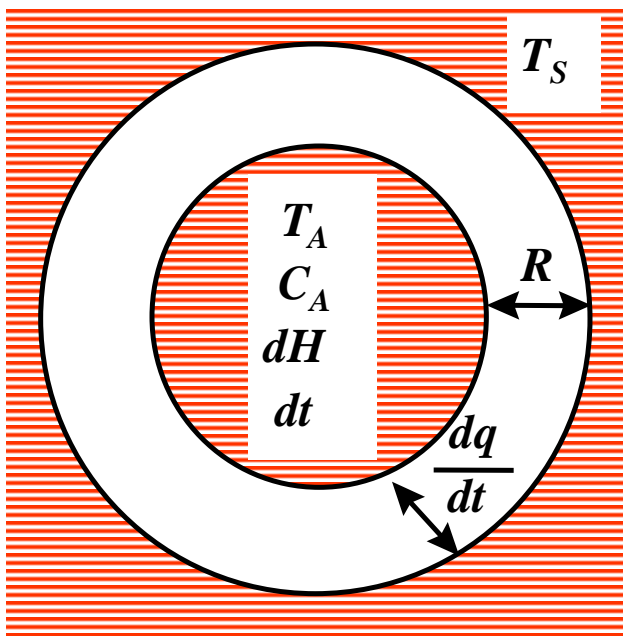
Técnicas com Possibilidades de Estudos Variados em Função do Tempo ...





Universidade
Federal
da Bahia

Breve Teoria: ATD / CDV



- C_A = Cap. Calorífica Amostra
- C_R = Cap. Calorífica Ref.
- H = entalpia
- q = calor absorvido/emitado
- R = Resistência térmica
- T_S = temperatura fonte calor

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{-\frac{dq}{dt}}_i + \underbrace{(C_A - C_R) \frac{dT_S}{dt}}_{ii} - \underbrace{RC_A \frac{d^2 q}{dt^2}}_{iii}$$

Diagrama esquemático de uma célula de análise térmica e sua curva ATD / CVD correspondente.

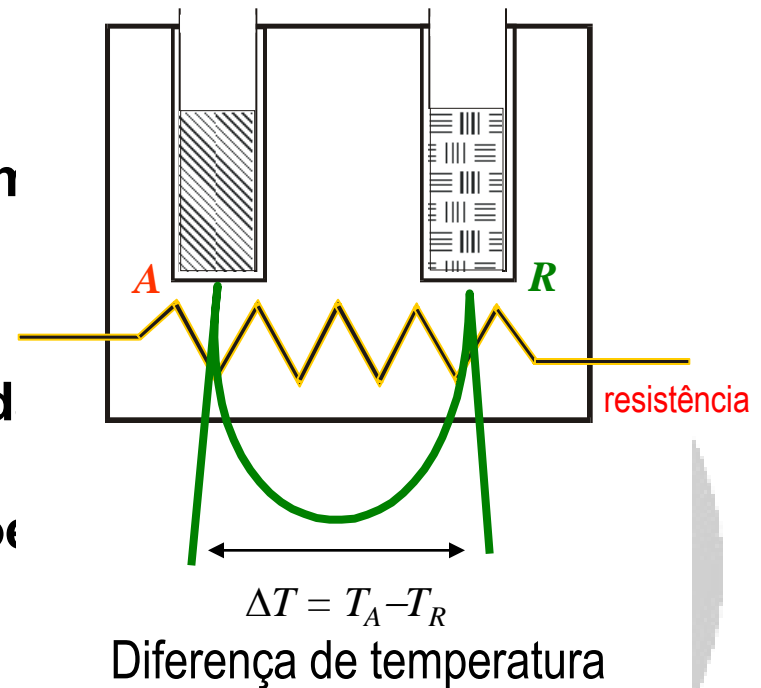


Detalhamento: ATD

Análise Térmica Diferencial (**ATD**): *Differential thermal analysis*

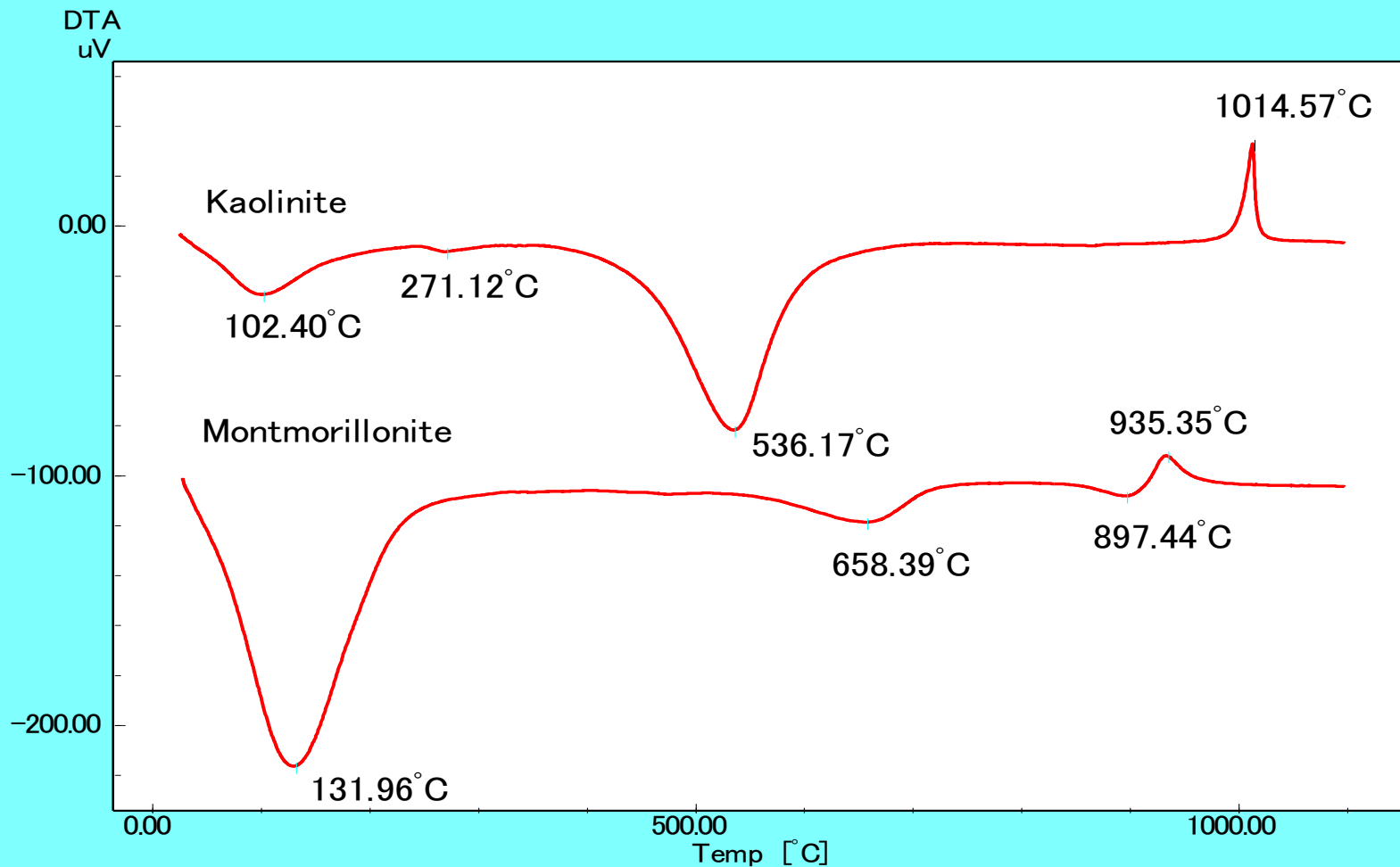
Características:

- ◆ Registro da diferença de temperatura entre amostra (**A**) e referência (**R**)
- ◆ Amostra e referência submetidos a um mesmo aquecimento controlado (resistência) – forno único
- ◆ Método registra mudanças relacionadas à transformações de fase (estrutura cristalina, fusão, sublimação...), variações de entalpia e reações químicas
- ◆ Massa de até 150 mg
- ◆ Não é muito preciso





Curvas ATD de Argilas: Caolinita & Montmorillonita





Universidade
Federal
da Bahia

Shimadzu *Differential Scanning Calorimeter* DSC-60



■ Detalhamento: Calorimetria Diferencial de Varredura (CVD)



Controlador da atmosfera interna do forno (controle do fluxo de gases)

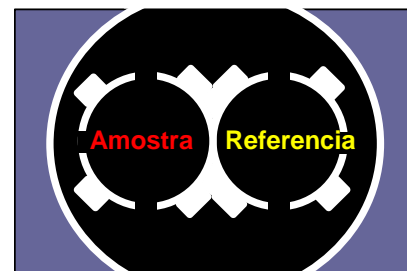


Detalhamento: CDV poten.

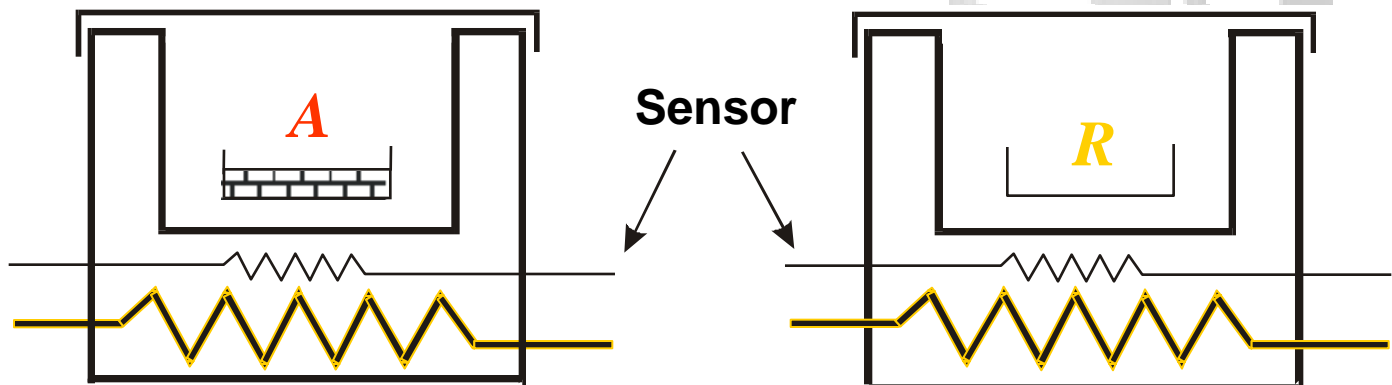
Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) por compensação de potência: *Differential Scanning Calorimetry*

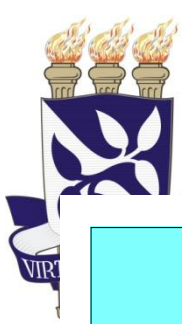
Características:

- ◆ **Dois fornos**, cada um com aquecimento exclusivo
- ◆ Quando o termopar registra uma diferença de temperatura entre **A** e **R**, o equipamento controla a potencia de forma a compensar esta diferença e manter mesma **T** entre **A** e **R**
- ◆ Limite de temperatura em $\approx 600-800^{\circ}\text{C}$
- ◆ Amostras pequenas (até $\approx 15\text{ mg}$) – atmosfera controlada (gases inertes)
- ◆ Registro da potencia para manter **A** com mesma **T** de **R** (ou calor emitido / liberado num intervalo de tempo)

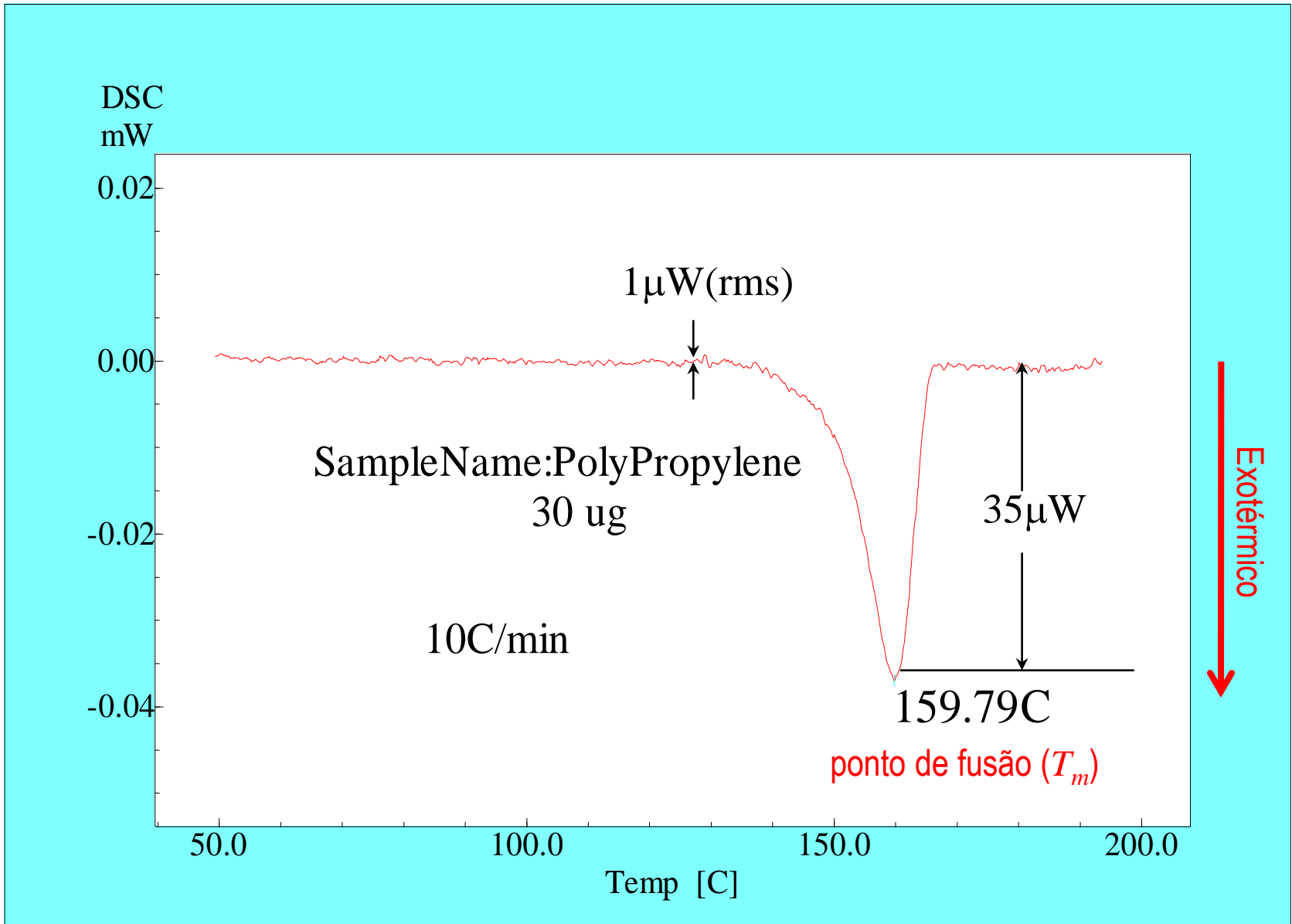


Vista superior interna do equipamento





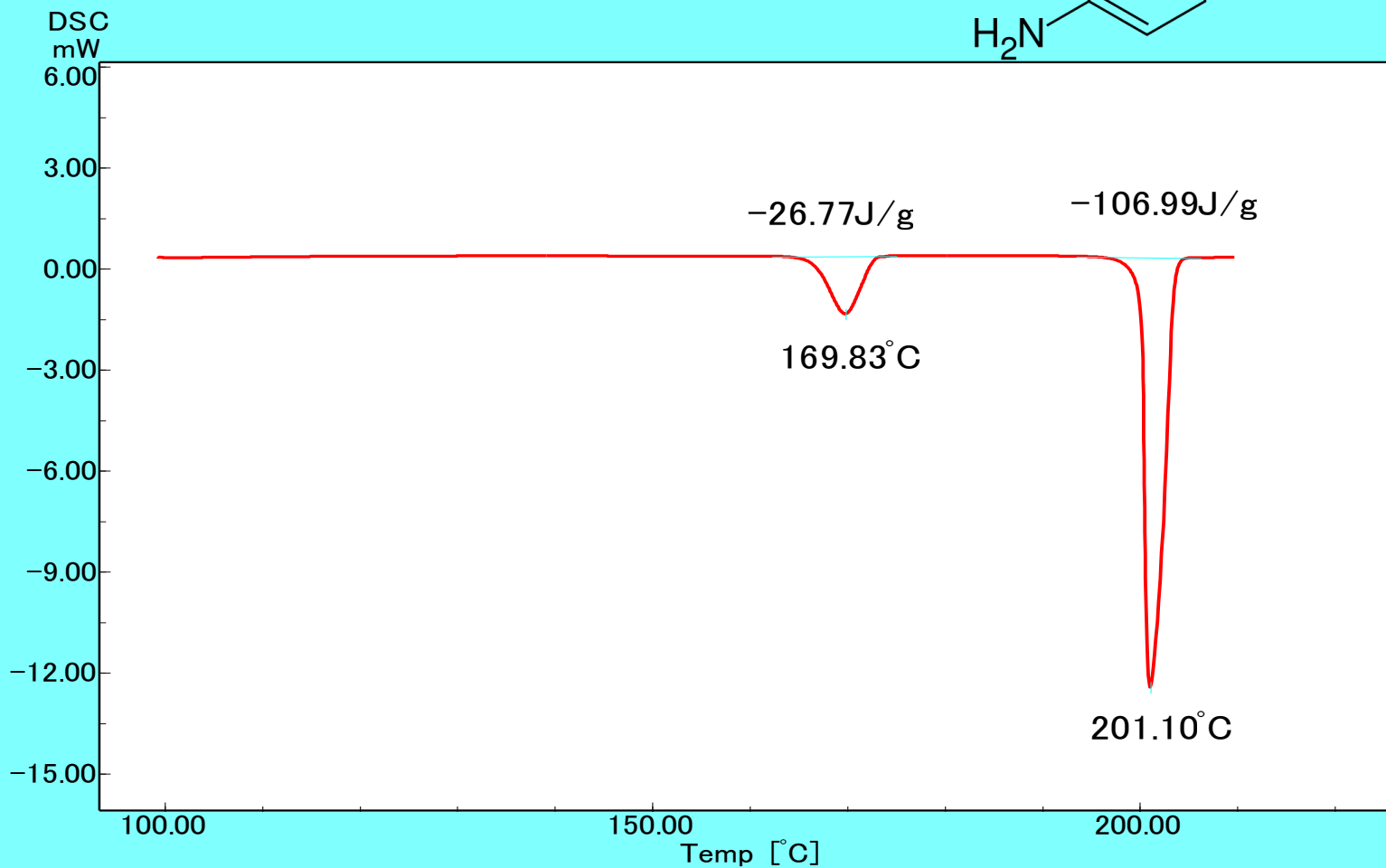
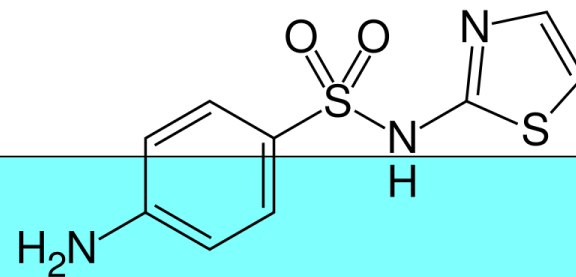
Curva DSC de Polipropileno





Universidade
Federal
da Bahia

Curva DSC de Sulfatiazol

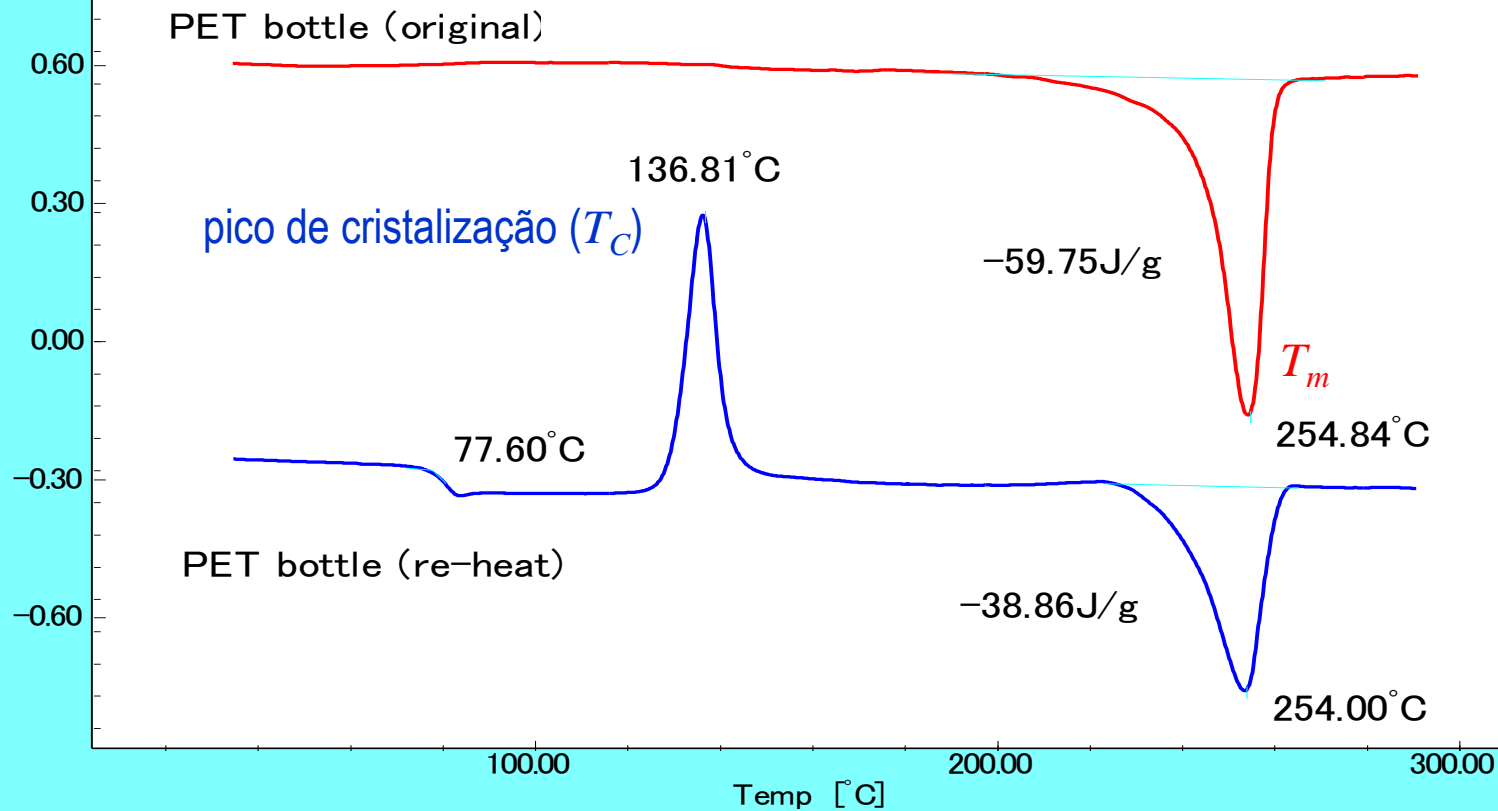




Universidade
Federal
da Bahia

Curvas DSC de PET: 1ª Corrida & Re-aquecido / 2ª Corrida

DSC
mW/mg

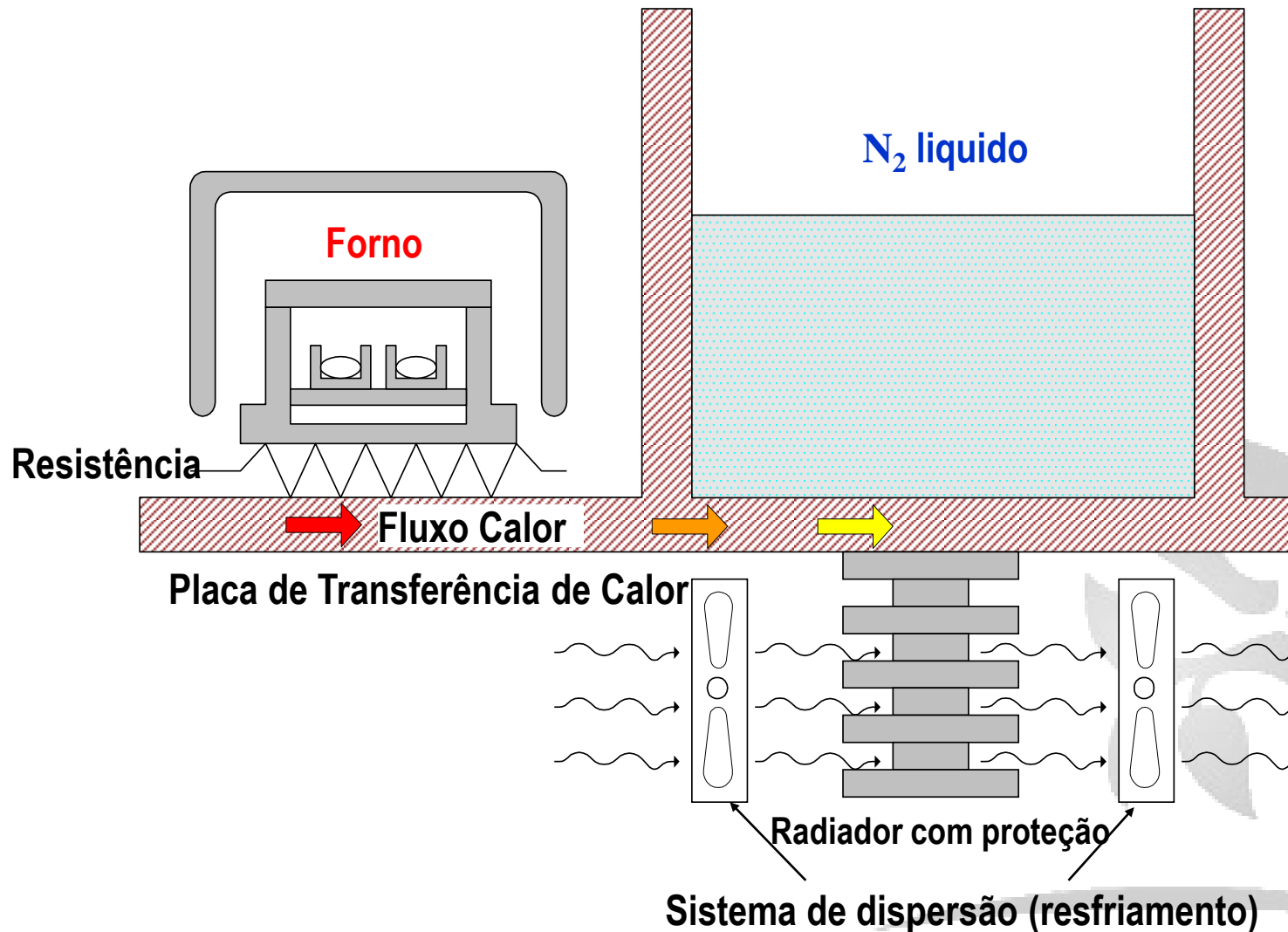




Universidade
Federal
da Bahia

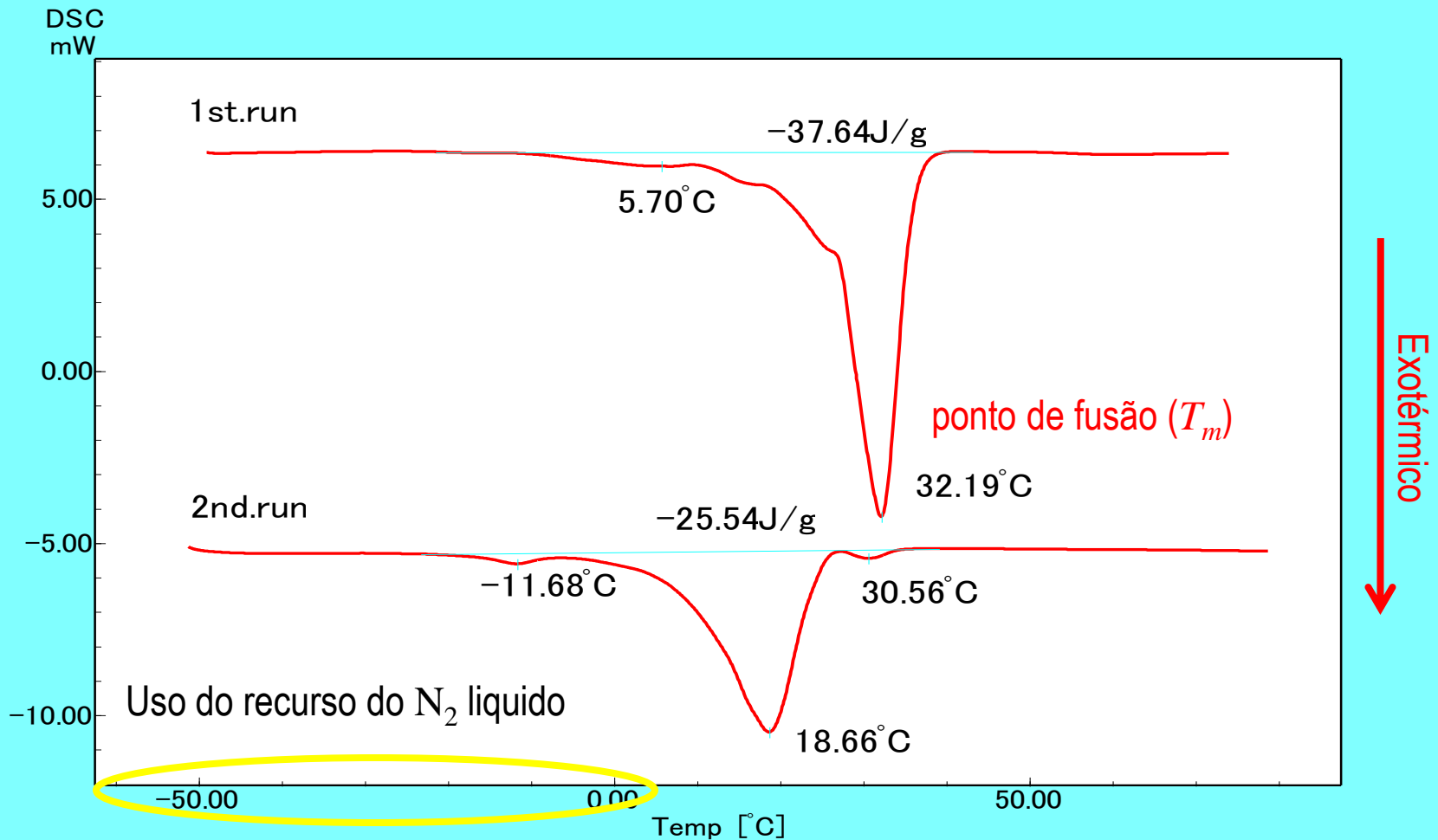
DSC com Camara Fria

- Melhor medição de Capacidade Calorífica
- Banho de N_2 liquido com radiador e dispersores de calor





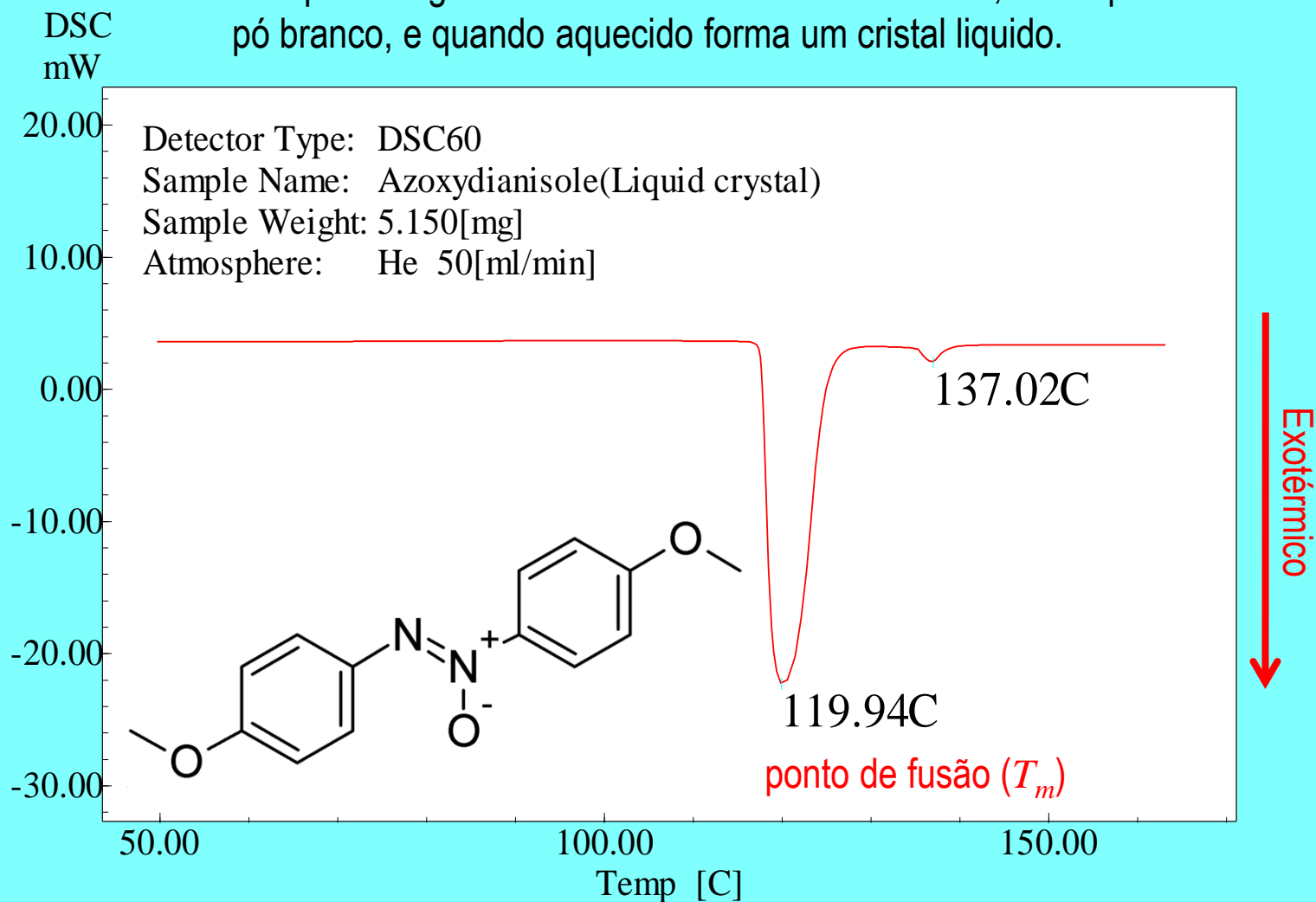
Curvas DSC de Chocolate: 1ª Corrida & 2ª Corrida

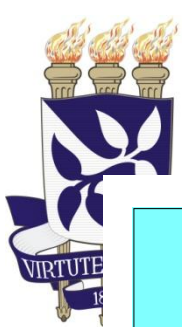




Curva DSC de Azoxyanisole

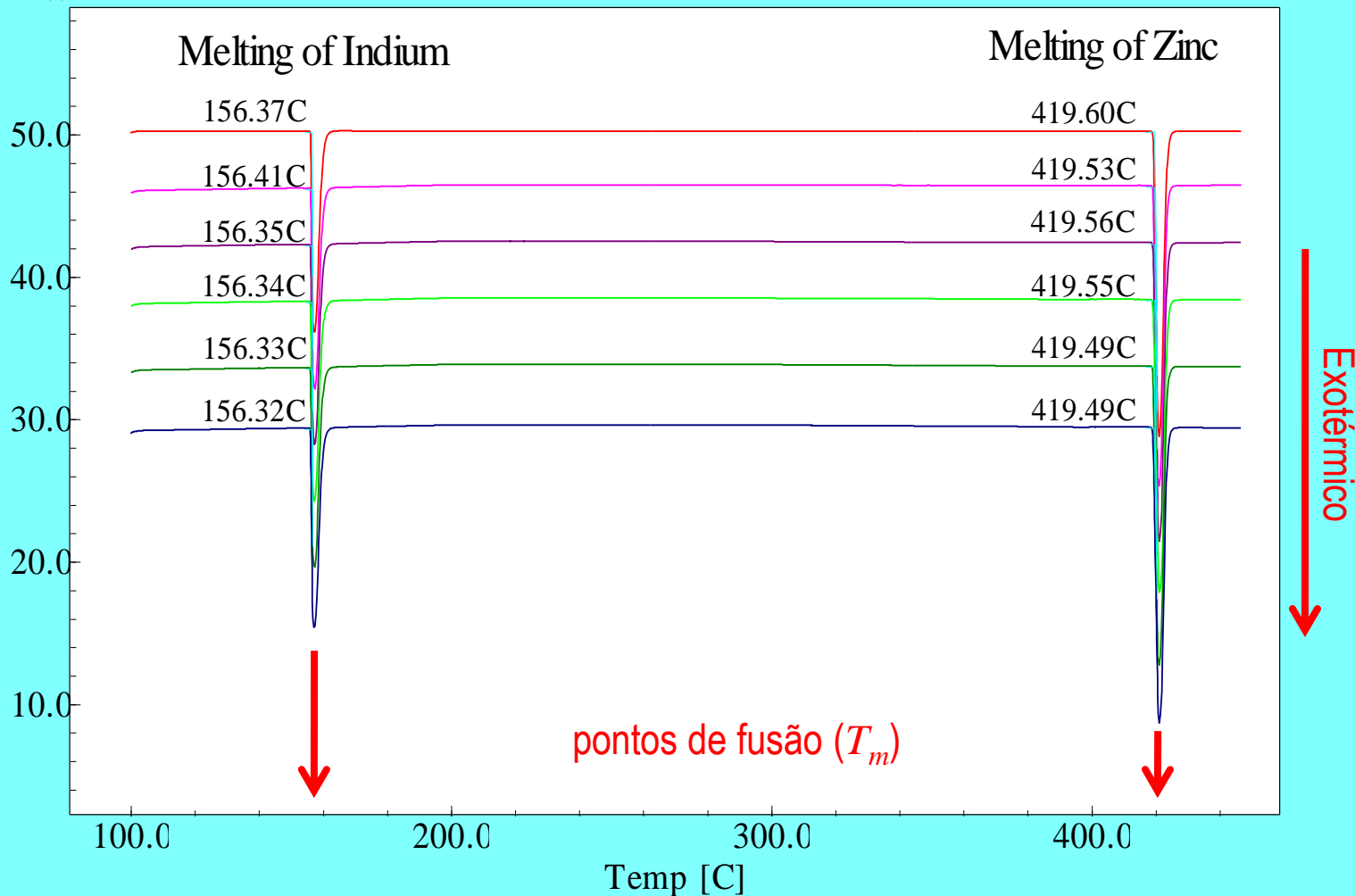
Composto orgânico e aromático. No estado sólido, corresponde a um pó branco, e quando aquecido forma um cristal líquido.





Reprodutibilidade Medidas

DSC
mW





Detalhamento: CDV fluxo

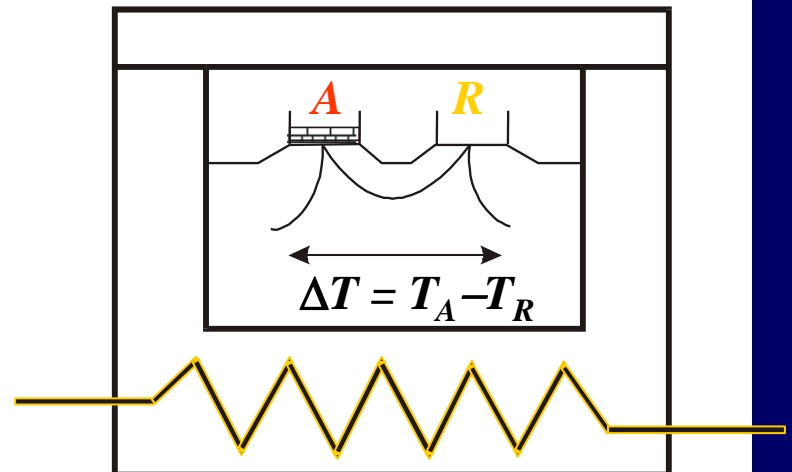
Calorimetria Diferencial de Varredura (**CDV**) por compensação de fluxo de calor: *Differential Scanning Calorimetry*

Características:

◆ **Princípio:** diferença de temperatura entre **A** e **R** ocorre devido à alguma transformação (cristalização, fusão, reação química...). Isto gera uma diferença de fluxo de calor (dH/dt) entre forno e **A** e entre forno e **R**, da forma:

$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{\text{forno},A} - \left. \frac{dH}{dt} \right|_{\text{forno},R} \approx T_A - T_R$$

- ◆ **UNE** as Vantagens do ATD com as do CDV de Compensação de Potência
- ◆ Fácil de operar - permite uso rotineiro
- ◆ Preciso - *único forno*
- ◆ Mais estável - Temperaturas até ≈ 1600 °C
- ◆ Necessita de linha base

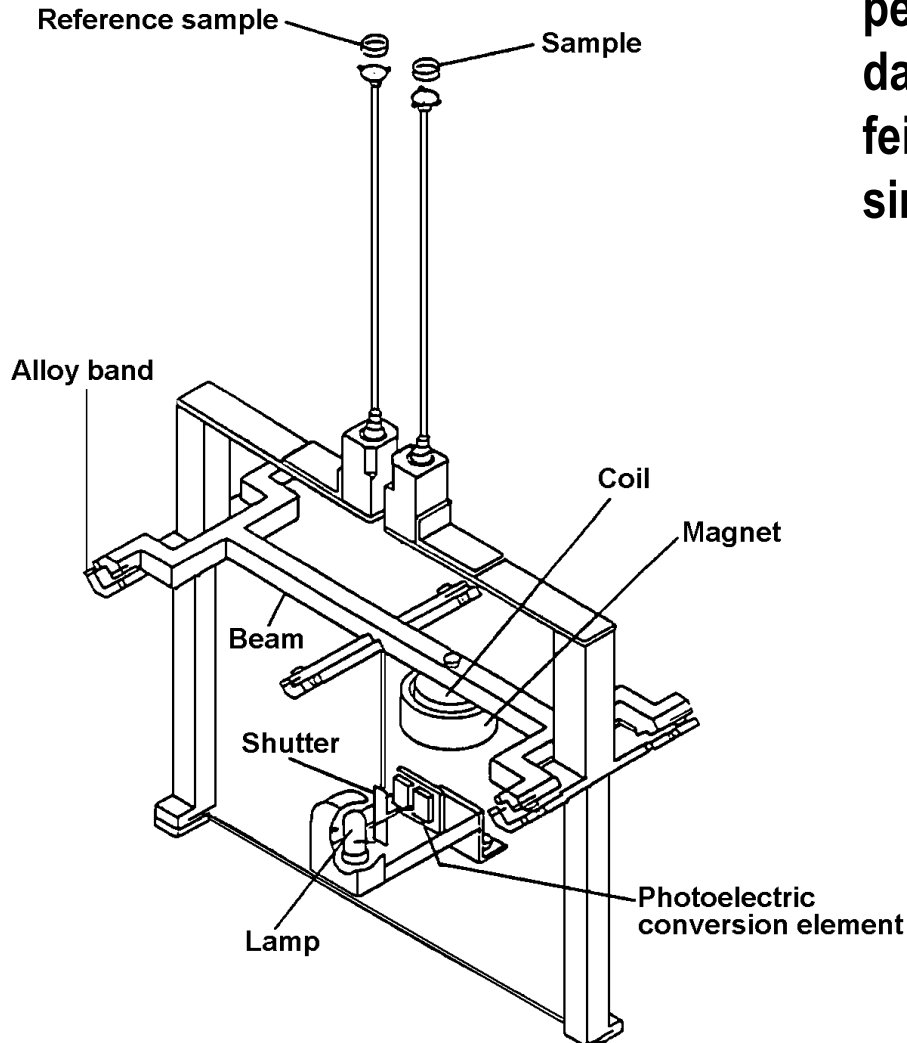




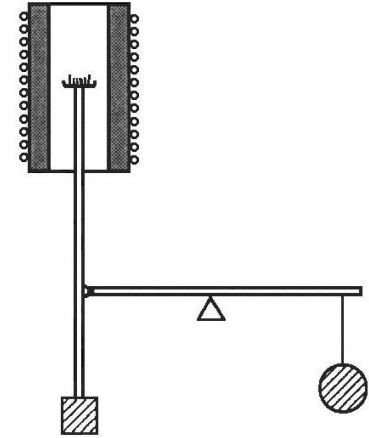
Universidade
Federal
da Bahia

Termogravimetria (TG)

Mecanismo de Roberval

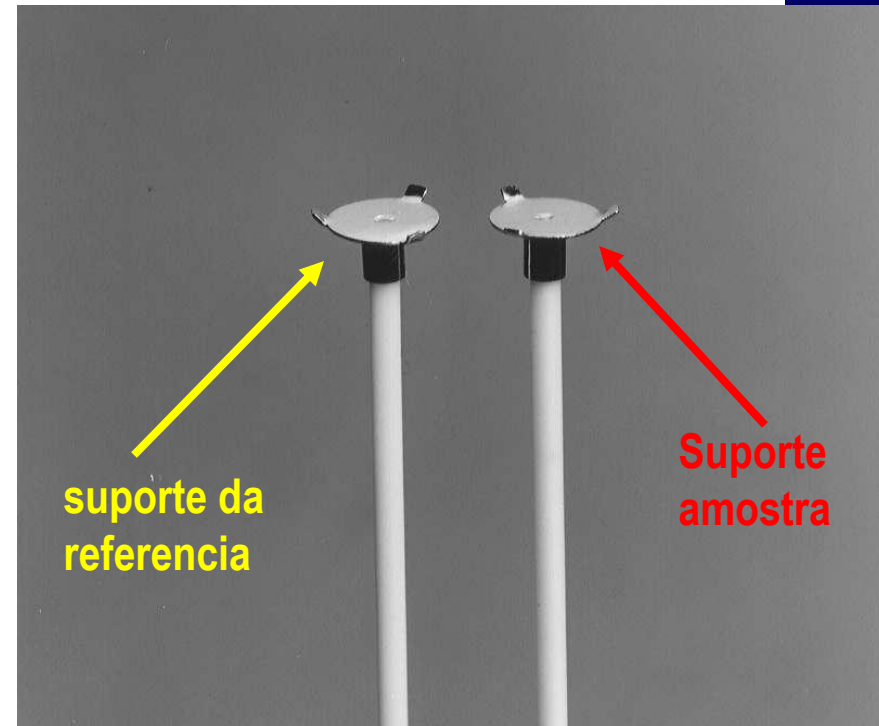


- A medição da perda de massa e da temperatura é feita de forma simultânea



suporte da
referencia

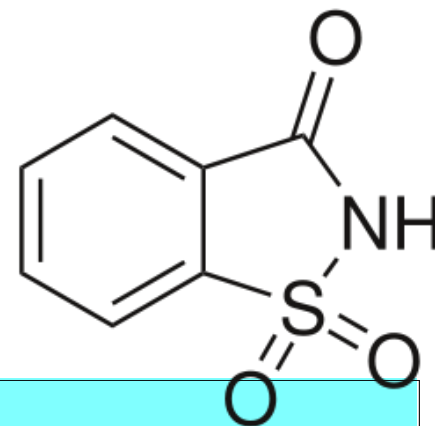
Suporte
amostra



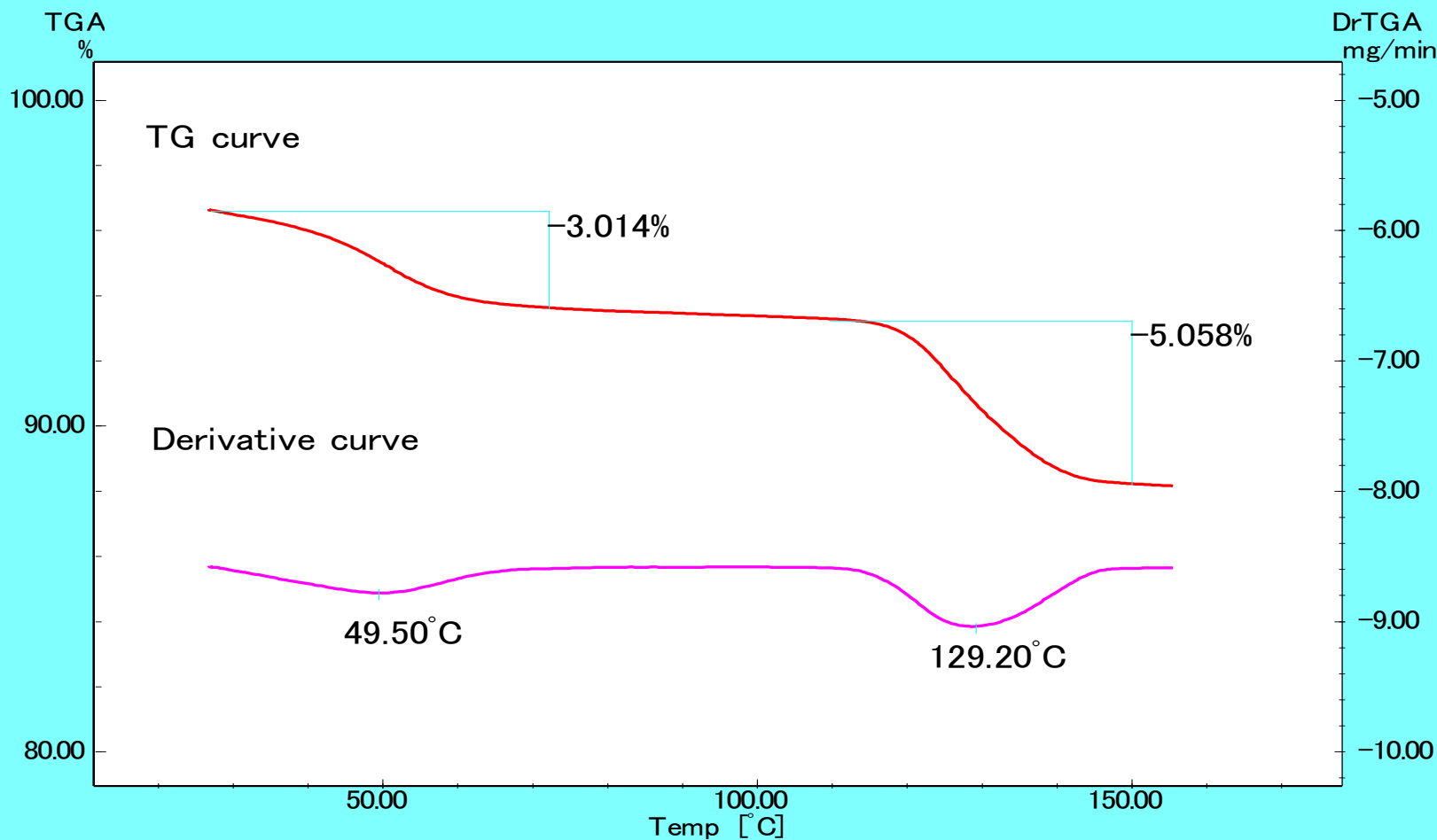


Universidade
Federal
da Bahia

TG de Sacarina



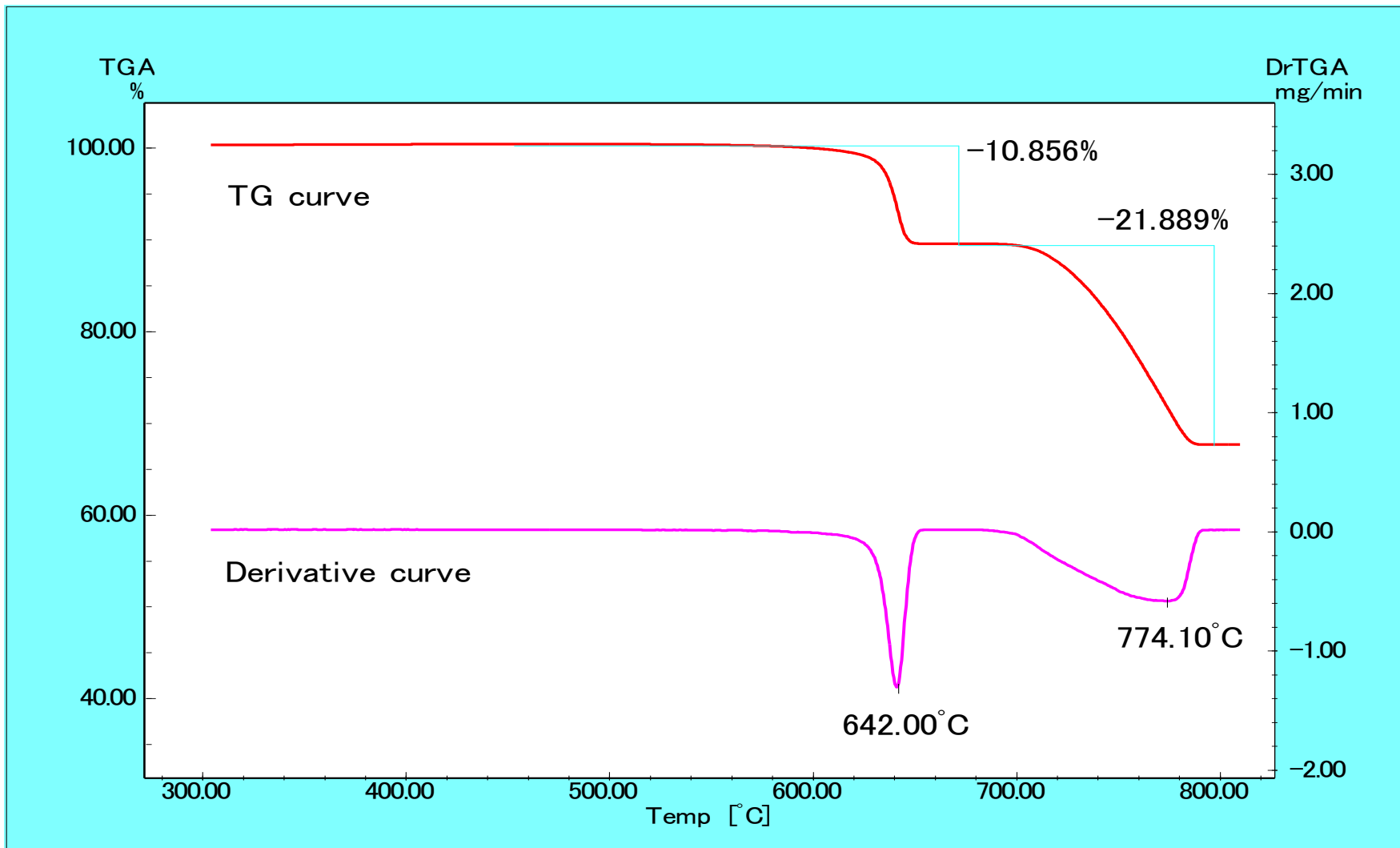
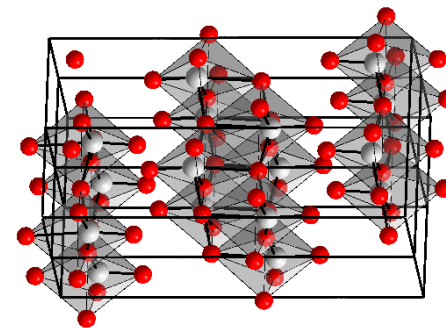
■ Adoçante artificial





Universidade
Federal
da Bahia

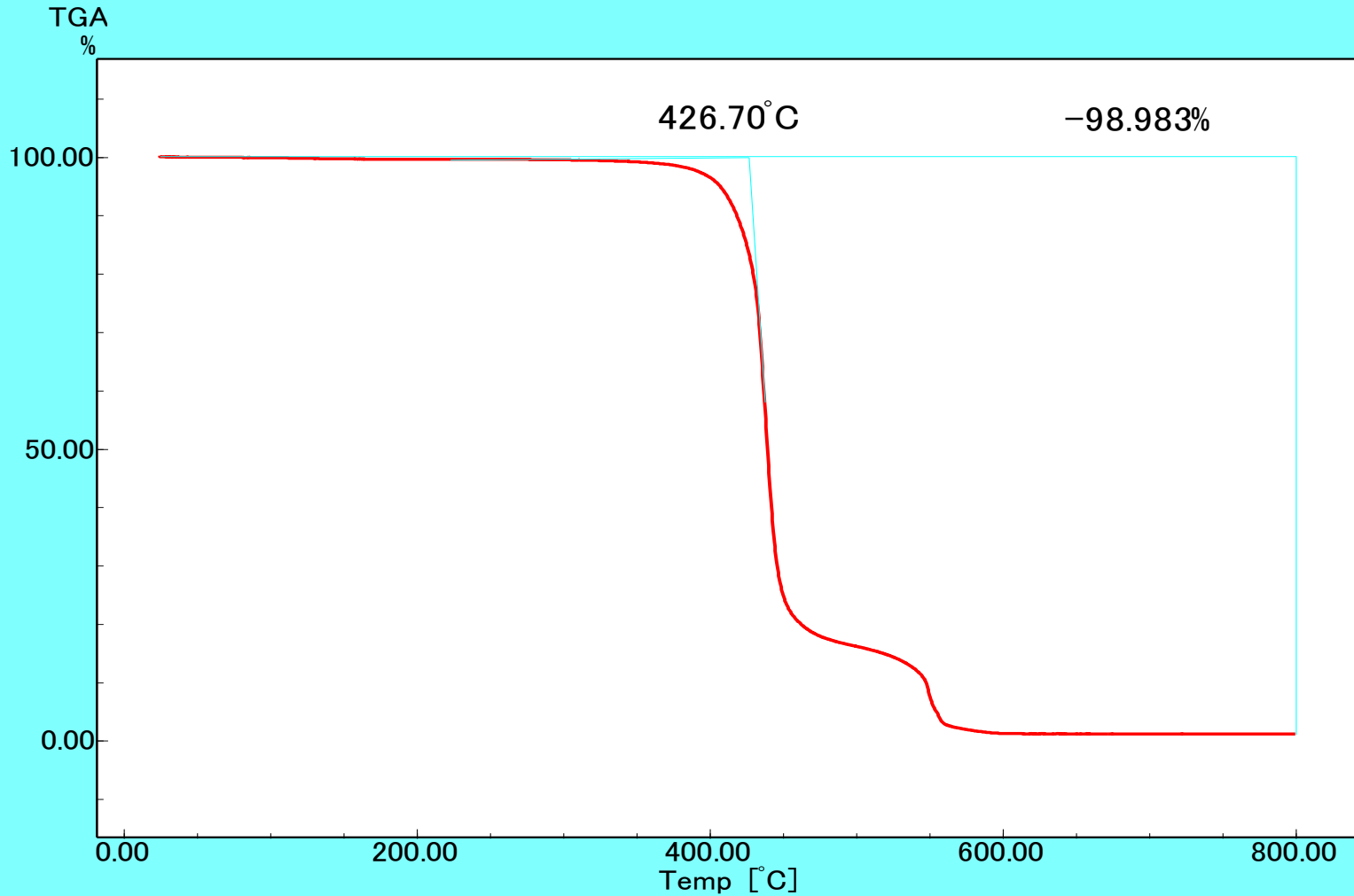
TG de MoO_3





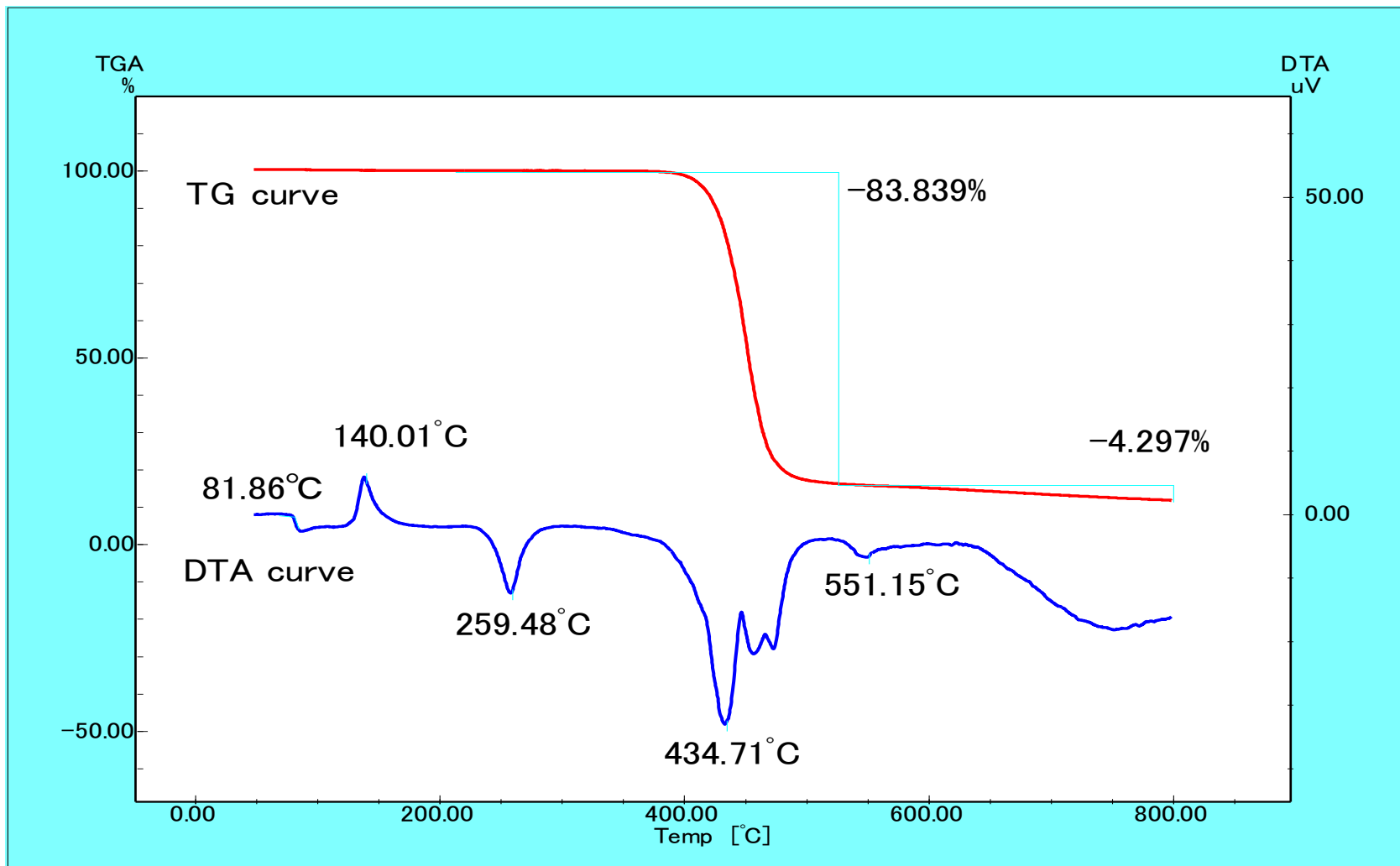
Universidade
Federal
da Bahia

TG de PET (atmosfera ambiente)



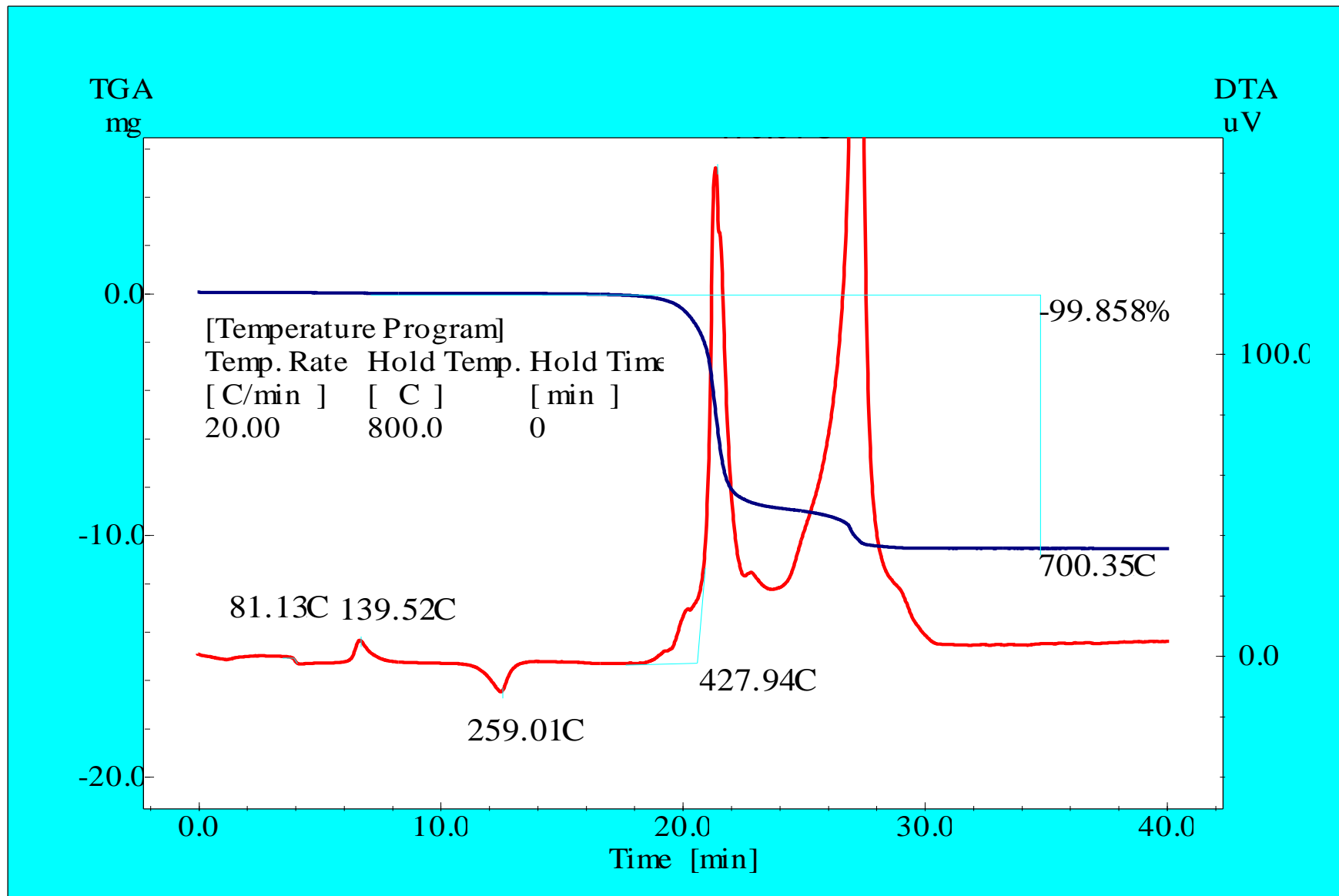


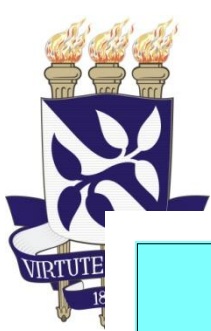
TG + DTA de PET (sob nitrogênio): Corrida simultânea (DTG)





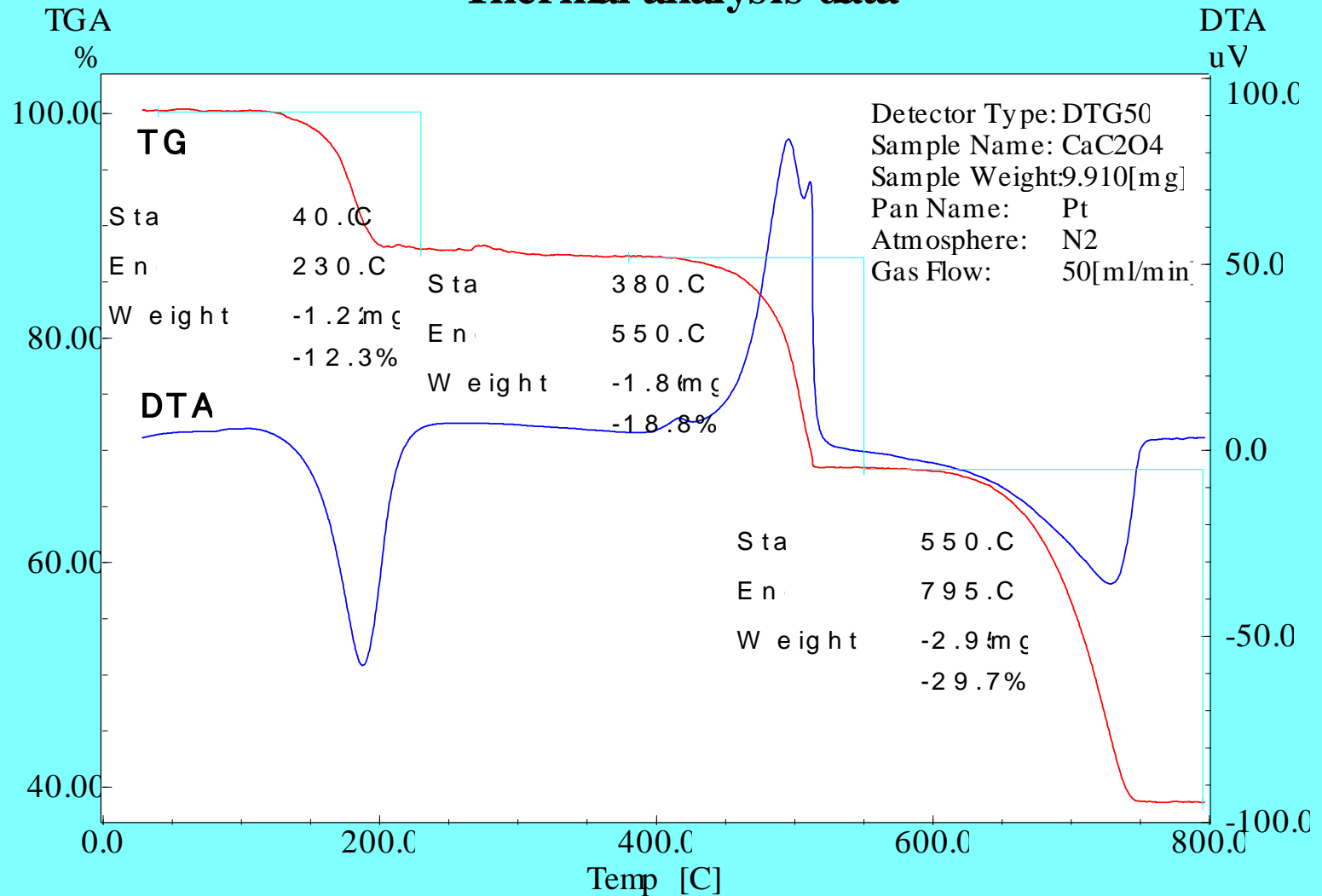
DTG de PET (sob ar ambiente)





DTG de CaC_2O_4

Thermal analysis data

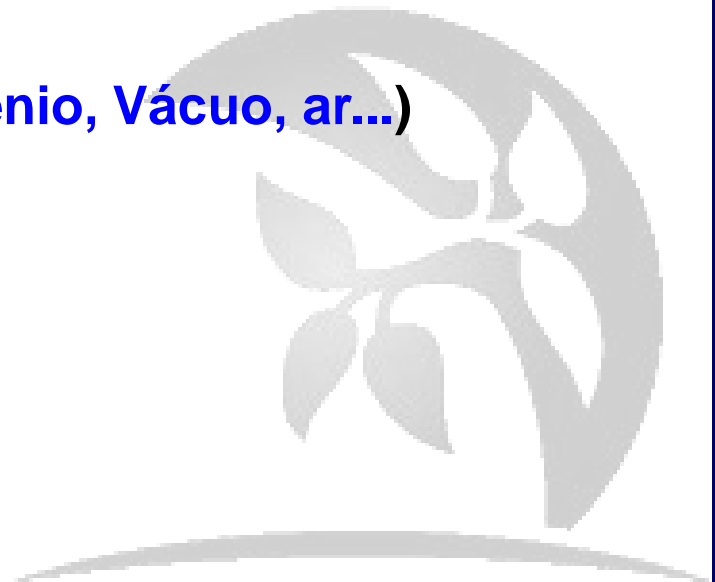




Fatores Importantes

Em análise térmica pelo menos **9** (NOVE) parâmetros experimentais devem ser considerados, pois podem influenciar nas medições

- 1** Taxa de aquecimento (**2, 5, 10, 15, 20, 30 e 40 °C/min**)
- 2** Tamanho das Partículas (**pó, bulk...**)
- 3** Geometria e material do cadinho (**Pt, Al₂O₃, Au, C, Al...**)
- 4** Efeito da cobertura do cadinho
- 5** Atmosfera do forno (**Argônio, Nitrogênio, Vácuo, ar...**)
- 6** Posição de medida
- 7** Quantidade da amostra testada
- 8** Grau de empacotamento da amostra
- 9** Tipo dos termopares





Homenagem

Caricatura de Boltzmann feita pelo genro, Karl Przibram



Túmulo de Boltzmann no cemitério Zentralfriedhof, Viena, Áustria





Referências

- *Thermal Methods of Analysis* – Wendlandt
- *Differential Scanning Calorimetry* – Höhne, Hemminger & Flammersheim
- *Thermal Analytical Methods of Investigations* – Garn
- *Inorganic Thermogravimetric Analysis* – Duval
- *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis* – Sibilía
 - Netzsch: <http://www.netzsch.com.br>



Referências

- *Thermal Methods of Analysis* – Wendlandt
- *Differential Scanning Calorimetry* – Höhne, Hemminger & Flammersheim
- *Thermal Analytical Methods of Investigations* – Garn
- *Inorganic Thermogravimetric Analysis* – Duval
- *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis* – Sibilía
 - Netzsch: <http://www.netzsch.com.br>



Referências

- ***Fundamentals of Materials Science & Engineering: and interactive e-text, 5th Edition*** – William Callister, John Wiley & Sons (2001)
- ***Fundamentals of Physics*** – David Halliday, Robert Resnick & Jearl Walker, Wiley (2008)

MEV de fibras de sílica reunidas de uma placa isolante do ônibus espacial. Cortesia de Daniel Leiser (NASA) – Shackelford – *Ciencia dos Materiais*, Cap. 7

