

# Caracterização de transições de fase do Índio (In) e do Zinco (Zn) por análise térmica diferencial

Técnicas laboratoriais avançadas I

*Flávia Cristina Vieira Lopes*

## Resumo

Utilizou-se a técnica calorimetria diferencial de varrimento para estudar as transições de fase do Índio e do Zinco. Obtiveram-se essas temperaturas com um erro de 0.095% para o aquecimento do Índio e de 0.89% e 0.95%, para o aquecimento e arrefecimento do Zinco. Variaram-se as taxas de varrimento para o Zinco e estudou-se a sua influência na análise das propriedades deste material. Determinou-se ainda as entalpias de fusão para cada uma das séries de dados obtidas.

Esta análise foi feita utilizando o programa Origin Pro 2017.

## 1 Introdução teórica

A calorimetria mede as trocas de calor, o que está relacionado com mudanças de temperatura. Estas trocas de calor estão intimamente relacionadas com reações físicas e químicas que acontecem nos materiais. Para se obter informação sobre estas reações, pode usar-se uma técnica chamada de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), que se encontra dentro das técnicas de análise térmica diferencial.

### 1.1 Funcionamento do DSC

A calorimetria diferencial de varrimento é entendida como a medição da variação da diferença na taxa de calor fornecida/retirada à

amostra e à amostra de referência, enquanto estas são sujeitas a uma temperatura controlada. Nesta técnica, a amostra e a referência são termicamente isoladas uma da outra e cada uma possui a sua própria fonte de calor (Figura 1), posto isto mede-se o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência à mesma temperatura.

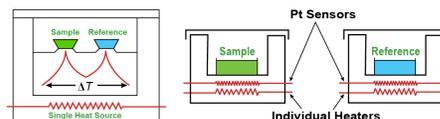


Fig. 1: Esquema de funcionamento do DSC

O que acontece nesta técnica é que, quando a amostra sofre uma alteração, como uma transformação de fase, esta vai precisar de mais ou menos calor do que amostra para manter a mesma temperatura, o que nos permite saber quando é que essa alteração aconteceu e a energia necessária para tal.

### 1.2 Termodinâmica aplicada ao DSC

Recorrendo ao DSC podemos calcular a entalpia da amostra através da seguinte expressão:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{\beta} \left[ \left( \frac{dH}{dt} \right)_{dat} - \left( \frac{dH}{dt} \right)_{bsl} \right] dT$$

onde  $\Delta H$  é a variação da entalpia,  $\beta$  a taxa de aquecimento,  $\left( \frac{dH}{dt} \right)_{dat}$  é a taxa de fluxo de

calor da amostra e  $(\frac{dH}{dt})_{bsl}$  a taxa da amostra,  $T_1$  e  $T_2$  são os limites de integração.

Posto isto, podemos classificar se as reações que ocorreram foram exotérmicas ou endotérmicas, já que consideramos que a pressão é constante. Assim,  $\Delta H = \Delta Q$ , que corresponde à energia fornecida/ retirada ao sistema e temos que

$\Delta H < 0$ , reação exotérmica - liberação de energia, pico descendente;

$\Delta H > 0$ , reação endotérmica - absorção de energia, pico ascendente.

### 1.3 Correção da temperatura

Quando temos em consideração um metal puro, encontrar a sua temperatura de fusão através da análise do gráfico de DSC nada mais é do que encontrar a temperatura para a qual se inicia o pico do gráfico - o início da transição de fase. Se se estiver a tratar de uma amostra não pura, o procedimento deve ser outro: deve-se extrapolar um regime linear desde o início da transição de fase até ao seu pico, como se de uma amostra pura se tratasse e então encontrar o ponto de intersecção com o eixo das abcissas, essa sim corresponde à temperatura de fusão.

Posteriormente, integrado a zona de pico do gráfico, já com a respetiva linha de base subtraída e dividindo este valor pela taxa de varimento escolhida, obtém-se o valor de energia necessária a que haja uma transição de fase.

## 2 Procedimento experimental

Usando o Perkin Elmer DSC 7 (que pode ser observado na Figura 2), foi feita a análise de duas amostras: o Índio e o Zinco.



Fig. 2: Perkin Elmer DSC 7

Programa-se um intervalo de temperaturas onde se quer estudar o comportamento da amostra, bem como uma taxa de variação de temperatura e o programa aumenta ou diminui a temperatura de um extremo ao outro do intervalo, de acordo com essa taxa. Obtém-se um sinal proporcional à diferença entre o calor fornecido/retirado à amostra e à referência,  $dH/dt$ ; é também registada a temperatura média da amostra e da referência (podemos afirmar que a temperatura da amostra e da referência é a mesma porque o tempo de resposta do sistema é muito pequeno). Dado que, à partida, já sabíamos o resultado teórico dos pontos de fusão destas substâncias  $156.5985^{\circ}\text{C}$  para o Índio e  $419.527^{\circ}\text{C}$  para o Zinco), de forma a poupar tempo, já que a análise pode ser demorada, resolveu-se escolher um intervalo de valores relativamente próximo da temperatura de fusão. Para o Índio, o intervalo escolhido foi  $[140,165]^{\circ}\text{C}$ , no caso do Zinco escolheu-se o intervalo  $[410,440]$ . No caso do Zinco, o intervalo escolhido inicialmente era até aos  $430^{\circ}$ , mas após algumas medições deste elemento a diferentes taxas, percebeu-se que este não era suficiente e fizeram-se novas medições até aos  $440^{\circ}\text{C}$ .

A taxa escolhida inicialmente, foi de  $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , tanto para o Índio como para o

Zinco. Esta taxa foi escolhida exclusivamente pela estimativa de tempo necessário para fazer todas as medições e o tempo disponível para fazer a atividade. Para as linhas de base, dado que não era necessária tanta precisão, usou-se uma taxa de  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Começa-se por medir a linha de base, com 2 cadinhos vazios e de massa não muito diferente da massa das amostras, a linha obtida de ser uma linha reta. Posteriormente, substituiu-se um dos cadinhos de referência pela amostra a analisar. A linha de base tem que ser definida para todas as séries de dados, quer para a subida quer para a descida.

Foram feitas medições para a subida do Índio, e para a subida e descida do Zinco, sendo que para a subida se fizeram taxas de varrimento de 1.25, 5.0 e 10.0, para que fosse possível observar a importância deste parâmetro.

### 3 Resultados e conclusões

Para o Índio, com uma taxa de varrimento de  $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , o gráfico obtido foi o seguinte:

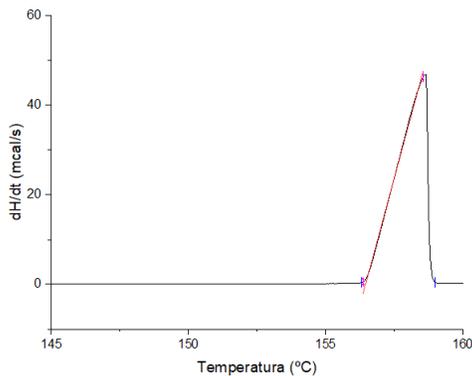


Fig. 3: Subida do Índio,  $\beta = 1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

E o valor do ponto de fusão, já com a correção da temperatura dá-nos um valor de  $156,451^{\circ}\text{C}$ , com um erro de 0.095% em relação

ao valor teórico. Fazendo o integral do pico, chegamos a uma energia de 47.29mcal, sabendo que a  $\Delta H(\text{fusão}) = 6.80\text{cal}/\text{g}$ , chega-se a um valor de massa de cerca de 6.95mg.

No caso do Zinco, fez-se a análise na subida e na descida, com uma taxa de  $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e obteve-se o seguinte:

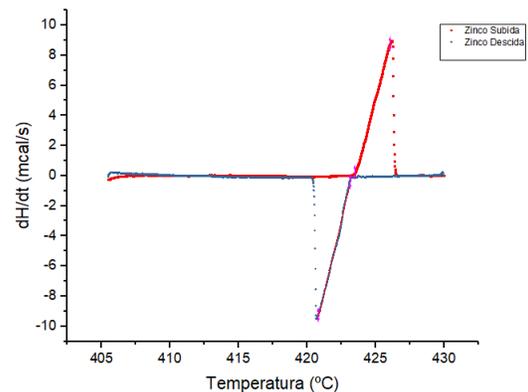


Fig. 4: Subida e descida do Zinco,  $\beta = 1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

A temperatura de fusão não variou muito, tanto na descida,  $423.277^{\circ}\text{C}$ , como na subida,  $423.515^{\circ}\text{C}$ , tendo estes valores um erro em relação ao real de 0.89% e 0.95%, respetivamente.

A energia obtida pela integração foi de 10,8mcal na subida e de -12.008mcal na descida. Usando uma  $\Delta H(\text{fusão}) = 6.80\text{cal}/\text{g}$ , fez-se uma estimativa da massa que ficou nos 0.47mg para o arrefecimento do zinco e nos 0.42mg no aquecimento. Os valores de massa de amostra para que se obtenha uma boa leitura variam entre uma fração de miligrama e os 20mg. Como tal, pode acontecer destes valores serem muito pequenos para se eliminar o ruído e se obter uma boa leitura.

Após isto, alterou-se a taxa de varrimento, para valores maiores, de forma a perceber o efeito desta nos dados e chegou-se ao gráfico

seguinte:

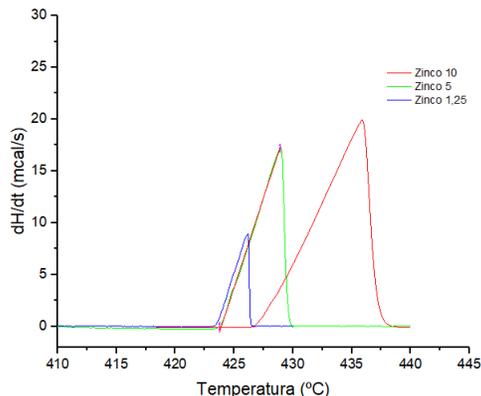


Fig. 5: Subida do Zinco,  $\beta = 1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Tendo em conta que para  $\beta=1.25$ ,  $T_f=423.277^{\circ}\text{C}$ , neste caso, para  $\beta=5.0$ ,  $T_f=423.916$  e para  $\beta=10.0$ ,  $T_f=426.8^{\circ}\text{C}$ , com erros em relação ao valor real de 0.95%, 1.05% e 1.73%, respetivamente. Podemos então concluir que menores taxas de varrimento correspondem a um erro menor na medição da temperatura de fusão, como seria de esperar. No entanto, a diferença não é muito significativa quando se compara o erro associado à taxa de 5.0 e de 1.25.

As áreas obtidas com as taxas acima mencionadas foram de 10.8mcal ( $\beta=1.25$ ), 10.1mcal ( $\beta=5.0$ ) e 10.16mcal ( $\beta=10.0$ ). No que diz respeito a este ponto, altas taxas de varrimento ( $5\text{-}20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) são mais indicadas porque vão aumentar a magnitude das ordenadas, o que é bom quando calculamos integrais mas lidamos com pequenas variações de calor. As massas estimadas para estas áreas são de 0.42mg, 0.39mg e 0.39mg, para taxas de 1.25, 5.0 e 10.0 respetivamente.

## 4 Referências

### Referências

- [1] K. Barmak C. Michaelsen and T.P. Weihs. Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *IOPscience*, 1997.
- [2] W.Hemminger G. Hohne and H.J.Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 1996.
- [3] J.L.McNaughton and C.T. Mortimer. *Differential Scanning Calorimetry*. Butterworths, London, 1975.