BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
L 12.19

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***Determinação termogravimétrica
da composição de algumas ligas
metálicas Ag:Cu, Cu:Zn e Cu:Sn***

João Pitoscio Filho
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
Orientador

São Paulo
2000

“Determinação Termogravimétrica da Composição de Algumas Ligas Metálicas Ag/Cu, Cu/Zn e Cu/Sn”.

JOÃO PITOSCIO FILHO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP

Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
IQ – UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ANTONIO MACHADO FONSECA NETO
EEM

Prof. Dr. AFONSO RODRIGUES DE AQUINO
IPEN

SÃO PAULO
25 DE FEVEREIRO DE 2000.

*Durante nossa vida
conhecemos algumas pessoas
que admiramos e respeitamos.
Ao Prof. Dr. Antonio Machado Fonseca Neto,
o mestre Machado.*

*Agradeço aos meus pais,
João (in memoriam) e Alzira,
e irmãos,
Regina, Célia e José
pelo apoio.*

*Agradeço à Denise,
minha companheira durante
boa parte deste trabalho que, nos
diversos momentos em que estive
por desistir, sempre me apoiou e,
hoje, traz consigo uma nova vida,
nossa filha Priscila, mais uma
fonte de alegria em minha vida.*

*Ao meu orientador,
Prof. Dr. Jivaldo R. Matos,
amigo de longa data,
agradeço pela orientação
e pela confiança
depositada em mim.*

*Agradeço ao
Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz
por ter contribuído com
minha formação.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de pesquisa contou com a valiosa colaboração de muitos companheiros de mais de uma década, entre docentes, acadêmicos e técnicos.

Ao IQUSP pela oportunidade oferecida para a realização dessa pesquisa.

Aos professores Dr. Elcio Barrac, Dr. Mauro Bertotti, Dr. Claudemir Lago e Dr. Afonso Aquino, pelas sugestões durante os exames de qualificação.

À Prof^a. Dra. Maria Encarnacion pelas sugestões feitas durante os seminários de área que ajudaram a resolver o problema da homogeneidade das amostras e a Prof^a. Dra. Nina Coichev por ter “doador” uma micropipeta que possibilitou por em prática essas idéias.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan, à Gabriela e à Dra. Giuliana (LCM, EP-USP) pelos difratogramas e pelas análises de fluorescência de raios X.

Aos colegas do LATIG, pela convivência, amizade e companheirismo.

Aos amigos Moacir e Wilson que se transformaram em irmãos com os anos de convívio.

Aos técnicos Roberto, Vinícius e “Alemão”.

Aos bibliotecários, eletricitas, marceneiros, mecânicos, operadores de xerox, vidreiro e principalmente aos funcionários da secretaria de pós-graduação pela atenção e pelos serviços prestados.

Ao “Cebola” pela idéia que resultou neste trabalho, pelo apoio técnico relativo à área metalúrgica e pela amizade incondicional.

À Malu pelo empréstimo de um computador que possibilitou o tratamento das curvas TG/DTG.

À Prof^a Dra. Alice Cunio Machado Fonseca pela correção ortográfica e gramatical do trabalho e ao Prof. Vitor França Galvão pela correção do Abstract.

À Sinc do Brasil, Micronal S.A., Perkin-Elmer, Nestch e TA Instruments pelo apoio técnico.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro. À FAPESP pelo recurso concedido para aquisição de equipamentos multiusuários (nº 1995/5909/7).

*“...Em seus primórdios tinham olhos mas não viam,
tinham os seus ouvidos mas não escutavam,
e como imagens dessas que vemos em sonhos
viviam ao acaso em plena confusão.
Eles desconheciam as casas bem-feitas
com tijolos endurecidos pelo sol,
e não tinham noção do uso da madeira;...
...e não usavam a razão
em circunstância alguma...
...Até os tesouros da terra,
desconhecidos pelos homens – cobre, ferro,
além de prata e ouro – quem lhes revelou
antes de mim? ...
...Para ser breve, digo-vos em conclusão:
os homens devem-me todas as suas artes...
...À tua frente vês o titã Prometeu,
aquele que deu o fogo aos homens efêmeros...”*

(Ésquilo)

SUMÁRIO

Sumário.....	x
Lista de figuras.....	xii
Lista de tabelas.....	xx
Lista de abreviaturas e siglas.....	xxiii
Resumo.....	xxiv
Abstract.....	xxv
 1 Introdução e Objetivos.....	 1
2 Considerações Gerais.....	6
2.1 Metais e ligas.....	7
2.1.1 Prata e suas ligas.....	9
2.1.2 Cobre e suas ligas.....	10
2.2 Fundamentos de análise térmica.....	12
2.2.1 Análise térmica diferencial (DTA)	15
2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	18
2.2.3 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).....	20
3 Parte Experimental.....	25
3.1 Materiais e reagentes.....	26
3.2 Metodologia analítica.....	27
3.2.1 Método direto.....	28
3.2.2 Método indireto.....	29
3.2.2.1 Preparação e solubilização das amostras.....	30

3.2.2.1.1 Ligas Ag:Cu.....	30
3.2.2.1.2 Ligas Cu:Zn.....	32
3.2.2.1.3 Ligas Cu:Ni.....	33
3.2.2.2 Procedimentos de amostragem.....	34
3.2.2.3 Condições experimentais de operação dos equipamentos.....	35
3.3 Estudos de caracterização.....	39
3.3.1 Fluorescência de raios X.....	39
3.3.2 Difração de raios X.....	39
4 Resultados e Discussão.....	41
4.1 Método direto.....	42
4.2 Método indireto.....	54
4.2.1 Ligas Ag:Cu.....	54
4.2.2 Ligas Cu:Zn.....	76
4.2.3 Ensaios preliminares com a liga Cu:Ni.....	93
5 Considerações Finais.....	100
6 Perspectivas Futuras.....	105
7 Referências Bibliográficas.....	107
Apêndice.....	113
Currículo	

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Curvas T, TG e DTG de cobre em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	43
Figura 4.2	Curvas T, TG e DTG de estanho em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	43
Figura 4.3	Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	46
Figura 4.4	Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 5°C min ⁻¹	46
Figura 4.5	Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas na condição experimental CE1.....	49
Figura 4.6	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 4)..	114
Figura 4.7	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 5)..	114
Figura 4.8	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 6)..	115
Figura 4.9	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 7)..	115
Figura 4.10	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 8)..	116
Figura 4.11	Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 9)..	116
Figura 4.12	Curvas T, TG e DTG de bronze em pó, obtidas em atmosfera dinâmica da mistura de 99% argônio e 1% hidrogênio (100 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	52
Figura 4.13	Difratograma de raios X de bronze. Códigos: 026-0087 (Amostra), 02-0709 (Sn), 04-0836 (Cu), 03-1116 (SnO ₂), 45-0937 (CuO), 03-0892 (Cu ₂ O).....	52
Figura 4.14	Curvas T, TG e DTG de AgNO ₃ obtidas, em atmosfera dinâmica de N ₂ . Vazão de 50 mL min ⁻¹ . Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	55
Figura 4.15	Curvas T, TG e DTG de Cu(NO ₃) ₂ .nH ₂ O, obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ . Vazão de 50 mL min ⁻¹ . Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	55
Figura 4.16	Curvas T e TG de AgNO ₃ e Cu(NO ₃) ₂ .nH ₂ O, obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹). Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	58

Figura 4.17	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag90:Cu10, obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ . Vazão de gás de 50 mL min ⁻¹ . Razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	58
Figura 4.18	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag15:Cu85, obtidas na condição experimental CE2.....	59
Figura 4.19	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag30:Cu70, obtidas na condição experimental CE2.....	59
Figura 4.20	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag15:Cu85, obtidas na condição experimental CE3.....	61
Figura 4.21	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag85:Cu15, obtidas na condição experimental CE3.....	61
Figura 4.22	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag15:Cu85, obtidas na condição experimental CE4.....	62
Figura 4.23	Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag85:Cu15, obtidas na condição experimental CE4.....	62
Figura 4.24	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag30:Cu70 obtidas na condição experimental CE3.....	117
Figura 4.25	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag40:Cu60 obtidas na condição experimental CE3.....	117
Figura 4.26	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag50:Cu50 obtidas na condição experimental CE3.....	118
Figura 4.27	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE3.....	118
Figura 4.28	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE3.....	119
Figura 4.29	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag30:Cu70 obtidas na condição experimental CE4.....	119
Figura 4.30	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag40:Cu60 obtidas na condição experimental CE4.....	120
Figura 4.31	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag50:Cu50 obtidas na condição experimental CE4.....	120

Figura 4.32	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE4.....	121
Figura 4.33	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE4.....	121
Figura 4.34	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO ₃ e Cu ^o , simulando uma liga Ag70:Cu30, obtidas na condição experimental CE5.....	65
Figura 4.35	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE5.....	122
Figura 4.36	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE5.....	122
Figura 4.37	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag85:Cu15 obtidas na condição experimental CE5.....	123
Figura 4.38	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE5.....	123
Figura 4.39	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE5.....	124
Figura 4.40	Curvas T, TG e DTG da mistura AgNO ₃ e Cu ^o dissolvido em HNO ₃ , simulando uma liga Ag95:Cu05, obtidas na condição experimental CE6.	68
Figura 4.41	Curvas T, TG e DTG da mistura AgNO ₃ e Cu ^o dissolvido em HNO ₃ , simulando uma liga Ag50:Cu50, obtidas na condição experimental CE6.	68
Figura 4.42	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).....	124
Figura 4.43	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 3).....	125
Figura 4.44	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 4).....	125
Figura 4.45	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 5).....	126
Figura 4.46	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).....	126

Figura 4.47	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).....	127
Figura 4.48	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 3).....	127
Figura 4.49	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 4).....	128
Figura 4.50	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 5).....	128
Figura 4.51	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag85:Cu15 obtidas na condição experimental CE6.....	129
Figura 4.52	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE6.....	129
Figura 4.53	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).....	130
Figura 4.54	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).....	130
Figura 4.55	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE6.....	131
Figura 4.56	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag65:Cu35 obtidas na condição experimental CE6.....	131
Figura 4.57	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).....	132
Figura 4.58	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).....	132
Figura 4.59	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag55:Cu45 obtidas na condição experimental CE6.....	133
Figura 4.60	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO ₃ e Cu ^o dissolvido em HNO ₃ , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE7.....	71
Figura 4.61	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO ₃ e Cu ^o dissolvido em HNO ₃ , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE10.....	71

Figura 4.62	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu° dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag90:Cu10, obtidas na condição experimental CE7.....	72
Figura 4.63	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu° dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag90:Cu10, obtidas na condição experimental CE10.....	72
Figura 4.64	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE7.....	133
Figura 4.65	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE7.....	134
Figura 4.66	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE8.....	134
Figura 4.67	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE8.....	135
Figura 4.68	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE8.....	135
Figura 4.69	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE8.....	136
Figura 4.70	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE9.....	136
Figura 4.71	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE9.....	137
Figura 4.72	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE9.....	137
Figura 4.73	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE9.....	138
Figura 4.74	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE10.....	138
Figura 4.75	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE10.....	139
Figura 4.76	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu° , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE11.....	75

Figura 4.77	Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu° , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE12.....	75
Figura 4.78	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE11.....	139
Figura 4.79	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11 (Ensaio 1).....	140
Figura 4.80	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11 (Ensaio 2).....	140
Figura 4.81	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE11.....	141
Figura 4.82	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11.....	141
Figura 4.83	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE12.....	142
Figura 4.84	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE12.....	142
Figura 4.85	Sobreposição das curvas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (linha cheia) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (linha tracejada), submetidas à termogravimetria dinâmica sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}).....	77
Figura 4.86	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu55:Zn45, obtidas na condição experimental CE13.....	79
Figura 4.87	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu95:Zn05, obtidas na condição experimental CE13.....	79
Figura 4.88	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu65:Zn35 obtidas na condição experimental CE13.....	143
Figura 4.89	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu75:Zn25 obtidas na condição experimental CE13.....	143
Figura 4.90	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu85:Zn15 obtidas na condição experimental CE13.....	144
Figura 4.91	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu60:Zn40, obtidas na condição experimental CE14.....	83

Figura 4.92	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu90:Zn10, obtidas na condição experimental CE14.....	83
Figura 4.93	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 1).....	144
Figura 4.94	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 2).....	145
Figura 4.95	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Zn20 obtidas na condição experimental CE14.....	145
Figura 4.96	Curvas T, TG e DTG de uma amostra de latão dissolvida em HNO_3 , submetida à termogravimetria dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de 2°C min^{-1}	86
Figura 4.97	Curvas T, TG e DTG de uma amostra de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, submetida à termogravimetria dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de 2°C min^{-1}	86
Figura 4.98	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE14.....	87
Figura 4.99	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 2).....	146
Figura 4.100	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 3).....	146
Figura 4.101	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 4).....	147
Figura 4.102	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE15.....	90
Figura 4.103	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE15 (Ensaio 2).....	147
Figura 4.104	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE15 (Ensaio 3).....	148
Figura 4.105	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 submetido à termogravimetria dinâmica de N_2 desde a temperatura ambiente até 870°C numa razão de aquecimento de $40^\circ\text{C min}^{-1}$ e, a partir dessa temperatura até 905°C , razão de 1°C min^{-1}	90

Figura 4.106	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 submetido à termogravimetria dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $40^\circ\text{C min}^{-1}$ até 870°C e 2°C min^{-1} a partir desta temperatura até 910°C e isoterma de 10 minutos.	148
Figura 4.107	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16.....	91
Figura 4.108	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 2).....	149
Figura 4.109	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 3).....	149
Figura 4.110	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 4).....	150
Figura 4.111	Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 5).....	150
Figura 4.112	Curvas T, TG e DTG de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas na condição experimental CE16.....	95
Figura 4.113	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu90:Ni10, obtidas na condição experimental CE16.....	95
Figura 4.114	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu80:Ni20, obtidas na condição experimental CE16.....	97
Figura 4.115	Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu70:Ni30, obtidas na condição experimental CE16.....	97
Figura 4.116	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 2).....	151
Figura 4.117	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 3).....	151
Figura 4.118	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 4).....	152
Figura 4.119	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 2).....	152
Figura 4.120	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 3).....	153

Figura 4.121	Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (ensaio 4).....	153
Figura 4.122	Parte de uma curva TG (ampliada) da liga simulada Cu70:Ni30 obtida na condição experimental CE16.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Substâncias utilizadas.....	26
Tabela 3.2	Metais e ligas utilizadas.....	26
Tabela 3.3	Massas de AgNO_3 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizados e porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu preparadas pelo método PA1.....	30
Tabela 3.4	Massas das substâncias usadas no preparo das ligas simuladas Ag:Cu empregando o método PA2.....	31
Tabela 3.5	Massas de AgNO_3 e Cu° usadas na segunda preparação das ligas simuladas Ag:Cu empregando o método PA2.....	32
Tabela 3.6	Massas de Cu° e Zn° usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3.....	32
Tabela 3.7	Massas de Cu° e Zn° usados no preparo do segundo lote de amostras das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3.....	33
Tabela 3.8	Massas de Cu° e Zn° usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3.....	33
Tabela 3.9	Quadro comparativo dos três procedimentos de preparação e dissolução de amostras simuladas.....	34
Tabela 3.10	Procedimentos de amostragem.....	35
Tabela 3.11	Condições experimentais.....	38
Tabela 4.1	Quadro comparativo dos resultados obtidos nos dois primeiros ensaios realizados com a amostra de bronze empregando-se duas razões de aquecimento distintas...	47
Tabela 4.2	Quadro comparativo dos resultados obtidos nos ensaios realizados com bronze (Cu90:Sn10) nos quais houve alteração na atmosfera do forno (CE1)	49
Tabela 4.3	Resultados obtidos com a técnica de fluorescência de raios X.....	51
Tabela 4.4	Porcentagens de prata nas ligas simuladas Ag:Cu obtidas na condição experimental CE2.....	60
Tabela 4.5	Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu obtidas nas condições experimentais CE3 e CE4.....	63

Tabela 4.6	Porcentagens de prata nas ligas simuladas Ag:Cu obtidas na condição experimental CE5.....	64
Tabela 4.7	Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 90 e 95% de prata obtidas na condição experimental CE6.....	67
Tabela 4.8	Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 50, 55, 60, 65, 70 75, 80 e 85% de prata obtidas na condição experimental CE6.....	69
Tabela 4.9	Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 60, 70, 80 e 90% de prata, obtidas sem isoterma (CE6) e com isotermas de 5 minutos a 350 (CE7), 330 (CE8), 310 (CE9) e 290°C (CE10).....	73
Tabela 4.10	Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 60, 70, 80 e 90% de prata, obtidas com isotermas de 10 (CE11) e 15 minutos (CE12) a 290°C.....	74
Tabela 4.11	Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn obtidas na condição experimental CE13.....	81
Tabela 4.12	Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn na condição experimental CE14	84
Tabela 4.13	Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14.....	88
Tabela 4.14	Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE15.....	89
Tabela 4.15	Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE16.....	92
Tabela 4.16	Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Ni com 70 e 80% de cobre, obtidas na condição CE16.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔH	variação de entalpia
Δm	variação de massa
ΔT	variação de temperatura
AM	amostragem
apud	<i>lat.</i> (junto a, em)
ccc	cúbica de corpo centrado
CE	condição experimental
cfc	cúbica de face centrada
cs	cúbica simples
DSC	<i>ing.</i> differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)
DTA	<i>ing.</i> differential thermal analysis (análise térmica diferencial)
DTG	<i>ing.</i> derivate thermogravimetry (termogravimentria derivada)
et alii	<i>lat.</i> (e outros)
hc	hexagonal compacta
M	massa molar
n	número de moléculas de água
P.A.	para análise
PA	preparação de amostra
P.E.	ponto de ebulição
P.F.	ponto de fusão
RPN	<i>ing.</i> reverse polish notation (notação polonesa reversa)
T ou Temp	temperatura
TG	<i>ing.</i> thermogravimetry (termogravimetria)
Z	número atômico

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo termogravimétrico de determinação da composição de ligas metálicas binárias de prata e de cobre, especificamente ligas Ag:Cu, Cu:Zn e Cu:Sn. Foram testadas duas metodologias distintas de análise. Na primeira, a liga foi dissolvida em HNO_3 e, depois, submetida à termogravimetria (Método Indireto). Na outra, os ensaios termogravimétricos foram realizados com o material em pó sem ser submetido a um tratamento químico prévio (Método Direto). Foram feitos testes com amostras preparadas em laboratório e com amostras comerciais.

Utilizando a conhecida técnica de determinação gravimétrica automática de Duval, vários testes foram efetuados procurando-se usar esta metodologia para ligas Ag:Cu com teores elevados (acima de 30%) de cobre. Os métodos instrumentais de análise, bem como os procedimentos de preparação de amostras e de amostragem, foram adaptados às condições instrumentais atuais. Vários programas de aquecimento foram testados até o estabelecimento das condições instrumentais mais adequadas. Metodologia idêntica foi utilizada para analisar latão (Cu:Zn).

Uma amostra de bronze (Cu90:Sn10) foi analisada pelo “Método Direto”. A metodologia usada possibilitou a determinação da composição sem necessidade de dissolução da liga. Inicialmente, a amostra foi submetida a um aquecimento controlado ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) em atmosfera dinâmica de ar comprimido até 1100°C , realizando-se, em seguida, a troca do ar comprimido por N_2 , para favorecer a redução do CuO a Cu_2O e impedir sua reoxidação. Como o outro óxido formado (SnO_2) na oxidação da liga é termicamente estável, foi possível determinar nela a porcentagem de cobre.

ABSTRACT

This work reports the thermogravimetric study of determination of the composition of binaries silver and copper alloys, specific for, Ag:Cu, Cu:Zn and Cu:Sn alloys. Two different were tested ways of analysis. In one of them, the alloy was attached by HNO_3 solution before the thermogravimetric analysis (Indirect Method). In the another method, the thermogravimetry was realized without a chemical treatment of the alloy (Direct Method). Experiments were made with specimens prepared in laboratory and commercial alloys.

Using the well known Duval's automatic gravimetric determination for binaries systems, several tests were realized to use this method for copper rich silver alloys (above 30% in copper). The instrumental methods of analysis and the proceedings used to prepare the samples were adapted to the new instrumentation used in thermal analysis. Several heating rates were tested till the best heating conditions could be found. The same method was used to make the analysis of brass (Cu:Zn).

It was made the determination of the composition of a 10% tin-bronze (Cu:Sn). No chemical pre-treatment was used. The sample was heated in air with a heating rate of 10°C per minute till 1100°C , then it was made the change of the furnace gas to N_2 . This change helps the reduction of the CuO and prevents the re-oxidation of the Cu_2O formed. The other oxide formed (SnO_2) by alloy oxidation is thermal stable, then it is possible the determination of the percentage of copper in this alloy.

Introdução e Objetivos

O desenvolvimento da civilização humana está ligado ao domínio do fogo pelo homem. Usado como fonte de calor e luz transformou, de maneira incidental, minérios em metais progressivamente utilizados na produção de artefatos e ornamentos. Dentre os metais e ligas conhecidos há mais tempo pelo homem destacam-se o ouro, a prata, o cobre, o bronze e, mais recentemente, o latão e o aço. O aprimoramento das técnicas metalúrgicas e químicas incentivou o desenvolvimento de métodos físicos e químicos de análise. Desde os primeiros testes egípcios, como o da pedra de toque, até o desenvolvimento de métodos instrumentais de análise, é grande a variedade de métodos utilizados na determinação da composição de uma liga metálica. Dentro desse contexto, a análise térmica, em especial a termogravimetria é uma poderosa ferramenta que pode ser aplicada nesse tipo de análise.

1 Introdução e objetivos

Ao observar uma árvore queimando, por ter sido atingida por um raio, o homem primitivo se depara com um fato que irá alterar para sempre sua história: o fogo. Indispensável como fonte de calor e luz, o fogo e as artes decorrentes de sua utilização são conhecidos pela humanidade desde seus primórdios.

No Paleolítico, há cerca de 400000 anos, o homem conserva lareiras em alguns de seus habitáculos na Europa e na Ásia; já no Neolítico, o fogo é utilizado para cozer argila destinada ao fabrico de cerâmica (VIDAL, 1986). A origem da metalurgia extrativa remonta este período. As primeiras descobertas ocorrem, provavelmente, de maneira acidental em fogueiras e fornos, onde minérios facilmente redutíveis são convertidos em metais pelo efeito do calor e das chamas redutoras (COTRELL, 1993:7-19).

Evidências geológicas e achados arqueológicos indicam que o cobre nativo e alguns de seus minérios são conhecidos dos povos do Oriente Médio e de algumas regiões da Europa desde a pré-História. Talvez, a primeira liga de cobre conhecida tenha sido a de cobre-arsênio, porém, a descoberta mais importante deste período é o bronze, liga Cu:Sn, isto por volta de 4000 a.C. Ao redor de 800 a.C., a fusão redutora de minérios de zinco e cobre dá origem a uma das ligas metálicas mais importantes conhecidas até hoje: o latão (GOGHLAN, 1964). Paralelamente ao desenvolvimento da metalurgia do cobre, ouro e prata são fundidos e moldados para a manufatura de artefatos como jóias, adornos, copos e vasilhas.

As técnicas de extração e manipulação de metais preciosos são conhecidas na Mesopotâmia desde o terceiro milênio a.C.. Diferentemente do ouro, que pode ser encontrado na forma nativa, a prata é extraída de minérios como a galena (VICKERS, 1996); tal fato explica porque a prata possua um valor duas vezes e meio superior ao do ouro, no mesmo período,

no Antigo Egito (TRIFONOV e TRIFONOV, 1985). Exceção feita às regiões onde é possível encontrar metais na forma nativa, prata e cobre estão sempre agregados a outros elementos que, muitas vezes, no processo de extração, não são totalmente separados do metal e originam ligas. Este fato pode ser comprovado pela análise do teor de chumbo existente em peças arqueológicas sumérias (VICKERS, 1996).

Progressivamente a utilização do ouro, da prata e do cobre, vai sendo alterada. Vasilhas e copos de prata, bem como, ornamentos de ouro, são transformados em moedas; lanças e espadas de bronze são substituídas pelas de ferro. Com o domínio da tecnologia do ferro por volta de 2000 a.C. e, posteriormente do aço, o homem inicia um novo período de desenvolvimento.

Atualmente, várias ligas são conhecidas, porém, o legado dos "primeiros metalurgistas" resiste até hoje sob a forma de moedas e artefatos de prata e de cobre espalhados pelos diversos museus do mundo.

Paralelamente ao desenvolvimento da tecnologia de extração de metais e dos processos de produção de ligas, surgem métodos para determinação quali e quantitativa da composição das mesmas. Métodos clássicos como as análises gravimétricas e titulométricas, ainda hoje são utilizados. Outra maneira de proceder à análise de um metal ou liga, é a utilização de métodos instrumentais, entre outros: fotométricos, eletroquímicos, de absorção atômica, de fluorescência de raios X etc.

Problemas inerentes ao método analítico escolhido sempre existem, porém, um dos mais freqüentes é a solubilização da amostra. Não se pode esquecer que, muitas vezes, o fator limitante é a quantidade de amostra disponível para análise, como na determinações em peças arqueológicas (WENDTLAND, 1985) e em objetos de arte. Devido a suas características, a

análise térmica pode ser empregada com êxito quando um ou ambos os fatores citados anteriormente está presente.

As técnicas termoanalíticas, tais como, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e outras, vêm sendo amplamente empregadas no estudo de algumas características físicas e químicas de vários tipos de ligas metálicas, bem como, na determinação da composição das mesmas. Desde os primeiros estudos de Le Chatelier em 1887, novos campos de aplicação das técnicas termoanalíticas têm aparecido, mostrando seu potencial inter e multidisciplinar.

Primeiramente, partindo-se da conhecida técnica de determinação simultânea da composição de misturas binárias proposta por DUVAL (1948), especificamente para ligas de prata e, do comportamento térmico diferenciado de alguns sais, traçou-se o plano inicial que resultou neste trabalho. Esta metodologia foi adaptada às condições instrumentais atuais e aplicada em ligas Ag:Cu e Cu:Zn com diferentes teores de cobre. Para ambos os casos, a técnica termoanalítica utilizada foi a termogravimetria. A interpretação das curvas TG e DTG, dos nitratos gerados da dissolução dos metais constituintes das ligas, permitiu a determinação da composição da liga Ag:Cu. Apresentando aspectos diferenciados no processo de amostragem e na utilização de múltiplos programas de controle de temperatura, um dos objetivos do presente trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando, como ferramenta principal, a termogravimetria.

Numa segunda etapa, deu-se continuidade aos estudos iniciados por MATOS *et alii* (1993) que propuseram um método de análise de ligas Pb:Sn por termogravimetria sem a necessidade da utilização de um diagrama de fases, procedimento muito comum em análises feitas por DTA (KUCK, 1986). A liga escolhida para testar esta metodologia foi um bronze (Cu:Sn, 90:10).

Através da troca da atmosfera do forno, durante o processo de aquecimento, foi possível determinar a composição da liga sem a necessidade de sua dissolução. GÜNTER e XU (1994) utilizaram procedimento semelhante na determinação dos teores de estanho em ligas Sn:W.

2

Considerações Gerais

Neste capítulo é feita uma breve discussão sobre as principais características da prata e do cobre, bem como, de algumas de suas ligas. Após um breve histórico sobre análise térmica, também estão descritos seus aspectos gerais, enfatizando a aplicação da análise térmica diferencial, da calorimetria exploratória diferencial e da termogravimetria, aplicadas ao estudo, caracterização e determinação da composição de algumas ligas metálicas.

2.1 Metais e ligas

Os metais são estruturas constituídas por cátions mantidos juntos por um "mar de elétrons". Constituem o maior grupo de elementos químicos dentro da classificação periódica e além de serem maleáveis e dúcteis, possuem algumas características comuns como brilho, boa condutibilidade térmica e elétrica (ATKINS e BERAN, 1992:381-392).

As estruturas dos metais puros podem ser descritas de modo relativamente simples pois, seus átomos, por terem o mesmo volume, podem ser representados por esferas idênticas. Entretanto, essas substâncias simples apresentam particularidades em suas estruturas. A mais comum é denominada de **empacotamento denso** em que, alguns metais apresentam estrutura **hexagonal compacta (hc)**, como o zinco, o cobalto e o magnésio. Outros, como o cobre, níquel, chumbo e a prata, têm estrutura **cúbica compacta**, também conhecida como **cúbica de face centrada (cfc)**. Entre os metais que não apresentam estrutura de empacotamento denso se destacam o ferro, cromo e os metais alcalinos, cujas estruturas são **cúbicas de corpo centrado (ccc)**. Há ainda uma estrutura mais rara, a **cúbica simples (cs)**, encontrada no polônio.

Uma característica importante dos metais é a capacidade de formar com alguns elementos, ligas. São misturas que podem ser formadas exclusivamente por metais ou conter componentes não-metálicos de baixa eletronegatividade como carbono e boro. Elas podem ser soluções sólidas, se os átomos de um metal são distribuídos aleatoriamente entre os átomos de outro metal, ou compostos com estrutura interna e composição definidas. As soluções sólidas são usualmente classificadas como **substitucionais** ou **intersticiais**. Nas soluções intersticiais, os átomos de alguns elementos, suficientemente pequenos e pouco eletronegativos, podem se dissolver no meio do reticulado cristalino de um metal formando uma solução sólida

intersticial. Já, nas soluções sólidas substitucionais, os átomos do soluto ocupam algumas das posições, na rede cristalina, dos átomos do solvente.

A solubilidade dos elementos, numa liga substitucional, segue três regras básicas:

1. Os raios atômicos dos elementos não devem diferir mais de 15%.
2. Os elementos, quando puros, devem apresentar a mesma estrutura cristalina.
3. O caráter eletropositivo dos elementos deve ser similar.

O níquel antecede o cobre na classificação periódica. Possuindo eletropositividades similares, mesma estrutura cristalina (cfc) e raios atômicos próximos, cerca de 2,3% de diferença, forma uma solução sólida contínua, independentemente da composição da liga Cu:Ni. No entanto, o zinco, que sucede o cobre, de raio atômico 7% maior que este, por ter uma estrutura cristalina diferente (hc), só forma soluções sólidas, em determinadas faixas de concentração na liga Cu:Zn (SHRIVER *et alii* 1990:147-156).

As regras, estabelecidas por Hume-Rothery, inicialmente para algumas ligas de cobre, indicam as tendências gerais do comportamento de várias ligas. Especificamente o cobre, graças às suas características, dissolve pelo menos 5%, e freqüentemente quantidades maiores, de numerosos metais como alumínio, arsênio, ouro, níquel, estanho e zinco. Estas soluções são a base de muitas ligas comercialmente importantes, como os latões, bronzes e cuproníqueis. A prata também dissolve muitos metais, entre eles, alumínio, ouro, platina, mercúrio, magnésio, estanho e zinco (COTRELL, 1993:281-297).

2.1.1 Prata e suas ligas

A prata é um metal de transição pertencente ao bloco-*d* da classificação periódica. Metal branco, brilhante, inerte e maleável quando puro, possui ponto de fusão (P.F.) igual a 961,93°C e ponto de ebulição (P.E.) de 2212°C; seu número atômico (Z) é 47 e sua massa atômica 107,87 u. A ocorrência de prata, no estado nativo, é muito pequena, sendo encontrada na forma de minérios contendo Ag₂S e AgCl; também é obtida como subproduto do refino de cobre e chumbo (BECKETT *et alii*, 1996) além da reciclagem de materiais provenientes das indústrias fotográficas.

O uso mais freqüente da prata pura é para emulsão fotográfica e em aplicações nas quais a resistência à corrosão se faz necessária. Na indústria química é utilizada como catalisador na desidrogenação de metanol para formar metanal e na oxidação de etileno a óxido de etileno (ASM, 1978). Segundo CALEY (1964), a adição de cobre à prata forma a liga metálica mais utilizada pelo homem desde a Antigüidade, pois aumenta a dureza do material e, em pequenas proporções, não altera consideravelmente sua coloração e sua resistência à corrosão.

As ligas Ag:Cu são divididas, conforme a quantidade de cobre presente. Em: “Prata de Lei”, liga que contém, no máximo, 7,5% de cobre em massa, sendo usada na confecção de jóias e talheres (pratarias); moedas de prata com cerca de 10% de cobre, é uma liga também utilizada em contatos elétricos nas quais a prata pura é muito mole. Prata e cobre são miscíveis em qualquer proporção. Forma-se um eutético quando a concentração de cobre, em massa, é igual a 28,1%; nessa composição ela é utilizada em processos de brasagem e soldagem, comercialmente conhecida pela denominação de solda prata (ASM, 1978); outros elementos, como o fósforo e o cádmio, podem ser adicionados a essa liga por diminuírem o ponto de fusão do eutético e zinco que torna a liga mais barata.

2.1.2 Cobre e suas ligas

Situado no mesmo grupo da prata, o cobre, é um metal de transição do bloco-*d*. Possui coloração avermelhada; de massa atômica 63,546 u e número atômico (Z) 29, tem ponto de fusão (P.F.) de 1083,4°C e de ebulição (P.E.) 2567°C. É bastante maleável e dúctil, além de ser um excelente condutor de calor e de eletricidade. É encontrado *in Natura* e na forma de minérios incluindo cuprita Cu_2O , azurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, calcopirita CuFeS_2 e malaquita $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (BECKETT *et alii*, 1996). Segundo as pesquisas de COCHLAN (1962), é o metal, há mais tempo, conhecido pelo homem.

Cobre e suas ligas constituem um dos maiores grupos de materiais com aplicações industriais. São muito usados por apresentarem alta condutibilidade elétrica e térmica. Fáceis de fabricar e resistentes à corrosão, têm boa resistência à fadiga e grande resistência mecânica. Geralmente não são magnéticos. O metal puro e a maioria de suas ligas podem ser submetidas à soldagem por métodos a gás, por arco ou por resistência; são utilizados como peças decorativas devido a suas cores características, podendo ser polidas obtendo-se a textura e o brilho que se desejar. Também podem ser recobertas eletroliticamente por outros metais, pintados com substâncias orgânicas ou coloridas quimicamente, obtendo-se os mais variados acabamentos (ASM, 1990).

Os principais elementos adicionados ao cobre para formar ligas são zinco, estanho, níquel, alumínio e silício, podendo ainda estarem presentes fósforo, berílio, manganês, cádmio, chumbo e cromo. O elemento de liga mais comum, nas ligas de cobre, é o zinco. Sua adição aumenta a resistência mecânica, diminui o custo, a densidade e o ponto de fusão, fatores muito favoráveis, embora haja a diminuição da resistência à corrosão. As ligas Cu:Zn recebem o nome genérico de *latão*. Outro elemento de liga importante é o estanho porque melhora a moldagem a quente e aumenta a resistência à

corrosão da liga. O termo *bronze*, inicialmente usado para designar as ligas Cu:Sn, hoje é denominação utilizada para várias ligas de cobre (COTRELL, 1993:758-770).

O cobre puro ainda é muito usado para fazer fios, contatos elétricos e quaisquer componentes onde se faz necessária a passagem de corrente elétrica. Cobre e certos latões, bronzes e cuproníqueis são muito usados na fabricação de radiadores para automóveis, trocadores de calor, sistemas de aquecimento domésticos, painéis para absorção de energia solar e várias outras aplicações onde a rápida troca de calor é necessária. Devido a sua superior resistência à corrosão, cobre, latões, alguns bronzes e cuproníqueis são utilizados na fabricação de tubos para transporte de água e outros fluidos, válvulas e conexões sanitárias, bem como na indústria náutica (ASM, 1990).

2.2 Fundamentos de análise térmica

Inúmeras são as técnicas analíticas usadas para determinar a composição de uma liga metálica. Métodos clássicos, como os gravimétricos e titulométricos, ainda são usados ao lado dos instrumentais como, fotométricos, espectrométricos, absorção atômica e plasma de argônio induzido, além dos diversos métodos eletroanalíticos, e as várias técnicas que compõem a análise térmica. Trabalhando em conjunto com outras técnicas ou mesmo servindo de ferramenta principal de análise, são muitas as suas aplicações tanto na área metalúrgica como química.

A análise térmica é um grupo de técnicas pelas quais se mede uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos estáveis de reação sempre que o sistema é submetido a um programa controlado de temperatura. As técnicas termoanalíticas podem ser agrupadas em função da propriedade física em estudo. A detecção da variação de massa da amostra e variações de temperatura e de fluxo de calor, durante transformações físicas ou químicas, são as bases que fundamentam três técnicas muito empregadas em análise térmica: a termogravimetria, a análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial (IONASHIRO e GIOLITO, 1988).

A análise térmica surge e se desenvolve em paralelo à Mineralogia e à Metalurgia. De acordo com SZABADVÁRY e BUZÁGH-GERE (1979), os primeiros passos para o aprimoramento das técnicas termoanalíticas foram dados no final do século XIX e início deste século. O ponto comum entre os trabalhos de pioneiros como Le Chatelier, Roberts-Austen, Kurnakov, Brill, Honda, Hollings e Cobb é a utilização de substâncias minerais.

Na área metalúrgica, os primeiros estudos termoquímicos buscam o desenvolvimento de técnicas de análise de composição de ligas e o aprimoramento da instrumentação utilizada na obtenção de dados

calorimétricos necessários à montagem de diagramas de fases. Há, ainda, trabalhos de análise térmica sobre compostos provenientes de processos metalúrgicos. Roberts-Austen, considerado o inventor da análise térmica diferencial, em 1899, construiu diagramas de fases para alguns tipos de aço-carbono e comparou, com auxílio da DTA, materiais ferroviários de várias procedências (GIOLITO, 1987).

No início da década de 1910, TURNER (1912) determinou a composição de uma amostra de liga Cu:Zn medindo sua massa antes e depois de aquecida numa mufla, sob vácuo, mantida ao redor de 500°C. FRIEDRICH (1912) aqueceu alguns sais oriundos de processos metalúrgicos, até 1100°C, podendo ser este um dos primeiros trabalhos de termogravimetria ligado diretamente à metalurgia.

WÜRSCHMIDT (1921), utilizando um par termoelétrico *Fe-constantan* e um galvanômetro, obteve o diagrama de fases completo da liga Bi:Sn e várias curvas de resfriamento de ligas ternárias Bi:Sn:Pb.

WILCOX e BOSSARD (1936) desenvolveram um aparelho de análise térmica de registro automático para ser usado nas investigações voltadas para a preparação de uma liga. A expansão do zinco puro e de sua liga com magnésio, juntamente com a solubilidade de um metal no outro, foram estudadas por SIEGLERSCHMIDT (1938).

RAFALOVICH (1955) determinou as propriedades de alguns materiais metalúrgicos utilizados na obtenção e fundição de cobre. É interessante notar que a apresentação dos resultados é feita através de curvas de consumo de calor, em kcal kg⁻¹, em função da temperatura. Este método permite a determinação das entalpias de reações, do calor específico, do consumo de calor de materiais fundidos, da composição e da faixa de concentração dos produtos fundidos.

Até o início da década de 1960 e, ainda hoje, alguns autores (CAPELLI *et alii*, 1979; MYSLINSKI *et alii*, 1989; PINHEIRO e FIGUEIREDO, 1998) fabricam seus próprios aparelhos ou os adaptam às condições específicas de seus trabalhos. Com a expansão dos aparelhos comerciais e da calorimetria exploratória diferencial, na década de 1960, a análise térmica evolui extrapolando o campo metalúrgico e inorgânico e passa a ser utilizada na caracterização de compostos orgânicos e poliméricos.

Em 1974, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP), iniciam-se os trabalhos do primeiro laboratório de análise térmica do Brasil, tendo à frente o Prof. Dr. Ivo Giolito, um dos iniciadores dessa técnica, em nosso país.

A literatura especializada surge com o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de análise térmica de cuja bibliografia básica fazem parte autores¹ como DUVAL (1963), WENDTLAND (1985), KEATTCH e DOLLIMORE (1975) e MACKENZIE (1970). Em 1969, realiza-se a primeira conferência internacional sobre análise térmica, sob a presidência do Dr. Robert C. Mackenzie. Deste encontro surge o primeiro de uma série de cinco artigos que estabelecem a uniformidade da linguagem utilizada na análise térmica (MACKENZIE, 1969, 1972, 1975, 1978 e 1981). No Brasil, IONASHIRO e GIOLITO (1980) são os primeiros a se preocupar com a padronização das definições e dos termos, em português.

Nas décadas de 1960 e 1970, surgem três periódicos especializados: *Journal of Thermal Analysis*, *Thermochimica Acta* e *Thermal Analysis Abstract*, evidenciando o crescimento da análise térmica. Desde o final da década de 1980, DOLLIMORE (1988-1996) e mais recentemente DOLLIMORE e LERDKANCHANAPORN (1998) têm compilado no periódico *Analytical*

¹ As dadas indicadas entre parênteses se referem às edições mais recentes dessas obras

Chemistry, no mês de junho dos anos pares, os artigos mais relevantes das diversas técnicas termoanalíticas usadas nas principais áreas de aplicação da análise térmica, incluindo a análise e caracterização de ligas metálicas.

2.2.1 Análise térmica diferencial (DTA)

MACKENZIE (1970) definiu DTA como a técnica termoanalítica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, termicamente inerte, é medida em função da temperatura, enquanto são submetidos a uma programação controlada de aquecimento ou resfriamento. As curvas, assim obtidas, são chamadas *curvas DTA*, que são registros das variações de temperatura (ΔT) entre amostra e o material de referência em função da temperatura do sistema ou do tempo gasto na análise. Esses apresentam uma série de picos: os ascendentes representando eventos exotérmicos e os descendentes endotérmicos, cujas posições dependem dos eventos térmicos processados, inerentes às características da substância, sob avaliação. As áreas sob os picos estão relacionadas com as energias envolvidas nas reações químicas ocorridas durante o ensaio térmico. As alterações de temperatura da amostra são decorrentes de transformações de fase, reações no estado sólido, decomposições, reações de superfície com certos gases e transições de segunda ordem.

Nos primeiros trabalhos de DTA, os termopares eram colocados em contato direto com a amostra e com o material de referência (DTA clássico). Como, em alguns casos, esse contato pode propiciar interações entre o termopar e os produtos de reação, afetando o resultado da análise, com o tempo, esta técnica foi abandonada, passando os termopares a serem colocados logo abaixo dos cadinhos.

Atualmente, os componentes básicos de um aparelho de DTA são: um forno com atmosfera controlada, um suporte para a amostra e para o

material de referência, um sistema para controlar a temperatura e outro para registrá-la. No sistema DTA convencional, empregam-se dois termopares conectados em oposição por uma junção à amostra e outro ao material de referência. Este sistema, normalmente, é controlado por um computador que, no caso dos aparelhos comerciais mais modernos, possibilita a análise e manipulação dos dados através de um *software* que acompanha o equipamento (MIYANO, 1996).

Os primeiros trabalhos de DTA aplicada ao estudo de ligas, visavam a determinação de diagramas de fases e de curvas de resfriamento. Esta ainda é uma das principais aplicações da técnica que permite também a realização de estudos de transformações de fases e a determinação da composição de ligas. Normalmente, a técnica é complementada pela difração de raios X, dilatometria, termogravimetria, condutibilidade elétrica entre outras.

A análise térmica diferencial pode ser utilizada em estudos simples de equilíbrios de fase de algumas ligas metálicas. Através da curva DTA é possível determinar a temperatura *Liquidus* e *Solidus*, bem como, a temperatura do eutético de ligas binárias, como no caso da liga Pb:Sn (CHIU, 1978; ZIVKOVIC, 1981). Conhecendo os valores destas temperaturas é possível construir o diagrama de fases da liga (SMAJIC, 1988) ou determinar a composição da mesma (KUCK, 1986). Os dados oriundos das curvas DTA, como os valores de entalpias de fusão e de transformação, podem ser usados como auxiliares de métodos calorimétricos no estudo de ligas (BRUZZONE, 1985).

Na DTA quantitativa, os efeitos térmicos ocorridos durante transformações de fases dão informações dos valores das temperaturas nas quais aqueles ocorrem, ao passo que, as áreas sob os picos fornecem os valores aproximados das variações de entalpia que acompanham as transformações. Em geral, esse método é usado com sucesso na

determinação de entalpias de fusão de metais puros, de ligas eutéticas e de compostos intermetálicos e no estudo de reações análogas, no estado sólido (PREDEL *et alii*, 1978).

KAMESWARI (1986), com auxílio de DTA, fez o acompanhamento dos processos oxidativos em altas temperaturas de níquel, cromo e algumas de suas ligas. Estudou também a ação de agentes oxidantes sobre estas amostras. FARKAS *et alii* (1977) elaboraram um método para verificar, durante o processo de tratamento térmico, o estado físico de cabos usados para condução de eletricidade feitos da liga Al:Mg:Si. HIDVÉGI *et alii* (1977) estudaram os efeitos da concentração de cério e das razões de aquecimento e resfriamento nas curvas DTA de ligas Al:Ce. Medidas da dureza e condutibilidade juntamente com DTA podem ser usadas na investigação da microestrutura de ligas Al:Zn:Mg (GOROVILLA e LOUIS, 1982).

KWARCIAK (1986^{a,b}) estudou as transformações de fases e sua cinética em ligas Cu:Al e Cu:Zn:Al. Estes materiais apresentam efeito memória, característica que possuem certas ligas em mudar sua forma quando aquecidas e retornar a original quando resfriadas. Neste estudo, o autor observou o efeito causado nas curvas DTA pela alteração das razões de aquecimento e resfriamento. Em outro artigo (1985), relacionou a dependência da temperatura de pico e dos efeitos térmicos observáveis nas curvas DTA com a composição química de algumas ligas Al:Ag.

O trabalho de EVANS e PRINCE (1982) apresenta a análise térmica, em especial, a DTA como a mais efetiva e econômica técnica de determinação da constituição de ligas. Entretanto, para ligas Cd:Sn a utilização de razões de resfriamento baixas pode conduzir a processos de deformação de estrutura gerando resultados ambíguos. Para resolver este tipo de problema, os autores utilizaram razões de resfriamento mais elevadas.

A investigação termooanalítica de algumas ligas fortemente ferromagnéticas (SZYMURA e SOIJKA, 1989; WOJCIK, 1990) usa DTA em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura, para estudar o efeito da temperatura nas características magnéticas desses materiais. O estudo de materiais metálicos amorfs igualmente utiliza DTA (DARGEL-SULIR *et alii*, 1990) na determinação da temperatura de cristalização. Outros autores (FLÉCHON, 1978; DEHM *et alii*, 1989) também utilizaram DTA, conjuntamente com a difração de raios X, na determinação dos parâmetros ideais de preparação de ligas amorfas.

2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na DSC mede-se a diferença entre a energia fornecida à amostra e ao material de referência, em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1988). A DSC é uma técnica derivada da DTA, embora atualmente, sejam semelhantes e complementares. Na realidade existem dois tipos de aparelhos de DSC disponíveis no mercado, um, desenvolvido pela empresa *Perkin-Elmer* chamado “DSC de compensação de potência” e outro, desenvolvido para contornar a patente da *Perkin-Elmer*, denominado “DSC de fluxo de calor” (MIYANO, 1996).

A técnica *DSC de compensação de potência* consiste em manter a amostra e o material de referência isotérmicos entre si, mediante a aplicação de energia elétrica às resistências, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados, em calorímetros individuais, na mesma razão linear de temperatura. A curva DSC é o registro da diferença de potencial aplicado a estas resistências, $d(\Delta Q)/dt$ ou dH/dt , em função da temperatura ou do tempo, no caso de experimentos isotérmicos. A área sob os picos da curva DSC fornece a variação de entalpia, ΔH , sofrida pela amostra naquele

determinado evento (WENDTLAND, 1985). Como ΔH é uma propriedade inerente a cada substância ou a uma determinada reação, pode-se utilizar os dados oriundos das curvas DSC para a determinação da composição, quali e quantitativa dos componentes de uma amostra.

Nos aparelhos de *DSC de fluxo de calor*, amostra e referência estão localizados sobre um disco termoeletrico de *constantan*, sendo aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido, através deste disco, para amostra e para a referência e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por sensores calorimétricos conectados abaixo dos cadinhos. Desse modo, a diferença entre o fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potencial entre as junções dos dois termopares. As duas técnicas diferem na apresentação das curvas DSC. Enquanto que, na DSC de fluxo de calor, os eventos endotérmicos estão apresentados de modo similar à DTA, ou seja, picos ascendentes representam eventos exotérmicos, na DSC de compensação de potência, são os eventos endotérmicos que aparecem na forma de picos ascendentes (MIYANO, 1996).

A técnica DSC possui como fator limitante a temperatura, visto que, a arquitetura dos aparelhos disponíveis no mercado não permite que esses operem em temperaturas superiores a 700°C, enquanto, a DTA possibilita estudos acima de 2000°C. Entretanto, pode-se estudar algumas ligas metálicas, especialmente as de alumínio, utilizando-se essa técnica. GABOR *et alii* (1979) utilizaram DSC no estudo da formação e dissolução de partículas dispersas e o efeito do tratamento térmico sobre as curvas DSC de ligas Al:Zn:Cu.

EL-HADARY *et alii* (1984) utilizaram DSC na identificação e caracterização de amálgamas dentários de prata. A oxidação interna causada pela dispersão de partículas de óxido em ligas Ag:Mg e Ag:Cu foi estudada

por CHARRIN *et alii* (1978) com auxílio da calorimetria exploratória diferencial.

Em algumas ligas metálicas há a formação de uma segunda fase de cristalização quando submetidas a aquecimentos prolongados. Estes eventos podem ser endo ou exotérmicos e são observados em curvas DSC. Normalmente, a confirmação do aparecimento desta nova fase é feita com auxílio de um microscópio eletrônico de alta resolução (ZAHRA *et alii*, 1985; ZAHRA e ZAHRA, 1990). As curvas DSC podem ser usadas de modo similar às DTA, isto é, para fornecer informações a respeito de processos de transformações de fases em ligas metálicas (LOUIS e GARCÍA-COROVILLA, 1984; ZAHRA *et alii*, 1992).

Materiais amorfos também são investigados por DSC em conjunto com a difração de raios X e microscopia eletrônica. Parâmetros cinéticos de cristalização (ILLEKOVA *et alii*, 1983) e determinação da estabilidade térmica do material (ZHANG *et alii*, 1993) são exemplos deste tipo de investigação.

2.2.3 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

Na termogravimetria, a variação de massa de uma substância é monitorada enquanto submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento controlado, TG dinâmica. Na isotérmica, as variações de massa são registradas em função do tempo; há, ainda, a termogravimetria quase-isotérmica, na qual o aquecimento é linear até o início do evento de perda de massa, quando é interrompido, permanecendo isotérmico, até obtenção de massa constante. As curvas TG são registros das perdas e/ou ganhos de massa sofridos por uma amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento ao qual foi submetida (GIOLITO, 1987; IONASHIRO e GIOLITO, 1980). A curva DTG é a derivada primeira da curva TG. Nessa curva os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos

por picos cujas áreas são proporcionais às variações de massa. A curva DTG traz as mesmas informações que a TG, porém torna-se possível separar reações sobrepostas, uma vez que as inflexões sutis da TG são enfatizadas. Pode-se ainda obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação.

Fatores instrumentais e algumas características da amostra podem influenciar na precisão e na exatidão dos resultados experimentais. Entre estes fatores pode-se destacar a razão de aquecimento, a atmosfera e a vazão dos gases, a posição do termopar em relação à amostra, os aspectos termodinâmicos das reações envolvidas, a massa e a homogeneidade da amostra, o tamanho e a distribuição das partículas dentro do cadinho, a condutibilidade térmica do material e a facilidade das trocas gasosas (WENDTLAND, 1985).

Os avanços técnicos pelos quais as outras técnicas de análise térmica passaram, também beneficiaram a termogravimetria. As termobalanças atuais contam com dispositivos de detecção de massas muito sensíveis, possibilitando a utilização de amostras com massas muito pequenas, na ordem de miligramas. Este fato contribui para que a termogravimetria seja utilizada em situações onde uma análise gravimétrica se faz necessária porém, a quantidade de material é muito pequena ou seu valor muito elevado (WENDTLAND, 1985).

A primeira termobalança foi o instrumento descrito pelo pesquisador japonês Kôtarô Honda, em 1915, ele também é inventor desse termo. Em 1923, Marcel Guichard, aparentemente sem ter conhecimento dos estudos de Honda, construiu uma termobalança, na qual o aquecimento era feito por um bico de Bunsen, cuja válvula, progressivamente aberta por um engenhoso dispositivo hidroestático, impulsionava uma bóia. A partir dos trabalhos de Honda várias adaptações e aperfeiçoamentos foram introduzidos nesse

equipamento. Em 1936, Pierre Chevenard iniciou seus estudos visando à construção de uma termobalança. Os resultados desta pesquisa foram publicados em 1944. No ano seguinte, chega ao mercado a primeira balança Chevenard com registro fotográfico das curvas TG. Com este equipamento em mãos, Duval e seus colaboradores realizaram vários experimentos com compostos inorgânicos cujos resultados foram publicados numa série de artigos, compilados em 1953, no livro *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Outros dois marcos significativos para o desenvolvimento da termogravimetria moderna são: a invenção do *Derivatograph*, em 1958, por Paulik e colaboradores e o desenvolvimento do Sistema Termoanalisador Mettler, de 1964, feito por Wiedemann. O primeiro é um instrumento multifuncional capaz de registrar simultaneamente curvas TG, DTG e DTA. O segundo possibilita fazer o registros das curvas TG, DTG, DTA e T em função do tempo, sob atmosfera dinâmica ou estática e sob vácuo (GIOLITO, 1987).

Para maiores informações sobre a história da termogravimetria e das termobalanças pode-se consultar, além dos livros clássicos de Duval e Wendtland, o livro *An Introduction to Thermogravimetry* de KEATTCH e DOLLIMORE (1975), bem como a série de artigos intitulados *Studies in the History and Development of Thermogravimetry - Parts I-IV*, publicados no periódico *Journal of Thermal Analysis*, dos mesmos autores (1991^{a,b}, 1993^{a,b}).

Os equipamentos modernos permitem o controle da composição da atmosfera do forno e possibilitam a troca dos gases durante a realização dos experimentos, tornando a técnica muito útil ao estudo metalúrgico de processos oxidativos de certos metais e ligas metálicas. PIEHL (1974) estudou a oxidação de folhas de alumínio comercial em diversas temperaturas e atmosferas diferentes, PAP *et alii* (1988) por sua vez, trabalhando com atmosferas redutoras de hidrogênio e monóxido de carbono, investigaram a cinética de redução de hematita e de sobras de indústrias siderúrgicas. SCHIFINO e ANDRADE (1994) investigaram a cinética de oxidação do cobre

puro entre 500 e 924°C. Além dos estudos cinéticos de oxidação e redução, a termogravimetria pode ser utilizada na determinação quantitativa direta da composição de ligas metálicas.

Ligas metálicas que possuem estanho na composição, normalmente apresentam dificuldades de solubilização. Em alguns métodos analíticos propõe-se a separação do estanho do restante da liga através da dissolução parcial da mesma com ácido nítrico e posterior determinação gravimétrica desse metal. Em outros, utilizam-se misturas de solventes como água régia ou $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ para dissolver o estanho e, posteriormente, fazer a determinação titulométrica do mesmo.

MATOS *et alii* (1993) aproveitando as diferenças dos comportamentos oxidativos do chumbo e do estanho propuseram uma metodologia que utiliza a TG para determinar a composição de ligas Pb:Sn. Os metais que constituem estas ligas começam a oxidar a partir de 200°C e o óxido de estanho (IV) formado é termicamente estável até, pelo menos, 1400°C. Entretanto, o óxido de chumbo (IV) começa a volatilizar ao redor de 1100°C e é totalmente eliminado ao término do experimento. Esta diferença de comportamento permite a determinação direta da composição deste tipo de liga sem a necessidade de sua dissolução.

Procurando determinar o teor de estanho em bronzes (Sn:W), GÜNTER e XU (1994) utilizaram o recurso de alterar a atmosfera do forno durante o transcorrer da análise. Este tipo de liga não tem uma composição estequiométrica definida, pois que a sua representação mais freqüente é Sn_xWO_3 ; além disso, devido ao processo de fabricação destes materiais, há a formação de uma película de óxido na superfície. Através da alteração da atmosfera do forno (nitrogênio por hidrogênio), feita ao redor de 200°C, é possível definir pela curva TG cada etapa de redução do material e determinar o teor de estanho neste bronze.

Desde de 1993, no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (LATIG-USP), estudos têm sido realizados com a finalidade de aperfeiçoar e desenvolver métodos termogravimétricos usados na determinação da composição ligas metálicas binárias. O presente trabalho apresenta as etapas de desenvolvimento de uma metodologia termoanalítica usada na determinação da composição de uma liga Cu:Sn. Os ensaios foram realizados com o material pulverizado e nenhum tratamento prévio foi feito com as amostras. A alteração da atmosfera do forno, de oxidante para inerte, se mostrou bastante eficaz, favorecendo o processo de oxidorredução do óxido de cobre (II) e impedindo a reoxidação do Cu_2O formado. Paralelamente aos ensaios realizados com a liga Cu:Sn, amostras das ligas Cu:Zn e Ag:Cu foram testadas utilizando-se a conhecida técnica de determinação automática da composição de misturas proposta por DUVAL (1948).

A partir da termodecomposição de uma mistura de nitratos de prata e cobre (II), oriundos da dissolução de uma peça de prata contendo 10% de cobre, Duval determinou a composição da liga original. Isto foi possível devido às diferenças entre os comportamentos térmicos dos nitratos desses metais. Segundo o pesquisador, o mesmo método pode ser usado para outras misturas, tais como, Fe:Ni, Fe:Zn, Ca:Mg, Ca:Sr:Mg, Bi:Zn:Cd:Pb entre outros.

Os estudos de Duval são de extrema importância dentro da análise térmica uma vez que destacam as potencialidades da termogravimetria na determinação quantitativa da composição de uma amostra. No entanto, como a determinação gravimétrica automática foi desenvolvida no final da década de 1940, adaptações nos procedimentos de solubilização, pré-aquecimento e amostragem tiveram de ser feitas para que as análises pudessem ser realizadas com as atuais condições instrumentais.

Parte

Experimental

Procurou-se descrever de maneira clara e objetiva os procedimentos de preparação e solubilização das amostras, bem como, os métodos de amostragem e as 16 condições usadas durante a operação dos equipamentos. Além disso, listou-se os materiais e reagentes utilizados durante a realização desse trabalho. Também é feita a diferenciação entre os métodos – Direto e Indireto – usados nas determinações das composições das ligas. No final deste capítulo estão descritas, de modo sucinto, duas técnicas complementares de análise utilizadas na caracterização de bronze.

3.1 Materiais e reagentes

A Tabela 3.1 contém os reagentes e solventes utilizados na preparação e dissolução das ligas simuladas e comerciais, com seus graus de pureza e suas respectivas procedências.

Tabela 3.1 - Substâncias utilizadas

Reagentes	Aplicação	Procedência	Pureza
Ácido nítrico	dissolução de metais e ligas	Synth	P.A. ^a
Ácido sulfúrico concentrado	agente secante	Carlo Erba	P.A.
Sílica gel azul	agente secante	-	-
Nitrato de cobre hidratado	preparação de amostras	Merck	P.A.
Nitrato de prata anidro	preparação de amostras	Merck	P.A.
Nitrato de zinco hidratado	preparação de amostras	Merck	P.A.

^a P.A.: Para Análise

Na Tabela 3.2 estão apresentados os metais e ligas, com suas granulometrias, graus de pureza, e procedências.

Tabela 3.2 – Metais e ligas utilizadas

Metal ou liga metálica	Lote	Estoque	Granulometria	Procedência	Pureza, %
Cobre	H27I06	10160	inferior a 150 <i>mesh</i>	Alfa Aesar	99,5
Estanho	B19G22	00941	inferior a 100 <i>mesh</i>	Alfa Aesar	99,85
Zinco	L15H17	39694	entre 325 e 150 <i>mesh</i>	Alfa Aesar	99,9
Níquel	C04G30	10580	entre 200 e 100 <i>mesh</i>	Alfa Aesar	99,9
Liga Cu:Zn 70:30	D11G22	13504	chapa de 15x45 cm	Alfa Aesar	-
Liga Cu:Sn 90:10	A16H07	88359	inferior a 100 <i>mesh</i>	Alfa Aesar	99,0

3.2 Metodologia analítica

A metodologia analítica escolhida para a realização dos ensaios de determinação de composição das ligas metálicas Ag:Cu, Cu:Zn e Cu:Sn foi a termogravimetria. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP).

Duas termobalanças da marca Shimadzu foram usadas para a obtenção das curvas TG e DTG. Várias programações de aquecimento foram testadas buscando-se as melhores condições analíticas.

Dois métodos distintos de análise foram utilizados no transcorrer deste trabalho. Um deles, denominado de "Método Direto", consiste na análise de uma amostra pulverizada que não foi submetida a nenhum tratamento químico prévio. O outro, chamado de "Método Indireto", consiste na solubilização da amostra e posterior análise da mistura dos compostos obtidos. A nomenclatura oficial sobre análise térmica não traz referências sobre as denominações que foram adotadas a fim de distinguir os dois métodos. A escolha dos nomes baseou-se nas características de cada método e foi feita para facilitar a identificação dos mesmos. Apesar de não serem denominações oficiais, não são conflitantes com as normas de nomenclatura propostas por IONASHIRO e GIOLITO (1980 e 1988).

Ensaio exploratórios foram realizados na busca das melhores condições para análise, durante os quais foram usadas amostras reais e amostras que simulavam a composição de algumas ligas binárias. Foram utilizados três métodos de preparação e dissolução de amostras e dois de amostragem. Diversas condições de operação dos equipamentos também foram testadas. Os experimentos descritos a seguir não estão necessariamente relatados em ordem cronológica, mas sim, na sequência didática mais simples.

3.2.1 Método direto

O "Método Direto" pode ser aplicado quando os eventos térmicos de interesse, como perdas e ganhos de massa, oriundos de oxidações, reduções e volatilizações, ocorrem em temperaturas distintas para os metais constituintes das ligas. Ele é especialmente recomendado para ligas metálicas de difícil solubilização.

A liga escolhida para ser analisada foi um bronze, Cu:Sn, 90:10 (porcentagem em massa), 99,0% de pureza e com granulometria inferior a 100 *mesh*. Como o material já estava pulverizado, não houve a necessidade de nenhum tratamento prévio, o que seria necessário se fosse uma peça metálica.

Os ensaios foram feitos numa termobalança modelo *TGA-51*, equipada com forno que opera entre a temperatura do ambiente² e 1500°C, utilizando um termopar Pt-10%Rh/Pt. A termobalança pode operar com massas de amostras de no máximo 2000 mg, com exatidão de $\pm 1\%$ e tendo a capacidade de detectar variações ao redor de 1 μg (KANAMARU *et alii*, 1995; SHIMADZU, 1995). O sistema está conectado a um microcomputador modelo IBM PC Pentium 100 e o tratamento dos dados foi feito com o *software TASY5-50* (versão 1.14).

A termobalança foi programada para a realização de ensaios desde a temperatura ambiente até 1200°C, numa razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de gás (50 mL min⁻¹) em todos os experimentos. Automaticamente ocorria a troca dos gases, ar comprimido por nitrogênio, a 1100°C. O cadinho usado foi o de *alumina macro* com capacidade

² O laboratório possui um sistema de ar condicionado que mantém a temperatura do ambiente entre 20 e 25°C.

volumétrica aproximada de 45 μL . As massas das amostras variaram entre 11 e 23 miligramas. Esta condição experimental foi denominada CE1.

Alguns cuidados no manuseio e armazenamento das amostras foram tomados para evitar a oxidação superficial das partículas. O frasco contendo a liga foi mantido num dessecador, sob pressão reduzida, até o momento dos ensaios. A amostragem foi realizada com uma pequena espátula metálica. Procurou-se distribuir as diminutas partículas do material de modo uniforme dentro do cadinho. Este método de amostragem foi denominado AM1. A cada retirada de alíquota, o frasco era levado novamente ao dessecador.

3.2.2 Método indireto

O "Método Indireto" pode ser aplicado em ligas cujos metais apresentem comportamentos semelhantes quando submetidos a atmosferas oxidantes ou redutoras, que impedem sua determinação direta.

Os ensaios termogravimétricos foram realizados numa termobalança modelo TGA-50, equipada com forno de temperatura controlada entre a ambiente e 1000°C, utilizando um termopar Cromel/Alumel. A temperatura do forno foi variou entre a do ambiente até 550°C para as ligas de prata e até 920°C para as de cobre. A vazão de gás foi fixada em 50 mL min⁻¹, tanto para os ensaios feitos em ar comprimido como para aqueles obtidos com nitrogênio. Diversas programações de aquecimento foram testadas. Utilizou-se cadinhos de alumina e de platina, com e sem tampa perfurada no centro. Este equipamento está calibrado para operar com amostras de 20 mg, tendo a capacidade de detectar variações de massa ao redor de 0,1 μg . As massas das amostras utilizadas situaram-se entre 3 e 18 mg. Fizeram-se ensaios com uma liga comercial de latão e com amostras simuladas de ligas Ag:Cu e Cu:Zn. Alguns testes também foram realizados com amostras simuladas Cu:Ni.

3.2.2.1 Preparação e solubilização das amostras

A aquisição de ligas binárias certificadas Ag:Cu, Cu:Zn e Cu:Ni está restrita a algumas faixas de concentração. Assim sendo, houve a necessidade da preparação de várias ligas simuladas. Inicialmente, procurando-se cobrir a faixa de composição das amostras binárias de interesse, foram feitas simulações misturando-se quantidades adequadas dos nitratos destes metais, a fim de obter as composições desejadas. Este método de preparação de ligas simuladas foi denominado PA1. Adotou-se tal procedimento pois, proceder à fusão dos metais puros, a fim de formar as ligas nas composições desejadas, pode levar a perdas de massa por volatilização de um dos metais.

3.2.2.1.1 Ligas Ag:Cu

Dispondo-se de AgNO_3 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foram feitas simulações de algumas ligas binárias Ag:Cu. Massas convenientes dos sais foram pesadas e misturadas em béqueres previamente limpos, secos e tarados. Estes foram identificados e acondicionados num dessecador, ao abrigo de luz e sob pressão reduzida. A Tabela 3.3 traz as massas das substâncias utilizadas nestas preparações.

Tabela 3.3 - Massas de AgNO_3 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizados e porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu preparadas pelo método PA1

Porcentagens de prata esperadas, %	15	30	40	50	75	85	90
Massa de AgNO_3 , g	0,24	0,48	0,63	0,79	1,18	1,34	1,42
Massa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^a$, g	3,23	2,66	2,28	1,90	0,95	0,57	0,38

^a O sal apresentou aproximadamente três moléculas de água de hidratação após ter passado por um longo período no dessecador submetido a pressão reduzida

A homogeneidade da amostra é um dos fatores que pode afetar os resultados em análise térmica, especificamente na obtenção de curvas TG e DTG. Partindo-se de uma mistura de sais, a obtenção de amostras com

distribuição isotrópica é uma tarefa difícil, principalmente quando uma das substâncias é higroscópica, como o nitrato de cobre (II).

Para resolver o problema da preparação das amostras simuladas, o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi substituído por cobre metálico (Cu°) em pó. Neste segundo método de preparação de amostras, denominado PA2, quantidades adequadas de AgNO_3 e Cu° foram pesadas e colocadas em *erlenmeyers* de maneira a simular ligas Ag:Cu. O nitrato de prata foi solubilizado com água deionizada e, em seguida, foram adicionadas algumas gotas de ácido nítrico concentrado para dissolver o cobre. A mistura foi aquecida numa chapa de aquecimento controlado para eliminar os vapores nitrosos. Posteriormente, a mistura foi levada à secar e novamente solubilizada em água deionizada, sendo identificada e acondicionada num dessecador, ao abrigo de luz e sob pressão reduzida, até o momento da análise. A Tabela 3.4 contém as massas de AgNO_3 e de Cu° utilizados no preparo das amostras simuladas pelo método PA2.

Tabela 3.4 - Massas das substâncias usadas no preparo das ligas simuladas Ag:Cu empregando o método PA2

Porcentagens de prata esperadas, %	70	75	80	85	90	95
Massa de AgNO_3 , g	1,10	1,18	1,26	1,34	1,42	3,00
Massa de Cu° , g	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,10

Ao final desta etapa, verificou-se que as amostras apresentavam pequenos pontos brancos, após um longo período de acondicionamento. Isto poderia ser um indício de contaminação. Este fato fez com que um novo lote de amostras fosse preparado, seguindo-se a metodologia anteriormente descrita (PA2). A Tabela 3.5 traz as massas das substâncias utilizadas no preparo das novas amostras simuladas das ligas Ag:Cu.

Tabela 3.5 - Massas de AgNO_3 e Cu° usados na segunda preparação das ligas simuladas Ag:Cu empregando o método PA2

Porcentagens de prata esperadas, %	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
Massa de AgNO_3 , g	0,79	0,87	0,94	1,02	1,10	1,18	1,26	1,34	1,42	3,00
Massa de Cu° , g	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,10

3.2.2.1.2 Ligas Cu:Zn

Procedimento semelhante ao utilizado no preparo das ligas simuladas Ag:Cu (PA2) foi empregado para preparar as amostras de Cu:Zn. Entretanto, por ser o nitrato de zinco muito higroscópico, optou-se diretamente pela utilização de zinco e cobre, em pó, no preparo das ligas simuladas. Após a pesagem das quantidades adequadas de Cu° e Zn° , procedeu-se à dissolução dos metais com solução aquosa de HNO_3 1:1 (V/V). Feita a eliminação de vapores nitrosos, as misturas foram aquecidas brandamente até à secura do material e novamente solubilizadas com água deionizada, sendo então identificadas e acondicionadas, de modo idêntico às de Ag:Cu, até o momento da análise. Este procedimento foi denominado PA3. A Tabela 3.6 contém as massas dos metais usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn preparadas pelo método PA3.

Tabela 3.6 - Massas de Cu° e Zn° usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3

Porcentagens de cobre esperadas, %	55	65	75	85	95
Massa de Cu° , g	0,55	0,65	0,75	0,85	1,90
Massa de Zn° , g	0,45	0,35	0,25	0,15	0,10

Estas amostras estavam guardadas juntamente com as das ligas simuladas Ag:Cu, podendo também estar contaminadas. Deste modo, um

novo lote de amostras foi preparado seguindo a metodologia já usada (PA3). A Tabela 3.7 contém as massas dos metais usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3.

Tabela 3.7 - Massas de Cu° e Zn° usados no preparo do segundo lote de amostras das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3

Porcentagens de cobre esperadas, %	60	70	80	90
Massa de Cu°, g	0,60	0,70	0,80	0,90
Massa de Zn°, g	0,40	0,30	0,20	0,10

3.2.2.1.3 Ligas Cu:Ni

Alguns ensaios foram realizados com amostras simuladas de ligas Cu:Ni, preparadas de maneira semelhante às ligas simuladas Cu:Zn, ou seja, misturando-se quantidades adequadas de cobre e níquel metálicos, ambos em pó. A Tabela 3.8 contém as massas dos metais usados no preparo destas ligas simuladas empregando o método PA3.

Tabela 3.8 - Massas de Cu° e Zn° usados no preparo das ligas simuladas Cu:Zn empregando o método PA3

Porcentagens de cobre esperadas, %	60	70	80	90
Massa de Cu°, g	0,60	0,70	0,80	0,90
Massa de Ni°, g	0,40	0,30	0,20	0,10

Uma chapa de latão (Cu:Zn) comercial também foi utilizada no trabalho. Aproximadamente um grama deste material foi solubilizado e a solução resultante foi acondicionada segundo o procedimento de preparação de amostras PA3.

A Tabela 3.9 contém as principais características dos procedimentos de preparação de amostras simuladas utilizados neste trabalho.

Tabela 3.9 – Quadro comparativo dos três procedimentos de preparação e dissolução de amostras simuladas

Código	Preparação	Solubilização
PA1	Mistura de nitratos	-
PA2	Mistura nitrato/metálico	Água deionizada e HNO_3 concentrado
PA3	Mistura dos metais	Solução aquosa de HNO_3 1:1 (V:V)

3.2.2.2 Procedimentos de amostragem

O primeiro procedimento de amostragem foi aplicado em amostras sólidas, como as misturas de nitratos metálicos. Antes de realizar a amostragem, procurou-se homogeneizar as amostras mecanicamente, com o auxílio de uma bagueta, tentando-se obter uma mistura sólida isotrópica. A amostragem do material sólido foi feita com uma pequena espátula (AM1) de modo semelhante a amostragem utilizada no “Método Direto”.

Num segundo momento, procurou-se resolver o problema da homogeneidade das amostras, trabalhando-se com as soluções aquosas das misturas dos nitratos no lugar dos sais secos. Com isso, o procedimento de amostragem teve de ser alterado e uma etapa de pré-aquecimento foi introduzida. Com o auxílio de uma micropipeta de 10 μL transferia-se uma alíquota da solução para o cadinho, previamente tarado na termobalança que, em seguida, era aquecido por cinco minutos numa chapa de aquecimento controlado, mantida a 70°C , para eliminar o excesso de água. Era então levado para a termobalança. Esse método de amostragem e pré-

aquecimento foi denominado AM2. A Tabela 3.10 contém as informações relativas aos procedimentos de amostragem.

Tabela 3.10 - Procedimentos de amostragem

Código	Tipo de amostra	Material usado
AM1	Sólida ^a	Espátula metálica
AM2	Solução aquosa	Micropipeta de 10 μL

^aPó metálico ou mistura de nitratos

3.2.2.3 Condições experimentais de operação dos equipamentos

Uma condição experimental de operação pode ser definida como um conjunto de parâmetros instrumentais que podem ser programados de acordo com a necessidade da análise. Tais parâmetros são: o tipo e a vazão do gás, a razão ou taxa de aquecimento, o tipo e o tamanho do cadinho além da massa das amostras. Além das condições experimentais de uso da termobalança utilizadas no “Método Direto” (CE1), outras 15 foram testadas no “Método Indireto” e estão descritas a seguir:

Condição experimental CE2 - Atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min⁻¹). Aquecimento controlado desde a temperatura ambiente até 550°C. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Cadinho de *alumina micro*, com capacidade volumétrica de 30 μL , coberto com uma tampa perfurada no centro. Massas das amostras entre 3 e 5 mg.

Em todos os ensaios realizados a vazão de gás foi de 50 mL min⁻¹. Deste modo, isto não será mais mencionado.

Condições experimentais CE3 e CE4 - Atmosfera dinâmica de ar comprimido. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura

ambiente até 250°C. Isotherma de 30 minutos nessa temperatura. A partir daí até 550°C, a razão de aquecimento foi alterada para 5°C min⁻¹. Cadinho de *alumina micro* coberto com tampa perfurada no centro. Massas das amostras entre 3 e 4 mg (CE3). Outros testes foram realizados nas mesmas condições sob atmosfera de N₂ (CE4).

Condição experimental CE5 - Atmosfera dinâmica de ar comprimido. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 270°C. Isotherma de 45 minutos nesta temperatura. A partir daí até 550°C, a razão de aquecimento foi alterada para 5°C min⁻¹. O cadinho de *alumina micro* foi substituído pelo de *platina macro* de capacidade volumétrica maior (45 µL) e superior taxa de transmissão de calor. As massas das amostras situaram-se entre 8 e 10 mg.

A partir deste ponto, todos os ensaios passaram a ser realizados com as amostras em soluções aquosas. Algumas vezes no momento da amostragem, os sais apresentavam-se total ou parcialmente cristalizados, assim, algumas gotas de água deionizada eram adicionadas à mistura para solubilizar os sais.

Como todos os ensaios termogravimétricos também passaram a ser realizados exclusivamente sob atmosfera dinâmica de N₂ e com a utilização de um cadinho de *platina macro*, recoberto com tampa perfurada no centro, isto não serão mais mencionados.

Condição experimental CE6 - Ensaios realizados desde a temperatura ambiente até 550°C, com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. As massas das amostras foram situadas entre 6 e 10 mg.

Condições Experimentais CE7 a CE12 - Utilizou-se uma programação de aquecimento desde a temperatura ambiente até 550°C que envolveu uma isoterma de cinco minutos em quatro temperaturas distintas: 350, 330, 310 e

290°C. Essas condições experimentais foram identificadas, respectivamente, por CE7, CE8, CE9 e CE10. Posteriormente, outros ensaios foram feitos com isotermas de 10 (CE11) e 15 minutos (CE12) a 290°C. Exceto durante o período de isoterma, a razão de aquecimento foi fixada em $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Em todos os ensaios procurou-se manter as massas das amostras entre 7 e 12 miligramas.

Condição experimental CE13 - Ensaios realizados desde a temperatura ambiente até 900°C, numa razão de aquecimento de $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C e $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desta temperatura até o final, quando foi introduzida uma isoterma de cinco minutos. As massas de amostras situaram-se entre 9 e 12 mg.

Condição experimental CE14 - Ensaios realizados desde a temperatura ambiente até 910°C. Razão de aquecimento de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 870°C e de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ deste ponto até 910°C. Isoterma de 10 minutos nesta temperatura. Massas das amostras entre 15 a 18 mg.

Condição experimental CE15 - Ensaios realizados desde a temperatura ambiente até 920°C. Razão de aquecimento de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 870°C e de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ deste ponto até 920°C. Isoterma de 5 minutos nesta temperatura. Massas das amostras entre 15 a 18 mg.

Condição experimental CE16 - Ensaios realizados desde a temperatura ambiente até 910°C. Razão de aquecimento de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 870°C e $1,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até o final da análise. Massas das amostras entre 15 e 18 mg.

A Tabela 3.11 resume e apresenta de forma mais visível as condições experimentais de operação dos equipamentos para todos os ensaios realizados neste trabalho.

Tabela 4.11 - Condições experimentais

Condição Experimental		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
Equipamento		TGA51	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50
Temperatura inicial, °C		ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura final, °C		1200	550	550	550	550	550	550	550
Razão de aquecimento, °C/min	Inicial	10	10	10	10	10	10	10	10
	Final			5	5	5			5
Temperatura de isoterma, °C		-	-	250	250	270	-	350	330
Tempo de isoterma, min		-	-	30	30	45	-	5	5
Tipo de amostra		bronze	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu
Massa da amostra, mg		11 a 23	3 a 5	3 a 4	3 a 4	8 a 10	6 a 10	7 a 12	7 a 12
Agregação das amostras		pó	sólido	sólido	sólido	solução	solução	solução	solução
Cadinho (1)		alumina	alumina μ	alumina μ	alumina μ	Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro
Tampa perfurada		não	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Atmosfera do forno (2)		ar (3)	ar	ar	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio
Vazão de gás, mL/min		50	50	50	50	50	50	50	50
Condição Experimental		CE9	CE10	CE11	CE12	CE13	CE14	CE15	CE16
Equipamento		TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50	TGA50
Temperatura inicial, °C		ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura final, °C		550	550	550	550	900	910	920	910
Razão de aquecimento, °C/min	Inicial	10	10	10	10	30	40	40	40
	Final					2	5	5	1,5
Temperatura de isoterma, °C		310	290	290	290	-	910	920	-
Tempo de isoterma, min		5	5	10	15	-	10	5	-
Tipo de amostra		liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Ag:Cu	liga Cu:Zn	liga Cu:Zn (4)	latão	latão (5)
Massa da amostra, mg		7 a 12	7 a 12	7 a 12	7 a 12	9 a 12	15 a 18	15 a 18	15 a 18
Agregação das amostras		solução	solução	solução	solução	solução	solução	solução	solução
Cadinho		Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro	Pt macro
Tampa perfurada		sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Atmosfera do forno		nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio	nitrogênio
Vazão de gás, mL/min		50	50	50	50	50	50	50	50

(1) Alumina μ é a abreviação de alumina micro

(2) A palavra ar simboliza ar comprimido

(3) Houve a troca de ar comprimido por nitrogênio a 1100°C

(4) Amostras de latão também foram testadas com esta condição experimental

(5) Amostras simuladas Cu:Ni também foram testadas com esta condição experimental

3.3 Estudos de caracterização

Numa determinada etapa do trabalho houve a necessidade de se proceder à caracterização da liga Cu:Sn, 90:10. Buscava-se obter informações sobre possíveis contaminantes presentes no material, bem como, evidenciar a existência de óxidos de superfície.

A caracterização foi feita através de ensaios de fluorescência e difração de raios X, realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.1 Fluorescência de raios X

Utilizou-se um aparelho marca Philips, modelo WDS (PW-2404), para a realização dos ensaios de fluorescência de raios X e o *software* Standartless "SemiIQ" que permite a análise semi quantitativa da composição das amostras. O limite de detecção da aparelhagem, nestas condições de operação é de 0,001%, em massa.

3.3.2 Difração de raios X

A liga Cu:Sn, 90:10 foi caracterizada por difração de raios X mediante o método do pó. Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Philips, modelo PW-1710, equipado com monocromador e filtro de Ni, nas seguintes condições: radiação de $\text{CuK}\alpha$, $\text{K}\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA}$ e $\text{K}\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$; intervalo de $2,5 < 2\theta < 80^\circ$; passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de até 10 segundos.

A amostra de bronze em pó foi fixada com cola em um porta amostras de vidro. Este possui uma cavidade rasa na superfície, que foi preenchida com cola e a liga pulverizada. A análise dos resultados foi feita a partir de

comparações com padrões do banco de dados do ICDD³, disponíveis no *software Identify* que acompanha o equipamento.

³ International Centre for Diffraction Data

Resultados e Discussão

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e as discussões pertinentes ao trabalho. Inicialmente, discute-se os resultados obtidos com a utilização do “Método Direto” e, em seguida, faz-se as apresentações dos sistemas analisados pelo “Método Indireto”.

4.1 Método direto

Inicialmente, foi feito o estudo termogravimétrico do cobre e do estanho, metais constituintes do bronze, que é uma das ligas objeto de estudo neste trabalho. Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar comprimido do cobre e do estanho em pó, respectivamente.

Observa-se na Figura 4.1, que o processo oxidativo do cobre é brando até 500°C e, a partir desta temperatura, ocorre um acentuado ganho de massa decorrente da oxidação de Cu a CuO. Ao redor de 1130°C, verifica-se uma perda de massa relativa a redução do CuO gerando Cu₂O. Para o estanho, observa-se na Figura 4.2, que este metal tem um comportamento térmico semelhante ao do cobre, em relação ao processo oxidativo. Entretanto, não ocorrem perdas de massa após a oxidação do metal a óxido, uma vez que, o SnO₂ é termicamente estável desde os 1100°C. As diferenças entre os comportamentos térmicos desses metais permitem que a liga Cu:Sn possa ser analisada pelo “Método Direto”.

Nos primeiros ensaios termoanalíticos, usando-se uma amostra de bronze pulverizada, foram adotados os mesmos parâmetros experimentais empregados nos ensaios termogravimétricos dos metais individuais. Foi testado um bronze Cu:Sn, 90:10, com granulometria inferior a 100 *mesh* e 99,0% de pureza. Por se tratar de amostra em pó, o procedimento de amostragem adotado foi o AM1. A termobalança foi programada na condição experimental CE1. Na Figura 4.3 estão representadas as curvas T, TG e DTG do ensaio realizado com essa amostra.

Nota-se na curva TG da Figura 4.3, que um ganho de massa relativo ao processo de oxidação dos metais constituintes da liga começa ao redor de 200°C e termina por volta de 1100°C. Entre 1130 e 1180°C, observa-se uma perda de massa relativa ao processo de redução do CuO gerando Cu₂O.

Figura 4.1 - Curvas T, TG e DTG de cobre em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.2 - Curvas T, TG e DTG de estanho em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

As equações químicas balanceadas dos processos de oxidação e redução dos metais constituintes da liga estão representadas a seguir:

Através dos percentuais de ganho (24,31%) e perda (11,02%) de massa, foi possível determinar a composição percentual da liga.

O cálculo da porcentagem de cobre foi feito utilizando-se a expressão:

$$\% \text{Cu} = 4 \cdot M_{\text{Cu}} \cdot \% \Delta m_2 \div M_{\text{O}_2} \quad (4.I)$$

onde, M é a representação da massa molar das substâncias e $\% \Delta m_2$ é a perda de massa decorrente da liberação do O_2 na oxidorredução de CuO a Cu_2O e O_2 .

A porcentagem de cobre na liga calculada pela expressão 4.I, utilizando os dados extraídos das curvas TG e DTG da Figura 4.3, foi de 87,5%. Nota-se que, a partir da expressão 4.I, pode-se calcular diretamente o teor de cobre na liga, sem que os dados relativos à oxidação do estanho sejam usados. Isto sugere que o método possa ser empregado para outras ligas de cobre, desde que, os outros metais constituintes tenham comportamentos térmicos distintos em relação ao cobre.

O cálculo da porcentagem de estanho na liga foi obtido pelas expressões:

$$\% \text{CuO} = 4 \cdot M_{\text{CuO}} \cdot \% \Delta m_2 \div M_{\text{O}_2} \quad (4.II)$$

$$\% \text{SnO}_2 = 100 + \% \Delta m_1 - \% \text{CuO} \quad (4.III)$$

$$\%Sn = M_{Sn} \cdot \%SnO_2 \div M_{SnO_2} \quad (4.IV)$$

onde, $\% \Delta m_1$ é o percentual do ganho de massa relativo à oxidação dos componentes da liga.

A porcentagem de estanho calculada com o auxílio das expressões 4.II, 4.III e 4.IV, usando os dados extraídos das curvas TG e DTG da Figura 4.3, foi de 11,6%. Pode-se calcular a porcentagem de pureza da liga somando-se os teores dos dois metais, considerando-se as impurezas termicamente estáveis e não participantes dos processos de oxidação e redução que serviram de base para a realização dos cálculos.

Continuando-se os ensaios exploratórios, realizou-se outro experimento no qual a razão de aquecimento foi alterada para 5°C min^{-1} . Com a diminuição da razão de aquecimento procurou-se melhorar a definição da curva TG e antecipar os eventos térmicos de interesse. Na Figura 4.4 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG obtidas nesse ensaio.

Nota-se que os perfis das curvas TG e DTG das Figuras 4.3 e 4.4 são semelhantes, indicando que as perdas e ganhos de massa, relativos aos eventos térmicos de oxidação e redução dos metais constituintes da liga são os mesmos. As porcentagens de cobre e estanho, calculados a partir dos dados retirados da Figura 4.4, foram 87,8% e 12,6%, respectivamente.

Um quadro comparativo contendo as razões de aquecimento, as massas das amostras, os percentuais de perdas e ganhos de massa e, as porcentagens de cobre e estanho, obtidos nos ensaios realizados com a amostra de bronze estão representados na Tabela 4.1.

Figura 4.3 - Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.4 - Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Tabela 4.1 – Quadro comparativo dos resultados obtidos nos dois primeiros ensaios realizados com a amostra de bronze empregando-se duas razões de aquecimento distintas

Ensaio	1	2
Razão de aquecimento, °C min ⁻¹	10	5
Massa de amostra, mg	22,20	15,87
Ganho de massa (%Δm ₁), %	24,31	25,85
Perda de massa (%Δm ₂), %	11,02	11,05
Teores esperados, Cu:Sn, %	90 : 10	90 : 10
Teores obtidos, Cu:Sn, %	87,5 : 11,6	87,8 : 12,6

A análise dos dados indica que o ganho de massa da oxidação está ligado a dois fatores: a diminuição da razão de aquecimento e da massa de amostra. Segundo WENDTLAND (1985), estes fatores influenciam a ocorrência das reações químicas envolvidas nos processos termoanalíticos. Neste caso em particular, observou-se que, diminuindo a massa de amostra e a razão de aquecimento, favoreceram-se as reações de oxidação dos metais a seus respectivos óxidos. Os resultados permitem concluir que no primeiro experimento não ocorreu a completa oxidação do Sn a SnO₂.

No entanto, em ambos os casos, a variação de massa correspondente à liberação de O₂, devida à dismutação do CuO em Cu₂O e O₂ é, aproximadamente, a mesma nos dois experimentos. Isso conduz a teores similares de cobre na liga, o objetivo principal desta metodologia, ou seja, o estabelecimento de parâmetros para a determinação do componente majoritário, no caso o cobre, o que não ocorre com o estanho. Assim sendo, a utilização de uma razão de aquecimento menor (5°C min⁻¹) acarretou o aumento do tempo de análise, não trazendo benefícios para os resultados relativos ao cobre. Deste modo, esse expediente foi abandonado e, os ensaios

subseqüentes, foram realizados a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Por outro lado, observando-se a Figura 4.4 pode-se notar, também, que houve um pequeno ganho de massa no final da curva TG, indicando que o Cu_2O começou a ser reoxidado a CuO . Isso dificulta a determinação exata do ponto sobre a curva TG que deve ser adotado para a determinação da perda de massa. Em alguns ensaios exploratórios realizados, notou-se que, usando-se uma razão de aquecimento mais alta, esse ganho de massa só ocorre em temperaturas superiores a 1200°C .

Para minimizar o efeito dessa reoxidação e favorecer o processo de redução do CuO a Cu_2O , foram realizados novos ensaios utilizando a condição experimental CE1, ou seja, alterando a atmosfera do forno de ar comprimido para nitrogênio, a partir de 1100°C . Acoplou-se à termobalança um sistema seletor de gases, permitindo que a troca de gases se fizesse automaticamente na temperatura desejada. A Figura 4.5 apresenta as curvas T, TG e DTG de um destes ensaios. No Apêndice encontram-se, entre as Figuras 4.6 e 4.11, as curvas T, TG e DTG dos demais ensaios realizados com o bronze.

Observando-se a curva TG da Figura 4.5, percebe-se que a mudança da atmosfera do interior do forno, de oxidante para inerte, como era esperado, evitou a reoxidação do Cu_2O .

A Tabela 4.2 contém as massas de amostras, as porcentagens de perda e ganho de massa e os teores dos metais no bronze, obtidos nos ensaios realizados na condição experimental CE1.

Figura 4.5 - Curvas T, TG e DTG de bronze em pó obtidas na condição experimental CE1.

Tabela 4.2 - Quadro comparativo dos resultados obtidos nos ensaios realizados com bronze (Cu90:Sn10) nos quais houve alteração na atmosfera do forno (CE1)

Ensaio	3	4	5	6	7	8	9	x	s	cv
Massa amostra, mg	11,83	16,53	20,83	19,39	21,24	22,71	20,41	-	-	-
% Δm_1 , %	25,70	24,83	24,16	22,69	23,66	23,14	23,60	23,97	1,0	4,3
% Δm_2 , %	11,04	11,04	11,08	11,09	11,04	11,05	11,06	11,06	0,021	0,19
Teores de cobre, %	87,7	87,7	88,0	88,1	87,7	87,8	87,8	87,8	0,16	0,18
Teores de estanho, %	12,6	12,0	11,1	9,9	11,0	10,5	10,8	11,1	0,91	8,2

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

Para os ensaios realizados, tanto os desvios-padrão (s) como os coeficientes de variação (cv)⁴ indicam que a metodologia é reprodutível para

⁴ O coeficiente de variação (CV) é definido como o quociente entre o desvio-padrão e a média aritmética; é expresso em porcentagem. Sua vantagem é caracterizar a dispersão dos dados em termos relativos a seu valor médio (COSTA NETO, 1977). Outra maneira de caracterizar a dispersão é o desvio-padrão relativo (RSD), que também é obtido dividindo-se o desvio-

a determinação da porcentagem de cobre na liga. O mesmo não se pode afirmar a respeito dos resultados obtidos para os teores de estanho, no qual a dispersão é maior, e a porcentagem é calculada levando-se em conta o ganho de massa oriundo da oxidação dos metais, que constituem a liga, e do processo de oxidorredução do CuO.

Assim sendo, caso o processo inicial de oxidação não tenha sido completado ou o material de partida esteja parcialmente oxidado, a porcentagem de estanho é mais afetada, por ser este o componente minoritário da liga. Isso não ocorre no cálculo do teor de cobre porque não sofre influência da massa da amostra.

Em busca de um motivo que explicasse a dispersão muito elevada apresentada para os teores de estanho na liga, iniciou-se um estudo de caracterização do material de partida, com a finalidade de determinar e quantificar possíveis impurezas ou evidenciar a presença de óxidos superficiais mediante o uso da termogravimetria derivada, difração e fluorescência de raios X.

Apesar do material ter ficado acondicionado em dessecador sob pressão reduzida, nos intervalos entre as análises, uma avaliação visual das partículas constituintes das amostras, indicou a ausência do brilho característico dos metais, possivelmente devido a um processo de oxidação superficial incipiente.

Um ensaio termogravimétrico realizado sob atmosfera redutora, contendo uma mistura de argônio/hidrogênio (99:1) desde a temperatura ambiente até 1200°C, indicou que o material perdera cerca de 2% de sua

padrão pela média aritmética. Seus valores são expressos em *partes por mil*. Os desvios-padrões relativos (CV e RSD), freqüentemente, dão uma visão mais clara da qualidade dos dados do que o desvio-padrão absoluto (SKOOG, *et alii*, 1988: 6-56).

massa, sem haver a formação de um patamar indicativo do final deste processo. Na Figura 4.12 estão representadas as curvas T, TG e DTG deste ensaio. Essa perda de massa observada na curva TG é um indício de que o material de partida podia estar oxidado, mesmo que superficialmente. Procurando-se confirmar essas suspeitas, foram realizados os experimentos de caracterização. Inicialmente, fez-se um ensaio semi quantitativo de fluorescência de raios X, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos com a técnica de fluorescência de raios X

Elemento	Cu	Sn	Zn	Ti	Si	K	Fe	Al	S
Concentração, %	90,107	9,692	0,09	0,03	0,03	0,029	0,014	0,008	<< ^a

^aO símbolo << indica que a concentração foi inferior a 0,001%

Somando-se as porcentagens de cobre e estanho obtem-se o valor aproximado de 99,8%. Admitindo-se que, nos ensaios realizados com a liga de bronze, as massas das amostras tenham ficado ao redor de 20,00 mg, as impurezas somariam 0,04 mg e, quando oxidadas, este valor seria, aproximadamente, 0,05 mg. A exatidão da balança atestada pelo fabricante é de $\pm 1\%$ sobre o fundo de escala utilizado (200 mg), ou seja, 2 mg. Assim sendo, sugere-se que essas impurezas não alteram os resultados termogravimétricos.

As condições experimentais, pelas quais foi realizado este experimento de fluorescência de raios X, não permitem detectar a presença de oxigênio. Assim sendo, parte das impurezas poderiam estar oxidadas mesmo antes da realização dos experimentos termoanalíticos.

O segundo ensaio visou a caracterização desse material pelo experimento de difração de raios X apresentado na Figura 4.13 pelo difratograma de raios X desta liga.

Figura 4.12 - Curvas T, TG e DTG de bronze em pó, obtidas em atmosfera dinâmica da mistura de 99% argônio e 1% hidrogênio (100 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.13 - Difratoograma de raios X de bronze. Códigos: 026-0087 (Amostra), 02-0709 (Sn), 04-0836 (Cu), 03-1116 (SnO_2), 45-0937 (CuO), 03-0892 (Cu_2O).

Comparando-se as raias de reflexão da amostra com as dos padrões de cobre e estanho, pode-se afirmar claramente que, esta é constituída pelos aqueles dois metais. Não é possível afirmar a existência de óxidos, tais como, o CuO ou o SnO₂. No caso do Cu₂O, as raias de reflexão da amostra, quando comparadas com a do padrão evidenciam sua existência. Entretanto, não se pode afirmar a presença desse óxido na amostra, uma vez que o limite de detecção desta técnica é de 1%.

4.2 Método indireto

Esta metodologia foi aplicada, com sucesso, nas ligas metálicas binárias Ag:Cu e Cu:Zn, com diversos teores de cobre. Alguns ensaios também foram realizados com amostras de ligas Cu:Ni. Os resultados obtidos para estes sistemas estão apresentados a seguir.

4.2.1 Ligas Ag:Cu

A determinação termogravimétrica dos teores de prata e cobre, numa mistura formada por AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para posterior cálculo das porcentagens de Ag e Cu, numa liga formada por esses metais, é possível graças às diferenças entre os comportamentos térmicos daqueles dois nitratos metálicos.

O AgNO_3 é termicamente estável desde a temperatura ambiente até 390°C , aproximadamente, quando começa a sofrer redução, gerando prata metálica; este processo termina ao redor de 540°C . Na Figura 4.14 estão representadas as curvas T, TG e DTG de uma amostra de AgNO_3 submetida à termogravimetria dinâmica em atmosfera de N_2 , desde a temperatura ambiente até 600°C .

O nitrato de cobre (II) é um sal muito higroscópico e apresenta comportamento térmico bastante diferente do nitrato de prata. O $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ começa sua decomposição a partir dos 90°C , e prossegue nesse processo prossegue até 440°C com a formação de CuO, óxido termicamente estável até 870°C . Na curva TG, observam-se quatro eventos térmicos consecutivos de perdas de massa decorrentes da decomposição térmica do sal. Isto é melhor observado na curva DTG, a partir dos quatro picos em 166, 251, 277 e 370°C . A Figura 4.15 representa as curvas T, TG e

Figura 4.14 - Curvas T, TG e DTG de AgNO_3 , obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 . Vazão de 50 mL min^{-1} . Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.15 - Curvas T, TG e DTG de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 . Vazão de 50 mL min^{-1} . Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

DTG de uma amostra de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ submetida à termogravimetria dinâmica em atmosfera de N_2 , desde a temperatura ambiente até 600°C .

A análise das curvas TG e DTG dos dois sais mostra que o processo de decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ finaliza-se quase no início da decomposição térmica do AgNO_3 , como pode ser observado na Figura 4.16 pela sobreposição das curvas TG desses nitratos.

DUVAL (1948) já havia constatado que, para baixos teores de cobre na mistura, não havia interferência entre os processos de decomposição térmica destes sais. Na Figura 4.17 estão apresentadas as curvas TG e DTG de uma mistura de AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ simulando uma liga Ag:Cu com aproximadamente 90% de prata, submetida à termogravimetria dinâmica em atmosfera de N_2 desde a temperatura ambiente até 600°C . Pode-se notar a formação de um patamar bem definido que marca o final da decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o início do desproporcionamento do AgNO_3 .

As equações químicas das reações envolvidas nos processos de decomposição térmica dos nitratos metálicos podem ser representadas como segue:

O cálculo da composição percentual da liga pode ser feito através do uso das seguintes expressões:

$$\% \text{Ag} = M_{\text{Ag}} \cdot \% \Delta m_2 \div M_{\text{Vol2}} \quad (4.V)$$

$$\% \Delta m_{\text{TOTAL}} = \% \Delta m_1 + \% \Delta m_2 \quad (4.VI)$$

$$\% \text{CuO} = 100 - \% \Delta m_{\text{TOTAL}} - \% \text{Ag} \quad (4.VII)$$

$$\%Cu = M_{Cu} \cdot \%CuO \div M_{CuO} \quad (4.VIII)$$

$$\%Ag_{LIGA} = \%Ag \div (\%Ag + \%Cu) \cdot 100\% \quad (4.IX)$$

$$\%Cu_{LIGA} = 100\% - \%Ag_{LIGA} \quad (4.X)$$

onde, $\% \Delta m_1$ e $\% \Delta m_2$ representam as perdas percentuais de massa dos voláteis das reações de decomposição do $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ e do $AgNO_3$, respectivamente e, M é a representação das massas molares das substâncias.

Foi desenvolvido um programa⁵ para o cálculo da porcentagem de prata na liga; ele está listado no Apêndice.

No presente trabalho foram estudadas ligas simuladas Ag:Cu com variados teores de cobre. Pretendia-se descobrir se os processos de decomposição térmica dar-se-iam separadamente ou se haveria sobreposição de eventos, em ligas de prata com elevados teores de cobre. O outro objetivo deste trabalho é o de aperfeiçoar e adaptar às condições instrumentais atuais, a metodologia desenvolvida por Duval para misturas binárias.

Após o preparo das amostras simuladas (método PA1) contendo 15, 30, 40, 50, 75, 85 e 90% de prata, em massa, as misturas dos nitratos metálicos foram submetidas à termogravimetria dinâmica segundo a condição experimental CE2. O método de amostragem utilizado foi o AM1.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam as curvas T, TG e DTG das amostras contendo 15 e 30% de prata. Infelizmente, devido a um problema de transferência incorreta de dados, os resultados obtidos para as outras amostras foram perdidos. Os teores de prata e de cobre destas duas amostras, obtidos com a condição experimental CE2, estão apresentados na Tabela 4.4.

⁵ Esse e os outros programas usados nesse trabalho foram desenvolvidos para calculadoras HP que utilizam os conceitos de RPN

Figura 4.16 - Curvas T e TG de AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.17 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag:Cu, 90:10, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 . Vazão de gás de 50 mL min^{-1} . Razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 4.18 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag₁₅:Cu:85, obtidas na condição experimental CE2.

Figura 4.19 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag₃₀:Cu:70, obtidas na condição experimental CE2.

Tabela 4.4 - Porcentagens de prata nas ligas simuladas Ag:Cu obtidas na condição experimental CE2

Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu, %		
<i>Esperadas</i>	<i>15</i>	<i>30</i>
Obtidas	13,9	36,1

Observando-se as curvas TG pode-se perceber que os eventos de decomposição dos dois nitratos estão sobrepostos e que o final da etapa de decomposição térmica do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ coincide com o início da redução do AgNO_3 . Este fato é ressaltado pela curva DTG, que deixa claro o não estabelecimento do patamar característico da formação de espécies termoestáveis. Numa tentativa de resolver este problema, vários testes foram realizados alterando-se as condições instrumentais.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as curvas T, TG e DTG das amostras contendo 15 e 85% de prata, respectivamente, submetidas à termogravimetria segundo a condição experimental CE3. Já, as Figuras 4.22 e 4.23 apresentam curvas idênticas das mesmas amostras, obtidas na condição experimental CE4. Foram apresentadas apenas as curvas T, TG e DTG das amostras com 15 e 85% de prata, como representativas das demais, pois têm perfis semelhantes. No Apêndice, encontram-se, entre as Figuras 4.24 e 4.33, as curvas T, TG e DTG dos outros ensaios realizados nas condições experimentais CE3 e CE4. Na Tabela 4.5, também se representam os valores percentuais de prata encontrados para os 14 ensaios realizados.

Figura 4.20 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag15:Cu85, obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.21 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag85:Cu15, obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.22 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag15:Cu85, obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.23 - Curvas T, TG e DTG da mistura dos nitratos de prata e cobre (II), simulando uma liga Ag85:Cu15, obtidas na condição experimental CE4.

Tabela 4.5 – Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu obtidas nas condições experimentais CE3 e CE4

Porcentagens de prata das ligas simuladas, %								
Esperadas		15	30	40	50	75	85	90
Obtidas	Atmosfera de ar comprimido (CE3)	14,2	29,4	34,7	52,0	77,1	84,7	89,3
	Atmosfera de nitrogênio (CE4)	13,2	26,9	34,9	50,5	73,1	86,7	90,2

Independentemente da atmosfera utilizada no forno, os resultados obtidos para estes ensaios estão distantes dos valores esperados. Além disso, na maioria dos casos não há concordância entre os resultados obtidos em ar comprimido ou nitrogênio.

Esta disparidade de valores fez com que novas ligas simuladas fossem preparadas alterando-se o método de preparação e dissolução. Neste, houve a substituição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por cobre metálico (PA2). O método de amostragem também foi substituído, passando a ser feito com auxílio de uma micropipeta (AM2). A programação de aquecimento também foi modificada (CE5), tendo sido adaptada aos novos procedimentos de preparação e amostragem.

O conjunto destas modificações visavam aperfeiçoar a metodologia analítica em três pontos:

Confiabilidade das simulações: a substituição do nitrato metálico pelo metal possibilitou a preparação de ligas simuladas com teores próximos aos desejados.

Homogeneidade: as amostras em solução apresentam distribuição isotrópica em relação às amostras sólidas; a amostragem com uma micropipeta garantiu a obtenção de alíquotas uniformes e representativas da amostra simulada como um todo.

Separação dos eventos térmicos: os aumentos do tempo e da temperatura de isoterma buscaram uma melhor separação dos eventos térmicos de interesse observáveis nas curvas TG.

O aumento da capacidade volumétrica do cadinho deveu-se à necessidade de eliminação do excesso de água das amostras, antes da obtenção das curvas termogravimétricas. Com uma área de base maior, este novo cadinho permite a eliminação de voláteis num tempo menor, sem o risco de perdas por projeção de material.

Amostras das ligas simuladas Ag:Cu contendo 70, 75, 80, 85, 90 e 95% de prata, em massa, foram submetidas à termogravimetria dinâmica em atmosfera de nitrogênio. A Figura 4.34 apresenta as curvas T, TG e DTG de uma destas amostras simuladas. Encontram-se no Apêndice, entre as Figuras 4.35 e 4.39, as curvas T, TG e DTG dos demais ensaios realizados com estas amostras na condição experimental CE5.

Observa-se separação dos eventos térmicos associados aos processos de decomposição térmica dos nitratos de cobre (II) e de prata, provavelmente, devida ao aumento da temperatura e do tempo de isoterma, este último uma desvantagem necessária para a realização dos ensaios.

A Tabela 4.6 contém as porcentagens de prata das ligas Ag:Cu submetidas a termogravimentria dinâmica na condição experimental CE5.

Tabela 4.6 – Porcentagens de prata nas ligas simuladas Ag:Cu obtidas na condição experimental CE5

Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu, %						
<i>Esperadas</i>	<i>70</i>	<i>75</i>	<i>80</i>	<i>85</i>	<i>90</i>	<i>95</i>
Obtidas	70,7	75,0	80,1	85,5	89,6	94,2

Figura 4.34 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 , simulando uma liga Ag70:Cu30, obtidas na condição experimental CE5.

Quando comparados com os resultados do lote anterior de amostras simuladas Ag:Cu, nota-se uma sensível aproximação entre os valores obtidos e os esperados, bom indicativo de que as alterações efetuadas surtiram efeito.

A maioria dos ensaios foi realizada uma única vez, pois, procurava-se apenas conhecer o sistema em questão. Em alguns casos, entretanto, quando os resultados obtidos estavam muito fora dos valores esperados, repetia-se o ensaio nas mesmas condições experimentais. Pode-se citar, como exemplo, um ensaio realizado com a liga simulada Ag:Cu contendo 75% de prata que apresentou um valor próximo a 83%, em massa.

Muitas vezes estas disparidades entre os resultados são decorrentes da impregnação de substâncias na haste de sustentação do estribo e cadinho da

termobalança, provenientes de experimentos anteriormente realizados. Por este motivo, antes de iniciar um segundo ensaio, a termobalança era submetida ao procedimento de limpeza recomendado pelo fabricante (SHIMADZU, 1993).

Além disso, haste, cadinho e estribo eram lavados, a quente, utilizando solução aquosa de HNO_3 . O cadinho também era esfregado interna e externamente com um pouco de pasta saponácea abrasiva. Sempre que necessário, reajustavam-se as massas aferidas do contrapeso da termobalança. A cada ensaio realizado para uma dada amostra, uma curva termogravimétrica era obtida com o cadinho vazio para o desconto da linha base. Os procedimentos de ajuste e limpeza da termobalança passaram a ser feitos antes do início de uma nova seção de trabalhos, aproximadamente uma vez por semana. Em alguns casos mais de um branco era obtido antes da realização dos ensaios. A verificação dos resultados fornecidos pela termobalança era feita através da realização de experimentos para a obtenção de curvas T, TG e DTG de uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, como recomendado pelo fabricante (SHIMADZU, 1993).

Ao iniciar novos testes com este lote de amostras, notou-se que se apresentavam contaminadas por cloreto proveniente da decomposição do CoCl_2 , presente no agente secante (sílica gel azul). Isso ocorreu por causa do vapor de ácido nítrico liberado pelas amostras dentro do dessecador que atacava o CoCl_2 gerando HCl responsável pela precipitação de AgCl nas amostras simuladas Ag:Cu.

Após a substituição da sílica gel por ácido sulfúrico concentrado, um novo lote de amostras simuladas foi preparado (PA2). As amostras contendo 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e 95% de prata, em massa, foram submetidas à termogravimetria dinâmica em atmosfera de nitrogênio na condição experimental CE6.

As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam as curvas T, TG e DTG das amostras contendo 95 e 50% de prata, como sendo as representativas dos experimentos realizados. As curvas T, TG e DTG dos outros experimentos estão apresentadas no Apêndice, entre as Figuras 4.42 e 4.59.

Como já era esperado, a curva TG da amostra contendo 95% de prata (Figura 4.40) mostra que os eventos de decomposição térmica dos nitratos de cobre (II) e prata não estão sobrepostos, permitindo a determinação exata do ponto sobre a curva TG que deve ser usado com base para o cálculo das porcentagens dos metais na liga. Entretanto, a curva TG da amostra com 50% de prata não permite esta determinação de modo tão exato. Este fato é reforçado pela análise da curva DTG, apresentada na Figura 4.41.

A Tabela 4.7 contém as porcentagens de prata obtidas pelos ensaios realizados na condição experimental CE6, com as ligas simuladas Ag:Cu contendo 90 e 95% de prata.

Tabela 4.7 – Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 90 e 95% de prata obtidas na condição experimental CE6

Ensaio		1	2	3	4	5	x	s	cv
Teores de prata das ligas simuladas, %	Ag95:Cu05	96,3	94,8	94,3	93,4	94,4	94,6	1,1	1,1
	Ag90:Cu10	89,1	89,7	89,8	89,1	89,2	89,4	0,34	0,38

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

A realização de vários ensaios com estas amostras deveu-se à possibilidade de sua contaminação por cloreto. Procurou-se apenas verificar se as amostras apresentariam um comportamento uniforme ao longo de uma semana, período em que foram realizados os ensaios.

Figura 4.40 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag95:Cu05, obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.41 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag50:Cu50, obtidas na condição experimental CE6.

Pela análise dos dados da Tabela 4.7, pode-se notar que a dispersão dos resultados da amostra Ag95:Cu05 é maior do que a observada nos ensaios com utilização da liga Ag90:Cu10. No entanto, esta diferença está mais associada a problemas de preparação das amostras ou a variações instrumentais, do que a uma possível contaminação. Caso fosse um problema de contaminação com cloreto, a porcentagem de prata diminuiria a medida da realização dos ensaios, fato que não ocorreu.

A Tabela 4.8 apresenta as porcentagens de prata obtidas nos ensaios realizados com as amostras simuladas Ag:Cu contendo 50, 55, 60, 65, 70 75, 80 e 85% de prata, em massa.

Tabela 4.8 – Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 50, 55, 60, 65, 70 75, 80 e 85% de prata obtidas na condição experimental CE6

Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu, %								
<i>Esperadas</i>	<i>50</i>	<i>55</i>	<i>60</i>	<i>65</i>	<i>70</i>	<i>75</i>	<i>80</i>	<i>85</i>
Obtidas	47,8	53,4	59,6 ^a	64,9	69,6	74,8 ^b	79,5	85,0

^aMédia entre os valores 59,4 e 59,8% ^bMédia entre os valores 74,4 e 75,2%

Pode-se notar, que os valores percentuais de prata esperados para amostras ricas em cobre estão mais distantes do que os encontrados nas amostras com baixos teores de cobre. Os perfis das curvas TG e DTG permitem prever estes fatos.

Centralizando os estudos nas ligas Ag:Cu de interesse deste trabalho, uma série de ensaios exploratórios foram realizados com amostras contendo 60, 70, 80 e 90% de prata. Inicialmente, para diminuir o tempo de análise, a razão de aquecimento foi fixada em 10°C min⁻¹, antes e após a isoterma. Foram testadas algumas temperaturas de isoterma, com durações variáveis, procurando-se estabelecer melhores condições de análise. Os primeiros testes foram realizados utilizando-se 5 minutos de isoterma em quatro

temperaturas diferentes: 350, 330, 310 e 290°C. As condições experimentais usadas foram: CE7, CE8, CE9 e CE10, respectivamente.

Adotou-se como menor temperatura de isoterma o valor de 290°C pois, nos ensaios realizados anteriormente, verificara-se que, em temperaturas mais baixas, havia necessidade de se aumentar o tempo de isoterma, e isso acarretava a elevação do tempo de análise.

As Figuras 4.60 e 4.61 apresentam as curvas T, TG e DTG dos ensaios realizados com a amostra da liga simulada Ag60:Cu40, nas condições experimentais CE7 e CE10, respectivamente. As Figuras 4.62 e 4.63 trazem as curvas T, TG e DTG dos ensaios feitos com o mesmo tipo de liga simulada, contendo 90% de prata, nas mesmas condições experimentais. No Apêndice estão apresentadas, entre as Figuras 4.64 e 4.75, as curvas T, TG e DTG dos outros ensaios realizados com as ligas simuladas Ag:Cu submetidas à termogravimetria dinâmica segundo as condições experimentais CE7, CE8, CE9 e CE10.

A Tabela 4.9 contém as porcentagens de prata das amostras simuladas Ag:Cu, obtidas nos ensaios realizados com o uso de várias temperaturas de isoterma e as resultantes obtidas nos ensaios realizados sem isoterma; apesar destes últimos terem sido listados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Figura 4.60 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE7.

Figura 4.61 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE10.

Figura 4.62 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag90:Cu10, obtidas na condição experimental CE7.

Figura 4.63 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 dissolvido em HNO_3 , simulando uma liga Ag90:Cu10, obtidas na condição experimental CE10.

Tabela 4.9 – Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 60, 70, 80 e 90% de prata, obtidas sem isoterma (CE6) e com isotermas de 5 minutos a 350 (CE7), 330 (CE8), 310 (CE9) e 290°C (CE10)

Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu, %					
Esperadas		60	70	80	90
Obtidas	Sem isoterma (CE6)	59,6	69,6	79,5	89,4
	Isoterma 5 min a 350°C (CE7)	59,8	68,5	77,4	87,4
	Isoterma 5 min a 330°C (CE8)	64,5	69,4	78,3	88,6
	Isoterma 5 min a 310°C (CE9)	59,8	69,4	79,0	88,7
	Isoterma 5 min a 290°C (CE 10)	59,8	69,8	79,4	90,1

Analisando-se os dados obtidos, nota-se que os valores percentuais de prata nas ligas simuladas se aproximam dos valores esperados à medida que a temperatura de isoterma diminui. Este fato só não é observado para a liga com 60% de prata, pois ao se compararem os valores obtidos sem isoterma com os encontrados com isoterma a 290°C, verifica-se que ambos estão próximos.

A utilização de temperaturas de isotermas mais altas propiciaram o estabelecimento do patamar indicativo de que os eventos de decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e do AgNO_3 não estão sobrepostos (Figura 4.60). Entretanto, os valores obtidos para os teores de prata não confirmam haver melhora nos resultados. Assim sendo, preferiu-se trabalhar com uma temperatura mais baixa (290°C) e aumentar um pouco o tempo de isoterma, procurando-se, deste modo, separar os eventos de decomposição dos nitratos.

Prosseguindo-se os ensaios exploratórios, foram feitos ajustes nos tempos de isoterma para 10 (CE11) e 15 minutos (CE12), mantendo-se a temperatura de isoterma em 290°C. As Figuras 4.76 e 4.77 apresentam as

curvas T, TG e DTG dos ensaios realizados com a liga simulada com 60% de prata, nas condições experimentais CE11 e CE12. No Apêndice estão apresentadas, entre as Figuras 4.78 e 4.84, as demais curvas T, TG e DTG dos ensaios realizados com as ligas simuladas Ag:Cu, nestas duas últimas condições experimentais citadas. Infelizmente, por problemas de transferência de dados, a curva obtida para a amostra Ag90:Cu10 foi perdida.

Observando-se as Figuras 4.76 e 4.77, nota-se que os eventos de decomposição dos nitratos de cobre (II) e de prata estão perfeitamente separados, deste modo, o aumento do tempo de isoterma teve efeito semelhante à utilização de uma temperatura de isoterma mais alta. Observa-se nas curvas TG e DTG o estabelecimento do patamar característico de espécies termoestáveis após a decomposição térmica do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e antes do início da oxidorredução do AgNO_3 .

Na Tabela 4.10 estão apresentados os valores das porcentagens de prata nas ligas simuladas Ag:Cu que foram submetidas à termogravimetria dinâmica segundo as condições experimentais CE11 e CE12.

Tabela 4.10 – Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu contendo 60, 70, 80 e 90% de prata, obtidas com isotermas de 10 (CE11) e 15 minutos (CE12) a 290°C

Porcentagens de prata das ligas simuladas Ag:Cu, %					
Esperadas		60	70	80	90
Obtidas	Isoterma de 10 minutos (CE11)	59,7 ^a	70,0 ^b	78,7	- ^c
	Isoterma de 15 minutos (CE12)	60,7	70,6	79,8	89,5

^aMédia entre 60,2 e 59,2 ^bMédia entre 70,7 e 69,4 ^cAnálise perdida durante transferência de dados

O aumento do tempo de isoterma, exceção feita à liga simulada Ag:Cu, 80:20, contribuiu para que os resultados estivessem dentro do esperado. Em todos os casos, nos quais a comparação foi possível, nota-se que, aumentando - se o tempo de isoterma, a porcentagem de prata também

Figura 4.76 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE11.

Figura 4.77 - Curvas T, TG e DTG da mistura de AgNO_3 e Cu^0 , simulando uma liga Ag60:Cu40, obtidas na condição experimental CE12.

aumenta. No entanto, para se poder afirmar que isto constitui uma tendência seria necessária a realização de um número maior de ensaios com estas amostras. Quando se faz uma comparação global dos resultados obtidos para este último lote de ligas simuladas, percebe-se que o uso de isotermas realmente contribui para a separação dos eventos de decomposição térmica. Uma proposta para se conhecer melhor o sistema Ag:Cu, seria a de realizar três ensaios para cada condição já citada e, talvez, testar isotermas de 10 e 15 minutos a 350, 330 e 310°C. Isso aumentaria as chances de acerto na escolha da melhor condição de análise para essas ligas.

Ao término desta etapa do trabalho, duas considerações podem ser feitas:

1. O aumento da porcentagem de cobre na liga realmente dificulta a determinação exata do ponto sobre a curva TG, que deve ser usado no cálculo dos teores dos constituintes das ligas. Isto se deve à sobreposição dos eventos de decomposição térmica dos sais que constituem as amostras.
2. A utilização de isotermas de 5 a 15 minutos, entre 290 e 350°C, permite a separação desses eventos, a qual se evidencia em especial quanto maior a temperatura de isoterma. No entanto, os resultados obtidos apontaram que a utilização de uma temperatura de isoterma menor (290°C) faz com que os resultados experimentais se aproximem mais dos esperados.

4.2.2 Ligas Cu:Zn

Da mesma maneira que é possível determinar a composição da liga Ag:Cu dissolvida em HNO₃, pode-se determinar a composição de latão (Cu:Zn), por termogravimetria. As diferenças entre os comportamentos

térmicos dos nitratos de cobre (II) e de zinco possibilitam a realização da análise. Como já foi citado anteriormente, o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se decompõe entre 90 e 440°C, formando um óxido termicamente estável até 870°C. A partir dessa temperatura, começa a acontecer a oxidorredução do CuO gerando Cu_2O e O_2 , enquanto o ZnO permanece estável até, pelo menos, 920°C. Na Figura 4.85 está apresentada a sobreposição das curvas TG de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ submetidos à termogravimetria dinâmica em atmosfera de nitrogênio.

Nota-se que o ZnO não sofre redução até a temperatura final da análise, enquanto que o CuO gera Cu_2O e O_2 a partir de 870°C. Esta diferença possibilitou que uma metodologia analítica baseada na termogravimetria fosse desenvolvida para determinação da composição de ligas Cu:Zn.

Figura 4.85 - Sobreposição das curvas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (linha cheia) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (linha tracejada), submetidas à termogravimetria dinâmica sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

As equações das reações químicas envolvidas no processo podem ser representadas como a seguir:

Após a preparação de um lote de amostras simuladas Cu:Zn segundo o método PA3 contendo 55, 65, 75, 85 e 95% de cobre, em massa, iniciaram-se os estudos termogravimétricos das misturas. Em todos os ensaios realizados o procedimento de amostragem usado foi o AM2.

Por alguns ensaios preliminares, sabe-se que a transformação de CuO em Cu₂O não ocorre abaixo de 900°C, quando da utilização de razões de aquecimento na ordem de 10°C min⁻¹, deste modo, alguns testes foram realizados na busca das melhores condições de análise. Na primeira parte da análise, onde não havia a necessidade da separação dos eventos térmicos, optou-se por razões altas. Na segunda parte, onde se desejava a observação do processo de oxidorredução do CuO, a razão de aquecimento foi sensivelmente diminuída.

Os primeiros ensaios realizados utilizaram duas razões de aquecimento, 30°C min⁻¹ até 800°C e 2°C min⁻¹ desta temperatura até 900°C. Uma isoterma de 10 minutos a 900°C foi usada para favorecer o processo de oxidorredução do CuO (CE13). Nas Figuras 4.86 e 4.87 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG das amostras simuladas Cu:Zn com 55 e 95% de cobre, respectivamente. No Apêndice encontram-se, entre as Figuras 4.88 e 4.90, as curvas T, TG e DTG dos outros ensaios realizados com este lote de amostras simuladas.

Figura 4.86 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu55:Zn45, obtidas na condição experimental CE13.

Figura 4.87 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu95:Zn05, obtidas na condição experimental CE13.

Pode-se notar que os perfis das duas curvas TG são semelhantes. Da temperatura ambiente até 870°C, aproximadamente, os nitratos de cobre (II) e zinco são totalmente convertidos em seus respectivos óxidos. A partir deste ponto, observa-se a perda de massa relativa ao desproporcionamento do CuO em Cu₂O e O₂. Observa-se, também, na parte final das curvas TG, a existência de alguma anomalia durante o período de isoterma, possivelmente decorrentes de problemas instrumentais, pois, não aparecem em todos os ensaios feitos com essas amostras e, aparentemente, não interferem nos resultados das análises.

Para se fazer a determinação do teor de cada metal das ligas simuladas Cu:Zn, utilizou-se o seguinte sistema de expressões:

$$\%CuO = 4 M_{CuO} \cdot \% \Delta m_2 \div M_{O_2} \quad (4.XI)$$

$$\%ZnO = 100 - \% \Delta m_1 - \%CuO \quad (4.XII)$$

$$\%Cu = M_{Cu} \cdot \%CuO \div M_{CuO} \quad (4.XIII)$$

$$\%Zn = M_{Zn} \cdot \%ZnO \div M_{ZnO} \quad (4.XIV)$$

$$\%Cu_{LIGA} = (\%Cu \div (\%Cu + \%Zn)) \cdot 100 \quad (4.XV)$$

$$\%Zn_{LIGA} = 100\% - \%Cu_{LIGA} \quad (4.XVI)$$

onde, $\% \Delta m_1$ é a perda de massa percentual correspondente às transformações dos nitratos de cobre (II) e de zinco em seus óxidos correspondentes e, $\% \Delta m_2$ é a perda percentual de massa ocorrida durante a redução do CuO.

No Apêndice encontra-se listado o programa "LATAO" usado no cálculo da porcentagem de cobre nas ligas Cu:Zn.

Na Tabela 4.11 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com as amostras das ligas simuladas Cu:Zn na condição experimental CE13.

Tabela 4.11 – Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn obtidas na condição experimental CE13

Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn, %					
<i>Esperadas</i>	55	65	75	85	95
<i>Obtidas</i>	56,0	61,8	74,9	84,9	95,0

Excetuando-se o resultado obtido para a liga simulada Cu65:Zn35, os teores percentuais de cobre foram bastante satisfatórios. Como já citado anteriormente, nem mesmo as amostras que apresentaram anomalias durante as isotermas tiveram resultados ruins. Apesar dos resultados obtidos estarem dentro da faixa de valores esperados, o tempo de análise foi relativamente elevado, cerca de 80 minutos. Assim, procurando-se dar continuidade aos ensaios, algumas alterações nas condições experimentais começaram a ser feitas. Antes porém, da realização destas modificações, um novo lote de amostras simuladas foi preparado, porque, acondicionadas juntamente com as ligas Ag:Cu, se apresentavam contaminadas por cloreto.

O novo lote de amostras das ligas simuladas Cu:Zn contendo 60, 70, 80 e 90% de cobre, em massa, foi preparado pelo mesmo método anterior, ou seja, o PA3. Por se tratar do mesmo tipo de amostra, adotou-se a mesma metodologia de amostragem, isto é, a AM2.

As alterações feitas nas condições experimentais visavam, principalmente, diminuir o tempo de análise. Inicialmente, a razão de aquecimento inicial foi aumentada para 40°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 870°C. Na etapa final da análise, a razão também foi aumentada

de 2 para $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com a utilização de uma isoterma de 10 minutos a 910°C (CE14). Com estas alterações o tempo de análise foi reduzido à metade, passando a ser de 40 minutos. As massas das amostras também foram alteradas para a faixa de 15 a 18 mg. Como um dos valores de perda de massa ($\%\Delta m_2$) usado no cálculo dos teores dos metais nas ligas Cu:Zn é de aproximadamente 2,5%, esse aumento de massa fez com que as variações passassem a ser de 0,4 a 0,5 mg, praticamente uma vez e meia superior à condição anterior.

Nas Figuras 4.91 e 4.92 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG das ligas simuladas Cu:Zn com 60 e 90% de cobre, na condição experimental CE14. No Apêndice encontram-se, entre as Figuras 4.93 e 4.95, as curvas T, TG e DTG dos demais ensaios realizados com este lote de amostras.

Observando-se as curvas TG e DTG deste lote de amostras nota-se, inicialmente, uma grande perda de massa correspondente à decomposição dos nitratos metálicos. No final das curvas, entre 870 e 910°C , verifica-se uma perda de massa menor referente à redução do CuO. Estas curvas têm perfis semelhantes às do lote anterior.

Como já havia ocorrido anteriormente com outras amostras simuladas Cu:Zn submetidas à termogravimetria dinâmica na condição experimental CE13, algumas anomalias apareceram no final das curvas TG, especificamente, durante a transformação de CuO em Cu_2O . Estas anomalias sempre apareciam durante o período de isoterma, não estando presentes antes da subtração do branco. Como já foi citado anteriormente, isto não afetava os resultados das análises, entretanto, desta vez, quando este problema instrumental ocorreu, os ensaios foram refeitos.

Na Tabela 4.12 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com as ligas simuladas Cu:Zn na condição experimental CE14.

Figura 4.91 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu60:Zn40, obtidas na condição experimental CE14.

Figura 4.92 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e zinco dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu90:Zn10, obtidas na condição experimental CE14.

Tabela 4.12 – Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn na condição experimental CE14

Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Zn, %				
<i>Esperadas</i>	60	70	80	90
<i>Obtidas</i>	59,7	71,2 ^a	80,5	89,4

^aMédia entre os valores 71,3 e 71,1

Os resultados obtidos para os teores de cobre nas ligas simuladas Cu:Zn foram bastante satisfatórios, principalmente em se tratando de amostras preparadas pela mistura de pós metálicos e, cujos ensaios, tinham essencialmente a finalidade exploratória. Estes experimentos serviram de base para estudos subseqüentes quando da utilização de uma amostra comercial de latão.

Duas observações importantes pode-se fazer com base nos ensaios realizados até então com amostras simuladas das ligas Cu:Zn:

Comportamento térmico: diferentemente das ligas Ag:Cu que, com o aumento da porcentagem de cobre faz-se necessária uma alteração na condição experimental, pode-se determinar as porcentagens dos metais das ligas Cu:Zn com uma única condição experimental independentemente do teor de cobre.

Tempo de análise: a utilização de duas razões de aquecimento permite que o tempo gasto na realização dos ensaios seja inferior à 45 minutos, considerado bastante razoável em termos de termogravimetria.

Terminados os ensaios com as ligas simuladas, passou-se à determinação da composição de uma amostra comercial de latão com 70% de cobre, em massa. Para preparação das amostras seguiu-se o mesmo esquema

das ligas simuladas Cu:Zn, ou seja, o método PA3, e o procedimento de amostragem usado anteriormente (AM2).

Procurando-se conhecer seu comportamento térmico, a liga foi submetida à termogravimetria dinâmica de nitrogênio numa razão de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 910°C , mantendo-se uma isoterma de cinco minutos nesta temperatura. Este teste tinha como finalidade confirmar que a liga comercial dissolvida em HNO_3 tem o mesmo comportamento das amostras simuladas.

Na Figura 4.96 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG deste ensaio. Pode-se notar que o perfil da curva TG é muito semelhante aos perfis obtidos com as amostras simuladas Cu:Zn. A única diferença aparente é que, na parte inicial da curva, observam-se indícios da separação dos processos de decomposição dos nitratos metálicos. Isto é visto na Figura 4.97 que apresenta as curvas T, TG e DTG de uma amostra de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, submetida à termogravimetria dinâmica em atmosfera de N_2 , numa razão de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 900°C .

A separação dos eventos é nítida tanto na curva TG como em sua derivada primeira. Isto leva a crer que tais eventos só não podem ser notados quando o zinco está presente. Mesmo sem conhecer as curvas TG e DTG, do sal de zinco, é possível inferir que a transformação do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em ZnO é um processo contínuo e ocorre na mesma faixa de temperatura da decomposição térmica do nitrato de cobre (II), o que justifica a sobreposição dos eventos.

Feitas as primeiras investigações termogravimétricas com a amostra comercial de latão, iniciou-se a realização dos ensaios com o intuito de determinar a composição da mesma pela termogravimetria. Inicialmente, foi utilizada a mesma condição experimental das ligas simuladas Cu:Zn (CE14).

Figura 4.96 - Curvas T, TG e DTG de uma amostra de latão dissolvida em HNO_3 , submetida à termogravimetria dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de 2°C min^{-1} .

Figura 4.97 - Curvas T, TG e DTG de uma amostra de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, submetida à termogravimetria dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}). Razão de aquecimento de 2°C min^{-1} .

Na Figura 4.98 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG de um dos ensaios realizados com a amostra de latão solubilizado em ácido nítrico submetida à termogravimetria dinâmica de nitrogênio desde a temperatura ambiente até 870°C numa razão de 40°C min⁻¹ e 5°C min⁻¹ desta temperatura até 910°C, mantendo-se em isoterma por 10 minutos (CE14). No Apêndice, encontram-se, entre as Figuras 4.99 e 4.101, as demais curvas obtidas nas mesmas condições.

Os perfis das curvas TG são semelhantes àqueles encontrados nas análises feitas com as amostras simuladas Cu:Zn, isto é, uma acentuada perda de massa no início da curva decorrente das transformações dos nitratos nos respectivos óxidos metálicos e uma perda de massa menor, no final da curva, devida à redução do CuO. Diferentemente do que já havia ocorrido anteriormente, nestes ensaios não houve o aparecimento de anomalias instrumentais.

Figura 4.98 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE14.

A Tabela 4.13 contém as porcentagens de cobre obtidas nos ensaios realizados com o latão Cu70:Zn30 solubilizado em HNO₃ submetido à termogravimetria dinâmica na condição experimental CE14.

Tabela 4.13 – Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14

Ensaio	1	2	3	4	x	s	cv
Porcentagens de cobre, %	69,9	70,0	69,8	69,7	69,9	0,13	0,18

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

As medidas de dispersão dos ensaios realizados indicam que a metodologia utilizada foi bastante precisa na determinação da composição deste tipo de latão. A comprovação da exatidão desta metodologia poderia ser obtida caso a liga tivesse sido fornecida com seu respectivo laudo de análise. Admitindo-se que o teor de cobre na liga, indicado no rótulo, seja o correto, ou seja 70%, pode-se dizer que a metodologia além de precisa é exata.

Apesar dos resultados obtidos serem considerados bastante satisfatórios, procuramos realizar outros ensaios exploratórios com este latão. Uma outra condição experimental, semelhante à anterior, foi testada. Inicialmente utilizou-se uma razão de 40°C min⁻¹ até 870°C e, a partir daí, 5°C min⁻¹ até 920°C e isoterma de cinco minutos nesta temperatura (CE15).

A Figura 4.102 apresenta as curvas T, TG e DTG de um dos ensaios realizados com o latão dissolvido em ácido nítrico na condição experimental CE15. No Apêndice, encontram-se, nas Figuras 4.103 e 4.104, as curvas T, TG e DTG dos demais ensaios realizados com o latão Cu70:Zn30.

Nota-se que estas curvas TG e DTG possuem perfis semelhantes aos das outras curvas termogravimétricas obtidas com a condição experimental

CE14. Na Tabela 4.14 estão apresentadas as porcentagens de cobre obtidas nos ensaios realizados na condição experimental CE15.

Tabela 4.14 -Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE15

Ensaio	1	2	3	x	s	cv
Porcentagens de cobre, %	69,7	69,9	70,0	69,9	0,15	0,22

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

Analisando-se os resultados obtidos e as medidas de dispersão, nota-se que os valores estão muito próximos daqueles encontrados com a condição experimental CE14. Possivelmente, a semelhança entre as condições de análise tenha sido fator preponderante nesta proximidade de resultados.

Com a finalidade de eliminar a isoterma no momento da análise no qual apareciam as anomalias instrumentais nas amostras simuladas, uma nova programação de aquecimento foi testada. A amostra foi submetida à termogravimetria dinâmica de nitrogênio desde a temperatura ambiente até 870°C numa razão de 40°C min⁻¹ e, a partir deste ponto, a razão de aquecimento passou a ser de 1°C min⁻¹ até 905°C. A Figura 4.105 apresenta as curvas T, TG e DTG deste ensaio.

A porcentagem de cobre obtida com esta programação de aquecimento foi de 70,0%. Apesar do excelente resultado, o tempo de análise aumentou quinze minutos, passando, portanto, para uma hora. Deste modo, um novo ensaio foi feito alterando-se a razão de aquecimento da segunda parte da análise para 2°C min⁻¹ até 910°C, mantendo-se em isoterma por 10 minutos. Como o perfil das curvas TG e DTG deste ensaio são semelhantes aos anteriores, são apresentadas no Apêndice (Figura 4.106). O teor de cobre obtido neste ensaio foi de 70,5% e o tempo de análise foi de aproximadamente 45 minutos.

Figura 4.102 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE15.

Figura 4.105 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 desde a temperatura ambiente até 870°C numa razão de aquecimento de 40°C e, a partir dessa temperatura até 905°C , razão de 1°C min^{-1} .

Estes dois testes serviram de base para a realização de uma série ensaios mediante uma nova condição experimental, na qual a razão de aquecimento foi de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até 870°C , valendo-se disso, diminuiu-se para $1,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 910°C , sem o uso de isoterma (CE16). Na Figura 4.107 são apresentadas as curvas T, TG e DTG de um dos ensaios realizados com o latão dissolvido em HNO_3 nesta nova condição experimental. No Apêndice, entre as Figuras 4.108 e 4.111, as demais curvas dos outros ensaios.

Pode-se notar que os perfis das curvas TG e DTG são idênticos aos dos outros ensaios realizados com o latão Cu70:Zn30. Na Tabela 4.15 figuram as porcentagens de cobre obtidas nos ensaios realizados com esse latão na condição experimental CE16.

Figura 4.107 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO_3 obtidas na condição experimental CE16.

Tabela 4.15 -Porcentagens de cobre do latão Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE16

Ensaio	1	2	3	4	5	x	s	cv
Porcentagens de cobre, %	70,3	70,3	69,4	70,0	69,3	69,9	0,48	0,69

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

Os resultados obtidos para este novo conjunto de ensaios também foram muito satisfatórios, apesar dos indicadores de dispersão estarem acima dos obtidos com as condições experimentais CE14 e CE15. Em nenhum dos ensaios realizados houve o aparecimento de anomalias instrumentais na parte final das curvas.

Procurando encontrar um padrão analítico, estabeleceu-se que, em todos os ensaios realizados, o ponto sobre a curva TG que seria usado para o cálculo do teor de cobre nas ligas Cu:Zn, comerciais ou simuladas, deveria estar próximo a 870°C. Como na termogravimetria a temperatura é um parâmetro qualitativo, pois depende de fatores instrumentais e/ou relacionados com as características das amostras, pequenas variações podem ocorrer de um instrumento em relação a outro. Portanto, faz-se necessário desenvolver exaustivos ensaios exploratórios até a definição das melhores condições experimentais.

A análise dos resultados obtidos nos ensaios realizados com o latão, permite afirmar que a termogravimetria pode ser usada com sucesso na determinação da composição de ligas binárias Cu:Zn. Independentemente da condição experimental utilizada, os resultados obtidos foram muito satisfatórios, apresentando valores de medidas de dispersão dentro dos aceitáveis para um método analítico.

A duração dos ensaios, ao redor de 45 minutos, pode não ser a ideal quando comparada com o tempo gasto na obtenção de resultados adotando

outros métodos analíticos, porém, é um tempo bastante aceitável em termos termogravimétricos.

4.2.3 Ensaios preliminares com a liga Cu:Ni

Procurando-se aplicar a metodologia usada na determinação da composição de ligas Cu:Zn para outros sistemas binários, alguns ensaios foram realizados com amostras simuladas da liga Cu:Ni, conhecida por *cuproníquel*.

Conhecido-se o comportamento térmico do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o primeiro passo foi obter informações a respeito do comportamento térmico do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Uma amostra de níquel metálico foi dissolvida em HNO_3 segundo o método de preparação de amostras PA3. Uma amostragem foi feita com uma micropipeta (AM2) e uma alíquota foi submetida à termogravimetria dinâmica sob atmosfera de nitrogênio na condição experimental CE16. A Figura 4.112 apresenta as curvas T, TG e DTG do ensaio realizado com este material.

Nota-se uma pronunciada perda de massa no início do processo referente à transformação de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em NiO, comportamento muito semelhante ao do nitrato de cobre (II). Entretanto, a partir de 440°C , não foi observada mais nenhuma perda de massa, concluindo-se que o NiO é termicamente estável até 910°C . Esta diferença entre o NiO e o CuO possibilita que a mistura dos nitratos de cobre e níquel seja analisada de modo semelhante àquela constituída de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pode-se então representar a equação química da reação de decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado como:

Inicialmente foram preparadas, pelo método PA3, amostras simuladas de ligas Cu:Ni contendo 90, 80, 70 e 60% de cobre, em massa. A amostragem deste material foi feita pelo método AM2 e as amostras foram submetidas à termogravimetria dinâmica segundo a condição experimental CE16.

A Figura 4.113 apresenta as curvas T, TG e DTG do ensaio realizado com liga simulada Cu90:Ni10, na condição experimental CE16.

Os perfis das curvas TG e DTG são semelhantes aos das curvas obtidas com amostras das ligas Cu:Zn. Observa-se uma acentuada perda de massa inicial decorrente da transformação dos nitratos aos respectivos óxidos metálicos e uma perda de massa menor, no final da curva, devida à redução do CuO.

Pode-se calcular os teores dos metais nas ligas simuladas Cu:Ni através da seguinte seqüência de expressões:

$$\%CuO = 4 M_{CuO} \cdot \% \Delta m_2 \div M_{O_2} \quad (4.XI)$$

$$\%NiO = 100 - \% \Delta m_1 - \%CuO \quad (4.XVII)$$

$$\%Cu = M_{Cu} \cdot \%CuO \div M_{CuO} \quad (4.XIII)$$

$$\%Ni = M_{Ni} \cdot \%NiO \div M_{NiO} \quad (4.XVIII)$$

$$\%Cu_{LIGA} = (\%Cu \div (\%Cu + \%Zn)) \cdot 100 \quad (4.XV)$$

$$\%Ni_{LIGA} = 100\% - \%Ni_{LIGA} \quad (4.XIX)$$

onde, $\% \Delta m_1$ é a perda de massa percentual correspondente às transformações dos nitratos metálicos em seus óxidos correspondentes e, $\% \Delta m_2$ é a perda percentual de massa ocorrida durante a redução do CuO.

Figura 4.112 - Curvas T, TG e DTG de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas na condição experimental CE16.

Figura 4.113 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu90:Ni10, obtidas na condição experimental CE16.

Algumas expressões são as mesmas usadas no cálculo dos teores dos metais em ligas Cu:Zn. O programa “CUPRO” usado no cálculo da porcentagem de cobre nas ligas Cu:Ni está listado no Apêndice.

O resultado obtido para esta análise foi de 90,3% de cobre. A proximidade do valor obtido em relação ao esperado permitiu que fosse dado andamento aos ensaios com o restante do lote de amostras simuladas Cu:Ni.

Nas Figuras 4.114 e 4.115 estão apresentadas as curvas T, TG e DTG dos ensaios realizados com amostras das ligas simuladas Cu:Ni contendo 80 e 70% de cobre, respectivamente, obtidas na condição experimental CE16. No Apêndice, encontram-se, entre as Figuras 4.116 e 4.121, as demais curvas T, TG e DTG dos ensaios realizados.

As curvas TG destas duas amostras têm perfis parecidos com a curva TG da amostra da liga simulada Cu90:Ni10, todavia, pode-se perceber que entre 440 e 870°C, não há a formação de um patamar indicativo de espécies termicamente estáveis. Isto pode ser observado claramente ampliando-se esta parte da curva (Figura 4.122).

Na Tabela 4.16 estão as porcentagens de cobre das amostras das ligas simuladas Cu:Ni contendo 80 e 70% de cobre, obtidas nos ensaios realizados na condição experimental CE16.

Tabela 4.16 – Porcentagens de cobre das ligas simuladas Cu:Ni com 70 e 80% de cobre, obtidas na condição CE16

Ensaio		1	2	3	4	x	s	cv
Teores de cobre nas ligas, %	Cu80:Ni20	76,6	74,3	76,7	76,7	76,1	0,92	1,2
	Cu70:Ni30	63,9	64,7	49,1	53,6	57,8	7,7	13

x média aritmética; s desvio-padrão; cv coeficiente de variação

Figura 4.114 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu80:Ni20, obtidas na condição experimental CE16.

Figura 4.115 - Curvas T, TG e DTG da mistura de cobre e níquel metálicos dissolvidos em HNO_3 , simulando uma liga Cu70:Ni30, obtidas na condição experimental CE16.

Figura 4.122 - Parte de um curva TG (ampliada) da liga simulada Cu70:Ni30 obtida na condição experimental CE16.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com as amostras das ligas simuladas Cu:Ni, contendo 80 e 70% de cobre, estão longe dos esperados. As medidas de dispersão dos dados também estão acima do usual. Deve-se este fato à dificuldade de determinar corretamente o ponto sobre a curva TG usado para no cálculo das porcentagens dos metais na liga. Além das porcentagens obtidas estarem muito distantes dos resultados esperados, as medidas de dispersão estão muito acima dos valores ideais. Isto já era esperado quando da observação das curvas TG destes ensaios, de patamar não bem definido, dificultando a escolha dos pontos usados no cálculo das porcentagens dos metais.

Apesar do comportamento térmico do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ser semelhante ao do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ quando isolados, nota-se que, ao se proceder à análise da mistura dos nitratos de cobre e níquel não se obtém os resultados esperados. Isto pode decorrer da interação entre níquel e cobre formando uma mistura de óxidos não estequiométricos ou de estequiometria não definida. A comprovação desta hipótese poderia ser feita caracterizando-se amostras desse material, isolados entre 440 e 870°C.

Considerações

Finais

Apresenta-se aqui um resumo de todo o trabalho pela ordem cronológica. Procurou-se mostrar, sucintamente, os problemas de cada sistema estudado e as soluções encontradas para resolvê-los.

5 Considerações finais

Neste trabalho foram realizados ensaios termogravimétricos de ligas metálicas binárias de prata e de cobre, especificamente, ligas Ag:Cu, Cu:Zn e Cu:Sn, bem como, alguns ensaios exploratórios com ligas Cu:Ni.

A primeira parte do trabalho envolveu a preparação de amostras simuladas destas ligas a fim de cobrir as faixas de composição de interesse de cada material. Foram utilizados nestas preparações nitratos dos metais constituintes das ligas, assim como, os próprios elementos químicos metálicos, dependendo da liga a ser simulada. Nenhum tipo de caracterização foi feito com estas amostras pois, entendeu-se que os ensaios termogravimétricos realizados com as ligas simuladas tinham um caráter exploratório, visando encontrar as melhores condições de análise.

Tentamos originalmente trabalhar mediante a análise direta de latão entretanto, nessa época, o laboratório não dispunha de uma termobalança capaz de realizar tal ensaio, de modo que, o plano original sofreu algumas alterações, que resultaram, no presente trabalho.

O primeiro sistema estudado foi o da liga Ag:Cu. Partiu-se da conhecida técnica de determinação gravimétrica automática para misturas binárias (Método Indireto) proposta originalmente por DUVAL (1948) e realizou-se vários ensaios com o objetivo de adaptar esta metodologia às ligas de prata com teores elevados (30 a 40%) de cobre. Outro desafio foi o da adaptação da técnica para as condições instrumentais atuais, pois, Duval realizou seus estudos com o auxílio de uma termobalança Chevanard que utilizava um cadinho relativamente grande, o qual permitia dissolver a liga diretamente dentro dele. Atualmente, as termobalanças utilizam cadinhos muito menores que impossibilitam sua utilização no processo de tratamento prévio da amostra. Por isso, desenvolvemos um sistema de amostragem com a abertura da amostra realizada em separado.

O procedimento de amostragem consiste na utilização de uma micropipeta para a retirada de alíquotas das soluções aquosas dos nitratos metálicos oriundos da solubilização da liga. A utilização de soluções aquosas tem a vantagem de garantir amostras homogêneas, porém a massa de material normalmente é superior a capacidade de operação da termobalança. Assim, uma etapa de pré-aquecimento foi introduzida no procedimento experimental. O cadinho, previamente tarado, contendo a amostra líquida era aquecido por cinco minutos numa chapa mantida a 70°C antes de ser levado à termobalança. Com isso o excesso de água era eliminado e a massa da amostra passava a estar dentro do limite de detecção do aparelho.

Uma vez acertadas as condições de preparação de amostras e de amostragem do material, testou-se as ligas simuladas. Para amostras com pequena porcentagem de cobre, uma programação de aquecimento linear foi suficiente para que houvesse a separação dos eventos térmicos de interesse. Entretanto, para amostras contendo teores de cobre, acima de 20%, foi necessária a introdução de uma isoterma entre a temperatura final do processo de decomposição térmica do nitrato de cobre (II) e a temperatura inicial do processo de redução do nitrato de prata.

Procurando-se aproveitar os estudos realizados no desenvolvimento da metodologia proposta inicialmente para amostras de prata, fez-se ensaios com ligas simuladas Cu:Zn (latão). Após a realização de ensaios exploratórios, verificou-se que o problema nesse caso não era a separação de eventos, mas a necessidade de uma programação de aquecimento que possibilitasse a realização da análise no menor tempo possível. Isto porque, o evento térmico, que permite a determinação da liga ocorre próximo a 900°C. Trabalhando-se numa razão de aquecimento linear de 10°C min⁻¹, os ensaios termogravimétricos levariam 90 minutos e a redução do CuO não ocorreria, impossibilitando a determinação da composição da liga. A utilização de isotermas ou de razões de aquecimentos mais baixas

provocariam o aumento no tempo de análise. Desde modo, a opção que nos pareceu mais adequada foi a utilização de uma razão de aquecimento maior ($40^{\circ}\text{C min}^{-1}$) no início da análise e a diminuição da razão de aquecimento ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) próximo do evento térmico de interesse (870°C). Com isso o tempo de análise foi inferior a 40 minutos, tendo-se obtido resultados satisfatórios.

A reprodutibilidade da metodologia foi testada com um latão contendo 30%, em massa, de zinco. Ensaio realizado com esta liga confirmaram os resultados obtidos com as amostras simuladas.

Foram realizados também alguns testes com amostras simuladas de ligas Cu:Ni. Como o comportamento térmico do nitrato de níquel é semelhante ao do nitrato de zinco, procuramos aproveitar a metodologia desenvolvida para as ligas Cu:Zn. Entretanto, durante os ensaios exploratórios com as amostras simuladas, constatou-se que, possivelmente, devido à formação de uma mistura de óxidos não estequiométrica ou de estequiometria não definida, não seria possível a determinação exata do ponto sobre a curva TG adotado para o cálculo dos teores dos metais. Os resultados parciais desse estudo foram apresentados.

O último sistema analisado neste trabalho foi uma liga Cu:Sn (bronze) contendo 10% de estanho, em massa. Ligas contendo estanho, normalmente, são de difícil solubilização se é utilizado um único solvente; assim, procurou-se desenvolver uma metodologia (Método Direto) que permitisse a análise da liga sem a necessidade de sua dissolução. Com a chegada no laboratório de uma termobalança (TGA-51), com capacidade de carga de 2000 miligramas, equipada com forno que possibilita análises desde a temperatura ambiente até 1500°C e um sistema de troca automática de gases, surgiu a oportunidade de realizar, com amostras de bronze, o mesmo tipo de análise impossível de se fazer com as amostras de latão.

Uma amostra de bronze pulverizada (100 *mesh*) foi analisada. Submeteu-se, aproximadamente, 20 mg do material a um aquecimento controlado ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sob atmosfera de ar comprimido para que se desse a oxidação completa dos metais que compõem a liga. Uma vez garantida a oxidação (1100°C), a troca automática dos gases era feita, introduzindo nitrogênio no lugar de ar comprimido, facilitando dessa maneira o processo de redução de CuO que gerava Cu_2O e impedia sua reoxidação. Como o óxido de estanho formado na oxidação da liga não sofre qualquer tipo de alteração nesta temperatura foi possível determinar a porcentagem de cobre na liga.

Os valores das porcentagens de cobre (87,7%) na liga, obtidos nestes ensaios, estão um pouco abaixo do esperado (90,0%). Possivelmente, esta diferença se deve à oxidação superficial apresentada pela liga no momento da análise. A determinação da porcentagem de cobre não utiliza os dados relativos ao estanho, de modo que, esta metodologia poderia, a princípio, ser utilizada para outras ligas de cobre, tais como, o latão.

Perspectivas Futuras

Estão apresentados alguns aspectos que podem ser aprimorados e outros que podem vir a ser desenvolvidos.

6 Perspectivas futuras

Apesar do uso da termogravimetria aplicada à determinação da composição de ligas ter sido iniciado no final da década de 1940, muito pouco foi feito desde então com a finalidade de ampliar a utilização desta metodologia. Dentro das técnicas termoanalíticas, a análise térmica diferencial e, mais recentemente, a calorimetria exploratória diferencial dominam este tipo de estudo.

De um modo geral, alguns aspectos sobre este trabalho precisam de uma maior abordagem, como, por exemplo:

1. A utilização desta metodologia em outros tipos de ligas metálicas binárias.
2. A ampliação do método para sistemas com mais de dois componentes metálicos, especialmente ligas Cu:Sn:Zn, de grande importância industrial.
3. A análise de intermetálicos, como, por exemplo a liga Cu:Be.
4. A determinação das melhores condições de análise do sistema Cu:Ni e a caracterização dos intermediários e dos produtos finais desta decomposição térmica.
5. Otimizar os ensaios de determinação direta para que possam ser realizados sem a necessidade de pulverização das amostras.
6. Fazer ensaios comparativos entre o "Método Direto" e o "Método Indireto" para o mesmo tipo de liga.

Referências Bibliográficas

Os artigos e livros que fazem parte das referências bibliográficas estão apresentados em ordem alfabética, utilizando-se o sistema autor-data proposto por ECO (1999).

7 Referências bibliográficas

ASM - American Society for Metals

1978 *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals - Introduction to Silver and Silver Alloys, Vol. 2, 9th ed, pp. 671-678.*

1990 *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals - Introduction to Copper and Copper Alloys, Vol. 2, 10th ed, pp. 216-28.*

ATKINS, P.W. e BERAN, J.A.

1992 *General Chemistry*, New York, Scientific American Books, 2nd ed., pp. 381-392.

BECKETT, B.S.; HANDS, R.A. e LEWIS, M.

1996 *Dictionary of Chemistry*, London, Oxford University Press, 3rd ed., J. Daintith (editor).

BRUZZONE, G.

1985 *Thermochim. Acta*, 96(2), 239-58

CALEY, E.R.

1964 *Analysis of Ancient Metals*, Oxford, Pergamon Press.

CAPELLI, S.; DELFINO, S.; SACCONI, A.; BORSESE, A e FERRO, R.

1979 *Thermochim. Acta*, 28, 113-9

CHARRIN, L.; COMBE, A. e MOYA, G.

1981 *J. Thermal Anal.*, 14, 89-92

CHIU, G.

1978 *J. Chem. Educ.*, 55(3), 205

COGHLAN, A.H.

1962 *Notes on the Prehistoric Metallurgy of Copper and Bronzes in the Old World*, London, Oxford University Press.

COSTA NETO, P.L.

1994 *Estatística*, São Paulo, Edgard Blücher, 13^a reimpressão, pp. 29

COTRELL, A.H.

1993 *An Introduction to Metallurgy*, 2nd ed., London, Edward Arnold Ltda. (trad. port. de M. Amaral Fortes e J. Pedroso Botas, *Introdução à Metalurgia*, 3^a ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, pp.7-19, pp. 281-297 e pp. 758-770).

DARGEL-SULIR, L.; JAROCKI, E.; KOSLOWSKI, A. e MICHALIK, M.

1990 *J. Thermal Anal.*, 36, 1281-83

- DEHM, M.; DEISMLING, L.; HÄBERLE, P.; KRAUSS, W.; LEITZ, H.; POLITIS, C. e WOLF, I.
1989 *J. Thermal Anal.*, **35**, 555-68
- DICHANG, Z.; BAONING, Z.; ZEMING, J.; MIN, T. e ENZE, M.
1993 *J. Thermal Anal.*, **39**, 1331-8
- DOLLIMORE, D.
1988 *Anal. Chem.*, **60**, 274R-279R
1990 *Anal. Chem.*, **62**, 44R-50R
1992 *Anal. Chem.*, **64**, 147R-153R
1994 *Anal. Chem.*, **66**, 17R-25R
1996 *Anal. Chem.*, **68**, 63R-71R
- DOLLIMORE, D. e LERDKANCHANAPORN, S.
1998 *Anal. Chem.*, **70**, 27R-35R
- DUVAL, C.
1948 *Anal. Chim. Acta.*, **2**, 432-40
1963 *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, New York, Elsevier Publishers (trad. do franc. por Ralph E. Oesper 2nd ed.).
- ECO, H.
1999 *Como se fa una tesi de laurea*, Casa Editrice Valentino Bompiani & C.S.p.A (trad. port. de Gilson Cesar Cardoso de Souza, 15^a ed., São Paulo, Editora Perspectivas S.A.)
- EL-HADARY, M.S.; KAMAR, A.; FAYED, A.; EL-KADY, A.S.; KANDIL, S.H. e MORSI, S.E.
1984 *J. Thermal Anal.*, **29**, 131-7
- EVANS, D.S. e PRINCE, A.
1982 *Thermochim. Acta*, **58**, 199-209
- FARKAS, M.; KOVÁCKS-TREER, M. e ZÁVODI, E.
1977 *J. Thermal Anal.*, **11**, 241-7
- FLÉCHON, J.; KUINAST, F.A.; MACHIZAUD, F.; AUGIN, B. e DEFRESNE, A.
1978 *J. Thermal Anal.*, **13**, 241-52
- FREIDRICH, K.
1912 *Stahl u. Eiser*, **31**, 1909-17 e 2040-6 apud *Chem. Abstr.*, **6**, 1268_1
- GIOLITO, I.
1987 *Apostila de Métodos Termoanalíticos de Investigação*, Vol. I e II, São Paulo, IQUSP.
- GORDOVILLA, C.G. e LOUIS, E.
1982 *J. Thermal Anal.*, **24**, 215-22
- GÜNTER, J.R. e XU, X.
1994 *Thermochim. Acta*, **234**, 291-301

- HIDVÉGI, É.; KOVÁCS-CSETÉNYI, E. e KEÉBE, G.
1977 *J. Thermal Anal.*, **11**, 221-9
- ILLEKOVA, E.; AMBROVIC, P. e DUHAJ, P.
1983 *J. Thermal Anal.*, **28**, 413-20
- IONASHIRO, M. e GIOLITO, I.
1980 *Cerâmica*, **26 (121)**, 17-24
1988 *Cerâmica*, **34 (225)**, 163-4
- KAMESWARI, S.
1986 *J. Thermal Anal.*, **31**, 813-24
- KANAMARU, K.; KUWATA, H. e OKINO, T.
1995 *Thermochim. Acta*, **267**, 117-27
- KEATTCH, C.J. e DOLLIMORE, D.
1975 *An Introduction to Thermogravimetry*, London, Heyden & Sons, 2nd ed.
1991a *J. Thermal Anal.*, **37**, 2089-2102
1991b *J. Thermal Anal.*, **37**, 2103-07
1993a *J. Thermal Anal.*, **39**, 97-118
1993b *J. Thermal Anal.*, **39**, 755-70
- KUCK, V.J.
1986 *Thermochim. Acta*, **99**, 233-42
- KWARCIAK, J.
1985 *J. Thermal anal.*, **30**, 177-85
1986a *J. Thermal anal.*, **31**, 559-66
1986b *J. Thermal anal.*, **31**, 1279-87
- MACKENZIE, R.C.
1969 *Talanta*, **16**, 1227-1230
1970 *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1, London, Academic Press.
1972 *J. Thermal Anal.*, **4**, 343-347
1975 *J. Thermal Anal.*, **8**, 197-199
1978 *J. Thermal Anal.*, **13**, 387-392
1981 *J. Thermal Anal.*, **21**, 173-175
- LOUIS, E. e GARCÍA-CORDOVILLA, C.
1984 *J. Thermal Anal.*, **29**, 1139-50
- MATOS, J.R.
1993 *Livro de Resumos do XVIII Simpósio Annual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo - ACIESP*, nº 88, T6
- MIYANO, M.H.
1996 *Estudo Termoanalítico dos 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos III e Ítrio III em Diferentes Atmosferas*, Tese de Doutorado, Instituto de Química USP, São Paulo.

- MYSLINSKY, P.; PRECHT, W. e STASKIEWIEZ, J.
1989 *J. Thermal Anal.*, 35, 193-97
- PAP, I.S.; SZÉPVÖLGYI, J.; BERTÓTI, I.; MINK, G. e SZÉKELY, T.
1988 *J. Thermal Anal.*, 33, 575-583
- PIEHL, D.H.
1974 *J. Thermal Anal.*, 6, 221-30
- PINHEIRO, P.C.C e FIGUEIREDO, F.J.
1998 *Livro de Resumos do I Encontro Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - CEBRATEC*, Poços de Caldas, pp.77
- PREDEL, B.; ARPSHOFEN, I. e POOL, M.J.
1978 *Thermochim. Acta*, 22, 211-36
- RAFALOVICH, I.M.
1955 *Tsventrye Metally*, 28(3), 30-8 apud *Chem. Abstr.*, 54, 7475f
- SCHIFINO, J. e ANDRADE M.A.G.
1994 *Southern Braz. J. Chem.*, 2(2), 33-40
- SHIMADZU CORPORATION
1993 *Instruction Manual*, Analytical Instruments Division, Thermogravimetric Analyser TGA-50, Kyoto.
1995 *Instruction Manual*, Analytical Instruments Division, Thermogravimetric Analyser TGA-51, Kyoto.
- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. e LANGFORD, C.H.
1994 *Inorganic Chemistry*, London, Oxford University Press, 2nd ed., pp. 147-156.
- SIEGLESCHMIDT, H.
1938 *Metallwirtschaft*, 17, 155-61 apud *Chem. Abstr.*, 32, 3744_9
- SMAJIC, N.H.
1988 *Thermochim. Acta*, 133, 319-21
- SZABADVÁRY, F. e BUZÁGH-GERE, É.
1979 *J. Thermal Anal.*, 15, 389-98
- SZYMURA, S. e SOIJKA, L.
1989 *J. Thermal Anal.*, 35, 15-25
- TRIFONOV, D.N. e TRIFONOV, V.D.
1985 *Chemical Elements - How They Were Discovered*, Moscow, Mir Publishers (trad. do russo por O.A. Glebov e I.V. Poluyan, Moscow, Mir Publishers, 2nd ed., pp. 28-30).
- TURNER, T.
1912 *Metal Ind.*, 10 (83), 116-7 apud *Chem. Abstr.*, 32, 3744_9

- VÁRHEGYI, G.; GROMA, G. e LENGYEL, M.
1979 *Thermochim. Acta*, **30**, 311-7
- VICKERS, M.
1996 *Sotheby's Concise Encyclopedia of Silver: Cap. I - Early Silver*, 2nd ed., China, Conran Octopus, pp. 15-33, Michel Truman (editor).
- VIDAL, B.
1986 *Histoire de la Chimie*, PUF, Presses, Universitaires de France (*História da Química*, trad. port. de Antônio Felipe Marques, Lisboa, Edições 70).
- WENDTLAND, W.W.
1985 *Thermal Methods of Analysis*, New York, Interscience Publishers, 3rd ed.
- WILCOX, R.L. e BOSSARD, J.R.
1936 *Metals and Alloys*, **7**, 221-4 apud *Chem. Abstr.*, **30**, 7515_6
- WOJCIK, J.
1990 *J. Thermal Anal.*, **36**, 2157-60
- WÜRSCHMIDT, J.
1921 *Z. Physik*, **5**, 39-53 apud *Chem. Abstr.*, **15**, 3268_3
- ZAHRA, A.; ZAHRA, C.Y.; CHARAI, A. e BOULESTEIX, C.
1985 *J. Thermal Anal.*, **30**, 671-75
- ZAHRA, A.M. e ZAHRA, C.Y.
1990 *J. Thermal Anal.*, **36**, 1465-70
- ZAHRA, A.M.; ZAHRA, C.Y.; CASTANET, R.; JAROMA-WEILAND, G. e NEUER, G.
1992 *J. Thermal Anal.*, **38**, 781-8
- ZIVKOVIC, Z.
1982 *Thermochim. Acta*, **44(3)**, 385-90

Apêndice

Nessa seção estão apresentadas diversas curvas T e TG/DTG dos ensaios realizados, bem como, a listagem dos programas usados para calcular as porcentagens dos metais nas ligas.

Figura 4.6 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 4).

Figura 4.7 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 5).

Figura 4.8 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 6).

Figura 4.9 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 7).

Figura 4.10 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 8).

Figura 4.11 - Curvas T, TG e DTG de bronze obtidas na condição experimental CE1 (Ensaio 9).

Figura 4.24 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag30:Cu70 obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.25 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag40:Cu60 obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.26 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag50:Cu50 obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.27 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.28 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE3.

Figura 4.29 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag30:Cu70 obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.30 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag40:Cu60 obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.31 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag50:Cu50 obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.32 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.33 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE4.

Figura 4.35 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE5.

Figura 4.36 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE5.

Figura 4.37 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag85:Cu15 obtidas na condição experimental CE5.

Figura 4.38 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE5.

Figura 4.39 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE5.

Figura 4.42 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).

Figura 4.43 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 3).

Figura 4.44 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 4).

Figura 4.45 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag95:Cu05 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 5).

Figura 4.46 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).

Figura 4.47 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).

Figura 4.48 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 3).

Figura 4.49 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 4).

Figura 4.50 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 5).

Figura 4.51 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag85:Cu15 obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.52 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.53 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).

Figura 4.54 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag75:Cu25 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).

Figura 4.55 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.56 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag65:Cu35 obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.57 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 1).

Figura 4.58 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE6 (Ensaio 2).

Figura 4.59 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag55:Cu45 obtidas na condição experimental CE6.

Figura 4.64 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE7.

Figura 4.65 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE7.

Figura 4.66 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE8.

Figura 4.67 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE8.

Figura 4.68 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE8.

Figura 4.69 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE8.

Figura 4.70 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE9.

Figura 4.71 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE9.

Figura 4.72 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE9.

Figura 4.73 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE9.

Figura 4.74 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE10.

Figura 4.75 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE10.

Figura 4.78 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag60:Cu40 obtidas na condição experimental CE11.

Figura 4.79 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11 (Ensaio 1).

Figura 4.80 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11 (Ensaio 2).

Figura 4.81 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE11.

Figura 4.82 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag70:Cu30 obtidas na condição experimental CE11.

Figura 4.83 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag80:Cu20 obtidas na condição experimental CE12.

Figura 4.84 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Ag90:Cu10 obtidas na condição experimental CE12.

Figura 4.88 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu65:Zn35 obtidas na condição experimental CE13.

Figura 4.89 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu75:Zn25 obtidas na condição experimental CE13.

Figura 4.90 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu85:Zn15 obtidas na condição experimental CE13.

Figura 4.93 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 1).

Figura 4.94 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Zn30 obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 2).

Figura 4.95 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Zn20 obtidas na condição experimental CE14.

Figura 4.99 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 2).

Figura 4.100 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 3).

Figura 4.101 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE14 (Ensaio 4).

Figura 4.103 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE15 (Ensaio 2).

Figura 4.104 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE15 (Ensaio 3).

Figura 4.106 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ submetido à termogravimetria dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 40°C min⁻¹ até 870°C e 2°C min⁻¹ a partir dessa temperatura até 910°C e isoterma de 10 minutos.

Figura 4.108 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 2).

Figura 4.109 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 3).

Figura 4.110 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 4).

Figura 4.111 - Curvas T, TG e DTG de latão dissolvido em HNO₃ obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 5).

Figura 4.116 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 2).

Figura 4.117 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 3).

Figura 4.118 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu80:Ni20 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 4).

Figura 4.119 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 2).

Figura 4.120 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 3).

Figura 4.121 - Curvas T, TG e DTG da liga simulada Cu70:Ni30 obtidas na condição experimental CE16 (Ensaio 4).

Programa usado no cálculo da porcentagem de prata nas ligas Ag:Cu.

```
01  LBL "PRATA"
02  MVAR "%Vol1"
03  MVAR "%Vol2"
04  MVAR "%Ag"
05  79,89
06  0,4489
07  RCLx "%Vol2"
08  -
09  0,7989
10  RCLx "%Vol1"
11  -
12  RCLx "%Ag"
13  174
14  RCLx "%Vol2"
15  -
16  .END.
```

Programa usado no cálculo da porcentagem de cobre nas ligas Cu:Ni.

```
01  LBL "CUPRO"
02  MVAR "%Vol"
03  MVAR "%O2"
04  MVAR "%Cu"
05  78,5839
06  0,7858
07  RCLx "%Vol"
08  -
09  0,1299
10  RCLx "%O2"
11  +
12  RCLx "Cu"
13  794,33
14  RCLx "%O2"
15  -
16  .END.
```

Programa usado no cálculo da porcentagem de cobre nas ligas Cu:Zn.

```
01  LBL "LATAO"  
02  MVAR "%Vol"  
03  MVAR "%O2"  
04  MVAR "%Cu"  
05  80,3367  
06  0,8034  
07  RCLx "%Vol"  
08  -  
09  0,0448  
10  RCLx "%O2"  
11  -  
12  RCLx "Cu"  
13  794,33  
14  RCLx "%O2"  
15  -  
16  .END.
```