

Calorimetria Diferencial de Varrimento

Estudo de transições de fase por análise térmica diferencial

Cristina Alexandra Furtado¹

¹ Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Física

29 de novembro de 2017

Abstract— Estudaram-se as curvas correspondentes aos processos de fusão e de solidificação de amostras de zinco e índio. Determinaram-se os pontos de fusão, de solidificação e os valores de entalpia associados a ambos os processos para uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 1°C/minuto. Para a amostra de zinco obtiveram-se erros de 0,56% (aquecimento) e 0,47% (arrefecimento) nas temperaturas face ao valor teórico, com um desvio entre entalpias de mudança de estado de 0,0929 *mJ*. Já para o índio estudaram-se duas situações de modo a verificar a mudança nas curvas quando a referência e a amostra trocam de posição. Obtiveram-se erros de 0,17% e 0,53% no ponto de fusão e 0,73% e 0,35% no ponto de solidificação, com desvios na entalpia de 0,4242 *mJ* num primeiro run e de 0,9532 *mJ* num segundo. Os resultados desta execução experimental permitem afirmar que o DSC representa uma técnica muito precisa para determinar as curvas de transição de fase de materiais, bem como as suas propriedades termodinâmicas.

I. INTRODUÇÃO

A. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A técnica de análise por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) baseia-se na medição da energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura nula entre uma amostra a analisar e uma referência inerte (princípio de balanço nulo), uma vez que ambos os materiais são sujeitos a regimes de temperatura idênticos num ambiente que é aquecido ou arrefecido sob uma taxa controlada.

Este princípio é possível pelo facto da amostra e da referência possuírem fontes de calor individuais e iguais. Desta feita, a temperatura do suporte da amostra é sempre igual à do suporte da referência por ajustes contínuos e automáticos da potência da fonte. A energia requerida para realizar este processo é uma medida direta da entalpia.

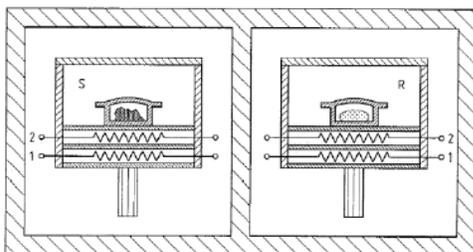


Fig. 1. Esquema da disposição da amostra e referência, respetivamente. Estas são aquecidas/arrefecidas individualmente. O fluxo de calor fornecido a cada cadinho é ajustado de maneira a manter a diferença de temperatura perto de zero, uma vez que a amostra irá aquecer mais lentamente que a referência. A diferença do fluxo é registado pelo DSC.

A propriedade principal medida pelo DSC é o fluxo de calor, geralmente apresentado nas unidades de potência, mW (fluxo de energia por unidade de tempo). As curvas obtidas permitem extrair informações termodinâmicas sobre os materiais analisados. Nesta execução experimental, pretende-se recolher dados como a temperatura de fusão, a temperatura de solidificação e a entalpia que é associada a estes processos.

B. Medições

Existem duas convenções possíveis para a apresentação das curvas de fluxo de calor em função da temperatura. Em geral, quando se verifica um processo endotérmico (como o caso da fusão do material) a curva aparece dirigida para baixo, uma vez que este tipo de transições resultam num aumento da potência fornecida à amostra a ser analisada. No entanto, a direção da reação endotérmica (ou exotérmica) pode ser alterada, por troca de posições na colocação da amostra e da referência.

Ao fazer o *scan* de uma amostra, é conveniente escolher uma baseline. Esta baseline pode ser obtida de duas formas: fazendo uma aproximação por intermédio dos pontos antes e após a curva associada ao processo endotérmico/exotérmico ou obtendo a curva do DSC para uma amostra vazia ou inerte (isto é, um material de igual comportamento face ao material de referência).

De notar que é necessário escolher uma taxa de aquecimento de temperatura, que varia linearmente no tempo. A escolha desta taxa provoca alterações na curva endotérmica/exotérmica, nomeadamente no tamanho do pico. Em geral, a área da curva não sofre grandes variações; no entanto, é possível verificar que a amplitude do pico é tanto maior quanto maior for a taxa de aquecimento escolhida, bem como a sua definição (torna-se mais fino).

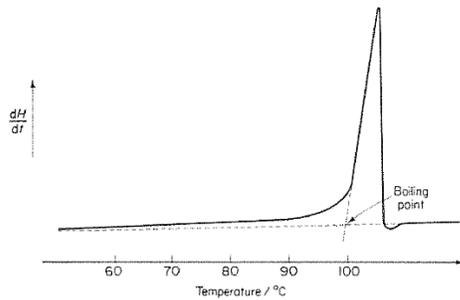


Fig. 2. Determinação do ponto de fusão. A reação endotérmica aponta para cima. Uma vez determinada a baseline, determina-se a sua interseção com o ajuste linear dos pontos do *slope* inicial da variação abrupta do fluxo. Já a entalpia associada a esse processo corresponde à área da curva.

II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Escolhidos dois materiais (neste caso, zinco e índio), analisaram-se os seus comportamentos num intervalo de temperaturas contendo o seu ponto de fusão. As curvas foram obtidas tanto para o aquecimento como para o arrefecimento do material, de modo a comparar os resultados obtidos.

Uma vez que os processos a observar são diferentes (endotérmico na subida da temperatura e exotérmico na descida), é expectável que as curvas para ambos os casos sejam diferentes. No entanto, espera-se que os valores de entalpia sejam muito próximos, bem como os pontos de fusão e solidificação (ocorre histerese térmica nos materiais, pelo que a diferença entre valores é um ponto a considerar).

Nesta execução experimental, a baseline é determinada a partir dos pontos antes e após a curva de processo endotérmico/exotérmico, recorrendo ao programa Origin. Depois disso, o ponto de fusão/solidificação é determinado pela interseção da baseline com o ajuste linear da curva, enquanto que a entalpia é obtida como sendo a área contida entre a curva e a baseline.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A. Zinco

Para uma amostra de zinco, caracterizado por um ponto de fusão de $419,47^{\circ}\text{C}$, obtiveram-se as curvas correspondentes à subida e à descida da temperatura, num intervalo de temperaturas de 395°C a 445°C . O rate de temperatura escolhido foi de $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Os gráficos obtidos são apresentados nas figuras 3 e 4.

Para ambos os casos projetou-se a sua baseline, partindo dos pontos iniciais e finais. Os valores correspondentes à entalpia dos processos são de $20,7066\text{ mJ}$ e $20,7995\text{ mJ}$, respetivamente. O desvio relativo entre estes valores é de $0,0929\%$.

Quanto ao ponto de fusão obteve-se a temperatura de $421,80^{\circ}\text{C}$, com um erro associado de $0,56\%$. Na descida da temperatura, por sua vez, obteve-se um valor de $421,46^{\circ}\text{C}$, sendo o erro de $0,47\%$.

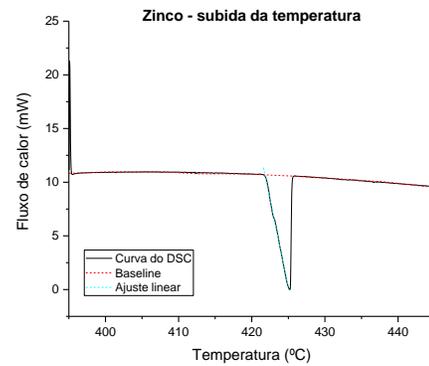


Fig. 3. Comportamento da curva de potência em função do aumento da temperatura. Verifica-se a ocorrência de um processo endotérmico (fusão do material).

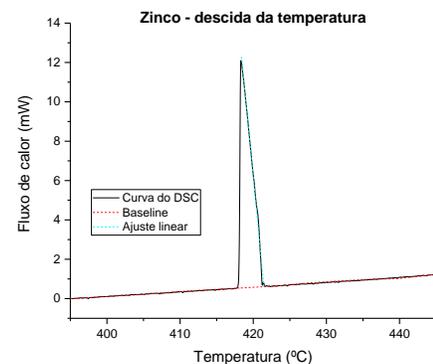


Fig. 4. Comportamento da curva de potência em função da descida da temperatura. Ocorre um processo exotérmico (solidificação do material).

De notar que, no gráfico correspondente à subida da temperatura, verifica-se uma instabilidade nos primeiros pontos. Isto ocorre devido ao facto de se fornecer à amostra muita energia num curto espaço de tempo, não representando nenhum processo físico de relevo.

B. Índio

Para uma amostra de índio, analisou-se o comportamento da curva num intervalo de 148°C a 165°C , em aquecimento e arrefecimento. O rate de temperatura manteve-se nos $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. De notar que o ponto de fusão característico deste material é obtido para uma temperatura de $156,60^{\circ}\text{C}$. As curvas obtidas correspondem às figuras 5 e 6.

Uma vez efetuada a baseline da curva, obtiveram-se valores de entalpia de $93,8674\text{ mJ}$ e $93,4432\text{ mJ}$, respetivamente. O desvio obtido é de $0,4242\%$.

No aquecimento o ponto de fusão ocorreu para a temperatura $156,86^{\circ}\text{C}$, correspondendo a um erro de $0,17\%$ face ao valor teórico. Em arrefecimento, a temperatura para a solidificação do material verificou-se como sendo de $155,46^{\circ}\text{C}$, para um erro de $0,73\%$.

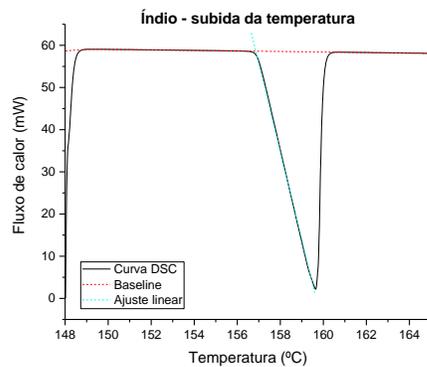


Fig. 5. Comportamento da curva de potência em função da subida da temperatura. Ocorre um processo endotérmico (fusão do material).

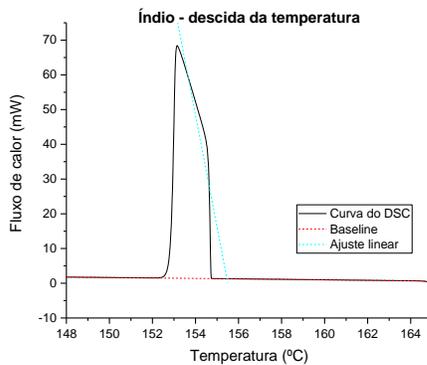


Fig. 6. Comportamento da curva de potência em função da descida da temperatura. Ocorre um processo exotérmico (solidificação do material).

De modo a verificar o comportamento da curva quando a amostra e referência são trocadas de posição no DSC, também se realizou um *run* para o aquecimento e arrefecimento do material. As curvas obtidas encontram-se nas seguintes figuras.

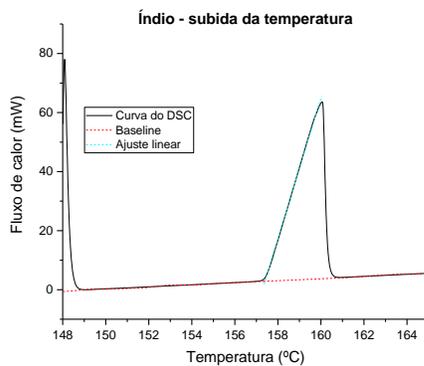


Fig. 7. Comportamento da curva de potência em função da subida da temperatura. Ocorre um processo endotérmico (fusão do material).

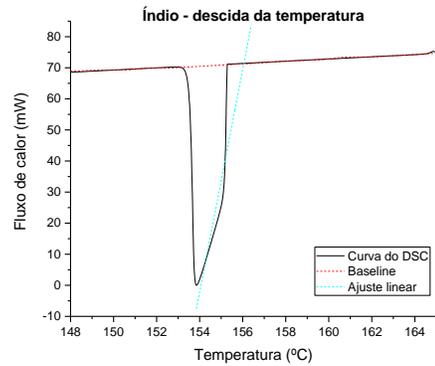


Fig. 8. Comportamento da curva de potência em função da descida da temperatura. Ocorre um processo exotérmico (solidificação do material).

Tal como era esperado, verifica-se uma inversão as curvas comparativamente aos casos anteriores. Nesta situação, o processo endotérmico aponta para cima e o exotérmico para baixo.

A entalpia obtida nestes casos foi de $93,6290 \text{ mJ}$ em aquecimento e de $92,6758 \text{ mJ}$. O desvio entre estes valores é de $0,9532 \text{ mJ}$. Comparativamente aos dados anteriores, denota-se que os valores mantêm-se praticamente iguais, sendo o maior desvio de $1,1916 \text{ mJ}$.

O ponto de fusão foi determinado para $157,40^\circ\text{C}$ e o de solidificação verificou-se para $156,05^\circ\text{C}$. Os erros associados ao valor teórico são, respetivamente, $0,51\%$ e $0,35\%$.

Como é possível verificar pelos resultados, a única diferença face à troca de posições entre a referência e a amostra resulta na alteração da direção dos processos endotérmico e exotérmico, uma vez que os resultados obtidos para a entalpia e as temperaturas se mantêm muito próximos.

IV. CONCLUSÃO

Nesta execução experimental obtiveram-se as curvas representativas do comportamento do zinco e do índio num intervalo de valores contendo o seu ponto de fusão, tanto em aquecimento como em arrefecimento. Com estes resultados, determinaram-se os pontos de fusão e solidificação, bem como os valores de entalpia associados ao processo correspondente.

Para a amostra de zinco, verificaram-se valores de entalpia de $20,7066 \text{ mJ}$ (para subida da temperatura) e $20,7995 \text{ mJ}$ (para descida). Já o ponto de fusão ocorreu para $421,80^\circ\text{C}$ e o de solidificação para $421,46^\circ\text{C}$. Estes valores encontram-se muito próximos do valor teórico, o que é comprovado pelos erros obtidos: $0,56\%$ e $0,47\%$.

Já para amostra de índio, num primeiro *scan* obtiveram-se os seguintes valores: $93,8674 \text{ mJ}$ e $156,86^\circ\text{C}$ no aquecimento; $93,4432 \text{ mJ}$ e $155,46^\circ\text{C}$ no arrefecimento. Os erros face ao valor teórico do ponto de fusão são de $0,17\%$ e $0,73\%$, respetivamente.

Num segundo *scan* para o índio, desta feita com as curvas invertidas face aos casos anteriores, obtiveram-se as temperaturas $157,40^\circ\text{C}$ na fusão, com um erro de $0,51\%$ e $156,05^\circ\text{C}$ na solidificação, sendo o erro de $0,35\%$. Já para a entalpia, os valores determinados foram $93,6290 \text{ mJ}$ e $92,6758 \text{ mJ}$.

Conhecido o calor latente, faria sentido determinar a massa das amostras que são desconhecidas. Para tal, bastava realizar o quociente entre esse valor e os valores de entalpia determinados. No entanto, perante os valores obtidos, o valor da massa deveria rondar a ordem dos quilogramas. Ora, tal não faz sentido, uma vez que as amostras utilizadas deverão ter uma massa na casa dos miligramas. A razão para esta discrepância deverá ser devido aos valores do fluxo obtidos, dada a forma como os mesmos são apresentados nos ficheiros do DSC, podendo existir um fator de divisão que não foi considerado.

Perante os resultados obtidos, é fácil constatar que o DSC revela ser uma técnica muito eficiente para o estudo das propriedades cinéticas e termodinâmicas de materiais, tendo em vista a sua utilização no mundo real.

REFERÊNCIAS

- McNaughton J. L., Mortimer C. T. (1995), "Differential Scanning Calorimetry", University of Keele.
http://www.tau.ac.il/~tsirel/dump/Static/knowno.org/wiki/Thermal_hysteresis.html
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12045-009-0076-7>
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.535.4547&rep=rep1&type=pdf>