

# Análise térmica - Termogravimetria

Jivaldo do Rosário Matos  
IQ-USP, São Paulo, SP  
Luci D. Brocardo Machado  
IPEN-CNEN, São Paulo, SP

## 1 - Introdução à análise térmica

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada” [IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995]. Esta definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: a) uma propriedade física deve ser medida; b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Uma classificação lógica dos métodos termoanalíticos se baseia na propriedade física medida em função da temperatura. A Tabela 1 lista a propriedade física medida, a técnica correspondente e a abreviatura aceitável.

Tabela 1 - Classificação das principais técnicas termoanalíticas [GIOLITO, 1988]

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
Massa	Termogravimetria	TG
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento(*)	DTA
Entalpia	Análise térmica diferencial	
Dimensões	Calorimetria exploratória diferencial (**)	DSC
Características mecânicas	Termodilatometria	TD
	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(\*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento

(\*\*) A confusão surgida acerca desse termo parece ser melhor resolvida separando-se duas modalidades: DSC com Compensação de Potência e DSC com fluxo de calor.

Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos. A Figura 1 ilustra um esquema representativo de um analisador térmico atual. Ele é constituído por um forno (célula de medida) em que a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida. As mudanças das propriedades da amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que pode ser constituído por: a) termopares; b) balança; c) sensor calorimétrico; d) medidor de deslocamento; e) detector de gás. O transdutor gera um sinal elétrico que é amplificado e transferido para a unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade, além de receber os dados da célula de medidas, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, razão de aquecimento, tipo de atmosfera) previamente estabelecidos. A unidade controladora é interfaceada a um microcomputador que controla a operação, a aquisição e análise de dados e o registro da curva termoanalítica gerada. No exemplo ilustrado, tem-se o registro simultâneo das curvas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e de análise térmica diferencial (DTA), de onde se pode deduzir que nesse hipotético experimento foram empregados durante o processo térmico como transdutores, simultaneamente, a balança (avaliação da variação da massa da amostra) e os termopares (avaliação das temperaturas da amostra e do material de referência, permitindo identificar variações entálpicas).

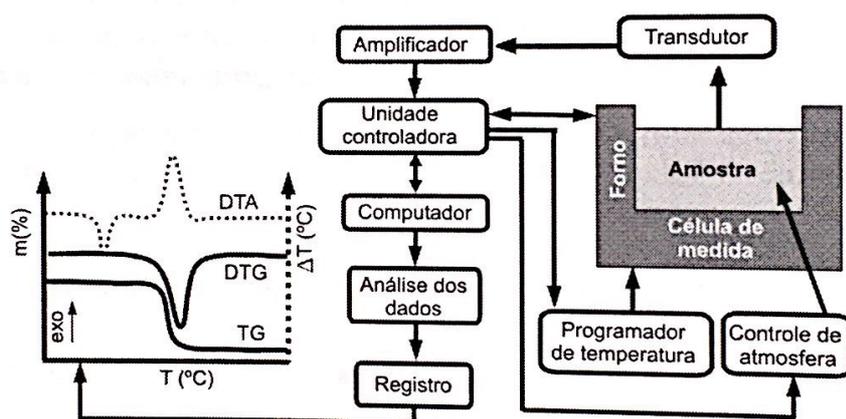


Figura 1 - Esquema representativo de um analisador térmico atual.

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos. É difícil encontrar uma área da ciência e tecnologia em que as técnicas termoanalíticas não foram ou não podem ser aplicadas. As Figuras 2 e 3 ilustram, respectivamente, os diferentes tipos de materiais poliméricos que podem ser estudados e tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com esses materiais. Deve ser notado que, em muitos casos, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema. Informações adicionais são exigidas e podem ser conseguidas, associando os resultados obtidos entre duas ou mais técnicas termoanalíticas. Por exemplo, é muito comum se complementar os dados de DTA ou DSC com os dados de termogravimetria.

Em muitas situações, para a solução de problemas, é necessário associar os resultados de análise térmica aos resultados obtidos por outras técnicas convencionais físico-químicas e analíticas. Por exemplo, o emprego de técnicas como CG/MS [PARRAS, 2002] ou FTIR pode ser útil na separação,

detecção e análise de voláteis liberados durante o processo de decomposição térmica, por CG/MS ou FTIR, podem ser úteis para solucionar problemas de caracterização de materiais, assim como identificar produtos com o objetivo de se definir procedimentos de incineração de resíduos industriais. A Figura 4 ilustra as interligações entre as técnicas termoanalíticas mais largamente usadas.

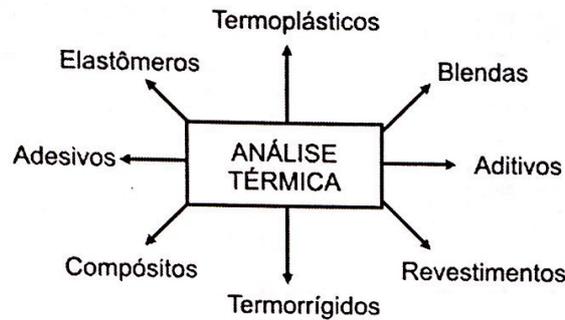


Figura 2 - Tipos de materiais poliméricos que podem ser estudados por análise térmica

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas termoanalíticas, envolvendo o desenvolvimento, instrumentação, aplicações e nomenclatura recomendada, foi descrita por vários autores [MACKENZIE, 1970; DANIELS, 1972; WENDLANDT, 1986; GIOLITO, 1988; BROWN, 1988; HAINES, 1995; CAMMENGA E EPPLE, 1995; TURI, 1997; VYAZOVKIN, 2002].

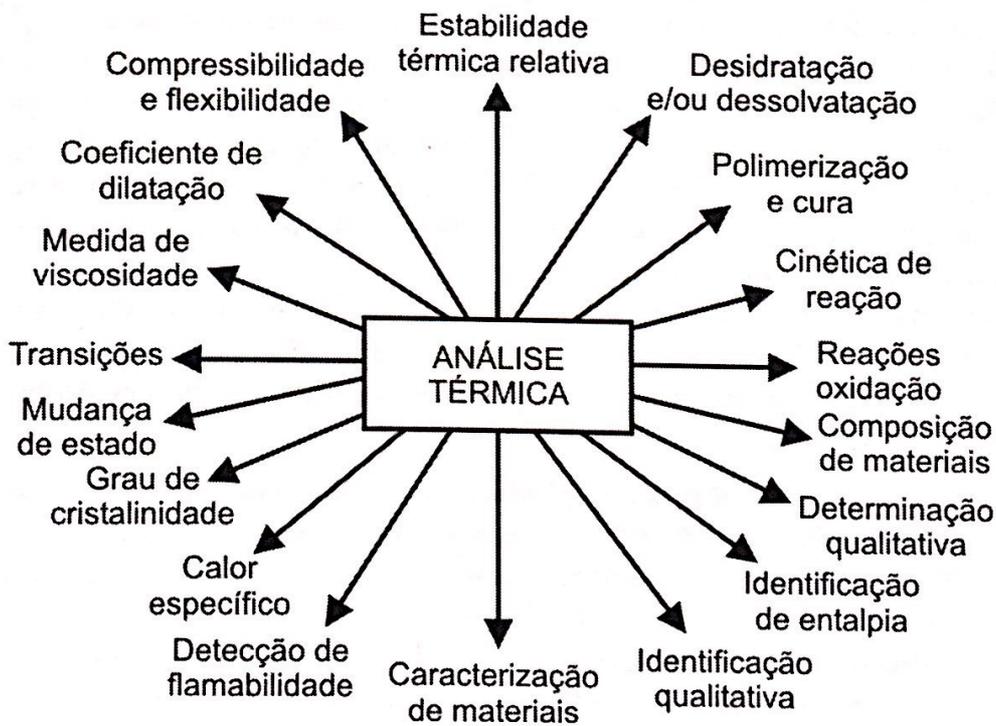


Figura 3 - Tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com materiais poliméricos por análise térmica

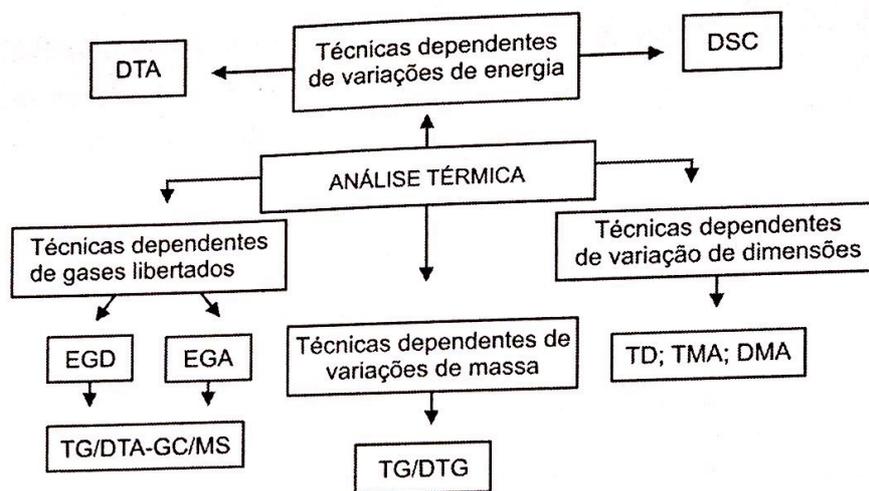


Figura 4 - Interligação entre as principais técnicas termoanalíticas

## 2 - Termogravimetria e termogravimetria derivada

### a - Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Três modos de TG são comumente usados, como ilustrado na Figura 5: a) TG isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante. A Figura 5a ilustra um aquecimento rápido até a temperatura  $T_n$  ( $n = 1, 2, 3...$ ) que é mantida constante por um certo intervalo de tempo; b) TG quasi-isotérmica, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, característico de massa constante para a amostra, e assim sucessivamente (Figura 5b); c) TG dinâmica ou convencional (Figura 5c), em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento ou resfriamento linear [WENDLANDT, 1986].

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução etc; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolve ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente,