MOACYR RABELO DE ARRUDA

Análise termo-diferencial

Dissertação de Mestrado

Orientador: William Gerson Rolim de Camargo

1969

NÃO CIRCULA

ANÁLISE TERMO-DIFERENCIAL

ÍNDICE

Pg.

I	HISTÓRICO.....	1
II	APLICAÇÕES DO MÉTODO.....	3
III	O APARELHO PARA ATD	
	a - Forno.....	5
	b - Porta-amostras.....	8
	c - Circuito para determinação de temperatura do sistema.....	10
	d - Circuito termo-diferencial.....	13
	substância-padrão.....	16
	Granulometria, compactação e cristalinidade da amostra.....	17
IV	INOVAÇÕES INTRODUZIDAS NO EQUIPAMENTO..	18
V	ANÁLISES EXECUTADAS.....	21
VI	ANÁLISES DE SUPETOS.....	22
	RESUMO.....	23
	BIBLIOGRAFIA.....	24

DEDALUS - Acervo - IGC

30900007732

São Paulo, Dezembro de 1969

Mesacyr Rabelo de Arruda
Cadeira de Mineralogia do Departamento
de Mineralogia e Petrologia da Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras da
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

I - HISTÓRICO

As primeiras experiências sobre o comportamento de substâncias submetidas a aquecimento controlado foram relatadas por HANNAY em 1877 (36, pg 9) ("). Ele concluiu que a velocidade com a qual um composto perde componentes voláteis, quando submetido a uma temperatura constante, pode fornecer importantes informações a respeito da sua constituição química, bem como sobre a relação entre a variação da tensão de vapor do material em decomposição e a sua composição química. Tratava-se de um método de análise em que as variáveis eram o tempo e o peso da substância, permanecendo constante a temperatura durante a prova.

RAMSAY, no mesmo ano de 1877 (36, pg.9), foi dos primeiros a reconhecer a validade do trabalho de HANNAY, chegando a prever que o método seria de grande valia na acurada determinação da composição química de substâncias hidratadas e amorfas, como os óxidos de alumínio e de ferro hidratados.

LE CHATELIER revelou, em 1887 (36, pg. 10), alterações por ele introduzidas no método de Hannay, fazendo variar a temperatura durante a experiência, a fim de medir a razão do tempo da transformação sob observação. Isso foi conseguido com o uso de um par termo-elétrico colocado no seio da amostra aquecida à razão de 2° C/min. O par termo-elétrico achava-se ligado a um galvanômetro de espelho, o qual refletia, sobre um papel fotográfico fixo,

(") - O primeiro número, no parêntesis, corresponde à referência bibliográfica, o segundo indica a página da obra referida.

as centelhas elétricas produzidas por uma bobina. Durante os períodos de estabilidade da amostra em aquecimento, os traços registrados pelo papel fotográfico a partir das centelhas refletidas pelo espelho rotatório do galvanômetro, mantinham-se igualmente espaçados. Uma reação endotérmica na amostra provocava o retardamento do movimento rotatório do espelho acoplado ao galvanômetro e os traços eram registrados mais apertadamente; uma reação exotérmica, pelo contrário, aumentava o movimento rotatório do galvanômetro e os traços apareciam mais espaçados.

Analisando inúmeras amostras de argilas, Le Chatelier (36,pg.10), conseguiu distinguir 5 grupos principais que se diferenciavam por termogramas característicos: halloysita, alofana, caolinita, pirofillita e montmorilonita.

Roberts-Austen, em 1899 (36,pg.12) foi o primeiro a usar um par termo-diferencial para obter termogramas de metais e ligas metálicas, bem como foi o introdutor do uso da substância neutra ou inativa para comparação do comportamento da amostra durante o aquecimento (platina na Metalurgia e outros compostos na Cerâmica, como a alumina).

Em 1903 Saladin e Le Chatelier (36,pg.14) introduziram outros melhoramentos no método, entre eles o uso de 2 galvanômetros, um para registrar a temperatura efetiva do sistema e outro para as diferenças de temperatura entre a amostra e o padrão, tal como hoje ainda é feito.

E assim foram sendo melhorados os equipamentos até chegar aos atuais aparelhos automáticos conjugados de "análise termo-diferencial" e de "análise termo-gravimétrica", com registradores do tipo x-y, dando curvas individuais de 12 amostras, e mais, em uma só análise, com curvas de aquecimento controladas, perfeitamente estabilizadas, podendo ser variadas desde 10 C/min, na medida das neces-

necessidades de cada tipo de material analisado. A automatização e a multiplicidade de amostras examinadas em cada análise executada, em aparelhos desse tipo, tende a atingir graus ainda não imaginados. O custo desses equipamentos, mesmo considerando-se a fabricação em série e outros benefícios dos métodos industriais modernos, cresce em razão geométrica, na medida em que crescem os recursos técnicos de que são dotados e sua capacidade de produção de análises por unidade de tempo.

II - APLICAÇÕES DO MÉTODO

Se bem que os primeiros trabalhos em análises térmicas hajam sido feitos com substâncias químicas e com minerais, o seu desenvolvimento deveu-se às pesquisas em Metalografia, principalmente a aquelas que se ocupavam de ligas metálicas.

Os 4 trabalhos publicados por Le Chatelier em 1887 (36,pg. 149) tinham seu interesse central na mineralogia das argilas e sua constituição química. Mas, de 1891 a 1910, a grande maioria dos trabalhos publicados (37,pg.235/522) foram produzidos no campo da Metalografia, alguns no campo da Química e outros no da Cerâmica.

A partir de 1908 os estudiosos de Cerâmica começaram a interessar-se pela Análise Termo-Diferencial, passando seus trabalhos a competir, em número, com os de Metalografia e os de Química.

O interesse da Metalografia pela ATD parece ter persistido até o ano de 1920 quando começou a decair. A Cerâmica e a Química, entretanto, continuaram a trabalhar o método, mantendo acéso o seu interesse.

Orcel e Kurnakov -na França e URSS, respectivamente- foram os primeiros mineralogistas puros que usaram a ATD, isto em 1926 (36,pg.18). Daí até hoje a ATD vem sendo usada como arma auxiliar de pesquisa na Mineralogia, preferentemente combinada com outros métodos, a saber:

a- difração de raios-X, para obtenção de difratogramas de fases presentes em minerais aquecidos até determinadas temperaturas, e depois esfriados até a temperatura ambiente;

b- difração de raios-X a alta temperatura, para detectar fases estáveis àquelas temperaturas e reversíveis no resfriamento;

c- análises químicas de fases separáveis mecanicamente ou por outro método;

d- microscopia óptica ou eletrônica, não só para verificar fases possivelmente formadas pelo aquecimento do material como, também, para verificar as modificações havidas na amostra, tais como recristalização, amorfização, etc.;

e- análise termo-gravimétrica, para detectar possíveis modificações de massa originadas por volatilização de constituintes e produção de gases despreendidos, bem como pela oxidação da massa ao ser aquecida, etc.

Especificamente a ATD tem sido utilizada em Mineralogia para:

- identificação de minerais de argila;
- identificação de minerais hidratados em geral;
- identificação de carbonatos, sulfetos, arsenietos, sulfo-arsenietos, sulfatos e fosfatos anidros;
- identificação de misturas naturais ou artificiais;
- estudo da relação "orden-desorden" (cristalinidade) de minerais, não só por efeito de alteração das condições de P-T vigentes na ocasião de formação do mineral, como, também, pelo efeito deletério das radiações no edifício cristalino.

Ainda na Mineralogia, a ATD tem extensa aplicação na determinação quantitativa dos constituintes de uma mistura natural de minerais, oferecendo resultados bastante satisfatórios não só quanto à exatidão dos números mas, também, quanto à rapidez e facilidade de execução da análise.

Além dessas aplicações relativamente comuns, a ATD já foi uti-

lizada até para a determinação da idade de minerais metamíticos, desde que Kulp et al (25) conseguiram provar que a razão "área do pico exotérmico"/"atividade alfa" do mineral é proporcional à idade do mineral.

Outros campos da Ciência e da Tecnologia tem se servido da ATD como eficiente instrumento de trabalho:

- a- Geologia: correlações entre camadas geológicas e outras determinações;
- b- Agronomia: para estudos de solos;
- c- Indústria de Cimento: estudo dos cimentos e seus componentes;
- d- Indústria Químicas: determinação da pureza de produtos químicos;
- e- Indústria do Vidro: comportamento dos vidros sob variadas temperaturas;
- f- Petróleo: correlação entre camadas portadoras de combustível;
- g- Sabões: estudo da temperatura ótima de saponificação das gorduras e outros pontos de interesse.

III - O APARÉLHO PARA ATD

Um aparelho para ATD compõe-se, basicamente, do seguinte:

- a- forno
- b- porta-amostras
- c- circuito para determinação da temperatura do sistema
- d- circuito termo-diferencial

A - FORNO

Geralmente é do tipo vertical, com abertura inferior para permitir sua colocação sobre o porta-amostras.

Para análises com temperaturas de até 1 200° C, ou pouco mais, o forno é provido de uma resistência interna para o aquecimento, na maioria das vezes constituída por espiras de fio Kanthal, di

dimensionada para a capacidade do forno. A resistência é sempre protegida por material refratário para evitar perdas de calor por irradiação ao meio exterior.

Alguns aparelhos usam tipos especiais de forno providos de cápsulas fechadas e com canalizações para permitir o trabalho sob atmosfera controlada. Há casos em que é necessária atmosfera inerte, usando-se o nitrogênio, argônio ou misturas de gases inertes e até o vácuo. Outros materiais exigem atmosfera ativa, quando o meio deve ser rico em CO_2 , vapor d'água, oxigênio ou mesmo correntes forçadas de ar atmosférico (36, pg.35). Tais condições especiais de trabalho exigem que o forno apresente características também especiais para cada caso.

Em todos os casos, porém, a energia que deve ser fornecida ao forno para a produção de calor deve ser controlada. O mais comum dos métodos é o manual, utilizando-se um variador de voltagem para aumentar gradativamente a diferença de potencial na resistência de aquecimento e, assim, obter um acréscimo de temperatura razoavelmente constante por unidade de tempo. A curva de aquecimento é um fator de grande importância na ATD e foi Samoilov, em 1915 (36,pg.46) o primeiro a notar essa influência.

Variações na razão de aquecimento durante uma análise provocam o aparecimento de picos espúrios na curva de ATD, podem aumentar desordenadamente a intensidade de alguns picos e até mascarar ou impedir o registro de outros.

O controle automático das curvas de aquecimento é muito difícil, pois os materiais de que são feitos os fios de resistência não tem o mesmo poder calorífico em todas as temperaturas, isto é, sua resistência elétrica varia conforme o aumento da própria temperatura. Se de um lado o controle mecânico é muito difícil, o controle manual é pouco eficiente, podendo ser sujeito a flutuações quase incontroláveis.

O único método satisfatório é o eletrônico, no qual uma programação qualquer pode ser controlada por meio de um circuito eletrônico apropriado, que recebe a força eletromotriz (f.e.m.) produzida por um par termo-elétrico instalado no próprio forno. Assim mesmo devem ser tomados cuidados especiais, pois a f.e.m. produzida pelo termo-elemento também varia com a temperatura a que estiver submetido.

Obtida a constância da curva de aquecimento, outro ponto a considerar é a razão de aquecimento.

Spell (36,pg.46) usando razões de aquecimento de 5, 8, 12, 16 e 20° C/min, com um mesmo material de prova, concluiu que:

-as razões mais baixas correspondem picos menos acentuados em baixas temperaturas;

-as razões mais altas correspondem picos agudos nas temperaturas mais altas;

-na ocasião em que se processa uma reação endotérmica ou exotérmica na amostra, há mudança na razão de aquecimento, por influência da própria reação, podendo o pico pender para o lado das maiores ou das menores temperaturas, isto é, o pico pode manifestar-se em temperaturas diferentes da efetiva reinante no forno. O mesmo não acontece com o início da deflexão da curva de ATD, ou seja, o começo do pico. Esse ponto é o menos afetado pela mudança da razão de aquecimento e seria o mais indicado para ponto de referência, por se manifestar no momento imediatamente anterior à mudança da razão de aquecimento.

Barshad, em 1952 (36.pg.47) concluiu que razões de aquecimento na faixa de 8 a 12° C/min não tinham influído no início das inflexões das curvas de ATD que obteve.

Nas análises que tem sido executadas sob nossa orientação temos preferido a razão de 10° C/min para o aquecimento, não só pelas razões acima como pela maior facilidade de sua manutenção.

3 - PORTA-AMOSTRAS

É o recipiente onde se coloca a amostra a ser analisada e a substância inerte para comparação. Nos primeiros tempos o porta-mostras era um cadinho de platina, níquel ou cerâmica - conforme o material a analisar - onde era colocada a amostra e, no centro desta, o par termo-elétrico; tudo isso era colocado dentro do forno.

O aspecto mais comum que o porta-amostras tem, atualmente, é o de um cilindro metálico (níquel, liga menel, aço inoxidável, platina, etc.) com altura geralmente menor que seu diâmetro e dotado de diversos orifícios, paralelos ao eixo do cilindro. O número de orifícios - melhor chamados de receptáculos - e a simetria da sua distribuição é muito variável, dependendo da quantidade de amostras a trabalhar em cada análise.

Equipamentos comuns de laboratório normalmente contam com um porta-amostras simples, com cerca de 20 a 40 milímetros de diâmetro externo, dotado de 3 receptáculos dispostos em variadas posições. A posição mais usada, para tais furos ou receptáculos, é em torno do eixo central do cilindro, com seus respectivos centros a 120° uns dos outros.

O diâmetro dos receptáculos varia de 3 a 12 milímetros; sua profundidade depende da altura do bloco porta-amostras e da natureza e quantidade de material a analisar.

Em um dos 3 furos é adaptado um par termo-elétrico que serve para a medição da temperatura do sistema.

Os outros 2 furos ou receptáculos são usados para a colocação dos pares termo-elétricos diferenciais, que fornecem os dados da análise propriamente dita.

O porta-amostras pode ser metálico (dos metais e ligas já citados) ou de cerâmica. Quando deste último material, ele pode ser moldado em uma só peça ou pode constituir-se de pequenos cilindros

de cerâmica (segmentos de tubo cerâmico) contendo os termo-elementos necessários.

Arens (36,pg.26) estudou a influência do material do porta-amostras na ATD e concluiu que:

- blocos metálicos contribuem para o "achatamento" das curvas - ou picos - nas reações endotérmicas e tornam os picos mais agudos nas reações exotérmicas;

- porta-amostras de cerâmica dão picos agudos nas reações endotérmicas e achatados nas exotérmicas;

- não há mudança de posição dos picos pelo uso de um ou de outro material para o porta-amostras.

Também Gerard-Hirne e Lamy (36,pg.26) estudaram o problema e concluíram que:

- a intensidade dos picos é maior em porta-amostras cerâmico

- há mudanças do local dos picos, segundo este exemplo:

- a) um pico endotérmico a 570°C no porta-amostras de níquel mudou para 550°C no de cerâmica;

- b) um pico exotérmico a 970°C no bloco de níquel mudou para 980°C no de cerâmica.

- a linha-base da curva de ATD (isto é, quando não se processa qualquer reação) desvia-se mais, em baixas temperaturas, quando é usado o bloco de níquel.

A mudança do pico para temperaturas mais elevadas ou mais baixas - conforme o caso - apontada por Gerard-Hirne e Lamy e não notada por Arens, pode ser negligenciada, por 2 razões:

- sua ordem de grandeza não é de molde a invalidar uma análise;

- podemos usar como referência o início da inflexão da curva e não o seu pico.

O tamanho dos furos do porta-amostras deve ser pequeno, principalmente quando o galvanômetro usado é muito sensível. Essa foi

a conclusão de BARSHAD (36,pg.27) ao verificar que as reações que se realizam em pontos distantes do termo-elemento não o afetam, isto é, não são acusadas.

Os orifícios ou receptáculos do porta-amostras devem ser cilíndricos (segundo LEHMAN, in 36,pg.45) e não retangulares como eram usados na Inglaterra, porque a forma cilíndrica diminui os erros decorrentes da posição excêntrica do termo-elemento na amostra.

Alguns autores recomendam a cobertura do porta-amostras com a tampa, para evitar a oxidação e outras reações espúrias.

ARMSTRONG (36,pg.28), entretanto, estudando essa influência nas reações, concluiu que a cobertura exerce grande influência no aspecto da curva, especialmente quando há modificação do peso da amostra durante a análise, especificando que:

-reações com perda de peso são realçadas com a cobertura do porta-amostras, resultando, ainda, em mudança do pico para temperaturas mais altas;

-reações com aumento de peso (oxidação) podem ser totalmente inibidas com a cobertura ou, pelo menos, podem apresentar picos bem menores.

Afirma, finalmente, que a cobertura do porta-amostras proporcione boa linha de base nas análises, mas atrapalha os propósitos da pesquisa.

C - CIRCUITO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DO SISTEMA

É composto por duas partes principais: um par termo-elétrico e um galvanômetro.

O par termo-elétrico é baseado no conhecido efeito que se produz na junção ou solda de dois metais diferentes, a qual sob a ação do calor, gera uma diferença de potencial nas extremidades opostas dos dois fios diferentes, proporcional à temperatura a que estiver sujeita a junção ou solda.

As duplas metálicas usadas para a feitura dos termo-pares são bastante conhecidas e difundidas, sendo diferentes nas suas características de trabalho, tais como a força eletro-motriz (f.e.m.) produzida por unidade de temperatura, eficiência em certas faixas de temperatura, bem como o seu ponto de fusão. São as seguintes, com indicação do respectivo rendimento a 1000° C :

	f.e.m. a 1000° C
- cromel/alumel.....	4,10 mV
- platina/platina + 10% ródio.....	0,64 mV
- platina/platina + 13% ródio.....	0,67 mV
- cobre/constantan.....	4,28 mV
- ferro/constantan.....	5,40 mV
- ouro + 40% paládio/platina + 10% ródio....	3,20 mV

(in 16, pg. 2002/2015)

Conforme se vê na tabela acima, os pares termo-elétricos que produzem maior f.e.m. por unidade de temperatura são os de ferro/constantan; porém, apresentam a desvantagem de só poderem ser usados até o máximo de 1000° C. Os termo-pares de cobre/constantan, também com alto rendimento, só podem ser usados até 400° C.

Os de platina/platina + ródio, que podem operar até 1700° C, são de baixo rendimento e de custo muito elevado.

A dupla metálica mais usada, pelo seu bom rendimento e baixo preço, é a de cromel/alumel, com rendimento de 4,10 mV a 1000° C e com faixa operacional até 1400° C. A respeito desta dupla metálica SMOTHERS and CHLANG (36,pg.29) são de opinião que os seus pares termo-elétricos são muito bons para temperaturas de até 1000° C, mas quanto mais usados melhores se tornam, isto é, com o uso adquirem maior sensibilidade às pequenas variações de temperatura.

Para temperaturas da ordem de 2200° C (37,pg.28) os termo-pares usados são de tungstênio/molibdênio, com bloco porta-amostras de molibdênio. A temperaturas de até 2400° C tem sido usados, sa-

tipicamente, termo-pares de tungstênio/grafita, ou mesmo de tungstênio/tungstênio + 26% rênio quando se necessita atingir 2850 graus centígrados.

A junção dos dois fios diferentes para a obtenção do termo-par é feita por meio de fusão das suas extremidades formando uma pequena esfera denominada termo-elemento, cujo diâmetro deve ser o menor possível para obter o seu melhor rendimento.

O diâmetro do fio para a construção do termo-par parece não ser um fator muito importante, estando condicionada pelo espaço disponível no porta-amostras e pela quantidade de material utilizado em cada análise. Teoricamente o diâmetro deve ser o menor possível para que a condutibilidade térmica dos fios seja reduzida ao mínimo; por outro lado, quanto maior o diâmetro dos fios, maior será a vida útil do termo-par.

ARIENS (36, pg.29) não conseguiu detectar diferenças entre termo-pares construídas com fios de 0,5 mm e de 0,2 mm de diâmetro. O aparelho utilizado nos nossos trabalhos usa termo-pares construídos com fios de 0,8 mm de diâmetro, com resultados satisfatórios.

As extremidades livres do termo-par vão ligadas a um instrumento para registrar a temperatura existente no interior do forno. Esse instrumento pode ser um galvanômetro de leitura direta - pirômetro - com escala em graus centígrados; mas diversos aparelhos de ATD foram descritos contendo um galvanômetro de espelho para registro da temperatura do forno. Nesse tipo de galvanômetro acha-se acoplado um espelho que se move em torno de um eixo, conforme muda a temperatura do forno. Sobre o espelho incide um feixe de luz - contínuo ou intermitente - que é refletido sobre um papel fotográfico que vai registrando a temperatura durante a análise.

Nos equipamentos modernos a f.e.m. do par termo-elétrico pode ser utilizada para controlar a velocidade do movimento do rolo de papel de um registrador gráfico do tipo x-y, movimento esse pro-

porcional à temperatura do forno, ou então para movimentar uma das penas do registrador, que vai assinalando a curva de aquecimento diretamente no papel; neste caso o rôlo de papel movimenta-se a velocidade constante, pré-selecionada, operado por mecanismo independente.

D - CIRCUITO TERMO-DIFERENCIAL

Desde que Roberts-Austen (36,pg.12) passou a usar o par termo-diferencial, diversos arranjos foram postos em prática. O arranjo mais eficiente, contudo, é usado até hoje e consiste de dois pares termo-elétricos (fig. 1 e 2) com um dos fios comum aos dois termo-pares. Como esse fio comum é do mesmo material, a f.e.m. produzida pelos termo-elementos caminha em sentidos opostos e se anula quando a temperatura agindo sobre os mesmos é igual.

Levando-se em conta que um dos termo-elementos está imerso na amostra e o outro na substância inerte ou inativa, qualquer diferença de temperatura entre a amostra e o inerte, resultante de uma reação qualquer que se desenvolva na primeira, produzirá uma f.e.m. maior ou menor no termo-par respectivo, a qual será compensada, em parte, pela f.e.m. produzida pelo outro termo-par, de maneira que somente a diferença entre as duas é acusada pelo galvanômetro na extremidade dos fios. Tal f.e.m. diferencial pode ser lida num galvanômetro de leitura direta, registrada num papel sensível a um feixe de luz refletido pelo galvanômetro de espelho ou ligada a um registrador do tipo x-y -o mesmo que registra a curva de aquecimento- cuja 2a. pena sofre um movimento transversal ao movimento do papel, deixando nele o traço correspondente às inflexões devidas às variações da diferença de potencial entre as pontas livres do par termo-diferencial.

Estudando a posição dos termo-elementos em relação à amostra em análise e à substância inerte, ARDEN (36,pg.31) concluiu que a colocação profunda dos mesmos no interior das substâncias reflete-

-se na curva da análise, produzindo inflexões pronunciadas -suas- para as reações endotérmicas em baixas temperaturas, e pouco pronunciadas -ou achatadas- nas altas temperaturas. Por outro lado, as reações exotérmicas dão registro mais acentuado -picos agudos- nas altas temperaturas.

Smyth (36,pg.43) conseguiu demonstrar que, se a temperatura é medida na superfície da amostra, o início da curva corresponde à temperatura de inversão, mas se a medida é feita no centro da amostra -quando esta é aquecida uniformemente- o pico da curva é que indicará a temperatura de inversão. Tal temperatura de inversão é aquela em que certos minerais se transformam em outros, como no caso do quartzo, que a 573°C passa de quartzo alfa para quartzo beta -se a temperatura estiver aumentando- ou vice versa, se estiver diminuindo.

No seu trabalho consta, ainda, a recomendação para que, na maioria das reações, não seja usada a cobertura de proteção para o termo-elemento. Essa cobertura tem a finalidade de proteger o termo-elemento contra a corrosão produzida por elementos ativos existentes nas substância em exame, tais como o enxofre e o arsênio.

Recomenda, também, a mais sólida fixação dos termo-pares no bloco porta-amostras, como condição essencial para se obter boa reprodutibilidade das análises.

Um dos problemas em ATD tem sido a dificuldade de registro das reações que dão curvas de pequena amplitude. O meio mais usado para contornar esse obstáculo é o emprêgo de galvanômetros cada vez mais sensíveis. Tais instrumentos, entretanto, vão se tornando cada vez mais caros à medida que aumenta a sua sensibilidade, ao ponto de tornarem-se quase inacessíveis à maioria dos laboratórios. Por outro lado, esse aumento de sensibilidade exige refinamentos proporcionais em outras partes do equipamento, especialmente na calibração da curva de aquecimento -para obviar os picos espú-

rios- e na construção dos termo-elementos, havendo necessidade, ainda, de ser intercalada uma resistência de amortecimento entre o par termo-diferencial e o galvanômetro, para que os picos mais intensos -que agora ultrapassam a escala do instrumento- possam ser registrados integralmente.

A pouca sensibilidade dos instrumentos de medição da f.e.m. diferencial, devida principalmente ao fato de a diferença de potencial ser extremamente pequena, levou LODDING e STUHM (37, pg.20) à montagem de pares termo-diferenciais em série, com a intenção de elevar a f.e.m. produzida e, assim, obter leituras mais precisas. Além de atingirem o objetivo, concluíram que o artifício apresenta a vantagem de eliminar o ponto crítico -representado pelo tamanho e pela centragem dos termo-elementos- para se obter uma linha base bem próxima da linha neutra. Entretanto, como era de se esperar, a forma dos picos pode ser afetada.

KULP e KERR (22), BECK (6), bem como KANDA e SHAVER (36, pg.35) -entre outros- preocuparam-se com o assunto e construíram amplificadores especiais para a f.e.m. diferencial, com o objetivo de melhorar o registro nas faixas de temperatura com picos de pequena amplitude. Tais resultados parecem ser compensadores e serão objeto de um estudo posterior mais aprofundado de nossa parte, com a finalidade de pesquisar a possibilidade de aplicação de um amplificador ao aparelho de ATD que usamos.

Há cinco anos, quando começamos a nos interessar pela ATD, encontramos seriamente o problema de construção de um equipamento para esse tipo de trabalho, pois nosso laboratório dispunha apenas de um equipamento portátil que não satisfazia os requisitos mínimos para ser considerado um equipamento de pesquisa.

Com esse objetivo em mira preferimos tentar seguir os detalhes de construção de um equipamento montado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas da U.S.P., por KAPIL e SOUZA SANTOS (19).

Escolhemos esse equipamento em virtude de certas facilidades de montagem, da sua simplicidade e da possibilidade de encontrar os componentes no mercado local. Nessa oportunidade, porém, encontramos muitos e numerosos obstáculos em nosso trabalho, os quais foram vencidos com certa dificuldade.

Com o objetivo de orientar possíveis interessados na construção de equipamento semelhante, indicando a maneira de evitar as dificuldades existentes, resolvemos publicar um artigo bem detalhado, incluindo a forma de resolver problemas diversos, bem como os endereços dos locais onde podem ser adquiridos componentes e peças necessárias. (Ciência e Cultura, vol. 20, nº 3, 1968 - Sociedade Brasileira para o progresso da Ciência - separata anexa).

SUBSTÂNCIA-PADRÃO

Desde que ROBERTS-AUSTIN (36, pg. 12) passou a usar a substância neutra ou inerte na ATD, para comparação com o comportamento da amostra em análise, diversos estudos e observações foram feitos, sendo todos unânimes em afirmar que a substância padrão é tão importante na análise quanto a própria amostra.

Em primeiro lugar, ela deve ser inativa, isto é, não deve sofrer reações na faixa de temperatura em que vai ser trabalhada e, em segundo, deve possuir características termais semelhantes às da amostra. A primeira condição pode ser atendida com certa facilidade, mas como geralmente a amostra pode se decompor em duas ou mais fases durante o aquecimento, a segunda condição é quase impossível de ser obedecida.

Nos casos em que o padrão, escolhido por suas características termais ideais para a amostra em exame, seja susceptível a alguma reação, mesmo de pequena intensidade, a desvantagem pode ser superada mediante a diluição da amostra com o padrão, isto é, a amostra deverá ser misturada com o padrão antes de ser colocada no respectivo receptáculo. Desta maneira, as possíveis reações de

drão serão, pelo menos, reduzidas ao mínimo, restando considerar a possibilidade de reação entre a amostra e o padrão, o que deve ser estudado antecipadamente.

Nas ATD's de interesse mineralógico a substância mais utilizada como padrão tem sido a alumina, previamente calcinada a temperatura superior àquela que se pretende atingir na análise. ARMS (36, pg. 49) é de opinião que a alumina, à medida que vai sendo usada em sucessivas análises, vai se tornando higroscópica, razão por que deve ser mudada depois de 2 análises.

MISHIN e GABUZOV (36, pg. 49), pesquisadores russos, usam periclásio (MgO) como padrão. Para estudos em baixa temperatura já se usou até $NaCl$ (para estudo do nitrato de amônio) e KCl (para estudo do perclorato de potássio).

ARMS (36, pg. 50) acha que a argila calcinada não é bom padrão, pois nem todas suas reações são irreversíveis.

GRANULOMETRIA, COMPACTAÇÃO E CRISTALINIDADE DA AMOSTRA

ROWLAND (31) estudando a origem das diferenças apresentadas por curvas de ATD de siderita, resultantes de análises executadas por pesquisadores diversos, conseguiu provar que tais divergências tinham tal origem, principalmente, nas seguintes diferenças de condições durante a análise:

- amostras com partículas de diferente granulometria;
- diferenças de compactação da amostra no receptáculo;
- diferentes diluições da amostra na substância padrão.

Estudando essas divergências em sulfatos, SABATIER (32) chegou a semelhantes conclusões.

SCIMITTER (35) depois de realizar e estudar as condições de execução de 138 curvas de ATD, concluiu que:

- partículas mais finas dão curvas de base melhores, mas os picos de altas temperaturas vão para temperaturas mais baixas;
- minerais mal cristalizados dão curvas com picos de intensidade menor e a temperaturas mais baixas;

-a trituração demorada das amostras, geralmente:

- aumenta a intensidade dos picos inferiores a 350° C;
- destrói a estrutura da montmorilonita (desordem de empilhamento ?)
- altera as curvas do caulim e da dickita (desordem de empilhamento ?)
- não altera as curvas de carbonatos.

Diferenças de compactação das amostras nos receptáculos criam diferenças de condutibilidade e (difusividade de calor, principalmente a baixas temperaturas, quando o calor é transmitido de partícula a partícula, por condutibilidade. A altas temperaturas, quando o calor se transmite por irradiação, o efeito da baixa compactação decresce bastante, chegando a ser anulado.

ARLINS (36, pg.56) é de opinião que as diferenças de compactação são as causas de desvio da linha de base e que a compactação acentuada é a mais fácil de ser reproduzida, razão por que deve ser a preferida. Mas, nas resções onde ocorre oxidação, a baixa compactação proporciona curvas com picos mais intensos, devido à maior possibilidade de ação do ar atmosférico.

IV - INOVAÇÕES INTRODUZIDAS NO EQUIPAMENTO

Durante o lapso de tempo em que o equipamento que construíamos vem sendo usado em nosso laboratório, pudemos constatar um ponto fraco na montagem do suporte do porta-amostras, ou seja, na fixação das "missangas de dois furos" ao suporte cerâmico (Nº 1, fig.9 e 10 - separata anexa), pelo interior das quais passam os fios do par termo-elétrico e dos pares termo-diferenciais.

Em virtude da necessidade dessas missangas ficarem firmemente unidas à base cerâmica, para garantir a imobilidade dos termoelementos e permitir a reprodutibilidade das análises, essa estabilidade deve ser conseguida por meio de um cimento aluminoso especial entre tais peças. Esse cimento, porém, não é de fácil aquisição

e, também, a massa que utilizamos para substituí-lo não tem durabilidade, tornando-se friável após algum tempo de uso.

Para sanar essa falha -na impossibilidade de encontrar o cimento aluminoso especial- adaptamos uma segunda base cerâmica sobre a primeira, com uma placa de mica entre as duas, eliminando a necessidade do cimento. A placa de mica, com 1 mm de espessura, deve ser circular, de diâmetro suficiente para adaptar-se à depressão superior da primeira base cerâmica, bem como deve apresentar 3 séries de dois furos, de 1 mm de diâmetro, superpostas aos orifícios da base cerâmica, conforme fig. 1, furos esses que são feitos para permitir a passagem dos fios dos termo-pares.

Na montagem do conjunto, os fios dos termo-pares devem ser firmemente esticados, o que confere ao conjunto a estabilidade suficiente para impedir a movimentação dos termo-elementos.

Outra dificuldade encontrada situa-se no diâmetro dos furos das missangas por onde passam os fios dos termo-pares (Fig. 9 da separata anexa e Fig. 3 deste) que é bem maior do que o diâmetro dos fios, permitindo o escoamento, para baixo, do material colocado nos receptáculos de porta-amostras. Missangas de 2 furos diâmetros abaixo de 1 mm ainda não são fabricadas em nosso País, só podendo ser importadas com grande dificuldade e a preços elevados.

O problema foi resolvido conforme indicamos na Fig. 3, utilizando minúsculas missangas de um só furo, de diâmetro menor que as outras e que, embora importadas, são facilmente encontráveis no comércio especializado.

A obtenção de um porta-amostras de cerâmica que pudesse ser aplicado ao nosso aparelho foi outro problema resolvido após a publicação do artigo em 1968. Devido às dificuldades de moldagem de um bloco cerâmico semelhante ao porta-amostras metálico, aproveitamos a idéia de MAUREL (28), que apresenta um desenho de receptáculos de cerâmica em forma de tubos, cujo diâmetro permite sua super

posição ao termo-par. Cada termo-par é rodeado por um receptáculo individual (Fig. 2). Utilizando misturas de um só furo, de diâmetro interno e altura convenientes, adaptamos a ideia de Maurel ao nosso equipamento da forma mais econômica possível, pois essas peças são de baixo preço, de fabricação nacional e facilmente encontráveis no mercado.

Tal solução apresenta a vantagem adicional de permitir maior uniformidade no aquecimento da substância em exame, a qual recebe o calor em todas as direções, com intensidade mais homogênea.

V - ANÁLISES EXECUTADAS

O equipamento que foi montado neste Departamento com base no trabalho de Kapel e Santos (19), conforme amplos detalhes fornecidos na separata anexa (1), vem sendo operado há mais de quatro anos com resultados aceitáveis. Permite a reprodução das análises, embora seja inteiramente manual o controle da curva de aquecimento; por outro lado, os instrumentos são de leitura direta, o que resulta em exigência de menor trabalho e atenção do operador, durante a análise. Apesar dessas limitações o equipamento tem apresentado a preciosa produção, conforme se pode constatar pelos dados abaixo:

número de análises

-óxidos hidratados		
de ferro.....	23	
de manganês.....	25	48
-carbonatos		
de cobre.....	9	
de cálcio.....	14	
de ferro.....	5	28
-fosfatos de cobre.....		2
-sulfatos de cobre.....		4
-silicatos		
hidratados.....	21	
de cobre.....	15	
anfibros.....	8	44
-sulfetos		
calcopirita.....	10	
bornita.....	7	
covelita.....	4	
outros.....	11	32
-minerais diversos.....		14
-calibrações		
no vácuo.....	12	
com padrões diversos	12	
com alumina.....	12	66

VI - ANÁLISES DE SULFETOS

Entre os minerais analisados o único grupo que criou problemas foi o dos sulfetos, devido à atividade dos gases de enxofre sobre os pares termo-elétricos e sobre o porta-amostras de níquel.

A corrosão do porta-amostras pode ser contornada pela utilização de porta-amostras cerâmico, tendo sido adaptada ao nosso aparelho a idéia de Maurel (28), conforme já foi feita referência à página 19.

Quanto à corrosão dos pares termo-diferenciais foram verificadas duas possibilidades de evitá-la:

- cobertura dos termo-elementos com uma capa protetora;
- diluição da amostra.

A primeira hipótese tornou-se inviável pelas dificuldades de execução da cobertura (ponto de fusão do material dos termo-pares) e mesmo pela queda de sensibilidade às reações a que ficariam submetidos os termo-elementos.

A segunda hipótese foi a preferida por sua fácil execução, pois já LEVY (26) e MAUREL (28) haviam estudado o assunto e feito recomendações quanto às proporções de diluição, da ordem de 2 a 5% de amostra na alumina calcinada. Utilizamos alumina de granulção inferior à da amostra, pois isso permite a fácil separação das fases, após a análise, por simples peneiramento.

Algumas experiências foram feitas, sendo nosso parecer que a porcentagem acima citada pode ser aumentada até 20% de amostra para 80% de alumina, sem que o material dos pares termo-diferenciais sofra danos visíveis. Ficou claro, porém, que a vida útil dos pares termo-diferenciais se reduziu um pouco, o que não apresenta sério impedimento dada a facilidade de substituição dos pares termo-diferenciais.

RESTA considerar a vantagem da utilização de misturas mais ricas, em benefício do melhor registro das reações possíveis do sistema detectadas durante a análise.

R E S U M O

O trabalho aborda, inicialmente, o histórico do método de ATD, remontando ao ano de 1877 (quando Hannay apresentou os primeiros resultados obtidos com um método térmico de exame de minerais) até os anos atuais. Discorre sobre as aplicações do método nos campos da Ciência e da Tecnologia, estendendo-se mais no tocante às aplicações em Mineralogia. Em seguida descreve as partes essenciais de um equipamento para ATD, analisando as diversas variações sobre tais elementos, bem como as limitações e vantagens do seu emprêgo. Focaliza os fatores que influem nos resultados apresentados pelas curvas de ATD, discutindo as vantagens e desvantagens do uso de determinadas técnicas. Faz referência a um equipamento montado pelo autor no próprio Departamento onde trabalha e apresenta algumas inovações que introduziu para melhoria dos resultados obtidos. A seguir dá uma relação das análises executadas com esse equipamento, faz considerações a respeito de análises de sulfetos e suas dificuldades, apresentando, no final, a bibliografia consultada.

BIBLIOGRAFIA

- 1- ABRUDA, M.R. - Un aparte para anlise termo-diferencial (Cincia e Cultura, 1968 - V.20, n 3, 645/655)
- 2- ASIENCIO, I. et SABATIER, G. - Analyse thermique differentielle de quelques minraux sulfur et arseni de fer, nickel et cobalt (Bull.Soc.Franc.Minr. et Crist., 1958, n81 12/15)
- 3- BARSHAD, I. - The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice (Amer.Minealogist, 1950, V.35, 225/238)
- 4- BARSHAD, I. - Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus (Amer.Minealogist, 1952, V.37, 667/694)
- 5- BAYLISS, P. - Particle size on differential thermal analysis (Nature, N 201, pg 1019)
- 6- BECK, C.W. - An amplifier for differential thermal analysis (Amer.Minr., 1950 - V.35, pg.508)
- 7- BERRY, L.G. - On pseudomalachite and cornetite (Amer.Mineralogist, 1950, V.35, pg. 365)
- 8- BRADLEY, W.F. and GRIM, R.E. - High temperature thermal effects of clay and related minerals (Amer.Minr., 1951, V.36 pg 182/201)
- 9- COCCO, G. - Analisi termica differenziale di alcuni solfati (periodico di Mineralogia, 1952, n 21, pg.103/141)
- 10- COCCO, G. - Carbonati basici di rame e zinco (Periodico di Mineralogia, 1951, n 20, pg. 93)
- 11- CUTHBERT, F.L. and ROWLAND, R.A. - Differential thermal analysis of some carbonate minerals (Amer.Minr., 1947, V.32 pg 111/116)
- 12- FAUST, G.T. - Thermal analysis and X-ray studies of saucerite and some zinc minerals of the same paragenetic association (Amer.Minr., 1951, V.36, pg 795/822)
- 13- FAUST, G.T. - Thermal analysis studies on carbonates - aragonite and calcite (Amer.Minr., 1950, V.35, pg. 207)
- 14- FRUEH Jr., A.J. - Disorder in the mineral bornite, $Cu_5 Fe S_4$ (Amer.Minr., 1950, V.35, pg.185)
- 15- GLASS, H.D. - High-temperature phases from kaolinite and halloysite (Amer.Minr., 1954, V.39, pg. 193/207)
- 16- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS - 31a. edio, publicada por Chemical Rubber Publishing Co., Clev., OHIO, USA.
- 17- HEADY, H.H. - Differential thermal analysis of Colorado oil shale (Amer.Minr., 1952, V.37, pg. 804/811)
- 18- HENDRICKS, S.B. et al - A portable differential thermal analysis unit for bauxite exploration (So.Geology, 1946, V.41, pg. 64/76)

- 19- KAPAL, I.B. e SANTOS, P.S. -(Cerâmica, 1964, V.37)
- 20- KAUFFMAN Jr., A.J. and DILLING, E.D. - Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used (Economic Geology, 1950, No 45, pg. 222/244)
- 21- KOPP, O.C. and Kerr, P.F. - Differential thermal analysis of pyrite and marcasite (Am.Miner., 1958, V.43, pg 1079)
- 22- KULP, J.L. and KERR, P.F. - Improved differential thermal analysis apparatus (Amer.Miner., 1949, V.34, pg 839)
- 23- KULP, J.L. and TRITES, A.F. - Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides (American Mineralogist 1951, V.36, pg. 23/44)
- 24- KULP, J.L. and KERR, P.F. - Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals (Amer.Min., 1951, V.36, pg. 643/670)
- 25- KULP, J.L., VOLCHOCK, H.L. and HOLLAND, H.D. - Age from metamict minerals (Amer.Min., 1952, V.37, pg. 709/718)
- 26- LEVY, C. - Analyse thermique differentielle de mineraux sulfurés (Bull.Soc.Franc.Min.Crist., no 81, pg. 29/34)
- 27- MAREL, H.W. van der - Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals (American Mineralogist, 1956, V.41, pg. 222/244)
- 28- MAUREL, C. - Types de reactions d'oxydation observées au cours de l'analyse thermique differentielle, dans l'air, de mineraux sulfurés et arseniés de Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Pb (Bull.Soc.Franc.Min.Crist., no 87, pg. 377/385)
- 29- MANLY Jr., R.L. - The differential thermal analysis of certain phosphates (Amer.Min., 1950, V.35, pg 108)
- 30- RAMSDALL, L.S. and WOLFE, C.W. - The unit cell of malachite (Am.Min., 1950, V.35, pg. 119)
- 31- ROWLAND, R.A. and JONAS, E.C. - Variations in differential thermal analysis curves of siderites (American Mineralogist, 1949, V.34, pg. 550/558)
- 32- ROWLAND, R.A. and LEWIS, D.R. - Furnace atmosphere control in differential th.analysis (Am.Min., 1951, V.36, pg. 80/91)
- 33- SABATIER, G. - La mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique differentielle (Bull. Soc.Franc. Min.Crist., 1954, no 77 - pg. 953/968)
- 34- SABATIER, G. - Analyse thermique differentielle de quelques sulfures (Bull.Soc.Franc.Min.Crist., 1958, no 79, pg 172)
- 35- SCHMITTER V., E. - Curvas de analisis termico diferencial qualitativo, obtenidas de estudios de bauxitas, arcillas bauxiticas y otros minerales (Bol.63 do Inst.de Geologia da Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 1962)

- 36- MOTHERS, W.J. and CHIANG, Y. - Differential thermal Analysis: Theory and practice (1958, Chemical Publishing Co., Inc., N.Y., USA)
- 37- MOTHERS, W.J. and CHIANG, Y. - Handbook of Differential Thermal Analysis (1966, Chemical Publishing Co. Inc., NY-USA)
- 38- SUDO, T. - An apparatus for D.T.A. (Journal of Miner.Soc., 1953, no 2, pg. 849)
- 39- WITTAL, H. - The differential thermal analyzer as a micro-calorimeter (Amer.Mineral., 1951, V.36, pg. 615/621)
- 40- YODER Jr., H.J. - Stability relations of Grossularite (Journal of Geology, 1950, V.58, pg. 221)