

# "MÉTODO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUXO DE CALOR CONHECIDO"\*

KLEMENSAS RIMGAUDAS JURAITIS<sup>a</sup>  
JOÃO BAPTISTA DOMICIANO<sup>a</sup>  
WALTER SANO<sup>b</sup>  
CLEMÊNCIO TEODORO DOTTO<sup>a</sup>

## ABSTRACT

*In this paper we presented an alternative technique for the method of **Differential Analysis**. This technique used a known heat flow instead of constant heat flow. The application of this new technique simplifies the equipment and quickens the report of data without the loss of information, but it increases difficulties for data analysis. The technique was tested in the determination of Structural Phase Transition of  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  monocrystal, whose results agreed with the ones obtained from **Electron Paramagnetic Resonance, Differential Thermal Expansion and Adiabatic Calorimeter Techniques**.*

**KEY WORDS:** *Differential Thermal Analysis; Dihydrated Nickel Chloride; Structural Phase Transition.*

## 1 - INTRODUÇÃO

O método de Análise Térmica Diferencial "ATD", está relacionado com a descoberta do termopar. Um dos pioneiros da ATD foi Le Chatelier, que em 1886 e 1887

utilizou termopares no estudo das transições que ocorriam em certas substâncias minerais. As suas observações foram realizadas pelo método de registro direto da temperatura da amostra, quando submetida ao aquecimento ou ao esfriamento. Este método foi melhorado por Robert-

<sup>a</sup> Departamento de Física — CCE/Universidade Estadual de Londrina.

<sup>b</sup> Instituto de Física — CCE/Universidade de São Paulo.

\* Agradecemos ao suporte financeiro do CNPq e a CAPES/Universidade Estadual de Londrina. Os autores agradecem ao Antônio Carlos Inagaki pela confecção dos gráficos.

Austen em 1891, ao realizar, pela primeira vez, uma medida diferencial com o uso de um referencial, registrando as diferenças de temperaturas entre a amostra e um padrão escolhido. Os métodos e as técnicas de registro evoluíram no tempo, sem, contudo, alterar os seus princípios básicos, como podemos observar nos trabalhos WENDLANT (1964)<sup>1</sup>, MACKENZIE (1972)<sup>2</sup> e BLAZEK (1972)<sup>3</sup>.

A grande vantagem do método de ATD reside na rapidez do processo experimental, pois é um processo dinâmico na quantidade de amostra utilizada, que é pequena, e na possibilidade de se determinar a histerese térmica, o que contrasta fundamentalmente com o método calorimétrico adiabático, que somente permite determinar a curva de aquecimento. Por outro lado, as informações quantitativas obtidas com o método da ATD têm sido pobres, até hoje.

Toda transformação física libera ou absorve calor, causando, desta forma, uma mudança no comportamento da temperatura da amostra. A análise térmica diferencial, ATD, é capaz de determinar essas mudanças de temperatura, registrando todas as variações de entalpia, exo ou endotérmicas, causadas por qualquer mudança estrutural, magnética ou eletrônica. É um método dinâmico no qual as condições de equilíbrio não são levadas em conta; assim, as temperaturas nas quais ocorrem as mudanças não correspondem exatamente às temperaturas de equilíbrio termodinâmico. Visto que a temperatura de transição resultante, é característica da substância investigada sob determinadas condições experimentais, pode-se usar este fato na sua identificação. O fato importante para uma dada mudança não é a quantidade total de calor absorvido ou liberado, mas a taxa  $dQ/dt$  com que ocorre a absorção ou liberação de calor, durante a mudança da amostra. Isto determina a necessária sensibilidade do aparelho.

Fizemos uma montagem experimental adequada para utilizar o método de registro direto da curva de análise térmica diferencial. Normalmente os equipamentos de ATD operam com fluxo de calor constante. Em nossos experimentos usamos fluxo de calor conhecido, através da fixação das temperaturas inicial e final do sistema; esse processo produz uma curva padrão e, então, podemos obter os pontos de transição de fase da amostra, a partir dos desvios da referida curva. Conforme discussão na seção 4, este procedimento permite determinar, com boa precisão, a região de transição de fase, bem como avaliar a natureza da transição térmica. É muito boa a reprodutibilidade dos resultados.

Para testar o nosso método experimental, fizemos medidas com o cristal de  $Ni^{++}Cl_2 \cdot 2H_2O$ , a partir das quais pudemos observar uma transição de fase nas temperaturas de 200 e 220 K. nos processos de esfriamento e aquecimento respectivamente, com uma histerese térmica de 20 K, conforme discussão na seção 4. Estes resultados concordam com os obtidos através de outras técnicas: Ressonância Paramagnética Eletrônica<sup>4</sup>, Expansão Térmica Diferencial<sup>5</sup> e Calorimetria Adiabática<sup>6</sup>.

## 2 - MÉTODO EXPERIMENTAL

O método experimental tradicional de obtenção da

curva de ATD consiste no aquecimento (ou esfriamento) da amostra e do material de referência em igualdade de condições, e fazendo-se os registros simultâneos da temperatura da amostra e da diferença de temperaturas entre a amostra e o material de referência. O processo de aquecimento (ou esfriamento) é realizado numa taxa constante no tempo; o fluxo de calor é idêntico na amostra e no material de referência e a temperatura cresce (ou decresce) linearmente com o tempo, enquanto a diferença de temperatura observada é constante e o registro é horizontal, exceto na região da transição de fase, conforme figura 1.

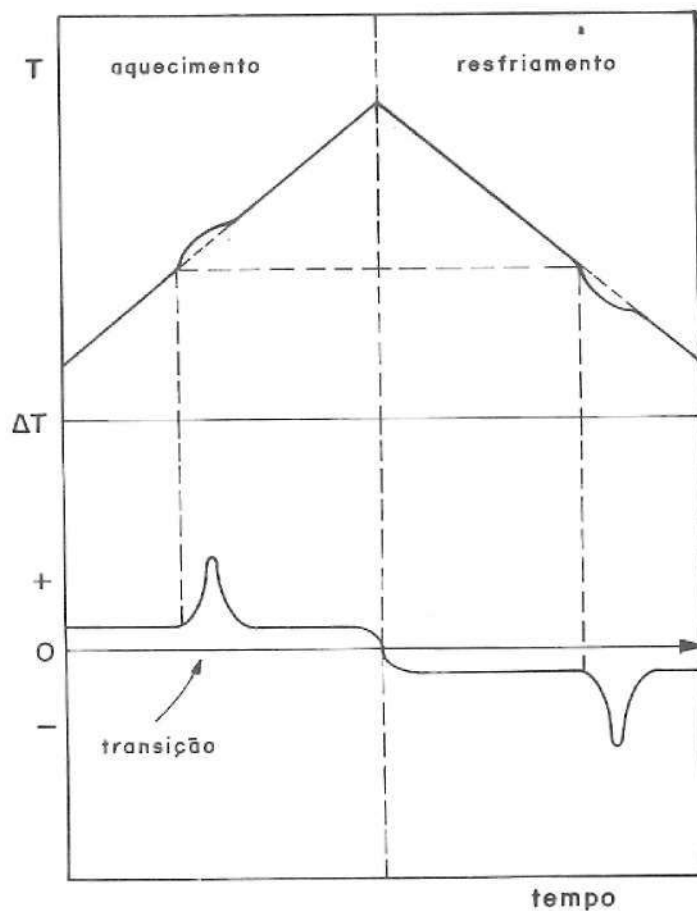


FIGURA 1 - Representação esquemática das curvas obtidas para a transição de fase obtida na Análise Térmica Diferencial de acordo com a técnica de fluxo de calor constante

Neste trabalho desenvolvemos um processo alternativo, em que o aquecimento (ou esfriamento) é realizado numa taxa conhecida no tempo. Utilizamos o decaimento livre entre duas temperaturas fixas, pois, neste caso, a taxa é conhecida no tempo, seguindo a lei de esfriamento de Newton<sup>7</sup>:

$$dT/dt = -k(T - T_f) \quad [i]$$

onde  $T$  é a temperatura,  $t$  é o tempo,  $T_f$  é a temperatura da vizinhança da amostra e  $k$  é uma constante que depen-

de da condutividade térmica  $\chi$ , do calor específico  $C_p$ , da densidade  $\rho$  e da forma geométrica da amostra  $\gamma$ , através da seguinte relação:

$$k = \frac{\gamma \cdot \chi}{\rho \cdot C_p} \quad [2]$$

A curva de crescimento (ou de decaimento) da temperatura em função do tempo, dadas as temperaturas inicial e final,  $T_i$  e  $T_f$ , é dada por:

$$T = T_i + (T_f - T_i) \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad [3]$$

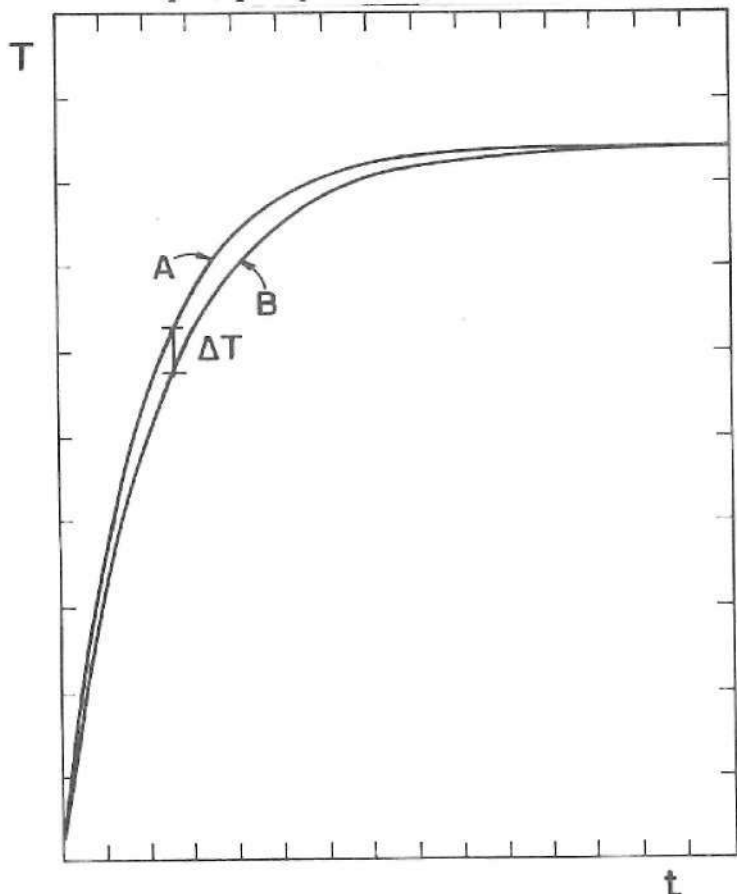


FIGURA 2 – Gráfico das variações da temperatura em função do tempo de duas amostras A e B, submetidas a uma mesma variação de aquecimento térmico.

A curva da diferença de temperatura, entre a temperatura da amostra  $T_a$  e a temperatura do material de referência  $T_r$ , pode ser facilmente obtida sabendo-se que as temperaturas inicial e final são as mesmas para ambas as substâncias, e que são diferentes as constantes de proporcionalidade,  $k_a$  e  $k_r$  como pode ser observado no desenho da figura 2., assim:

$$\Delta T = T_r - T_a = (T_f - T_i) \cdot [\exp(-k_a \cdot t) - \exp(-k_r \cdot t)] \quad [4]$$

cujo grafico segue uma curva padrão, conhecida, como se pode ver na figura 3(a). Quando há uma transição de fase, esta surge como uma descontinuidade da curva padrão figura 3(b). A partir da configuração do desvio podemos

dizer que tipo de transição ocorreu (transformação exo ou endotérmica), qual é a temperatura de transição, quanto vale a histerese térmica, bem como, permite estimar o cálculo aproximado da entalpia.

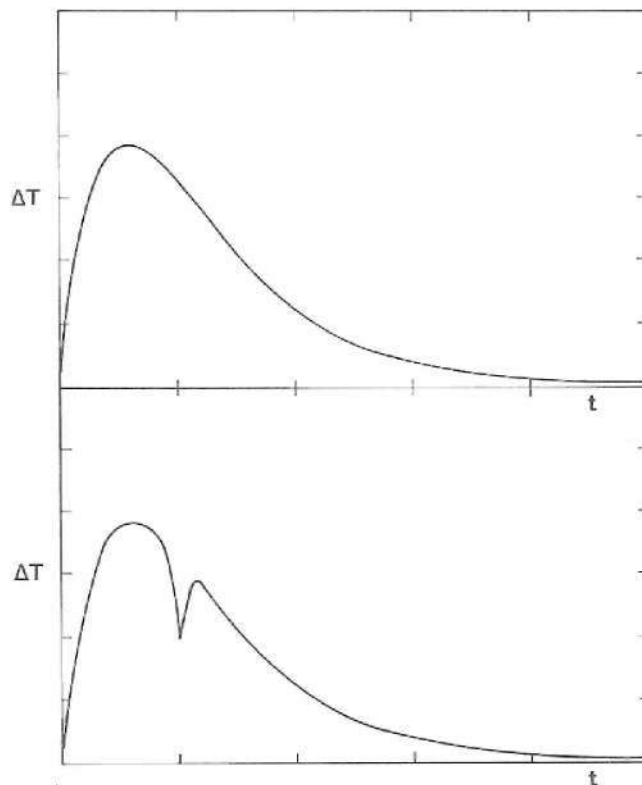


FIGURA 3 – Gráfico da curva padrão  $\Delta T \times t$  segundo a técnica de fluxo de calor conhecido. (a) Linha base, sem transição de fase. (b) Linha com transição de fase.

Na figura 4. esquematizamos uma curva padrão de ATD, com uma transição de fase, indicado as temperaturas do início e do fim da transição. O cálculo da entalpia se baseia na obtenção do valor da área hachuriada da figura 4. conforme a discussão relatada por BLA2EK<sup>2</sup>. Este cálculo será objeto de estudo em nossos trabalhos futuros.

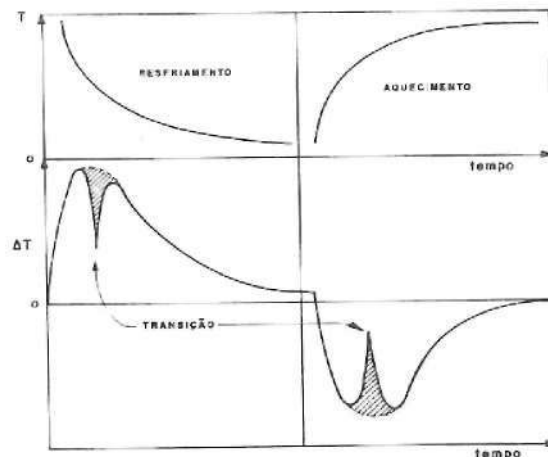


FIGURA 4 - Representação esquemática das curvas obtidas para a transição de fase obtida na Análise Térmica Diferencial de acordo com a técnica de fluxo de calor conhecido, onde a área hachuriada permite o cálculo da entalpia de transformação.

## 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado pode ser observado no desenho esquemático da Figura 5. Consiste de dois registradoras potenciométricas, sendo que um registra a temperatura das amostras em relação ao gelo fundente e o outro registra a diferença de temperatura entre a amostra e o padrão, o "dewar" de nitrogênio líquido serve de fonte fria enquanto que o ar ambiente circundante serve de fonte quente. O sistema porta-amostras está esquematizado detalhadamente na figura 6. Compreende um cilindro de material de PVC isolante, dotado de três cavidades cilíndricas rigorosamente iguais; nas cavidades introduzimos fios termopares, sobre os quais colamos com tinta de prata as amostras e os padrões, cujas ligações descrevemos mais adiante. O cilindro de PVC tem a função de homogenizador das temperaturas nas amostras. Em duas cavidades, colocamos a substância de referência e no último a amostra a ser analisada. Numa das cavidades, o material de referência "P", constituído de um pedaço de cobre com dimensões iguais as da amostra, fornece a temperatura do sistema, enquanto os outros dois fornecem a diferença das temperaturas entre a amostra "S" e o padrão "P". O resfriamento do conjunto porta-amostras é obtido com a introdução rápida do sistema no recipiente criogênico, até uma altura adequada acima da superfície do nitrogênio líquido. O aquecimento é obtido ao se retirar rapidamente o sistema para mais acima da superfície do nitrogênio líquido. As leituras, da temperatura e da diferença das temperaturas, devem ser realizadas simultaneamente, o que é possível utilizando-se os dois registradores potenciométricos.

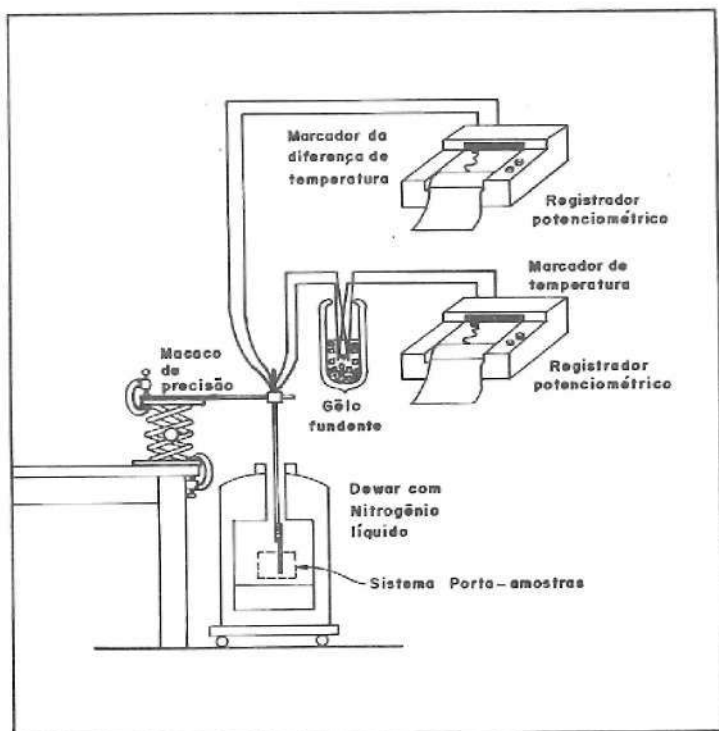


FIGURA 5 – Desenho esquemático do sistema utilizado para efetuar as medidas de Análise Térmica Diferencial pela técnica de fluxo de calor conhecido.

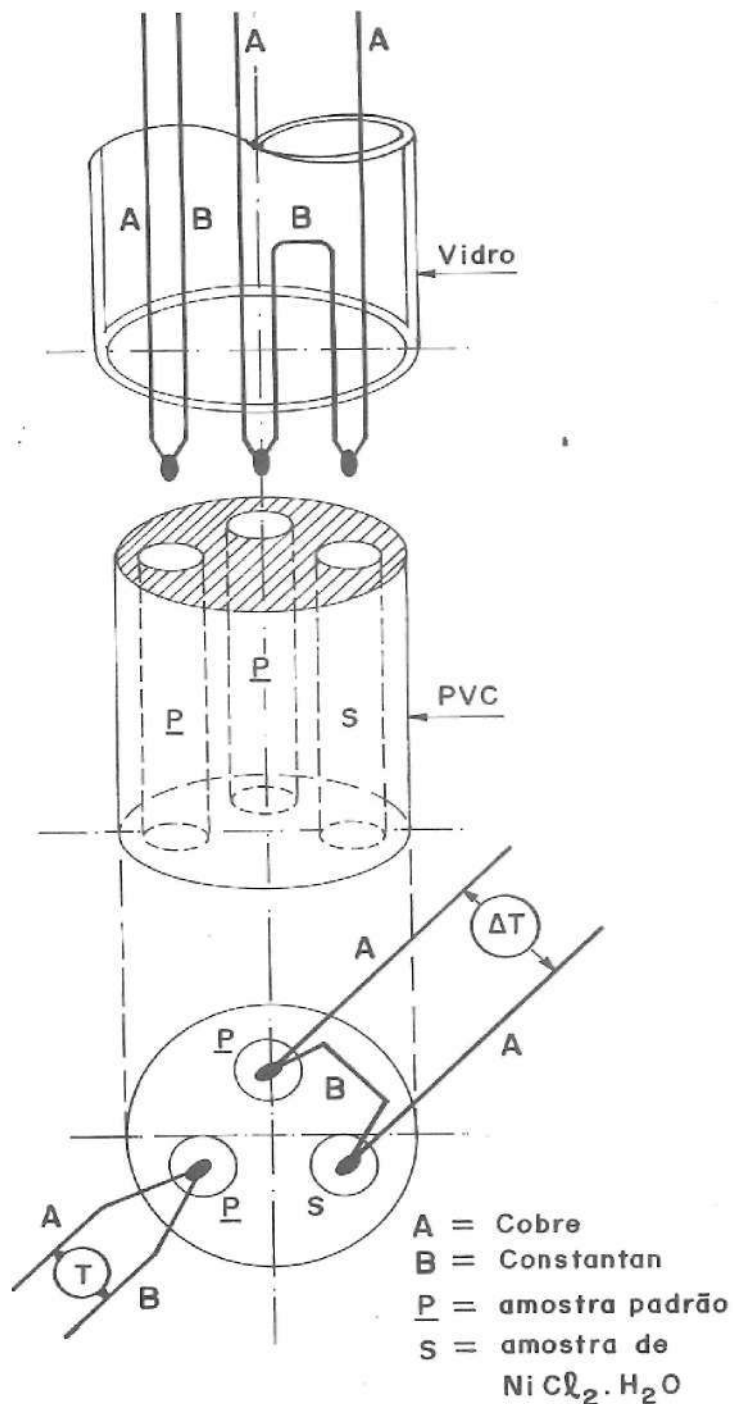


FIGURA 6 – Desenho esquemático do porta-amostras e das ligações elétricas dos fios de cobre e constantan que formam os termopares utilizados para a aquisição dos dados.

Os termopares são constituídos de fio de cobre "A", de característica AWG.32 e fio de constantan "B", característica AWG.40. A junção dos fios dos termopares está esquematizada na figura 6. O fio de constantan, e não o de cobre, liga a amostra "S" com o material de referência "P". A justificativa é que o fio de constantan funciona também como isolante térmico, e portanto não influi significativamente nos resultados.

## 4 - RESULTADOS OBTIDOS

Para testar a validade do nosso método experimental,

fizemos medidas de ATD para os cristais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , onde, a partir das curvas de esfriamento/aquecimento e das correspondentes curvas de diferença de temperaturas, equivalentes às da figura 3, pudemos determinar claramente uma transição de fase para o primeiro cristal nas temperaturas de 200 e 220 K, durante os processos de resfriamento e aquecimento respectivamente, e nenhuma transição para o segundo cristal. As curvas experimentais, bem como os pontos de transição, podem ser observados nos gráficos das figuras 7 e 8.

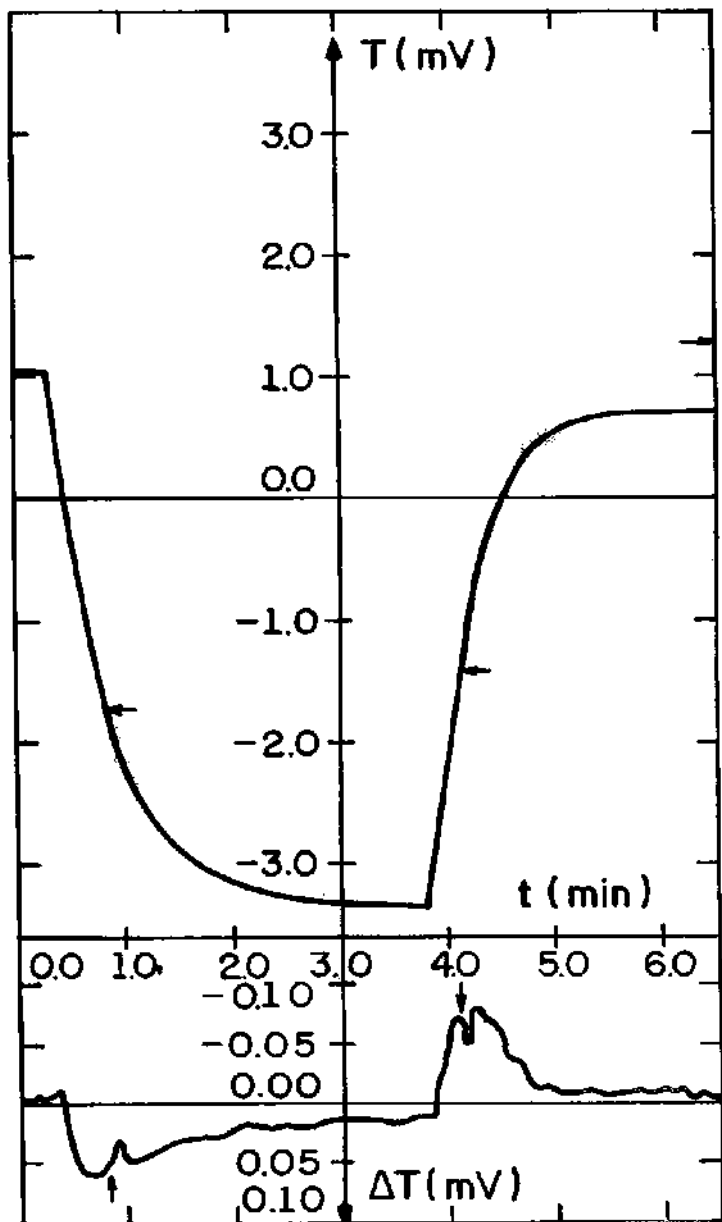


FIGURA 7 - Curvas experimentais de ATD para o cristal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde se pode ver duas curvas registradas: (a) Registro da variação da temperatura em função do tempo; (b) Registro da variação da diferença de temperaturas da amostra e do padrão em função do tempo, podendo ser observadas as temperaturas de transição de fase.

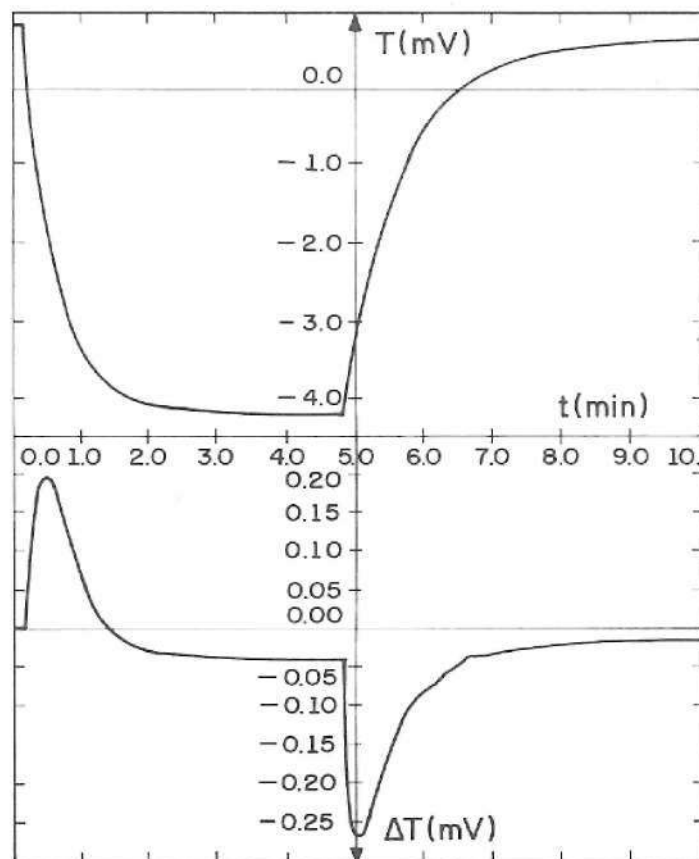


FIGURA 8 - Curvas experimentais de ATD para o cristal de  $\text{Ni}^{++}:\text{Zn}^{++}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , onde se pode ver duas curvas registradas: (a) Registro da variação da temperatura em função do tempo; (b) Registro da variação da diferença de temperaturas da amostra e do padrão em função do tempo.

S - CONCLUSÃO

As curvas experimentais obtidas foram muito bem ajustadas pela equação [ 3 ], conforme mostra a figura 9. Também as curvas experimentais da diferença de temperaturas amostam-se muito bem pela equação [ 4 ], com ressalva para a região de  $t > 2$  min., devido ao efeito de relaxação térmica, que aparece devido as pequenas discrepâncias de volume existentes entre a amostra e o material de referência, como pode ser observado na figura 10.

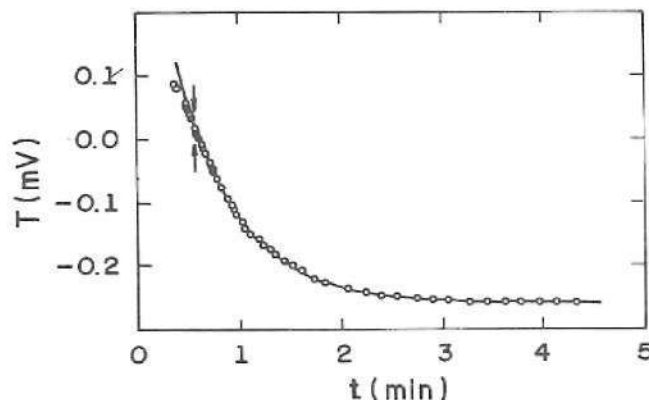


FIGURA 9 - Ajuste dos dados experimentais da temperatura em função do tempo  $T \times t$  no decaimento térmico na ATD do cristal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  segundo a equação [ 3 ].

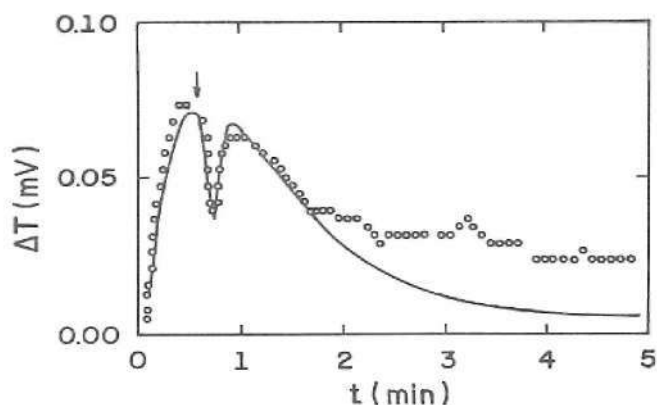


FIGURA 10 – Ajuste dos dados experimentais da variação da temperatura  $\Delta T$  em função do tempo no decaimento térmico na ATD do cristal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  segundo a equação [ 4 ].

Os dados obtidos para o cristal de  $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mostram claramente o comportamento da “linha base” quando não há transição de fase presente para o material<sup>9</sup> em estudo nesta faixa de temperaturas.

Os dados obtidos para a temperatura de transição através da técnica de ATD, para o cristal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , usando o método do fluxo conhecido, concordam plenamente com os resultados obtidos através de outras técnicas como: Difração de Raios-X<sup>8</sup>, Ressonância Paramagnética Eletrônica<sup>4</sup>, Expansão Térmica Diferencial<sup>5</sup> e Calorimetria Adiabática<sup>6</sup>. Essa concordância possibilita concluir que a modificação que introduzimos no método experimental é plenamente viável.

## RESUMO

Apresentamos no presente trabalho uma técnica alternativa para o método de **Análise Térmica Diferencial**. Usamos a técnica de fluxo de calor conhecido em vez do fluxo de calor constante. O emprego dessa técnica, diminui substancialmente a sofisticação do equipamento utilizado e agiliza a tomada de medidas, sem muita perda de informações, embora aumente a dificuldade de análise dos dados obtidos. A técnica foi testada na determinação da transição de fase estrutural do cristal de [  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ], cujos resultados concordam plenamente com aqueles obtidos através das técnicas de **Ressonância Paramagnética Eletrônica**, **Dilatação Térmica Diferencial** e **Calorimetria Adiabática**.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Análise Térmica Diferencial; Cloreto de Níquel Dihidratado; Transição de Fase Estrutural.*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – WENDLANDT, W.W. *Thermal Methods of Analysis*. New York, Interscience, 1964.
- 2 – MACKENZIE, R.C. *Differential Thermal Analysis*. London, Accademic Press, 1972.
- 3 – BLAZEK, A. *Thermal Analysis*. Londron, Van Nostrand-Reinhold, 1973.
- 4 – JURAITIS, K. R.; DOMICIANO, J.B.; SANO, W. Structural Phase Transition Sudy of  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by EPR. *J. Phys. Chem. of Solids*, 44(6), 531, 1983.
- 5 – JURAITIS, K.R.; SANO, W.; DOMICIANO, J.B.; DOTTO, C.T.; DI MAURO, E. Um método de medida da expansão térmica volumétrica diferencial para amostras cristalinas de dimensões reduzidas. *Semina*, 9(4): 198-204, 1988.
- 6 – JURAITIS, K.R. *Estudo da transição de fase estrutural do clorêto de níquel dihidratado com diferentes técnicas experimentais*. São Paulo, IFUSP, 1985. Tese (Doutoramento).
- 7 – SISSOM, LEIGHTON E. *Fenômenos de Transporte*. Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1988.
- 8 – BONGAARTS, A.L.M.; Van LAAR, B.; BOTTERMAN, A.C.; de JONGE, W.J. Phase transition in  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Lett.* (41A), 411, 1972.
- 9 – DOMICIANO, J.B. *Contribuição da interação Spin-Spin no espectro de EPR de íons  $\text{Ni}^{2+}$  diluídos em cristais de Fluorborato de Zinco*. São Paulo, IFUSP, 1985. Tese de Doutoramento.

Recebido para publicação em 31/10/89