

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MESSIAS BICALHO CEVOLANI**

**ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À DECOMPOSIÇÃO  
DO OXALATO DE CÁLCIO HIDRATADO**

**VITÓRIA  
2017**

MESSIAS BICALHO CEVOLANI

**ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À DECOMPOSIÇÃO DO OXALATO  
DE CÁLCIO HIDRATADO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, elaborada sob a orientação do Professor Dr. Alfredo Gonçalves Cunha.

VITÓRIA  
2017

MESSIAS BICALHO CEVOLANI

**ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À DECOMPOSIÇÃO DO OXALATO DE CÁLCIO HIDRATADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Aprovada em

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. José Roberto de Oliveira  
Instituto Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno  
Universidade Federal do Espírito Santo

A todos aqueles que apoiaram este trabalho.

## **Agradecimentos**

Várias pessoas contribuíram de alguma forma para a elaboração desta dissertação, gostaria de expressar meus agradecimentos por essas importantes contribuições.

Agradeço ao Prof. Alfredo Gonçalves Cunha pela orientação e principalmente pela confiança depositada na elaboração de todo este trabalho.

Agradeço a UFES, CAPES e CNPQ pelo apoio fundamental à pesquisa realizada.

Agradeço ao Prof. Miguel Ângelo pelo imenso apoio e auxílio na pesquisa.

Agradeço ao Eng. Willian Cremasco pelo grande auxílio na instrumentação eletrônica do trabalho que foi imprescindível para a realização deste.

Agradeço ao Prof. Thiago Bueno pela ajuda na montagem do aparato experimental do trabalho, especialmente na área de informática.

Agradeço ao Prof. Jorge Luis pelo grande apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos demais professores do grupo de Materiais Carbonosos da UFES: Prof. Wanderlã, Prof. Jair e Prof. Emmerich por toda a contribuição com a pesquisa.

Agradeço aos professores do grupo de Magnetismo e Nanomagnetismo da Matéria da UFES: Prof. Armando, Prof. Edson, Prof. Valberto e Prof. Larica por todas as contribuições feitas nos seminários ministrados sobre tema.

Agradeço aos colegas dos Laboratórios LPT e LMC: Dmitry, Fósforo, Luar, Isabela, Daniel, Gustavo, Mariana, Dedéu, Tainara, Rodolfo, Thierry e especialmente ao Victor pela colaboração com os experimentos, principalmente em andamento. Agradeço também a técnica Vanessa pelo auxílio nas medidas termogravimétricas e difração de raios-X.

Agradeço ao Prof. Hadi Khalifa pelo auxílio na tradução e elaboração do texto em língua inglesa.

Agradeço a todos os colegas do laboratório LEMAG Alisson, Tales, Erik, Carlos Henrique, Carlos Eduardo e especialmente ao Rafael Oliari pela contribuição e

convivência durante o período de elaboração do trabalho. Agradeço também ao prestativo colega Jhone Ramsay pelo auxílio nas medidas de raios-X.

Agradeço ao José Carlos, secretário da pós-graduação, pela ajuda sempre oportuna.

Agradeço a minha família pelo apoio e incentivo dedicado a mim durante o tempo de elaboração deste trabalho.

Agradeço especialmente a minha noiva Maica Bianca pela compreensão e incentivo durante todo este trabalho.

E finalmente agradeço a Deus, princípio e fim de tudo, pela vida e pela oportunidade de concluir mais essa etapa em nossa caminhada.

*A ciência é aquilo que aprendemos sobre  
como não deixar enganar a nós mesmos.*

*Richard Feynman*

## Resumo

Este trabalho trata da caracterização da técnica de Análise Termobarométrica e aplicação à decomposição do Oxalato de Cálcio Monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que é realizada em três etapas com produtos gasosos distintos. Com esta técnica é possível obter simultaneamente medidas diretas de temperatura e pressão durante o processo de tratamento térmico, que é realizado a volume constante dentro de uma ampola de quartzo. Conseqüentemente, a partir das medidas de pressão e temperatura foi possível identificar parâmetros termodinâmicos relacionados à transição de fase e conservação de energia como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. As amostras foram decompostas variando-se sistematicamente os parâmetros experimentais iniciais como a massa, taxa de aquecimento, temperatura final do tratamento térmico e pressão inicial. Os resultados obtidos permitiram a identificação e descrição de vários fenômenos físicos relacionados ao processo de decomposição do composto em questão. Foi possível identificar que o aumento da pressão deslocou a temperatura de transição da primeira e da terceira etapas para níveis mais elevados. Na segunda etapa de transição, o aumento da pressão fez a temperatura de transição deslocar-se para níveis mais baixos. Foi identificado que o aumento da pressão para cada etapa de transição é proporcional ao aumento da massa. Desta forma a variação da massa também desloca as temperaturas de transição das três etapas de decomposição. Através da análise das pressões iniciais de cada experimento foi possível identificar pequenas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}$  em forma de umidade nas amostras e no recipiente dedicado ao processo. A quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  relativa a esta umidade é exponencial em relação à pressão inicial utilizada para fechamento das próprias ampolas. Neste trabalho também foi explorado algumas limitações da técnica de Análise Termobarométrica quando aplicada à decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nesse sentido, a faixa de temperatura limitada a  $800^\circ\text{C}$  foi identificada como a mais adequada para a realização desse tipo de experimento.

## Abstract

This work is concerned with the characterization of the Thermobarometric Analysis technique applied to the decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). This decomposition occurs in three steps with three different gaseous products. This is a technique that makes it possible to obtain direct measurements of temperature and pressure simultaneously during the heat treatment process, this was done in constant volume inside a quartz bulb. Consequently, it was possible to identify thermodynamic parameters of the phase transition and verify the energy conservation quantity such as enthalpy, entropy and Gibbs free energy through the pressure and temperature measurements. The samples were decomposed by varying systematically the initial experimental conditions such as mass, heating rate, heat treatment final temperature and initial pressure. The present results allowed the identification and description of several physical phenomena related to the compound decomposition process. It was possible to identify that an increase in pressure displaced the of the first and third steps transition temperature to higher levels. In the second transition step, the increase in pressure caused the transition temperature to move to lower levels. It has been observed a proportional relationship between mass and the pressure for each transition steps. Therefore, the mass variation also displaces the transition temperatures of the three decomposition steps. Analyzing the initial pressures of each experiment, it was possible to identify a small amounts of  $\text{H}_2\text{O}$ , such as humidity, in many samples and in the quartz bulb dedicated to the process. The amount of  $\text{H}_2\text{O}$  relative to this humidity is exponential in relation to the initial pressure used to close the ampoules. In this work, it also discovered some limitations of the Thermobarometric Analysis technique when applied to the decomposition of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . By this way, the temperature range limited to  $800^\circ\text{C}$  was identified as the most adequate for the experiments of this work.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático de uma Balança Termogravimétrica (TGA). Fonte: adaptada de CERAMIC INDUSTRY MAGAZINE (2005).....	25
Figura 2.2 - Exemplo de curva de TGA/DTG para o Oxalato de Cálcio Hidratado. Fonte: FREITAS (2012).....	26
Figura 2.3 - Exemplo de termograma diferencial para alterações em materiais poliméricos. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002). ....	28
Figura 2.4 - Diagrama esquemático de um aparelho de DTA. Os termopares são indicados pela sigla TC. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002).....	29
Figura 2.5 - Esquema de operação de um equipamento destinado a (a) DTA, (b) DSC por fluxo de Calor e (c) DSC por compensação de potências. Fonte: adaptada de (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). ....	30
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do processo de resfriamento rápido. ....	32
Figura 3.2 - Diagrama esquemático da técnica SWT aplicada ao supercondutor $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ . Fonte: (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996) ....	33
Figura 4.1 - Diagrama de Fases de uma substância Pura ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Fonte: (ATKINS; DE PAULA, 2010). ....	36
Figura 4.2 - Variações das grandezas termodinâmicas em uma transição de fase de primeira ordem (a) e uma transição de fase de segunda ordem (b). Fonte: (ATKINS; DE PAULA, 2010). ....	46
Figura 4.3 – Gráfico de $\ln(K) \times 1/T$ (para $K = P$ ) da vaporização de $\text{H}_2\text{O}$ . Em destaque os valores obtidos para Entropia e Entalpia padrão através do coeficiente linear e angular respectivamente. ....	49
Figura 6.1 – Estrutura do Oxalato de Cálcio sem hidratação (Anidro). Fonte: NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (2008).....	54
Figura 6.2 – Diagrama detalhado do Analisador Termobarométrico. A ampola de quartzo (f) é ligada à extremidade aberta do tubo sensor de pressão (c). Na extremidade fechada (d) da espiral (b) está ligado o ponteiro (e) onde é fixado um ímã (h) que fica entre duas sondas de efeito <i>Hall</i> (i). As sondas permitem detectar variações de décimos de milímetro na posição do ímã e conseqüentemente detectar pequenas variações devidas à deformação elástica do quartzo provenientes da pressão interna no sensor. Fonte: adaptada de CUNHA (1999).....	57
Figura 6.3 - Manômetro do tipo <i>Boudon</i> convencional. Fonte: TECNIAR (2016).....	57

Figura 6.4 - Diferentes aparelhos TBA: (a) pressão máxima de 32 bar; (b) pressão máxima de 18 bar.....	58
Figura 6.5 - Fluxograma das ligações entre os aparelhos envolvidos na Análise Termobarométrica. O TBA parcialmente introduzido no forno envia os sinais de tensão aos voltímetros destinados às medidas de pressão ( $V_p$ ), temperatura ( $V_t$ ), e DTA ( $V_{dt}$ ). Estes são ligados a um computador que também controla o forno.....	59
Figura 6.6 - (a) Rack dedicado a análise termobarométrica. (b) Destaque do microcontrolador utilizado para controle do forno.....	60
Figura 6.7 – O TBA instalado em um forno do tipo mufla (k). O termopar (l) é envolto por um tubo de quartzo e fica ao lado da amostra. A espiral que sofre a deformação elástica de acordo com a pressão interna do aparelho fica à mesma temperatura da amostra enquanto o ponteiro (e) oscila externamente ao forno para indicar a pressão através do conjunto sensor de sondas de efeito Hall (p). O controle de temperatura do forno possui um termopar independente (o). O fechamento do forno é feito com tijolos refratários (m) e lã térmica tipo Kawool <sup>R</sup> (n).....	61
Figura 6.8 - (a) Tela de programação do tratamento térmico do programa do TBA. (b) Tela com os gráficos P x V e DTA x T do programa de leitura de arquivos TBA. ....	62
Figura 6.9 - Exemplo de diagrama P x T para uma análise termobarométrica da decomposição do oxalato de cálcio hidratado com acompanhamento de aquecimento e resfriamento. ....	63
Figura 6.10 - Bancada de calibração do Analisador Termobarométrico. A placa de acrílico e os tijolos são utilizados para a segurança do operador. O voltímetro de alta resolução (Direita) é o mesmo utilizado nos experimentos. ....	64
Figura 6.11 - Exemplo de Calibração do aparelho TBA. Segunda calibração realizada no aparelho modelo IT. ....	65
Figura 7.1 - Envelope porta-amostra feito de ouro. ....	67
Figura 7.2 - Decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TBA), teste TBAD08, com destaque para as etapas de transição. ....	68
Figura 7.3 - Decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TGA), teste TGD06, com destaque para as etapas de transição. ....	69
Figura 7.4 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da primeira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de vários experimentos. ....	70

Figura 7.5 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da segunda etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de vários experimentos .....	71
Figura 7.6 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da terceira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : TBAD02 e TBAD09. ....	73
Figura 7.7 - Decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TBAD02) - com semirretas ( $P = nRT/V$ ) auxiliares. Os gases liberados indicam as etapas da decomposição. ....	74
Figura 7.8 - Comportamento de vários gases referentes a constante dos gases ideais. Fonte: NAVE (2012). ....	75
Figura 7.9 - Difratoograma de raios-X do produto sólido do experimento TBAD02 após resfriamento com os picos característicos do $\text{CaCO}_3$ (Calcita). ....	75
Figura 7.10 - Comparação entre difratogramas característicos: (a) $\text{CaCO}_3$ e (b) $\text{CaO}$ . Fonte: MELO et al. (2009). ....	76
Figura 7.11 - Experimento TBAD02 com destaque para os intervalos de transições de fases. ....	77
Figura 7.12 - Diagrama Van't Hoff para a primeira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	78
Figura 7.13 - Diagrama Van't Hoff para a segunda etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	78
Figura 7.14 - Diagrama Van't Hoff para a terceira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	79
Figura 7.15 - Decomposição parcial do oxalato de cálcio hidratado com destaque para a evaporação de $\text{H}_2\text{O}$ . ....	83
Figura 7.16 - Influência da pressão inicial do experimento na intensidade da evaporação de $\text{H}_2\text{O}$ . ....	84
Figura 7.17 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da primeira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	86
Figura 7.18 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da segunda etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	87
Figura 7.19 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da terceira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	88
Figura 7.20 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da primeira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	89
Figura 7.21 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da segunda etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	89

Figura 7.22 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da terceira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	90
Figura 7.23 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da primeira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	91
Figura 7.24 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da segunda etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	91
Figura 7.25 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da terceira etapa de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	92
Figura 7.26 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da primeira etapa.	93
Figura 7.27 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da segunda etapa.	93
Figura 7.28 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da terceira etapa.	94
Figura 7.29 - Deformação linear inelástica por temperatura no aparelho TBADNG, utilizado nos experimentos, entre calibrações consecutivas.	95
Figura 7.30 - Deformação linear inelástica por pressão no aparelho TBADNG, utilizado nos experimentos, entre calibrações consecutivas.	96
Figura 7.31 - Diferentes formas estruturais para o óxido de silício: (a) vidro de quartzo, (b) cristal de quartzo. Fonte: HUSBAND (2007).	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Técnicas de Análises Térmicas e propriedades físicas relacionadas....	24
Tabela 4.1 - Espontaneidade dos processos com diferentes variações de entalpia (H) e entropia (S).....	43
Tabela 4.2 - Entalpia e entropia padrão de vaporização de líquidos.....	50
Tabela 7.1 - Parâmetros experimentais iniciais e pressões obtidas nos experimentos de decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	66
Tabela 7.2- Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado, com as diferentes atmosferas.....	72
Tabela 7.3 - Dados termoquímicos dos constituintes envolvidos na decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS

DTA - Analisador Diferencial de Temperatura (*Differential Temperature Analyser*).

DTG - Termogravimetria Diferencial (*Differential Thermogravimetry*).

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*).

DRX - Difração de Raios-X.

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos (UFES).

LPT - Laboratório de Plasma Térmico (UFES).

LEMAG - Laboratório de Magnetometria e Efeito Mossbauer (UFES).

MCE - Método Comum de Encapsulamento.

MME - Ministério das Minas de Energia.

SWT - Técnica do Peso Estático (*Static Weight Technique*).

TBA - Analisador Termobarométrico (*Thermo-Barometric Analyser*).

TGA - Analisador Termogravimétrico (*Thermo-Gravimetric Analyser*).

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. DECOMPOSIÇÕES TÉRMICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	20
2.1. DECOMPOSIÇÕES QUÍMICAS .....	20
2.2. PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	21
2.3. ANÁLISES TÉRMICAS .....	23
2.3.1. Análises Termogravimétricas (TGA e DTG).....	24
2.3.2. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	27
2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
3. MEDIDAS DE PRESSÃO .....	31
3.1. MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO.....	31
3.2. MÉTODOS INDIRETOS PARA MEDIR PRESSÃO .....	32
3.2.1. Resfriamento Rápido .....	32
3.2.2. Técnica Estática de Medida do Peso.....	33
3.3. MÉTODO DIRETO PARA MEDIR PRESSÃO .....	34
4. TRANSIÇÕES DE FASE .....	36
4.1. DIAGRAMA DE FASES .....	36
4.2. TERMODINÂMICA DA TRANSIÇÃO DE FASES .....	38
4.2.1. Pressão de Vapor .....	38
4.2.2. Espontaneidade das Reações .....	40
4.2.3. Curvas de Equilíbrio e Potencial Químico.....	43
4.2.4. Regra de Trouton.....	49
4.3. LEI DE HESS .....	51
5. OBJETIVOS.....	53
6. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	54

6.1.	O OXALATO DE CÁLCIO HIDRATADADO .....	54
6.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	56
6.3.	ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA .....	56
6.3.1.	Características do Analisador Termobarométrico .....	56
6.3.2.	Calibração do Analisador Termobarométrico .....	63
7.	EXPERIMENTOS E RESULTADOS .....	66
7.1.	CUIDADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	66
7.2.	TEMPERATURA E PRESSÃO DAS ETAPAS DE DECOMPOSIÇÃO .....	68
7.3.	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS INDIRETOS: ENTALPIA, ENTROPIA E POTENCIAL DE GIBBS .....	76
7.4.	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS .....	81
7.4.1.	Pressão inicial .....	82
7.4.2.	Massa .....	86
7.4.3.	Taxa de Aquecimento .....	92
7.5.	LIMITAÇÕES EXPERIMENTAIS DA ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA ...	94
8.	CONCLUSÕES .....	98
9.	REFERÊNCIAS .....	101
10.	APÊNDICE A .....	106
11.	APÊNDICE B .....	114

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa envolvendo produção e caracterização de novos materiais é cada vez mais presente na física e química. Muitos trabalhos são publicados anualmente envolvendo materiais supercondutores, isolantes topológicos, elastocalóricos, magnetocalóricos, entre outros. Grande parte desses produtos, enquanto objetos de estudos, são obtidos por processos que envolvem tratamento térmico.

As sínteses de compostos através de tratamento térmicos utilizam, em sua grande maioria, o Método Comum de Encapsulamento (MCE). Este método caracteriza-se pelo encapsulamento dos reagentes em ampolas de quartzo, com atmosfera controlada, seguido de tratamento térmico. É comum relatos de rompimento dessas ampolas devido a complexa estequiometria envolvida neste tipo de síntese (SIN et al., 1998a). A temperatura do tratamento térmico deve ser suficiente para que possa haver fusão e/ou evaporação de alguns dos reagentes que irão reagir com o restante da amostra, e em caso de excesso de pressão causar o rompimento da ampola.

A medida da pressão em altas temperaturas durante o tratamento térmico é fundamental para a caracterização dos processos físico-químicos que acontecem durante a síntese. Contudo, exigem que o sensor de pressão fique a mesma temperatura da amostra para evitar a condensação da fase gasosa. As faixas de temperatura desses processos inviabilizam a maioria dos equipamentos e sensores existentes.

O Analisador Termobarométrico (*Thermo Barometric Analyser* - TBA) é um aparelho desenvolvido para realizar medidas simultâneas de temperatura e pressão durante tratamentos térmicos. Esses tratamentos térmicos podem ser aplicados em processos de síntese, decomposição ou estudos termodinâmicos de substâncias puras.

Antes do desenvolvimento do Analisador Termobarométrico, existiam apenas métodos ineficientes para se obter a pressão durante um tratamento térmico. Estes métodos eram intrusivos, pouco precisos ou proporcionavam apenas uma medida por amostra (XUE et al., 1997)(ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996).

Nesse contexto, o estudo da técnica de Análise Termobarométrica fornece condições suficientes, e adequadas, para caracterização de grande parte dos processos que

utilizam o tratamento térmico, como sínteses, decomposições ou análises termodinâmicas de substâncias puras. Processos que são de extrema importância para o desenvolvimento científico e tecnológico.

O TBA foi desenvolvido em 1997 pelo Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha em seu trabalho de doutorado (CUNHA, 1999). Neste momento foi utilizado para medir a pressão de Hg e O<sub>2</sub> no processo de síntese de supercondutores cerâmicos da família (Hg<sub>1-x</sub>,Re<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+n</sub>. Este processo era realizado através do processo de encapsulamento comum, no qual os precursores eram selados em uma ampola de quartzo que era levada ao forno para tratamento térmico. As pressões dos gases Hg e O<sub>2</sub> na ampola durante o tratamento térmico frequentemente provocavam o rompimento desta (SIN et al., 1998a).

A técnica de Análise Termobarométrica mostrou-se extremamente útil no processo de síntese do supercondutor citado. Com as medidas de pressão e temperaturas obtidas durante o tratamento térmico foi possível levantar parâmetros termodinâmicos como identificar a entalpia e entropia da reação e verificar a temperatura real da transição de fase. Além disso, foi possível identificar também que as pressões de Hg e o O<sub>2</sub> não contribuíam significativamente para o rompimento das ampolas, mas sim uma reação concorrente entre o Ba e Si do próprio quartzo de que era feita a ampola. Ocorria uma fragilização do encapsulamento, por reações químicas, que provocava o rompimento a uma pressão inferior a esperada (CUNHA, 1999).

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a técnica de Análise Termobarométrica aplicada aos estudos de transição de fase e fenômenos envolvidos em processos de decomposição térmica. Para isso, será descrito o aparelho desenvolvido, bem como alguns detalhes de sua construção, o método experimental, a obtenção de medidas, a teoria envolvida e alguns resultados obtidos com a utilização do método. A Análise Termobarométrica neste trabalho será empregada especificamente na decomposição do composto CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Oxalato de Cálcio Hidratado) que possui três transições de fase de primeira ordem. Os produtos gasosos finais da reação são H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>.

É importante destacar que há um grande esforço envolvido na construção de todo o aparato experimental, pois conta com o desenvolvimento de várias técnicas. Uma delas diz respeito à montagem da bancada de tratamento térmico, composta pelo

forno e toda a eletrônica envolvida na obtenção das medidas de temperatura e pressão. Outra técnica aborda o método de encapsulamento e construção do aparelho TBA que está associada a técnica *glassblowing* de trabalho com vidraria científica, especialmente dedicada ao quartzo (WHEELER; ROEGER, 1997).

No segundo e terceiro capítulos são abordados as técnicas mais utilizadas em experimentos de análise térmicas e medidas de pressão respectivamente. Desta forma pode se verificar as vantagens do uso do TBA quando aplicado a tratamentos térmicos.

No quarto capítulo é exposto os conceitos termodinâmicos clássicos envolvidos nas transições de fase e mudança de estado, especialmente quando aplicados a decomposições com produtos gasosos.

Após serem determinados os objetivos deste trabalho no quinto capítulo, os métodos e principalmente os materiais envolvidos são especificados no capítulo seguinte.

O capítulo dedicado aos experimentos e resultados mostra como as medidas diretas de pressão e temperatura obtidas, podem ser usadas para verificar os parâmetros termodinâmicos relacionados às transições de fase da decomposição em questão e como parâmetros iniciais dos experimentos podem afetar os resultados obtidos. Também será relatado neste capítulo alguns experimentos específicos que foram cruciais para determinar algumas especificidades da técnica de análise termobarométrica quando aplicada à decomposição com fases gasosas, especialmente a do Oxalato de Cálcio Hidratado.

## 2. DECOMPOSIÇÕES TÉRMICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

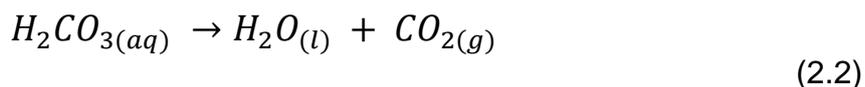
### 2.1. DECOMPOSIÇÕES QUÍMICAS

As decomposições químicas, também conhecidas como reações de análise, são reações nas quais um reagente dá origem, pelo menos, a dois produtos distintos. Essas reações são do tipo:



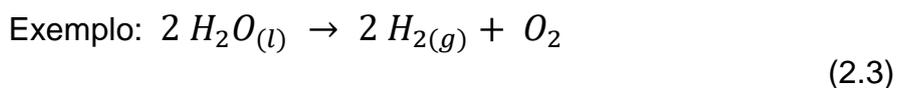
Os símbolos entre parênteses representam o estado das substâncias envolvidas, neste caso sólido e gasoso, porém a decomposição pode ocorrer entre quaisquer estados. Todavia, é mais comum decomposições com pelo menos um dos produtos gasoso (BROWN et al., 2014).

As reações de análise podem ocorrer espontaneamente quando o composto é instável. Basta uma pequena quantidade de energia para que esta ocorra. Esse processo é muito comum em peróxidos e superóxidos, mas também ocorre com alguns ácidos. Como exemplo, pode-se citar a decomposição do ácido carbônico:

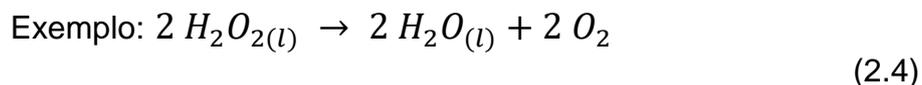


Em compostos estáveis, a quantidade de energia para que ocorra a reação de análise é muito maior e podem exigir processos complexos. As decomposições são classificadas quanto ao tipo de energia utilizada para que estas ocorram:

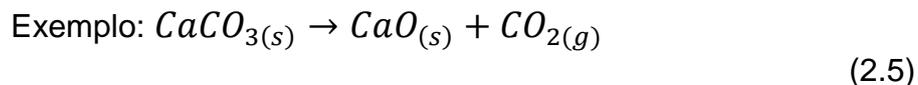
Eletrólise: Decomposição por energia elétrica



Fotólise: Decomposição por energia luminosa



Termólise (Pirólise): Decomposição por energia térmica



As reações de decomposição são extremamente importantes em muitos processos industriais. O último exemplo, uma decomposição térmica, diz respeito a uma das etapas ocorridas na decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tema central deste trabalho que será abordada nos capítulos a seguir.

## 2.2. PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

As reações de decomposições térmicas ou termólises são, por natureza, endotérmicas, pois é necessário calor para que estas ocorram. Isso significa que, a energia de ligação dos produtos é superior a dos reagentes, ao contrário do que ocorre no processo de combustão. Nas termólises, a temperatura de decomposição é definida como a temperatura na qual o reagente se decompõe nos respectivos produtos.

É comum, no meio industrial, encontrar o termo pirólise associado ao processo de decomposição térmica, porém com um sentido mais amplo. Qualquer processo que provoque uma alteração química dos reagentes por ação do calor<sup>1</sup> é considerado uma pirólise, incluindo a carbonização.

As decomposições térmicas são aplicadas em diversos processos industriais. A reação 2.5, por exemplo, é realizada na produção de Cal (CaO) a partir de calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) presente em algumas rochas e conchas do mar. A Cal é matéria prima para a produção de vidro, fertilizantes, celulose, fármacos, aço, cimento, tijolos, etc. além

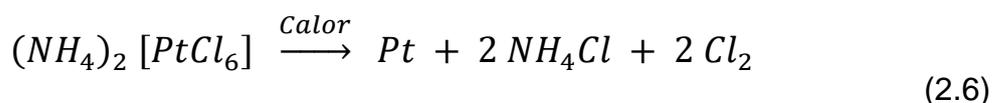
---

<sup>1</sup> Processos de termólise associados ao uso de catalizadores são chamados industrialmente de reforma catalítica ou *cracking* catalítico. A reforma catalítica é muito empregada na produção de hidrogênio a partir do gás natural e na fabricação de gasolina a partir de nafta na indústria petrolífera (ZUCOLOTTO, 2006).

de ser útil em processos de purificação de água, tratamento de esgoto, produção de alimentos, couro e muitos outros produtos industrializados<sup>2</sup>.

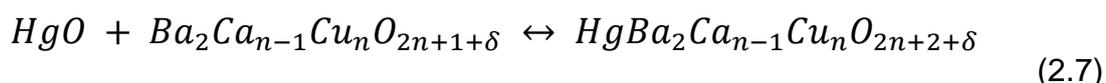
A indústria de petróleo e carvão mineral também utilizam a termólise, e pirólise, em vários processos. A hulha, por exemplo, em sua decomposição gera como produtos o gás de hulha ( $H_2 + CO + CH_4$ ), águas amoniacais (solução rica e compostos nitrogenados), carvão coque e diversos outros hidrocarbonetos aromáticos como piche e óleo (leves, médios, pesados e antracênicos) (CEPA - USP, 1999).

A maior parte dos metais encontra-se sob a forma de óxidos ou sais na natureza e uma das formas mais utilizadas para se obter esses metais puros é através da decomposição térmica. Alguns óxidos metálicos são muito estáveis e possuem elevadas temperaturas de decomposição. A platina, por exemplo, é obtida a partir de sal aquecido a  $1000^\circ C$ . Esse sal é previamente preparado em uma solução aquosa por precipitação e a decomposição é descrita pela reação:



Em vários processos na indústria da metalurgia extrativista, a decomposição térmica pode ser inadequada. Principalmente pelas elevadas temperaturas necessárias. Essas temperaturas podem provocar a própria decomposição do equipamento refratário utilizado no processo de produção do metal (HECK, 2013).

No âmbito científico a decomposição térmica é extremamente utilizada<sup>3</sup>. Este tipo de reação pode ser utilizado em processos de obtenção de uma substância pura ou pode auxiliar em processos de síntese de novos compostos. Na produção de supercondutores do tipo mercurocupratos, por exemplo, geralmente o óxido de mercúrio é utilizado na reação que segue:



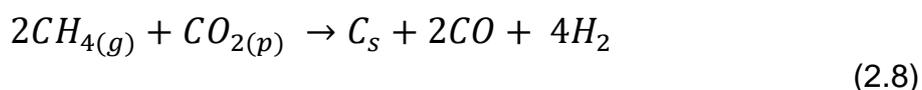
<sup>2</sup> O Brasil é o quinto maior produtor de cal do mundo com  $8,5 \times 10^6$  ton. por ano. O que corresponde a 2,4 % da produção mundial (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTO, 2014).

<sup>3</sup> Apenas na última década foram publicados mundialmente mais de setenta mil artigos sobre estudos envolvendo decomposições térmicas (*thermal decomposition*) (CAPES, 2017).

A síntese deste supercondutor era realizada a 900°C e a decomposição do HgO inicia a 460°C (CUNHA et al., 2001). Assim, este processo indica que a reação ocorre entre os elementos Hg<sub>(g)</sub>, O<sub>2(g)</sub> (produtos da decomposição do HgO) e o precursor (Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+1+δ</sub>), apesar da reação 2.7 indicar o óxido.

Os processos de decomposição térmica geralmente são efetuados sob um controle de temperatura e/ou calor. Esse controle é denominado tratamento térmico (TT). O tratamento térmico programa a temperatura em função do tempo a que a amostra será submetida. A variação da temperatura em função do tempo representa a taxa de aquecimento, caso seja positiva, ou resfriamento, caso seja negativa, do tratamento térmico.

Existem processos de decomposições térmicas onde a temperatura de tratamento térmico (TTT) não pode ser controlada. Geralmente em processos de pirólise. O processo de enriquecimento de gás natural, basicamente composto de metano, via plasma de dióxido de carbono é um desses processos:



Nesta pirólise a energia térmica é fornecida pelo próprio plasma de CO<sub>2</sub> (RIBEIRO, 2015). A temperatura deste processo pode ser estimada, mas ainda não existem métodos acurados para a determinação desta.

Para que os processos termólises sejam assistidos, existem diversas técnicas experimentais denominadas análises térmicas que serão abordadas nas seções seguintes. Com essas técnicas é possível acompanhar mudanças nas propriedades físicas que ocorrem durante o processo de decomposição térmica.

### 2.3. ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas são definidas como o conjunto de técnicas utilizadas para acompanhar as variações de uma ou mais propriedades físicas de uma amostra, e/ou produtos de uma reação, enquanto esta é submetida a um tratamento térmico, ou

programação de temperatura<sup>4</sup> (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Pode-se observar na tabela 2.1 algumas análises térmicas com as respectivas propriedades relacionadas, juntamente com as principais aplicações.

Tabela 2.1 - Técnicas de Análises Térmicas e propriedades físicas relacionadas.

Técnica	Abreviatura	Propriedade física	Aplicações
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição, Desidratação, Oxidação
Termogravimetria Derivada	DTG		
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase, Reações químicas
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade calorífica, Mudança de fase, Reações químicas, Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas, Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudanças de fase, Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição, Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Propriedades óticas	Mudança de fase, Reações de superfície, Mudanças de coloração

Fonte: DENARI; CAVALHEIRO (2012).

As técnicas de análises térmicas mais utilizadas em laboratório de física e química são as TGA, DTG, DTA e DSC. Essas técnicas são brevemente descritas a seguir.

### 2.3.1. Análises Termogravimétricas (TGA e DTG)

A Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA), ou simplesmente Termogravimetria (TG), é uma técnica na qual se registra continuamente a perda ou ganho de massa de uma amostra submetida a uma variação controlada de

<sup>4</sup> Definição proposta pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em 1979. A definição foi traduzida para o português juntamente com as normas e nomenclaturas em 1980 pela ABRATEC (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

temperatura. Geralmente a temperatura varia linearmente com o tempo. O resultado é descrito em um gráfico de massa, ou variação percentual de massa, em função da temperatura, ou do tempo, denominado termograma. Esta técnica é muito aplicada a decomposições térmicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O equipamento destinado à TG é composto basicamente por uma balança analítica, um forno, um sistema de gás e/ou purga e um microcomputador para controle deste. Nas análises termogravimétricas a amostra é inserida em um recipiente especial (porta amostra) ligado à balança analítica. O recipiente fica dentro de um forno devidamente isolado onde é submetido a um aquecimento programado. Durante o aquecimento ocorrem as reações de decomposições que liberam gases que são arrastados em um fluxo de gás para fora do aparelho (Figura 2.1).

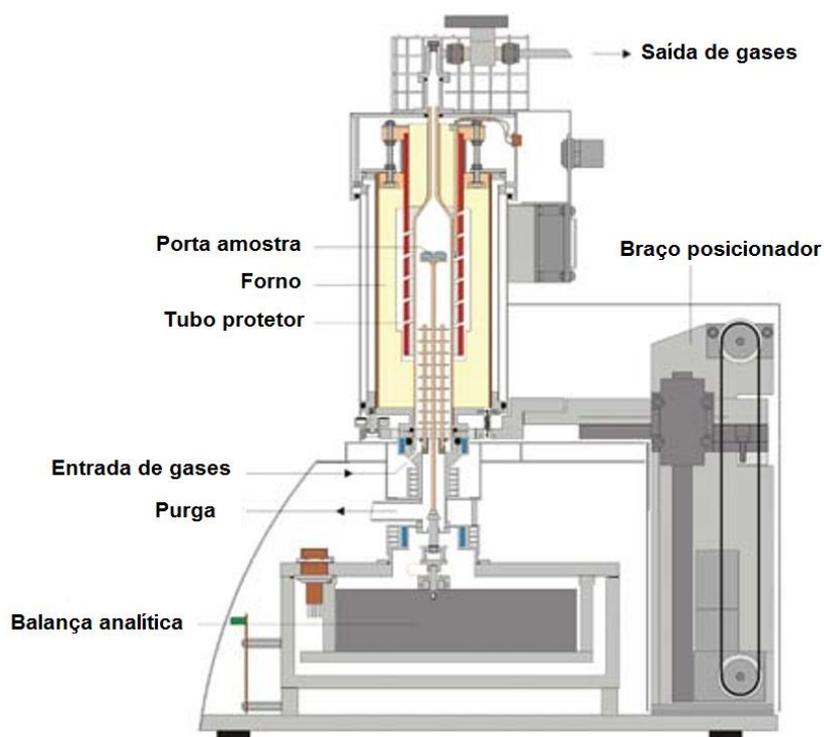


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de uma Balança Termogravimétrica (TGA). Fonte: adaptada de CERAMIC INDUSTRY MAGAZINE (2005).

A Termogravimetria Derivada, DTG, é a análise diferencial de primeira ordem da própria curva da Análise Termogravimétrica. Geralmente estas duas análises são apresentadas simultaneamente para melhor entendimento dos processos físicos e químicos ocorridos durante o experimento.

A Figura 2.2 representa um exemplo de um termograma referente à decomposição de uma amostra de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Observa-se uma curva que representa a TGA e outra referente a DTG. Os vales da curva inferior, derivada de primeira ordem, representam as temperaturas onde ocorreu a maior taxa de decomposição de cada processo, ou seja, maior perda de massa.

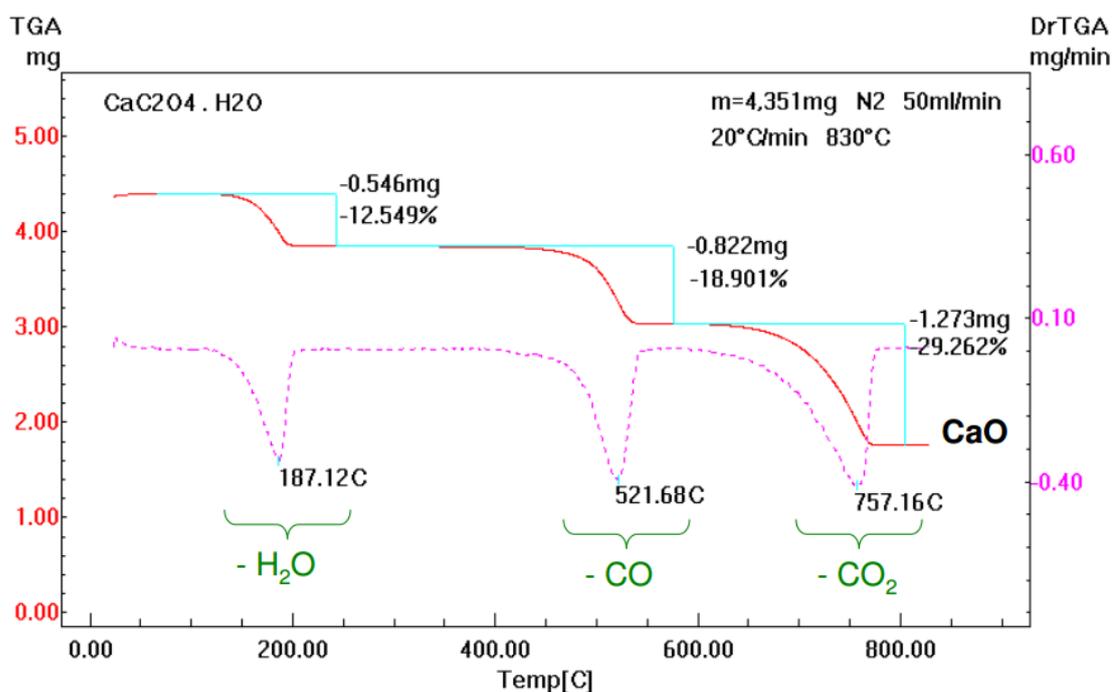


Figura 2.2 - Exemplo de curva de TGA/DTG para o Oxalato de Cálcio Hidratado. Fonte: FREITAS (2012).

Uma vez que a TGA e DTG são técnicas associadas a variação de massa da amostra, estas estão limitadas a processos de vaporização, dessorção, sublimação, ou reações de oxidação e principalmente decomposições. Entretanto, decomposições que não possuem produtos gasosos não podem ser analisadas com o auxílio destas técnicas. Além disso, estas técnicas são, por natureza, análises isobáricas<sup>5</sup>, pois os produtos gasosos devem ser arrastados pelo fluxo. O recipiente fechado não permitiria observar a variação de massa.

<sup>5</sup> A pressão relativa sobre a amostra pode ser suavemente alterada variando-se o fluxo do gás de arrasto na entrada e saída do equipamento, mas uma vez fixado deve ser mantido durante o procedimento (TA INSTRUMENTS -WATERS LLC, 2001).

Diversos fatores podem afetar as medidas de uma análise termogravimétrica. Dentre os fatores instrumentais destacam-se: a atmosfera do forno, fluxo do gás de arraste, a taxa de aquecimento do forno, a velocidade da coleta dos dados, a sensibilidade da balança, a geometria e a composição do suporte da amostra. Por exemplo, elevados fluxos de arraste podem deslocar as reações para temperaturas inferiores às esperadas e uso de elevadas taxas de aquecimento pode deslocar as perdas de massa para temperaturas superiores às esperadas (CAVALHEIRO et al., 1995).

A preparação da amostra também é fundamental, e fatores como a natureza da amostra, a quantidade da mesma, a solubilidade dos gases envolvidos e a própria condutividade térmica do material analisado também podem afetar os resultados do experimento. Por exemplo, amostras prensadas decompõem com maior dificuldade e o uso de gases na atmosfera do forno que possuem os mesmos componentes dos gases liberados nas decomposições retardam as mesmas.

### **2.3.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)**

A Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) é uma técnica na qual se registra continuamente a diferença de temperatura entre a amostra e um corpo de referência inerte, submetidos a um mesmo tratamento térmico. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registrada em função da temperatura da amostra em um gráfico como o descrito pela Figura 2.3.

As análises do tipo DTA são úteis para identificação de transições de fase. Quando há uma mudança de estado da amostra, a mesma absorve ou rejeita calor enquanto a transição ocorre. Isso aumenta a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Este fato é observado nos picos e vales da curva representada no termograma em questão.

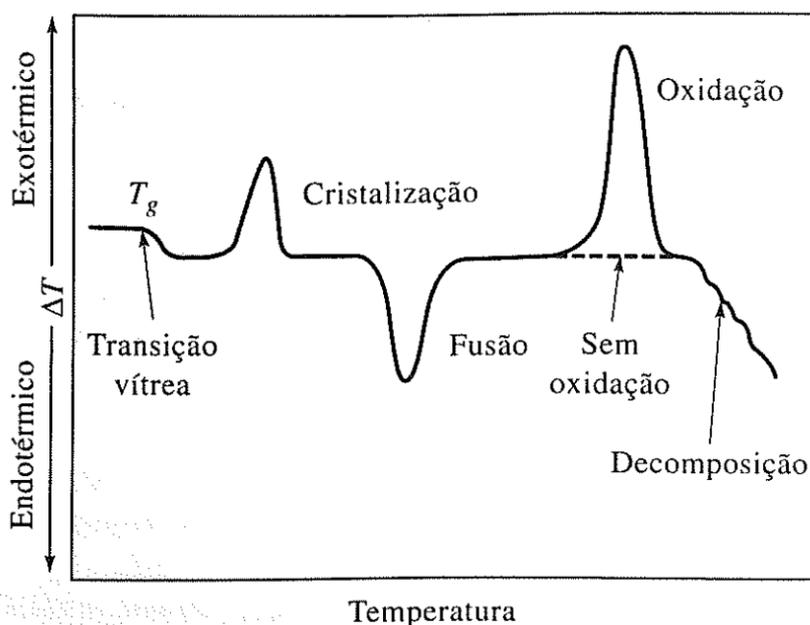


Figura 2.3 - Exemplo de termograma diferencial para alterações em materiais poliméricos. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002).

As mudanças representadas pelos picos e vales do termograma de DTA podem indicar um processo físico ou químico. Dentre os processos físicos: fusão, vaporização, absorção e dessorção são endotérmicos. Os exotérmicos geralmente são a adsorção e cristalização. A desidratação, decomposição e redução em atmosfera controlada são reações químicas endotérmicas. Oxidação, polimerização e catálises são exemplos de reações químicas exotérmicas. Por esses motivos a DTA é amplamente aplicada em estudo de polímeros que possuem várias transições quando submetidos a tratamentos térmicos.

É possível determinar a Entalpia da reação, ou processo físico, através da DTA. A expressão comumente utilizada relaciona a área sob a curva do termograma ( $A$ ) com a massa da amostra ( $m$ ) e a variação da Entalpia ( $\Delta H$ ):

$$A = -kGm\Delta H \quad (2.9)$$

Nesta expressão, a constante  $k$  é relacionada à condutividade térmica da amostra e a constante  $G$  é um fator de calibração relacionado à própria geometria da amostra. Para que essas constantes sejam realmente constantes deve-se ter rigoroso controle

sobre a taxa de aquecimento, tamanho da amostra e posição desta em relação ao respectivo termopar.

A figura 2.4 mostra um diagrama esquemático de um aparelho destinado à DTA. Há um termopar posicionado na amostra (S) e outro na referência (R). Para que a tensão gerada pelos termopares acoplados ( $\Delta E$ ) seja diferencial o mesmo metal deve estar ligando as duas junções. O corpo de referência inerte pode ser feito de materiais como o carbeto de silício, alumina ou vidro. É comum encontrar arranjos DTA com a referência sendo a própria atmosfera do recipiente onde ocorre o experimento.

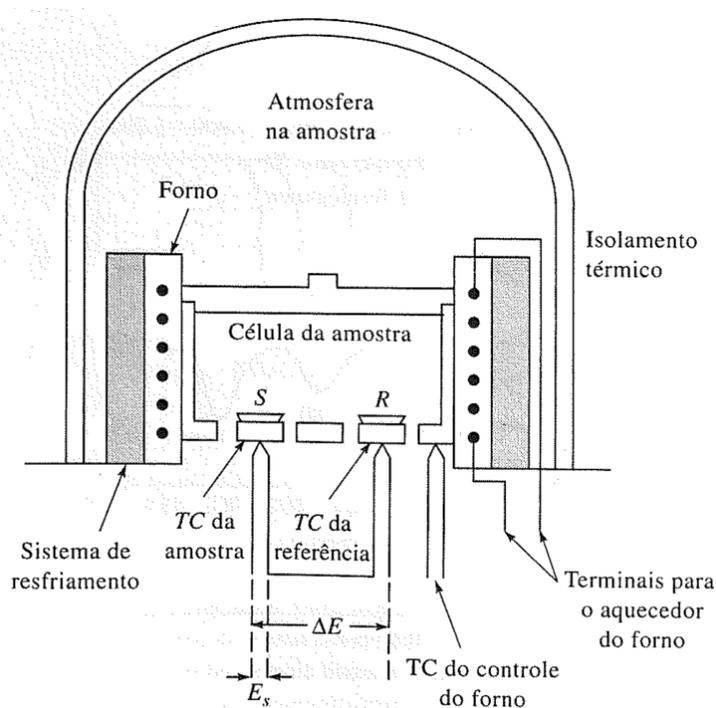


Figura 2.4 - Diagrama esquemático de um aparelho de DTA. Os termopares são indicados pela sigla TC. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002).

### 2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) é semelhante à DTA, quanto a utilização de valores diferenciais com relação a uma referência (Figura 2.5.a). Entretanto, a grandeza física medida na DSC é o fluxo de calor, ou seja, diferenças de energia.

Existem dois métodos de DSC: o de compensação de potências e o de fluxo de calor. No primeiro, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura durante o tratamento térmico, entretanto, por aquecedores (fornos) distintos (Figura 2.5.c). A diferença de potência, entre os dois fornos, necessária para que a amostra e referência permaneçam com a mesma temperatura é registrada em função da temperatura previamente programada. Geralmente esses fornos são pouco massivos, cerca de 1g, o que permite elevadas taxas de aquecimento.

Na DSC por fluxo de calor a amostra e a referência ficam no mesmo recipiente submetidas ao mesmo aquecedor, porém a diferença de temperatura de ambas é medida através de termopares distintos devidamente posicionados em recipientes metálicos específicos assemelhando-se ao dispositivo presente nos aparelhos de DTA (Figura 2.5.b).

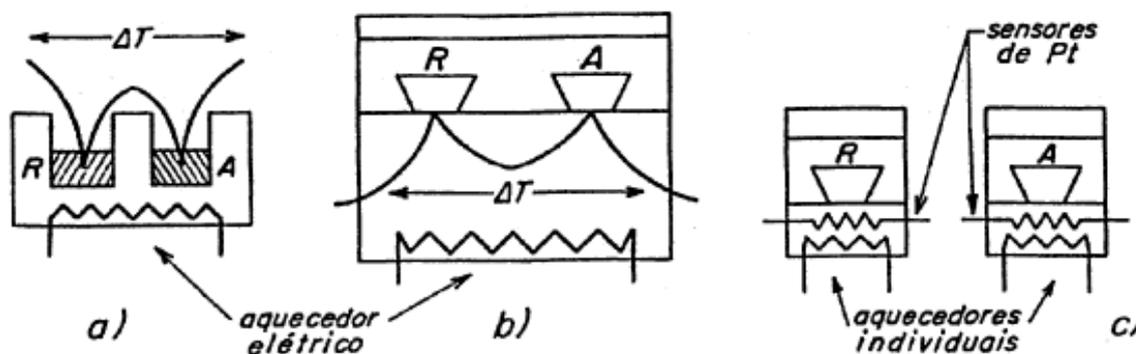


Figura 2.5 - Esquema de operação de um equipamento destinado a (a) DTA, (b) DSC por fluxo de Calor e (c) DSC por compensação de potências. Fonte: adaptada de (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

### 3. MEDIDAS DE PRESSÃO

#### 3.1. MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO

O método comum de encapsulamento (MCE), é um dos métodos mais utilizados em processos de síntese por tratamento térmico, especialmente os que possuem fases gasosas. Esse método consiste na inserção da amostra (precursor ou reagentes) dentro de um tubo de quartzo, fechado em uma das extremidades, seguido do fechamento deste através da técnica *glassblowing*<sup>6</sup> (WHEELER; ROEGER, 1997). O procedimento produz uma ampola que pode ter atmosfera composta por um gás específico ou simplesmente ter pressão reduzida para proporcionar o fechamento desta.

Frequentemente ocorre o rompimento da ampola e a causa desse rompimento pode estar associada a evaporação de reagentes que não permanecem no composto em altas temperaturas. Pode também estar relacionada a vários outros fatores, como reações químicas inesperadas, uma vez que geralmente há uma estequiometria complexa envolvida nesses processos. Esse é caso dos supercondutores do tipo (Hg,Re)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+n</sub>, que Cunha (1999) procurou evitar em seu trabalho.

Nos tratamentos térmicos realizados com o MCE, apenas a temperatura e o tempo de tratamento são controlados. Assim, na tentativa de correção do problema de rompimento das ampolas, geralmente são realizadas medidas que dificultam o processo de síntese. As medidas mais comuns são a redução da temperatura de tratamento, a redução do tempo em que o composto com fase gasosa fica em alta temperatura ou simplesmente adoção de medidas corretivas de segurança para o rompimento inevitável da ampola. Diante desses problemas, é notória a necessidade de métodos para determinação e controle da pressão interna da ampola nos processos de tratamento térmico. A seguir serão abordados os métodos existentes para determinação da pressão nesses processos.

---

<sup>6</sup> A técnica *Glassblowing*, ou “vidro soprado” é uma técnica de modelagem de vidros com maçaricos, que utiliza a chama para aquecer e simultaneamente moldar as peças. Esta técnica é muito utilizada para a confecção de vidraria científica, especialmente aplicada a peças de quartzo.

## 3.2. MÉTODOS INDIRETOS PARA MEDIR PRESSÃO

### 3.2.1. Resfriamento Rápido

Uma das técnicas mais usadas para a obtenção da pressão durante uma síntese é a de Resfriamento Rápido, ou *Quenching* (MENG et al., 1993). Esta consiste em selar a amostra em uma ampola, de volume conhecido, através do MCE e imediatamente após o tratamento térmico concluído resfriá-la abruptamente imergindo-a em nitrogênio líquido ou água com gelo. Este resfriamento abrupto proporciona a liquefação ou solidificação dos compostos (gases) que estavam fora da amostra durante o processo de tratamento térmico. A Figura 3.1 esquematiza o processo.

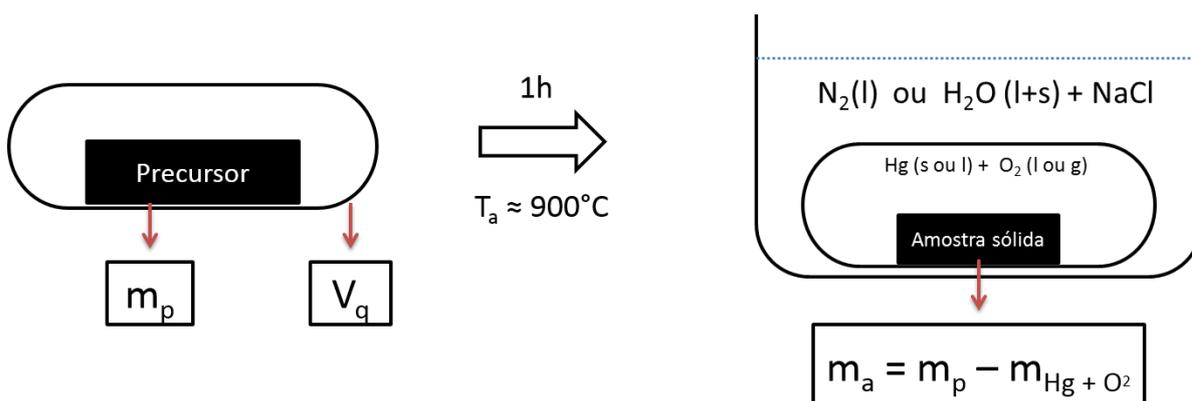


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do processo de resfriamento rápido.

A comparação entre as massas, amostra final ( $m_a$ ) e do precursor ( $m_p$ ), através de aproximações, fornece a pressão durante o processo. O número de mols aparece como função da massa medida e geralmente é utilizada a relação dos gases ideais.

$$p = \frac{n(m)RT}{V} \quad (3.1)$$

Esse método, entretanto, possui várias desvantagens:

- O processo só permite uma medida por amostra;
- Comparação entre níveis diferentes de pressão exige amostras idênticas;
- O resfriamento abrupto acarreta má formação do composto, especialmente quando se trata de supercondutores;
- O tempo de resfriamento pode permitir reabsorção dos gases envolvidos;
- O método possui elevada incerteza na determinação de parâmetros termodinâmicos como entropia e entalpia da reação.

### 3.2.2. Técnica Estática de Medida do Peso

Outra técnica, porém, menos utilizada para obtenção da pressão durante um tratamento térmico de síntese é a Técnica Estática de Medida de Peso ou *SWT* (*Static weighth technique*). A Figura 3.2 mostra a montagem experimental desta técnica esquematizada para a síntese de um supercondutor do tipo  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$  (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996).

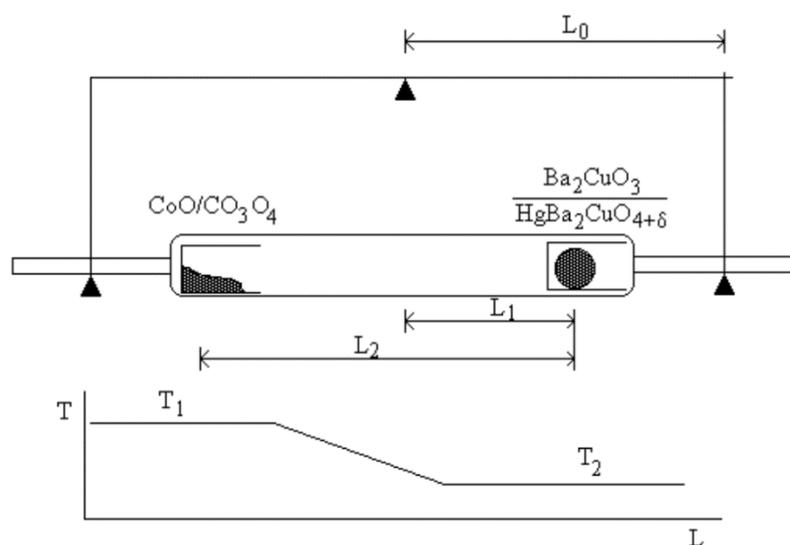


Figura 3.2 - Diagrama esquemático da técnica SWT aplicada ao supercondutor  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ . Fonte: (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996)

A imagem mostra um tubo de quartzo fechado pelo MCE, contendo os reagentes precursores no lado direito e um composto absorvedor de  $\text{O}_2$  no lado esquerdo. O composto absorvedor controla a pressão parcial de  $\text{O}_2$  dentro do tubo. O tubo é

apoiado em uma espécie de balança analítica e as extremidades são mantidas a temperaturas diferentes ( $T_1$  e  $T_2$ ). A pressão pode ser obtida novamente através das massas  $M$ , desta vez calculada a partir da absorção de  $O_2$  pelo composto presente no lado esquerdo do tubo (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996). A variação de pressão  $\Delta p$  é dada por:

$$\Delta p \times L_0 = M_{total\ vapor} \times L_1 + \Delta M_{absorvida} \times L_2 \quad (3.2)$$

Onde  $L_0$  é o comprimento do braço da balança,  $L_1$  é a distância entre o precursor e o centro do tubo e  $L_2$  a distância entre o precursor e o absorvedor.

Assim como o caso anterior, esta técnica apresenta algumas desvantagens na medida indireta de pressão:

- Gases de vários componentes são indistinguíveis, na medida que o absorvedor terá capacidade de absorver apenas uma espécie;
- A técnica exige que haja um certo tempo para estabilização da pressão do  $O_2$ , pois o processo ocorre lentamente por difusão;
- Trata-se de um método intrusivo devido à presença de elementos que não pertencem à reação de síntese dentro da ampola durante o tratamento térmico.

### 3.3. MÉTODO DIRETO PARA MEDIR PRESSÃO

Existem muitos sensores e medidores de pressão comerciais e destinados à pesquisa. Contudo, tanto os modelos eletrônicos quanto os mecânicos existentes não suportam as temperaturas necessárias às sínteses e outros processos descritos neste trabalho. Os sensores eletrônicos possuem ligações de estanho que se funde a uma temperatura inferior a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Os medidores mecânicos geralmente são feitos de latão que se funde por volta dos  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Uma possível solução para utilização desses sensores seria instalá-los em uma região mais fria, fora do forno, conectada a ampola onde ocorre a reação. Entretanto, se o vapor liberado durante a reação de síntese for de Mercúrio, como no exemplo do supercondutor  $(\text{Hg,Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ , este se liquefará em contato com esta região prejudicando a leitura da pressão.

A técnica de Análise Termobarométrica apareceu como solução para estes problemas e será então objeto de estudo deste trabalho. O Analisador Termobarométrico fornece medidas precisas e acuradas em tempo real nos processos que envolvem tratamentos térmicos (CUNHA et al., 2000). Neste trabalho será demonstrado como o TBA pode ser útil quando aplicado ao estudo de substâncias puras, e nos processos de decomposição e síntese de compostos.

## 4. TRANSIÇÕES DE FASE

### 4.1. DIAGRAMA DE FASES

Na termodinâmica, as mudanças de estado físico de uma determinada substância são representadas pelo diagrama de fases desta. Mas, a fase de uma substância pode ser o estado físico desta ou um conjunto de parâmetros que a identifique como homogênea em toda sua extensão, bem como a composição química. Assim, uma transição de fase é definida como uma mudança abrupta desses parâmetros, em particular a capacidade térmica, com uma pequena variação de algum parâmetro termodinâmico, em especial a temperatura.

A Figura 4.1 representa um diagrama de fase característico de uma substância pura. Neste identificam-se regiões que representam as fases da substância e as linhas representam os limites de fases, onde as fases limítrofes coexistem. Para cada ponto onde a transição de fase ocorre há uma determinada temperatura chamada temperatura de transição ( $T_{tr}$ ). Neste ponto as fases envolvidas estão em equilíbrio termodinâmico e há uma pressão específica relacionada a este nível de temperatura.

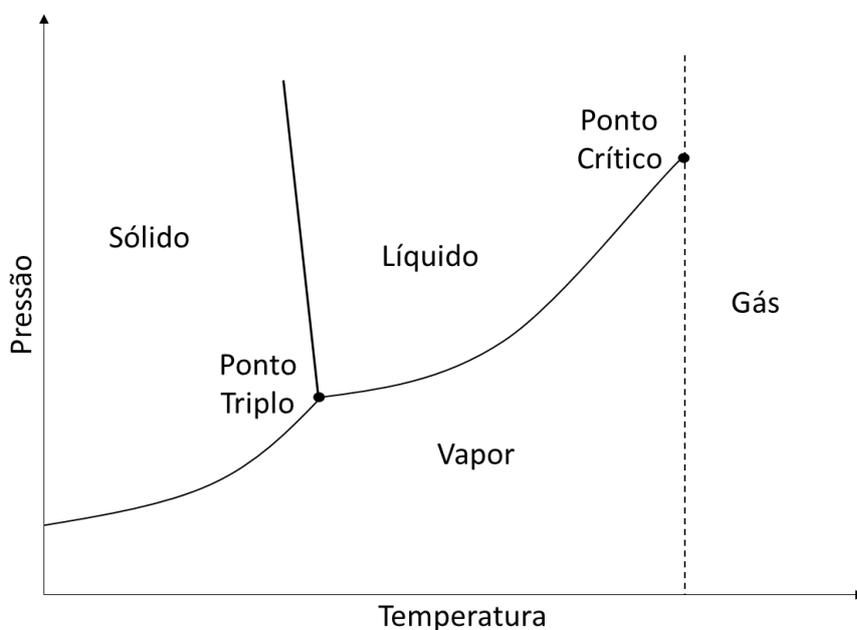
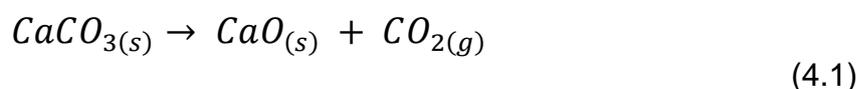


Figura 4.1 - Diagrama de Fases de uma substância Pura ( $H_2O$ ). Fonte: (ATKINS; DE PAULA, 2010).

Em um sistema mantido a pressão constante a transição de fase ocorre a temperatura constante, ou com uma pequena variação desta. Entretanto, em sistemas fechados, onde a pressão não é constante, as transições de fases não ocorrem a temperatura constante. Ou seja, a cada instante ocorre uma mudança na pressão (temperatura) para atingir um novo estado de equilíbrio e a transição de fase ocorre em outro nível de temperatura (pressão). Desta forma, esses níveis de equilíbrio entre as fases descrevem as linhas limites no diagrama de fases. Os sistemas estudados neste trabalho terão esta característica, todos os experimentos são realizados a volume constante. Neste caso o volume é determinado pela ampola da amostra, tubo sensor de conexão e espiral do TBA.

O desenvolvimento deste trabalho também necessitará de algumas definições relacionadas ao estudo de fases. Uma delas é a definição de número de *fases* de um sistema, representado pela letra “*P*”. Na transição de fase, por exemplo, se existem duas fases envolvidas,  $P = 2$ . Define-se o número de *Constituintes* como “*N*” e este representa o número de espécies químicas que compõe o sistema. A quantidade de constituintes de um sistema que pode ser expresso em função de algum outro é representada pela letra “*r*”, de forma que se define “*C*” =  $N - r$ , onde *C* é o número de *componentes* de um sistema. Pode-se dizer que o número de componentes de um sistema é dado pela quantidade mínima de constituintes necessária para descrevê-lo. É muito comum, em sínteses ou decomposições, ter um sistema com números diferentes de constituintes e componentes, como exemplo a decomposição do carbonato de cálcio:



Nesta reação, observa-se duas fases sólidas e uma gasosa ( $P = 3$ ), três constituintes ( $N = 3$ ), e dois componentes ( $C = 2$ ), pois é possível se obter apenas um constituinte através de operações com os demais.

Outro termo a ser definido diz respeito ao número de variáveis termodinâmicas intensivas livres para serem alteradas em um determinado estado. Este termo, denominada variância (*F*), fornece o grau de liberdade do sistema neste estado. Por exemplo (Figura 4.1), o ponto triplo possui  $F = 0$ . Só há uma condição de temperatura

e pressão possível para que o sistema exista neste estado com as três fases em equilíbrio. A variância também pode ser obtida através da *regra de fase de Gibbs*, dada por

$$F = C - P + 2. \quad (4.2)$$

Esta equação estabelece uma relação entre a variância ( $F$ ) o número de componentes ( $C$ ) e o número de fases ( $P$ ) do sistema em um determinado estado (ATKINS; DE PAULA, 2010).

## 4.2. TERMODINÂMICA DA TRANSIÇÃO DE FASES

### 4.2.1. Pressão de Vapor

A Análise Termobarométrica mostra-se muito eficaz no estudo das transições de fases líquido-vapor e sólido-gás, bem como os processos inversos. Dentro deste contexto, a pressão de vapor aparece como propriedade fundamental relacionada a esses fenômenos.

A **pressão de vapor** de uma substância, sólida ou líquida, é a pressão exercida pelo vapor dessa substância em equilíbrio com a fase condensada. Em um processo de vaporização livre, ou seja, a pressão constante (atmosfera), quando a pressão de vapor do líquido é igual à pressão exercida sobre este, ocorre a ebulição. A temperatura correspondente a este estado é denominada **temperatura de ebulição**. Em processos a volume constante, como os realizados com o TBA, isto não ocorre da mesma forma. A pressão do líquido em evaporação atinge um novo nível a cada acréscimo na temperatura, e estes pontos de equilíbrios termodinâmicos representam os limites entre as fases. Ou seja, uma transição de fase ocorre numa temperatura específica para um dado nível de pressão (ATKINS; DE PAULA, 2010).

O ponto em que a pressão de vapor de um líquido alcança especificamente o valor de 1 bar é chamado de ponto de ebulição padrão ( $p^\circ$ ). A pressão de 1 bar é ligeiramente menor que a pressão atmosférica normal (1,0000 atm = 1,0133 bar), isso faz com que

o ponto de ebulição padrão seja um pouco menor que o ponto de ebulição normal. A água, por exemplo, tem o ponto de ebulição normal de 100°C e padrão de 99,6°C. Assim, em um sistema fechado a ebulição não ocorre, entretanto, a densidade do líquido reduz até o ponto em que se iguala a densidade do vapor. Neste ponto a interface, ou superfície, entre os dois estados desaparece. A temperatura na qual isso ocorre é chamada de temperatura crítica. É importante reforçar que este ponto só ocorre quando o volume e a quantidade de matéria são tais para que seja possível. Caso não seja, todo o líquido se transformará em vapor.

Quando há uma pressão (por gás inerte) exercida sobre um sistema fechado, a pressão do vapor dessa fase condensada não corresponde à pressão total do sistema. A pressão do vapor é, portanto, denominada **pressão parcial de vapor**. Nesse processo, caso o gás da pressão extra não seja completamente inerte com a mistura, pode ocorrer a **solvatação em fase gasosa**, que é a ligação das moléculas da fase líquida com as da fase gasosa, atraídas pelas últimas. Este fato pode complicar a análise geral, uma vez que pode aumentar a pressão total acima do esperado. Há experimentos neste trabalho onde isso ocorre devido à própria composição do reagente utilizado.

A influência da variação da pressão ( $\Delta P$ ) sobre a pressão de vapor parcial ( $p^*$ ) na pressão total ( $p$ ) é dada por:

$$p = p^* e^{\frac{V_m \Delta P}{RT}} \quad (4.3)$$

Para os experimentos de baixa variação de pressão como os realizados neste trabalho, podemos considerar o termo  $\frac{V_m \Delta P}{RT} \ll 1$ , assim através da expansão do termo exponencial<sup>7</sup> podemos obter:

$$p \approx p^* \left( 1 + \frac{V_m \Delta P}{RT} \right) \quad (4.4)$$

Ou

---

<sup>7</sup>  $e^x \approx 1 + x$ , para  $x \ll 1$ .

$$\frac{p - p^*}{p^*} = \frac{V_m \Delta P}{RT} \quad (4.5)$$

#### 4.2.2. Espontaneidade das Reações

A **entalpia** ( $H$ ) está relacionada à energia máxima disponível a um sistema. Esta é definida a partir da relação:

$$H = U + pV \quad (4.6)$$

Onde  $U$ , neste caso, representa a energia interna. Como a energia interna de um sistema, pela primeira lei da Termodinâmica, é definida como a diferença entre o calor recebido e o trabalho realizado, uma variação infinitesimal da entalpia pode ser escrita como

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + VdP \\ dH &= dq - pdV + pdV + VdP \\ dH &= dq + VdP \end{aligned} \quad (4.7)$$

Entretanto, para processos à pressão constante, uma variação na entalpia é igual a uma variação no calor recebida ou cedida pelo sistema. Por esse fato, geralmente a entalpia é obtida experimentalmente por técnicas que utilizam um calorímetro convencional, ou um dispositivo que meça continuamente a quantidade de calor fornecida a um sistema (DSC – calorimetria de varredura) a pressão constante. Neste trabalho, os experimentos são a volume constante, portanto a entalpia é uma grandeza física obtida indiretamente.

A variação da entalpia indica a variação de energia de um processo. Se uma reação é endotérmica, ou seja, necessita de energia térmica para acontecer a entalpia é positiva e os produtos possuem entalpia de formação maior que os reagentes. Numa

reação exotérmica a entalpia dos produtos é menor que a dos reagentes. A diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes é denominada entalpia da reação.

A entropia (S) também está relacionada à variação energia de um sistema, mas diferentemente da entalpia, esta representa, de certa forma, o número de estados de energia disponíveis de um sistema. A entropia é na realidade uma função estatística. Uma variação positiva na entropia significa um aumento no número de estados de disponíveis de um sistema por desordem ou mesmo por aumento do número de partículas deste. A entropia é uma função que permite identificar se um processo é espontâneo a partir de um determinado estado. A entropia do universo tem como propriedade apenas aumentar. Contudo, neste caso é considerado o sistema e a vizinhança. Em sistemas analisados isoladamente é possível haver decréscimo da entropia. A segunda lei da Termodinâmica também pode ser interpretada em termos da entropia: a entropia de um sistema isolado aumenta numa mudança espontânea. Processos irreversíveis são processos espontâneos onde a entropia aumenta.

Na termodinâmica a entropia é definida por

$$dS = \frac{dq_{reversível}}{T} \quad (4.8)$$

Da mesma forma que a entalpia, a entropia é obtida experimentalmente a partir de experimentos como calorímetros ou calorimetria de varredura (DSC), ambos processos geralmente isobáricos.

Pela propriedade da entropia, a desigualdade de Clausius é dada por

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (4.9)$$

Ou num processo isocórico onde não há realização de trabalho

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (4.10)$$

Ou, simplesmente

$$TdS \geq dU \quad (4.11)$$

Essa relação mostra que se neste processo a energia for constante  $dS_{V,U} \geq 0$ , e se a entropia for constante  $dU_{V,S} \leq 0$ .

Como descrito anteriormente, a variação de entalpia é igual a variação de calor em processos isobáricos, então pode-se encontrar duas relações fundamentais a partir de 4.11:

$$dU - TdS \leq 0 \quad \text{e} \quad dH - TdS \leq 0 \quad (4.12)$$

Assim, devem existir funções “ $F$ ” e “ $G$ ” tais que

$$F = U - TS \quad \text{e} \quad G = H - TS \quad (4.13)$$

Essas funções são respectivamente a função de Helmholtz e a função de Gibbs. Apesar de ambas indicarem a espontaneidade de um processo devido a relação com a entropia, a função de Gibbs é mais comum em estudos experimentais, pois geralmente são realizados a pressão constante o que transforma a entalpia numa grandeza de mais fácil obtenção.

A energia livre de Gibbs, ou potencial de Gibbs, foi definida por Josiah Willard Gibbs em 1878 como a energia útil de um sistema que pode ser utilizada para realizar trabalho. Ou seja, por conservação de energia, um decréscimo na energia de Gibbs significa maior espontaneidade de um processo. Um processo, ou reação, está em equilíbrio termodinâmico quando a variação da energia de Gibbs é nula.

Como a energia de Gibbs é função da entalpia e entropia, podemos classificar os processos da seguinte forma (Tabela 4.1):

Tabela 4.1 - Espontaneidade dos processos com diferentes variações de entalpia (H) e entropia (S).

$\Delta H$	$\Delta S$	G
$\Delta H < 0$ Exotérmico	$\Delta S > 0$ Maior desordem	$G < 0$ Espontâneo sob qualquer condição.
$\Delta H < 0$ Exotérmico	$\Delta S < 0$ Menor desordem	Espontaneidade favorecida em baixas temperaturas
$\Delta H > 0$ Endotérmico	$\Delta S > 0$ Maior desordem	Espontaneidade favorecida em altas temperaturas
$\Delta H > 0$ Endotérmico	$\Delta S < 0$ Menor desordem	$G > 0$ Não-espontâneo sob qualquer condição.

Fonte: adaptada de DUTTON (2007).

No capítulo dedicado aos resultados será mostrado como esses fatores são determinados na reação de decomposição do Oxalato de Cálcio Monohidratado.

### 4.2.3. Curvas de Equilíbrio e Potencial Químico

Um sistema em equilíbrio, composto de duas fases, deve ter o mesmo valor do potencial químico ( $\mu$ ) para cada uma das fases envolvidas. De certa maneira, o potencial químico indica uma tendência que uma substância possui, ou apresenta durante a reação, de provocar uma mudança no sistema em que ela está inserida.

O potencial químico, por sua vez, é função das variáveis intensivas, isso limita o valor da pressão (temperatura) a um valor específico da temperatura (pressão), nos estados de equilíbrio. Para variações infinitesimais esta igualdade também ocorre de forma que, para determinadas fases “a” e “b”:

$$d\mu_a(p, T) = d\mu_b(p, T). \quad (4.14)$$

O potencial químico de uma substância pura é igual à energia molar de Gibbs. Ou seja,

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G_m. \quad (4.15)$$

De acordo com a definição da função de Gibbs, para o caso molar, em função do volume molar ( $V_m$ ) e entropia ( $S_m$ ) pode-se escrever então

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT \\ d\mu &= V_m dP - S_m dT \\ V_{a,m} dp - S_{a,m} dT &= V_{b,m} dp - S_{b,m} dT \end{aligned} \quad (4.16)$$

Agrupando as variáveis termodinâmicas obtém-se

$$\begin{aligned} (V_{b,m} - V_{a,m}) dp &= (S_{b,m} - S_{a,m}) dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{(S_{b,m} - S_{a,m})}{(V_{b,m} - V_{a,m})} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Os termos  $\Delta_{tr}S$  e  $\Delta_{tr}V$  são, respectivamente a variação da entropia e do volume de transição, e esta equação é conhecida como a equação de Clapeyron. Esta indica a declividade do limite das fases. A entropia, nesta situação de vaporização ou dissociação, pode ser substituída na Equação 4.17 por  $\Delta H/T$ . Assim, a equação pode ser reescrita como

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} \quad (4.18)$$

Considerando um sistema que pode ser aproximado para a relação de volume dos gases ideais, a equação fica

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\left(\frac{RT}{p}\right)}$$

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT^2}$$
(4.19)

A Equação 4.19 é conhecida como a equação de Clausius-Clapeyron que governa os estados de equilíbrio nas transições de fases descritas e indica a pressão de vapor em função da temperatura.

As transições de fase também podem ser classificadas através do potencial químico ( $\mu$ ), o volume ( $V$ ), a entalpia ( $H$ ) e a entropia ( $S$ ). Essa classificação é conhecida como classificação de Ehrenfest. Nesta classificação afirma-se que para uma transição de um estado  $\alpha$  para um estado  $\beta$

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{tr}V$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$$
(4.20)

Uma transição de fase de primeira ordem é caracterizada por uma transição onde a derivada primeira do potencial químico, em relação à temperatura, é descontínua. A entalpia, por sua vez, sofre uma variação finita numa variação infinitesimal de temperatura, assim como o volume. Outra variável termodinâmica de interesse nesse processo de transição sob a ótica da classificação de Ehrenfest é a capacidade térmica. A Figura 4.2 mostra alguns desses processos.

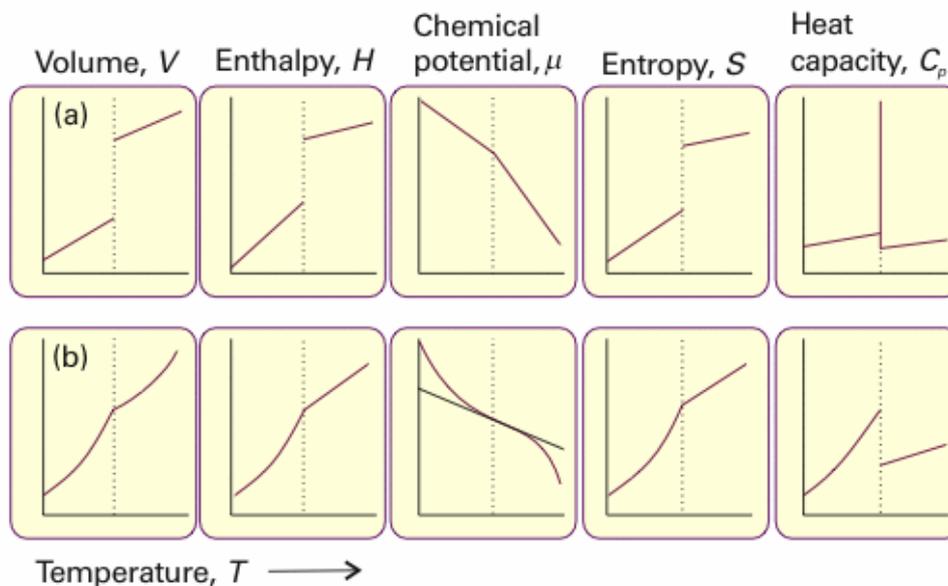


Figura 4.2 - Variações das grandezas termodinâmicas em uma transição de fase de primeira ordem (a) e uma transição de fase de segunda ordem (b). Fonte: (ATKINS; DE PAULA, 2010).

Quando os processos descritos envolvem reações, pode-se tomar o potencial químico como um somatório dos potenciais químicos dos constituintes desta. Assim para uma reação tem-se

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots \quad (4.21)$$

Onde  $\nu_i$  representa o coeficiente estequiométrico de cada constituinte. Esta relação pode ser aplicada a uma reação onde os constituintes possuem estados iniciais e finais. Porém, se considerando o potencial químico novamente como o potencial de Gibbs molar

$$dG = VdP - SdT \quad (4.22)$$

Em um determinado processo de transição de fase, a temperatura pode ser aproximada para um valor constante, então

$$dG = VdP \quad (4.23)$$

Integrando convenientemente para um determinado intervalo de pressão, com a inicial sendo  $p^\circ$  (pressão padrão), para a aproximação do gás ideal, obtemos

$$\Delta G = \int_{p^\circ}^p V dP$$

$$\Delta G = G - G^\circ = \int_{p^\circ}^p \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right)$$
(4.24)

Então, para o potencial molar de Gibbs temos

$$G_m = RT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right) + G_m^\circ$$
(4.25)

Como, novamente, o potencial molar de Gibbs é o potencial químico de uma substância pura, substituindo em 4.21, para uma mistura obtém-se para uma reação

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_1 RT \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right) + \nu_2 RT \ln \left( \frac{p_2}{p_2^\circ} \right) + \dots$$

$$+ \nu_1 \mu_1^\circ + \nu_2 \mu_2^\circ + \dots$$
(4.26)

Verifica-se que os termos presentes na segunda linha correspondem todos aos estados iniciais da reação, neste caso à pressão padrão

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G_r^\circ$$
(4.27)

Então, a relação fica

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln \left[ \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right)^{\nu_1} \cdot \left( \frac{p_2}{p_2^\circ} \right)^{\nu_2} \cdot \dots \right] + \Delta G_r^\circ$$
(4.28)

Ou simplesmente,

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln Q + \Delta G_r^\circ \quad (4.29)$$

Onde,

$$Q = \prod_i \left( \frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (4.30)$$

Este é chamado o quociente da reação e verifica-se que é uma razão entre as pressões dos produtos e as dos reagentes.

No equilíbrio, sabe-se que  $\Delta G_r = 0$ . Fazendo o quociente  $Q$  no equilíbrio igual a  $K$ , assim, a relação da variação do Potencial de Gibbs inicial da reação exibida na Equação 4.29 fica

$$RT \ln K = -\Delta G_r^\circ \quad (4.31)$$

Esta é a equação que define o diagrama de Ellingham das reações. É possível obter a energia livre do sistema através dos parâmetros intensivos: pressão e temperatura.

Considerando que a variação do potencial de Gibbs pode ser reescrita como função da entalpia e entropia da reação

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.32)$$

A Equação 4.31 fica

$$RT \ln K = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.33)$$

Ou seja, como “ $K$ ” é uma função da pressão “ $p$ ” (4.30), verifica-se que pode-se obter a entalpia e a entropia da reação através de parâmetros termodinâmicos diretamente

mensuráveis (pressão e temperatura). Para isto, deve-se fazer um gráfico de  $\ln(K) \times 1/T$ , como no exemplo da Figura 4.3. Conforme a Equação 4.33, o coeficiente angular da reta deverá ser igual a  $-\Delta H^\circ/R$  e o coeficiente linear igual a  $\Delta S^\circ/R$ . Particularmente, as medidas contempladas pela técnica da Análise Termobarométrica. Esta relação (4.33) é conhecida como equação de Van't Hoff e há trabalhos experimentais que a utilizam para obter a entalpia de vaporização de alguns líquidos, principalmente através do método do isotenisópio<sup>8</sup> de Smith e Menzies (GEROLA et al., 2010).

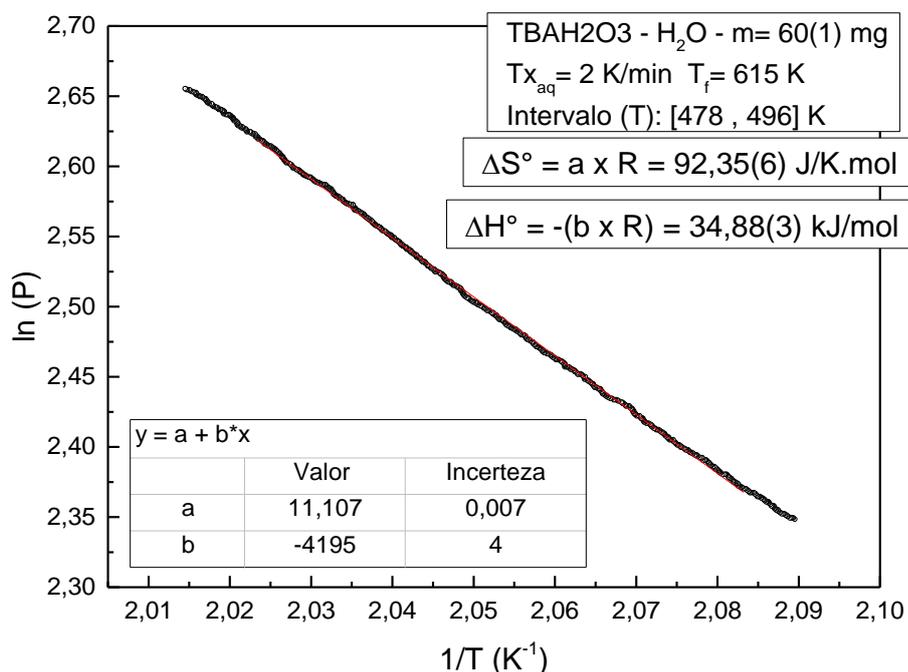


Figura 4.3 – Gráfico de  $\ln(K) \times 1/T$  (para  $K = P$ ) da vaporização de  $H_2O$ . Em destaque os valores obtidos para Entropia e Entalpia padrão através do coeficiente linear e angular respectivamente.

#### 4.2.4. Regra de Trouton

Na temperatura de transição, como visto anteriormente, as fases envolvidas estão em equilíbrio, então qualquer processo de transferência de calor é reversível. Supondo

<sup>8</sup> Aparelho usado para medir pressão de vapor indiretamente semelhante ao manômetro de mercúrio de coluna aberta. Neste equipamento, parte do líquido estudado, concentrado no bulbo principal, é deslocado para o tubo medidor formando uma espécie de bolha de ar (ou vapor). Essa porção de líquido, separa o vapor do manômetro, entretanto só é aplicável a líquidos de baixo ponto de ebulição (< 100°C) pois o sistema não suporta um alto gradiente de temperatura (FERREIRA, 2017).

um sistema a pressão constante, temos que a quantidade de calor é igual a variação de entalpia da transição, assim

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta q}{T_{tr}} = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} \quad (4.34)$$

Na tabela 4.1 pode-se observar alguns valores de entropia padrão de vaporização para determinadas substâncias. Há uma tendência, observada empiricamente, dos valores convergirem para aproximadamente  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Essa tendência é conhecida como a **regra de Trouton**.

Tabela 4.2 - Entalpia e entropia padrão de vaporização de líquidos

Substância	$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{vap}}$ (J/Kmol)
Água	40,7	109,1
Benzeno	30,8	87,2
Cicloexano	30,1	85,1
Metano	8,18	73,2
Sulfeto de hidrogênio	18,7	87,9
Tetracloroeto de carbono	30,0	85,8

Fonte: ATKINS; DE PAULA (2010).

Retornando ao conceito de equilíbrio entre as fases na transição líquido-vapor, na equação de Clapeyron (4.19),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$$

A variação do volume molar da vaporização pode ser aproximada ao valor do volume molar do vapor, uma vez que o volume deste é muito superior ao volume do líquido que o produziu:

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g) \quad (4.35)$$

O termo  $\Delta_{\text{vap}}H$  pode ser substituído pela entropia de vaporização (Tabela 4.2). Considerando um gás ideal que possui volume molar de aproximadamente  $25 \text{ l}$  a  $1 \text{ bar}$ , obtém-se como principal consequência da regra de Trouton:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{2,5 \times 10^{-2} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}} = 3,4 \times 10^3 \text{ Pa K}^{-1}$$

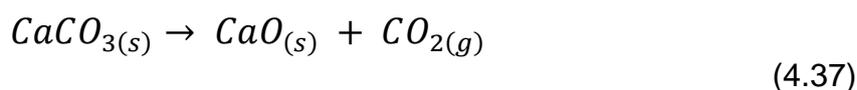
Ou,

$$\frac{dT}{dP} = 29 \times 10^5 \text{ K Pa}^{-1} = 29 \text{ }^\circ\text{C}/\text{bar} \quad (4.36)$$

Como  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , uma variação de 1 bar na pressão provoca um deslocamento de 29 K (ou  $^\circ\text{C}$ ) na temperatura de transição.

#### 4.3. LEI DE HESS

A Análise Termobarométrica, como visto no capítulo anterior, permite obter a entalpia e entropia de uma reação através da pressão e temperatura medidas. A entalpia, em particular, está diretamente relacionada à energia envolvida na transição fase dessas reações. A lei de Hess permite calcular a entalpia de uma reação a partir das espécies envolvidas: A entalpia da reação ( $\Delta H$ ) é igual à soma das entalpias de formação dos produtos subtraída da soma das entalpias de formação dos reagentes. Como exemplo toma-se a reação de decomposição do Carbonato de Cálcio.



Sabe-se, através de valores tabelados encontrados em manuais de química laboratorial, que as entalpias padrão de formação ( $H_f$ ) dos constituintes envolvidos são:

$$H_f \text{ CaO}_{(s)} = -635,5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_f \text{ CO}_{2(g)} = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$H_f \text{ CaCO}_{3(s)} = -1207 \text{ kJ/mol}$$

Esses valores, através da lei de Hess fornecem para a reação uma entalpia de

$$\Delta H_{\text{reação}} = +177,5 \text{ kJ/mol}$$

O sinal positivo significa que a reação é endotérmica, ou seja, precisou de um acréscimo de 177,5 kJ de energia (calor), para a devida estequiometria molar, para acontecer.

Por definição, a entropia e a energia de Gibbs podem ser obtidas da mesma forma que a entalpia

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f S^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f S^\circ \\ \Delta_r G^\circ &= \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ\end{aligned}\tag{4.38}$$

Estas relações serão fundamentais para a consolidação dos resultados da técnica de Análise Termobarométrica a partir dos experimentos realizados, especialmente os que envolvem decomposições.

## 5. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar a Análise Termobarométrica e suas limitações aplicando-a à decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado. Para tal é necessário o desenvolvimento de vários objetivos específicos com relação ao aparato experimental, desenvolvimento da técnica e a análise dos fenômenos envolvidos.

Os objetivos específicos relacionados ao aparato experimental são:

- Construir e detalhar aparelhos de Análise Termobarométrica destinados aos tratamentos térmicos;
- Construir um aparato experimental para monitoramento do medidor, e forno com controle de temperatura destinado ao tratamento térmico de compostos;
- Construir uma bancada de calibração destinada aos experimentos.
- Identificar as limitações do medidor de pressão e levantar os parâmetros que podem ser obtidos com ele.

A técnica em questão até o momento só foi aplicada a síntese de compostos, portanto há diversos fatores a serem adequados à decomposição com fases gasosas. Assim o objetivo relacionado ao desenvolvimento da técnica é:

- Fundamentar a técnica de Análise Termobarométrica aplicada a decomposição com produtos gasosos de acordo com os princípios da termodinâmica;
- Verificar as Vantagens e possíveis limitações da técnica em questão quando aplicada a decomposição com fases gasosas.

Dentre os objetivos relacionados à experimentação destacam-se:

- Realizar experimentos variando os parâmetros experimentais e verificar as suas consequências;
- Comparar os resultados obtidos das medidas diretas de pressão e temperatura para cada etapa da decomposição estudada com os de outras técnicas de análise térmica;
- Obter os parâmetros termodinâmicos relacionados a transição de fase e conservação de energia da reação de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado.

## 6. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

### 6.1. O OXALATO DE CÁLCIO HIDRATADADO

A decomposição escolhida para ser caracterizada com o auxílio do TBA, foi a do Oxalato de Cálcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). O composto é dito monohidratado por possuir uma molécula de água em sua composição, ainda que não seja por ligação química. A interação existente é proveniente da atração dipolar entre as moléculas envolvidas (TAZZORIO; DOMENEGHETTI, 1980). Trata-se de um cristal iônico monoclinico de baixa solubilidade derivado do ácido oxálico. Possui massa molar de 146,1 g, na sua forma monohidratada, e é composto por um íon  $\text{Ca}^{2+}$  e um íon oxalato ( $\text{OOC} - \text{COO}$ ) conforme a representação de sua estrutura na Figura 6.1.

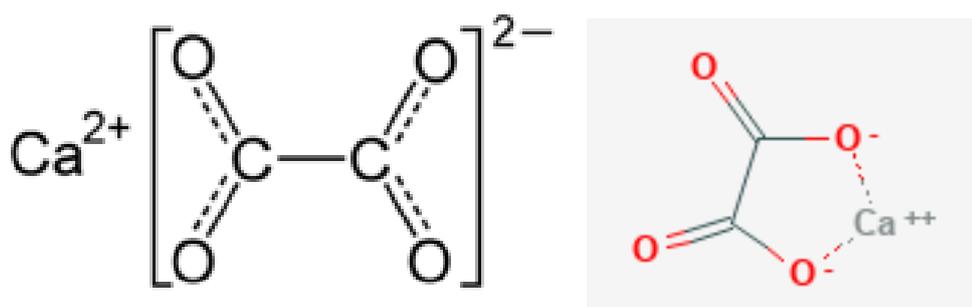


Figura 6.1 – Estrutura do Oxalato de Cálcio sem hidratação (Anidro). Fonte: NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (2008)

O  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pode ser encontrado naturalmente em algumas plantas<sup>9</sup>, não é venenoso porem seus cristais aciculares<sup>10</sup> podem perfurar as mucosas da vias aéreas provocando edemas levando ao sufocamento. Ou seja, deve ser manipulado obrigatoriamente com o uso de equipamento de segurança. Este composto também pode ser encontrado em calcificações de barris de armazenamento de cerveja (*Beerstone*) e corresponde a cerca de 70% da constituição dos cálculos renais. Na indústria é usado principalmente na produção de abrasivos e agentes branqueadores (PÉREZ, 2013).

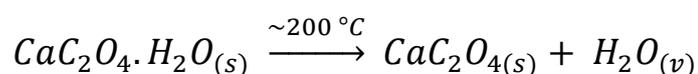
<sup>9</sup> É encontrado em altas concentrações na arácea *Dieffenbachia seguine* (comigo-ninguém-pode).

<sup>10</sup> Formam as ráfides em forma de agulha.

O oxalato de cálcio monohidratado, também conhecido como Whewellita<sup>11</sup>, apresenta três etapas de decomposição em temperaturas distintas e principalmente por este fato, e por ser relativamente de baixo custo, é utilizado como calibrante de balanças termogravimétricas (TGA).

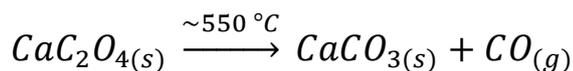
As etapas da decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  estão representadas nas reações a seguir:

1ª etapa:



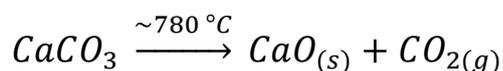
$$\text{Perda de massa molar: } \frac{18,0}{146,1} = 12,3\%$$

2ª etapa:



$$\text{Perda de massa molar: } \frac{28,0}{146,1} = 19,2\%$$

3ª etapa:



$$\text{Perda de massa molar: } \frac{44,0}{146,1} = 30,1\%$$

(6.1)

As etapas de decomposição descritas nas reações 6.1 foram o fator determinante para a escolha do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como amostra nos experimentos com Analisador Termobarométrico. Pode-se num mesmo experimento verificar três transições com temperaturas e pressões distintas, fato que ameniza a necessidade de reprodução de determinados testes. Essas etapas serão, ao longo do trabalho, por vezes denominadas pelos seus produtos gasosos:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  respectivamente.

---

<sup>11</sup> O Oxalato de cálcio pode ocorrer principalmente em quatro formas: anidro, whewellita (monohidratado), weddelita (dihidratado) e mais raramente caoxita (trihidratado)(OLIVEIRA, 2013).

## 6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para que as análises sejam feitas corretamente, os reagentes devem ter a mesma composição indicada pela reação química. Para que houvesse essa garantia, as amostras de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bem como as dos produtos sólidos de sua reação, foram caracterizadas com o auxílio de difração de raios-X (DRX) (Figura 7.9). Todas as medidas de DRX foram realizadas com as amostras na forma de pó, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), e varredura de ângulo ( $2\theta$ ) de 10 a  $80^\circ$  em intervalos de  $0,02^\circ$ . Foram utilizados dois difratômetros, um da marca Shimadzu localizado no LMC, e outro da marca Rigaku localizado no LEMAG.

## 6.3. ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA

### 6.3.1. Características do Analisador Termobarométrico

O Analisador Termobarométrico (TBA) é composto de dois medidores. Um termopar tipo K (Figura 6.2.a), ao lado da ampola para medir a temperatura da amostra e um medidor de pressão (Figura 6.2.b) conectado à ampola (Figura 6.2.f). O equipamento foi modificado em 2002 com a inclusão de um termômetro analisador de diferencial de temperatura (DTA) composto de dois termopares acoplados (Figura 6.2.l) (BARROS et al., 2004)<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup> O reagente ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) é fornecido pela VETEC, e possui 99,9 % de pureza. O difratograma de Raios-X deste encontra-se no Apêndice B.

<sup>13</sup> O Analisador Termobarométrico com o termômetro DTA foi apresentado pela primeira vez no Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 2002, em Caxambú, com o nome de Analisador Isocórico (BARROS et al., 2002).

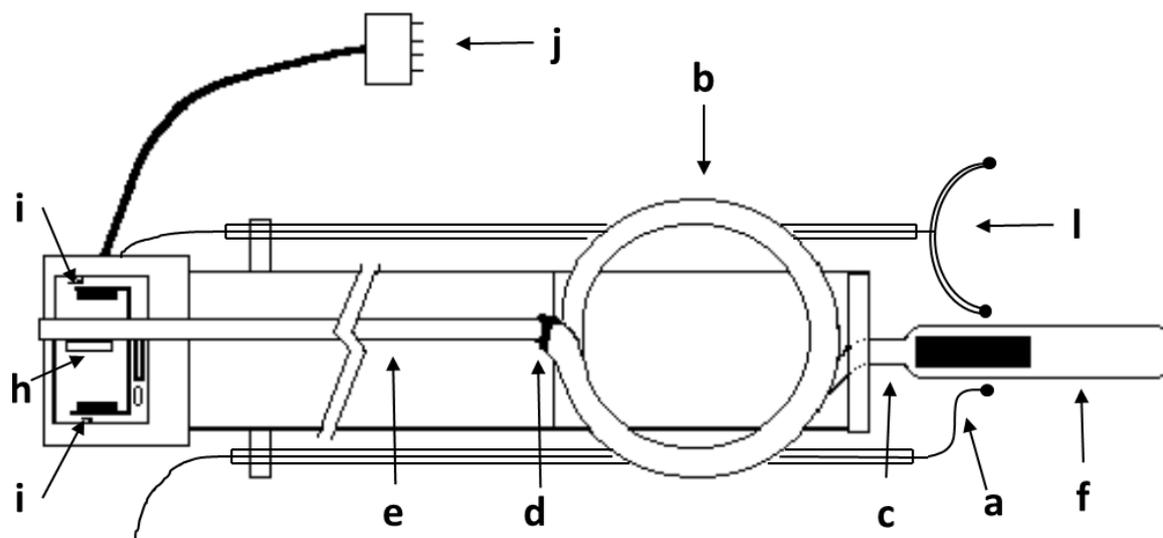


Figura 6.2 – Diagrama detalhado do Analisador Termobarométrico. A ampola de quartzo (f) é ligada à extremidade aberta do tubo sensor de pressão (c). Na extremidade fechada (d) da espiral (b) está ligado o ponteiro (e) onde é fixado um ímã (h) que fica entre duas sondas de efeito Hall (i). As sondas permitem detectar variações de décimos de milímetro na posição do ímã e conseqüentemente detectar pequenas variações devidas à deformação elástica do quartzo provenientes da pressão interna no sensor. Fonte: adaptada de CUNHA (1999).

O medidor de pressão tem seu princípio de funcionamento baseado no manômetro do tipo *Bourdon*. Este medidor de pressão consiste em um tubo metálico achatado e curvado. O gás realiza uma força maior sobre a parede com maior área do tubo tendendo a deixá-lo reto. Manômetros desse tipo são comumente encontrados em equipamentos comerciais e científicos, entretanto, normalmente possuem sua espiral feita de cobre. Os tratamentos térmicos para os quais o TBA foi desenvolvido possuem altas temperaturas, o cobre se tornaria inviável à construção do aparelho. Seu ponto de fusão é de 1085 °C. O quartzo é um material mais apropriado para este fim, pois, se funde a uma temperatura em torno de 1.500 °C.

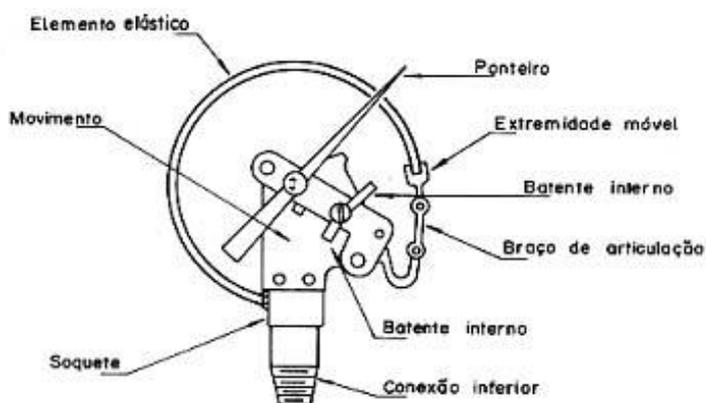


Figura 6.3 - Manômetro do tipo *Bourdon* convencional. Fonte: TECNIAR (2016).

O quartzo também possui a vantagem de possuir um baixo coeficiente de dilatação linear, em torno de  $0,6 \times 10^{-6} \text{ m}^{\circ}\text{C}^{-1}$  (o do cobre é  $1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). Este fato facilita o dimensionamento da espiral para diferentes níveis de pressão e proporciona baixa incerteza na medida. Além disso, o quartzo também possui baixa reatividade química, o que justifica sua ampla utilização em pesquisas científicas nas áreas de Física e Química (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

Toda a estrutura do aparelho do aparelho destinada às medidas de pressão é construída em quartzo através da técnica *glassblowing*, como mencionado anteriormente. Contudo, por se tratar de uma técnica manual, o formato e as dimensões do aparelho, principalmente nas conexões da ampola da amostra (f) e espiral (b), podem ser alteradas no ato da construção. Este fato proporciona aparelhos distintos que podem ter diferentes aplicações (Figura 6.4). Aparelhos com uma pressão máxima menor possuem maior resolução, aparelhos com alto valor de pressão máxima podem ser utilizados em testes com amostras de massa maior, etc.

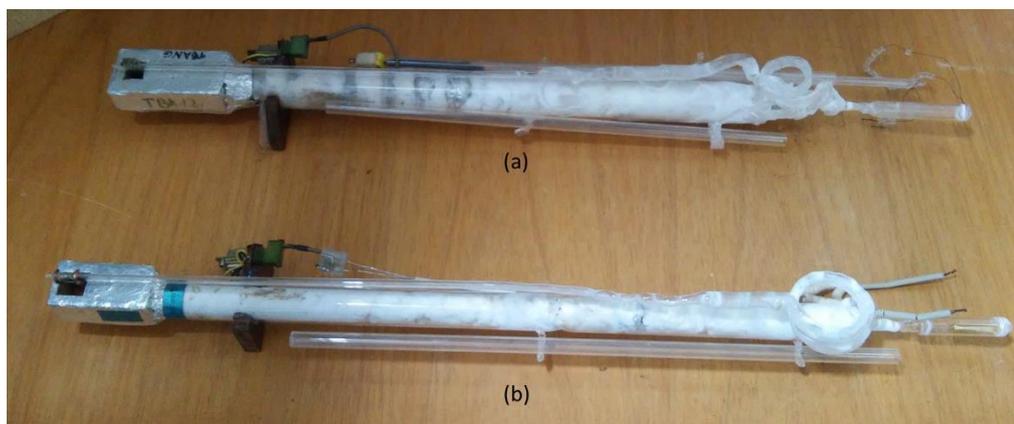


Figura 6.4 - Diferentes aparelhos TBA: (a) pressão máxima de 32 bar; (b) pressão máxima de 18 bar.

O aparelho elaborado para este trabalho possui uma espiral de quartzo com 203(9) mm de perímetro, que é o tubo sensor. O tubo que liga a espiral à ampola mede 49(5) mm. Uma ampola típica de um experimento de decomposição tem entre 60 mm e 70 mm. O aparelho foi montado com tubos de 8,0 mm de diâmetro interno e 1,0 mm de espessura. Considerando a perda de volume provocada pelo achatamento do tubo na confecção da espiral, pode-se estimar o volume total do recipiente destinado à decomposição. Esse volume calculado a partir das medidas citadas é de  $5,1(4) \times 10^{-6}$

m<sup>3</sup>. Esse valor será comparado com o estimado experimentalmente através da temperatura e pressão obtidas durante um TT no capítulo seguinte.

A Figura 6.2 também auxilia no entendimento a respeito do funcionamento do medidor de pressão. Uma variação da pressão interna na ampola de quartzo (f) deforma elasticamente a espiral (b) movimentando o ponteiro (e). O movimento do ponteiro é detectado por duas sondas de efeito Hall<sup>14</sup> (i) pois há um ímã (h) fixado neste, que se desloca entre as sondas. A diferença entre os sinais de tensão proveniente das sondas é enviada a um voltímetro (j) ligado a um computador, que possui um programa que transforma este sinal em medidas de pressão. Essa transformação depende de uma calibração que deve ser realizada antes do experimento.

Os medidores de temperatura são ligados a voltímetros ligados ao mesmo computador do medidor de pressão, que por sua vez também é responsável pelo controle do forno. Um programa dedicado ao TBA, contido no computador, controla simultaneamente o forno<sup>15</sup>, e as leituras de temperatura e pressão. O diagrama esquemático das ligações entre os aparelhos envolvidos pode ser visto na Figura 6.5.

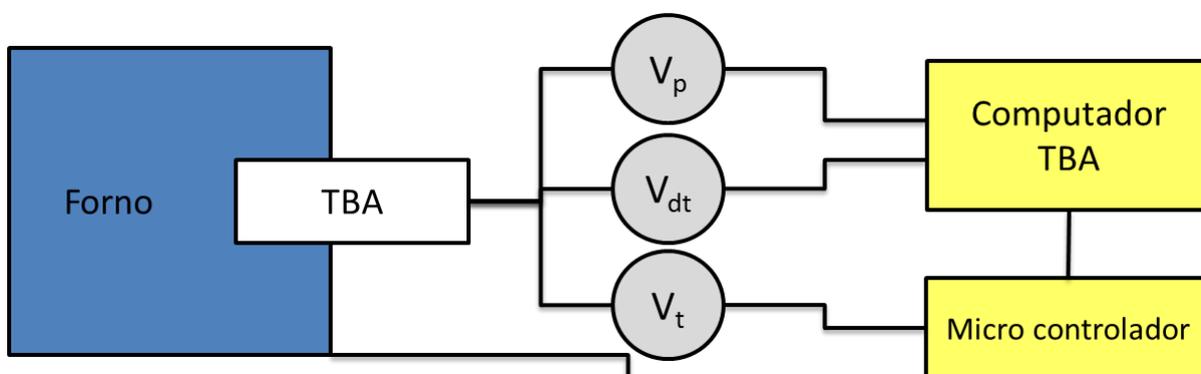


Figura 6.5 - Fluxograma das ligações entre os aparelhos envolvidos na Análise Termobarométrica. O TBA parcialmente introduzido no forno envia os sinais de tensão aos voltímetros destinados às medidas de pressão ( $V_p$ ), temperatura ( $V_t$ ), e DTA ( $V_{dt}$ ). Estes são ligados a um computador que também controla o forno.

<sup>14</sup> As sondas de efeito Hall geram uma diferença de potencial em seus terminais de saída quando imersas em um campo magnético e alimentadas por uma determinada corrente. A intensidade do sinal é proporcional ao campo magnético e a tensão varia com um valor máximo determinado pela tensão de alimentação (BRAGA, 2014).

<sup>15</sup> O programa de controle do forno foi desenvolvido no próprio LPT-LMC pelo corpo técnico e segue o padrão PID (Proporcional, Integral e Derivativo).

Todos os aparelhos eletrônicos estão dispostos em um rack que é conectado ao forno que fica em uma sala exclusivamente dedicada à preparação, calibração e experimentos de análise termobarométrica (Figura 6.6)

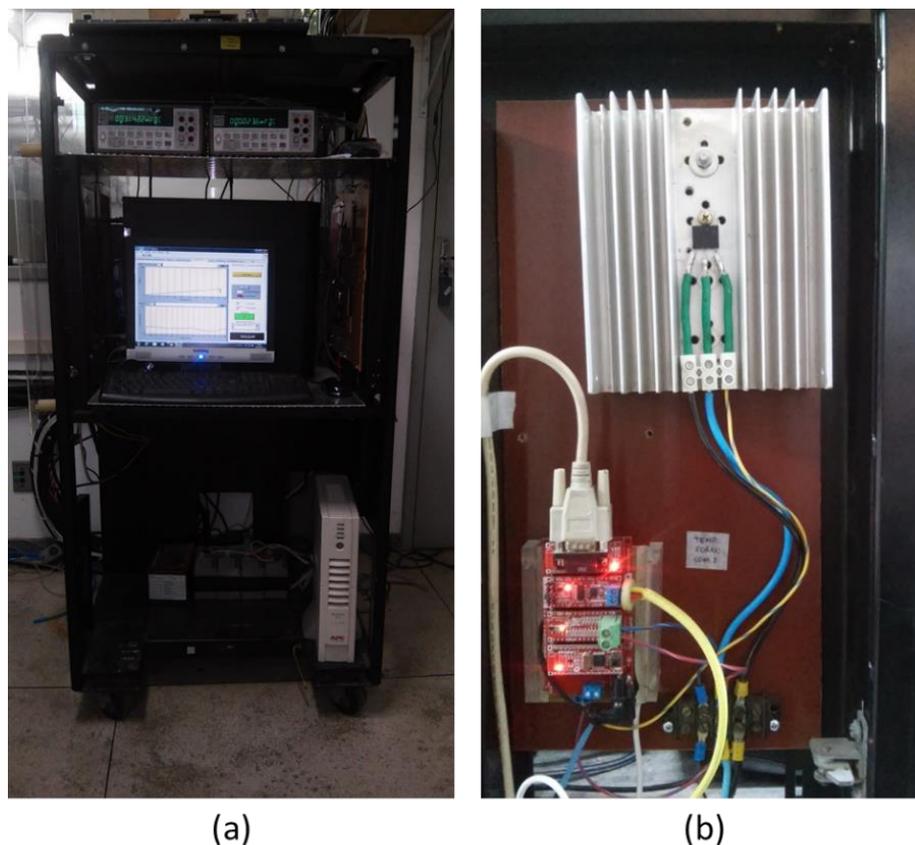


Figura 6.6 - (a) Rack dedicado a análise termobarométrica. (b) Destaque do microcontrolador utilizado para controle do forno.

O termômetro que fornece a temperatura da amostra é um termopar do tipo “K”<sup>16</sup> envolto por um tubo de quartzo como suporte com o ponto de junção tocando a ampola com a amostra. A amostra deve ficar próxima, o quanto possível, desta junção. Esse tipo de termômetro, associado à eletrônica presente em todo o aparato, fornece uma incerteza de  $\pm 1$  °C nas medidas de temperatura.

---

<sup>16</sup> O termopar do tipo K também é conhecido pelas ligas metálicas das quais são feitos seus filamentos: Cromel/Alumel. O Cromel (90% Ni, 10% Cr) é o termoelemento positivo e o Alumel (95% Ni, 2% Al, 2% Mn, 1% Si) é o termoelemento negativo. Este tipo de termopar é comumente aplicado à faixa de temperatura de -200 °C à 1200°C e sua sensibilidade, aproximadamente linear, é da ordem de  $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . O intervalo da F.E.M. produzida é de -6,458mV a 48,883 mV (SHTARGOT; MIRZA, 2011).

O termômetro DTA é um termopar de duas junções do tipo Cromel/Alumel/Cromel. Este arranjo permite encontrar, através da F.E.M. produzida, a diferença de temperatura entre as duas junções. Assim, uma das junções é posta tocando a ampola que contém a amostra e a outra é fixada mais afastada desta. Esta configuração é ideal para observar transições de fase (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), entretanto neste aparelho só é realmente eficiente para grandes quantidades de amostra (acima de 2 g).

A Figura 6.7 mostra como o TBA é posicionado em relação ao forno, do tipo mufla, durante os experimentos com tratamento térmico. Como a conexão entre o ponteiro e a espiral é fechada (Figura 6.2), a espiral presente dentro do forno garante equilíbrio térmico com o tubo que contém a amostra, evitando possíveis condensações de vapores em contato térmico com a região externa ao forno durante um experimento. A porta do forno é parcialmente fechada com tijolos refratários e lã térmica de forma a permitir apenas o movimento do ponteiro do aparelho.

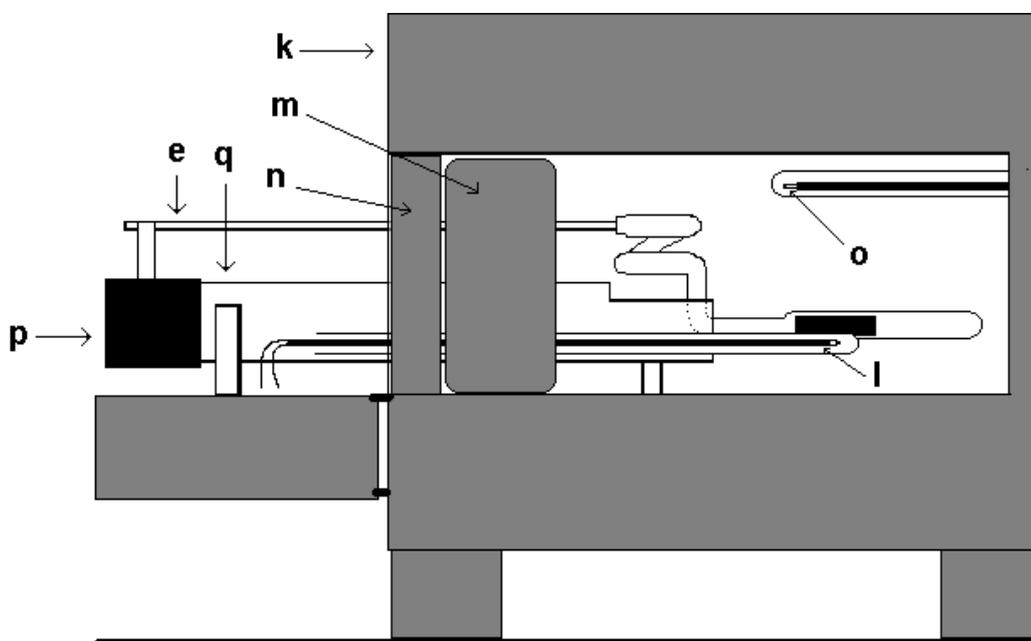


Figura 6.7 – O TBA instalado em um forno do tipo mufla (k). O termopar (l) é envolto por um tubo de quartzo e fica ao lado da amostra. A espiral que sofre a deformação elástica de acordo com a pressão interna do aparelho fica à mesma temperatura da amostra enquanto o ponteiro (e) oscila externamente ao forno para indicar a pressão através do conjunto sensor de sondas de efeito Hall (p). O controle de temperatura do forno possui um termopar independente (o). O fechamento do forno é feito com tijolos refratários (m) e lã térmica tipo Kawool<sup>R</sup> (n).

O programa desenvolvido no laboratório para controle do analisador termobarométrico fornece informações sobre todos os procedimentos eletrônicos envolvidos no experimento. No mesmo software é possível programar o tratamento térmico e acompanhar as medidas diretas envolvidas na análise termobarométrica (Figura 6.8.a). Assim, o programa fornece, em formato [.dat], uma planilha contendo dados como tempo, programação de aquecimento ou resfriamento, potência aplicada no forno, temperatura do forno, amostra e DTA, pressão, etc. A partir da coleta do arquivo referente ao experimento este é submetido ao tratamento de dados que é realizado em um programa de confecção de gráficos (Origin 6.0) licenciado ao LPT – UFES. Também foi desenvolvido um programa de leitura de dados para consultas rápidas dos resultados dos experimentos (Figura 6.8.b).

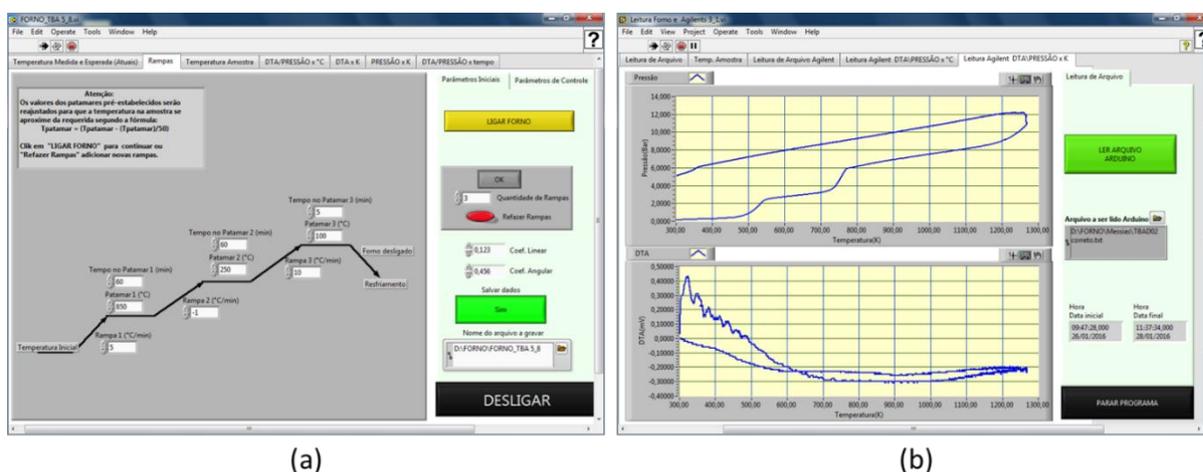


Figura 6.8 - (a) Tela de programação do tratamento térmico do programa do TBA. (b) Tela com os gráficos P x V e DTA x T do programa de leitura de arquivos TBA.

Como resultado direto, a análise termobarométrica fornece um diagrama P x T (Figura 6.9) que pode ser exibido com o ciclo total ou aquecimento e resfriamento separadamente. Neste trabalho foram utilizados os três modelos de gráficos de acordo com o fenômeno físico abordado.

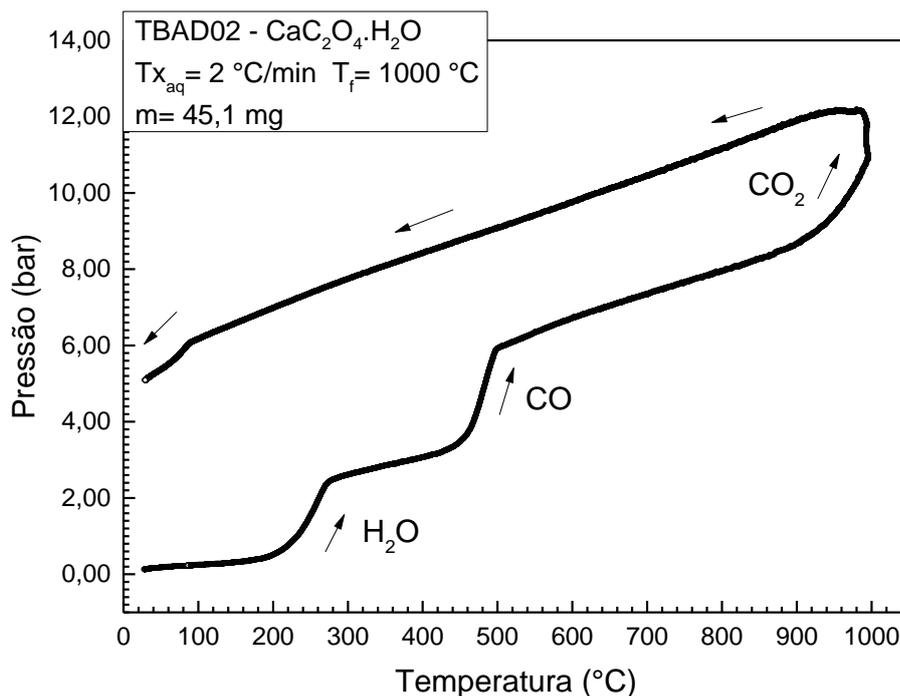


Figura 6.9 - Exemplo de diagrama P x T para uma análise termobarométrica da decomposição do oxalato de cálcio hidratado com acompanhamento de aquecimento e resfriamento.

### 6.3.2. Calibração do Analisador Termobarométrico

A calibração é necessária para que os sinais de tensão gerados pelas sondas de efeito Hall sejam transformados em medidas de pressão. É fundamental que antes de cada experimento o TBA seja calibrado, pois a temperatura do tratamento térmico da amostra acima de  $800^\circ\text{C}$  pode proporcionar pequenas deformações que influenciarão na acurácia do aparelho.

O procedimento de calibração é realizado em uma bancada diferente da bancada de testes, preparada para este fim (Figura 6.10). A bancada possui um manômetro com fundo de escala de 10 bar e precisão de  $5 \times 10^{-3}$  bar, um voltímetro com fundo de escala de 4,0000 mV e precisão de  $0,5 \mu\text{V}$ , e um recipiente de segurança que contém o TBA durante o procedimento.



Figura 6.10 - Bancada de calibração do Analisador Termobarométrico. A placa de acrílico e os tijolos são utilizados para a segurança do operador. O voltímetro de alta resolução (Direita) é o mesmo utilizado nos experimentos.

Durante o procedimento, o Analisador Termobarométrico é submetido a diferentes níveis de pressão que geram, por sua vez, leituras de tensão provenientes das sondas de efeito Hall. As medidas de pressão e tensão geram uma curva na qual os coeficientes linear e angular são utilizados como dados iniciais do programa de leitura. Um exemplo de curva de calibração pode ser visto na Figura 6.11. É importante destacar o comportamento linear da pressão em função da tensão, o que reforça a vantagem da aplicação do quartzo na confecção do medidor.

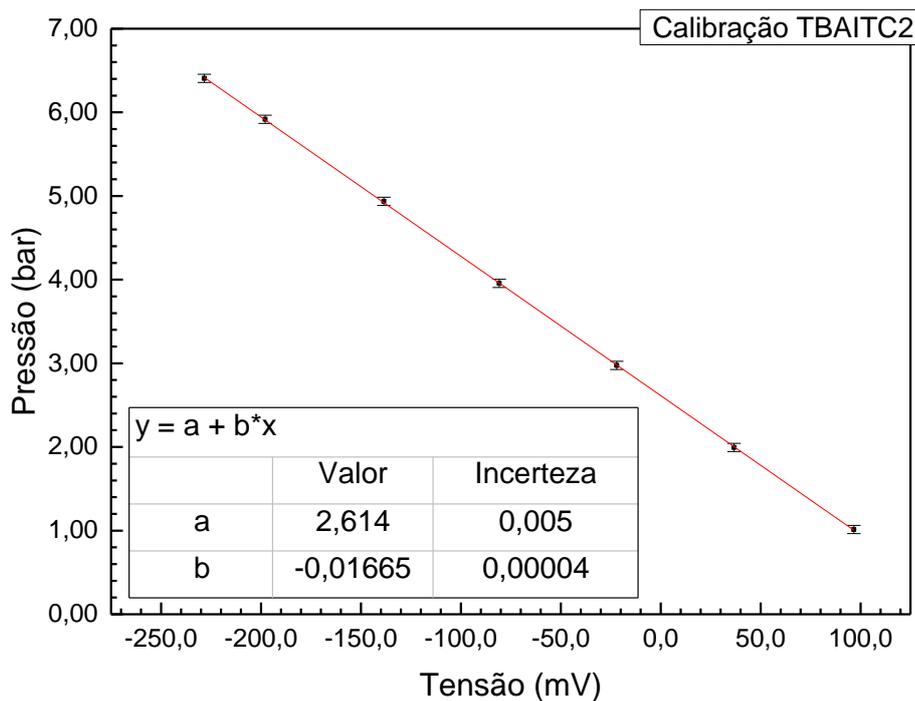


Figura 6.11 - Exemplo de Calibração do aparelho TBA. Segunda calibração realizada no aparelho modelo IT.

A incerteza relacionada à medida de pressão é obtida através das incertezas dos coeficientes angular e linear relacionados com a incerteza da medida de tensão que é fornecida pelo equipamento. Assim, para todos os testes e calibrações a incerteza nas medidas de pressão é de 0,01 bar devido à alta resolução dos aparelhos empregados.

## 7. EXPERIMENTOS E RESULTADOS

### 7.1. CUIDADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Diversos fatores devem ser levados em consideração na aplicação da Análise Termobarométrica a uma determinada reação. Como esta técnica está relacionada a medidas de pressão de vapor dentro de uma ampola de reação, é fundamental desenvolver um aparelho que suporte o nível de pressão ao qual é submetido. É muito importante que o intervalo de leitura do aparelho esteja compatível com a faixa de pressão que a reação apresentará. Ou seja, a confecção da espiral de medida de pressão é dimensionada para que sua oscilação não ultrapasse o limite de leitura imposto pela localização das sondas de efeito Hall.

A estequiometria da reação também fornece um parâmetro fundamental ao experimento, ou seja, é através do cálculo estequiométrico que se obtém a quantidade de amostra (reagente) necessária para que a pressão durante o tratamento térmico não supere a pressão máxima suportada pelo aparelho. Neste trabalho, os experimentos de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram previamente dimensionados para que a pressão na ampola não ultrapassasse 15,0 bar, evitando uma possível ruptura desta. A Tabela 7.1 mostra a massa, os demais parâmetros experimentais iniciais e a pressão máxima alcançada em cada experimento realizado.

Tabela 7.1 - Parâmetros experimentais iniciais e pressões obtidas nos experimentos de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Experimento	Massa inicial da amostra(mg)	Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temperatura máxima programada ( $^{\circ}\text{C}$ )	Etapas da decomposição	Pressão inicial (bar)	Pressão final (bar)
TBAD01	43,6	2	900	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	0,13	8,64
TBAD02	45,1	2	1000	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> , 3 <sup>a</sup>	0,13	10,73
TBAD03	48,4	2	600	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	0,03	8,14
TBAD04'	48,4	5	500	-	1,95	6,80
TBAD05*	22,5	2	600	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	1,28	2,82
TBAD06	15,9	5	800	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	0,34	2,73
TBAD07	10,5	5	800	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	0,49	2,51
TBAD08	30,1	5	800	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup>	0,41	4,62
TBAD09	15,1	5	1100	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> , 3 <sup>a</sup>	0,10	2,74

' Realizado com o produto do experimento TBAD03; \* Ampola com orifício.

Outro fator a ser levado em consideração diz respeito a acurácia do aparelho. Para evitar leituras errôneas produzidas por possíveis contaminações, cada aparelho TBA é exclusivo para cada série de experimentos destinados a mesma reação química. Esse procedimento permite que apenas os constituintes envolvidos na reação participem delas de fato. Esta prática se faz útil, pois é característica inerente aos gases ocuparem todo o volume em que estão inseridos, neste caso a ampola (que é substituída em todos os experimentos), o tubo de conexão e a espiral sensor de pressão.

Outro procedimento adotado foi o envelopamento da amostra em ouro (Figura 7.1), para que o material sólido residual não tivesse contato com a ampola de quartzo, que apesar de inerte, possui certa reatividade com alguns metais em altas temperaturas (CUNHA, 1999).



Figura 7.1 - Envelope porta-amostra feito de ouro.

O fechamento da ampola é realizado mediante fusão do tubo de quartzo do qual ela é feita. Para que o aquecimento provocado por esta fusão não impeça o selamento da ampola, devido a expansão do gás nela contido, deve-se reduzir a pressão desta. Desta forma, o aparelho é conectado à uma bomba de vácuo. Todavia, esse procedimento interfere na atmosfera inicial do experimento. Além disso, o selamento deve ser feito resfriando a região da amostra para que não ocorra o processo de termólise acidentalmente.

## 7.2. TEMPERATURA E PRESSÃO DAS ETAPAS DE DECOMPOSIÇÃO

Os processos de análise térmica aplicados a decomposições geralmente são isobáricos, ou apresentam pequenas variações na pressão. Como visto anteriormente, análises como a TGA ou DSC são feitas à pressão ambiente, podendo-se variar apenas o fluxo do gás de arraste. Esse procedimento não é capaz de alterar significativamente a pressão sobre a amostra. No capítulo 4 foi exposto que a temperatura de uma transição (decomposição) pode ser alterada juntamente com a pressão quando fixado o volume. Assim, é esperado um deslocamento nas temperaturas de transição em pelo menos uma das etapas da decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

A Figura 7.2 é referente a uma análise termobarométrica da decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado. Em destaque é mostrada as temperaturas e pressões referentes aos picos da curva  $dP/dT$ , ou seja, onde ocorre a maior taxa de transição no processo de termólise. A mesma decomposição, realizada com a TGA, pode ser observada na Figura 7.3.

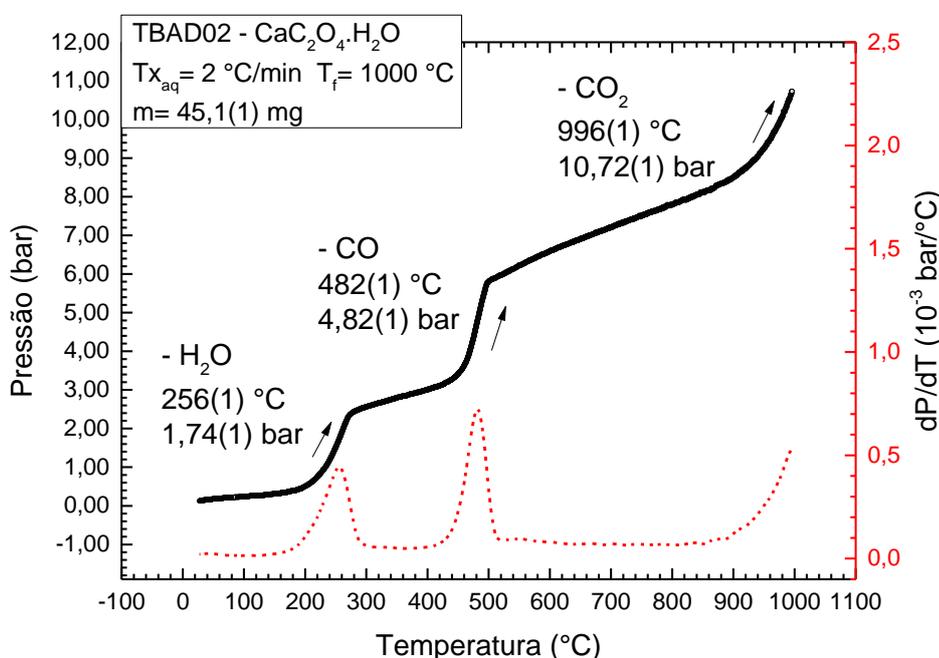


Figura 7.2 - Decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TBA), teste TBAD08, com destaque para as etapas de transição.

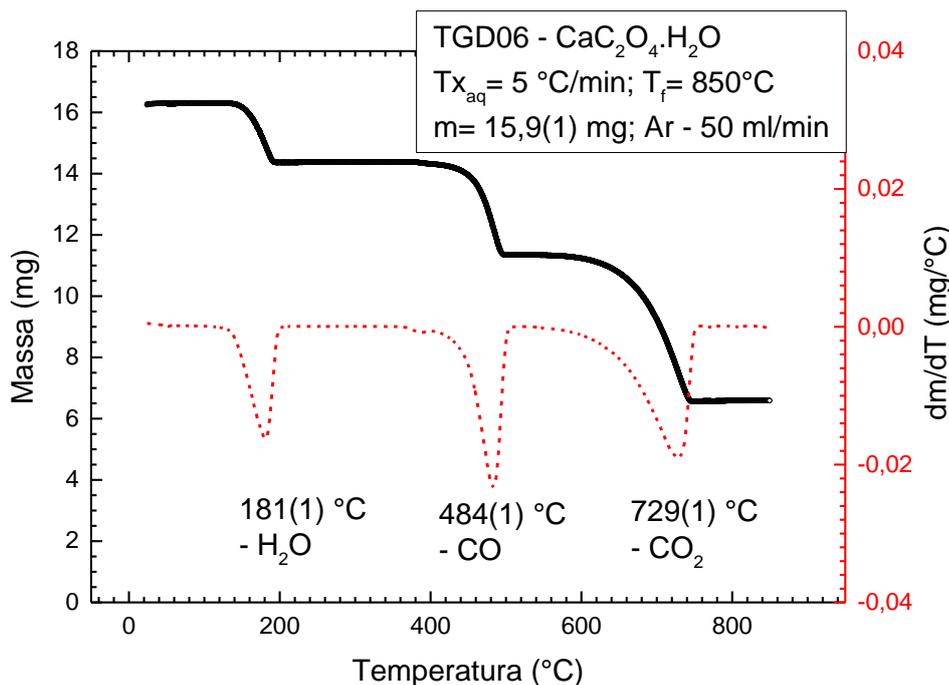


Figura 7.3 - Decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TGA), teste TGD06, com destaque para as etapas de transição.

Observando os dois gráficos acima, nota-se que apenas a temperatura da segunda etapa de decomposição foi a mesma para as duas técnicas, considerando que para ambas a incerteza é de  $\pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Este fato pode ser explicado por três fenômenos distintos, uma vez que se observam situações diferentes para cada etapa de decomposição.

A primeira etapa da decomposição é referente a liberação de vapor de água. A água presente na hidratação do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  não está ligada quimicamente à molécula de oxalato de cálcio, como mencionado anteriormente. Portanto, a transição de fase que ocorre nesta etapa exige muito menos energia do que uma quebra de ligação química. A força existente neste caso é proveniente da atração entre dipolos representados pelas moléculas de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Nas ligações químicas a força é interatômica e é necessária uma quantidade distinta de energia para que ocorra a quebra destas. As interações moleculares estão mais suscetíveis a variações da rede nas quais elas estão localizadas. Assim, agitações térmicas provocam mudanças nas distâncias médias entre as moléculas e consecutivamente altera o potencial atrativo entre as mesmas. Semelhante ao que ocorre na mudança de estado de uma substância pura (ATKINS; DE PAULA, 2010). Apesar de ser uma transição de fase semelhante a uma

mudança de estado, esta etapa da decomposição possui um nível de energia mais alto para que ocorra. Não se trata de uma simples evaporação de H<sub>2</sub>O. Contudo pode-se verificar se é compatível com a principal consequência da regra de Trouton citada no Capítulo 4. Ou seja, para 1 bar acrescido na pressão espera-se um deslocamento positivo de 29°C na temperatura de transição. Considerando a pressão e temperatura no experimento de TG igual a 1,01(1) bar e 181(1)°C respectivamente, e tomando a pressão desse experimento obtida com o TBA (1,74(1) bar) obtemos uma temperatura esperada de

$$\left[ (1,74(1) \text{ bar} - 1,01(1) \text{ bar}) \times 29 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{bar}} \right] + 181(1) ^{\circ}\text{C} = 202(2) ^{\circ}\text{C}$$

A temperatura obtida ainda é 25 % maior que essa temperatura esperada para uma evaporação. Entretanto quando é tomado um número maior de experimentos, observa-se uma tendência ao valor esperado para dT/dP. Na Figura 7.4 é possível verificar esse comportamento. Um ajuste linear dos pontos experimentais referentes à primeira etapa de decomposição traz o valor de 29(3)°C/bar.

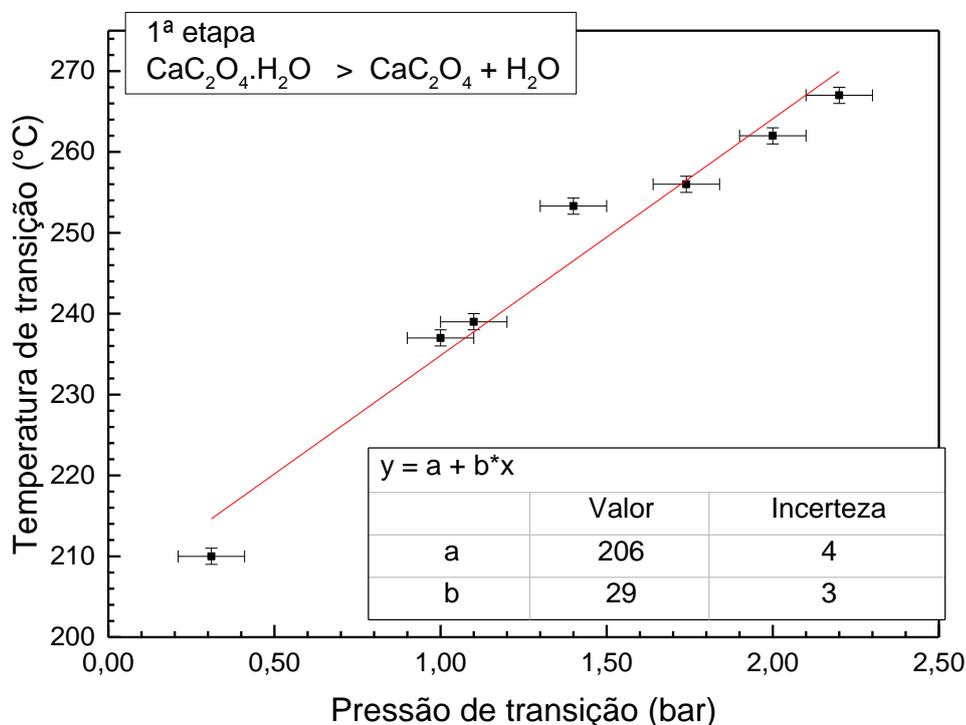


Figura 7.4 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da primeira etapa de decomposição do CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O de vários experimentos.

A segunda etapa é representada por uma quebra de ligação química, portanto, há um valor bem definido de energia. Uma variação na pressão provoca um efeito contrário ao esperado em uma evaporação. De fato, a pressão aumenta a quantidade de choque de moléculas no estado gasoso com a amostra sólida. Estatisticamente, há um aumento no número de estados disponíveis de maior energia. Este fato proporciona uma redução no nível de temperatura de transição (Figura 7.5).

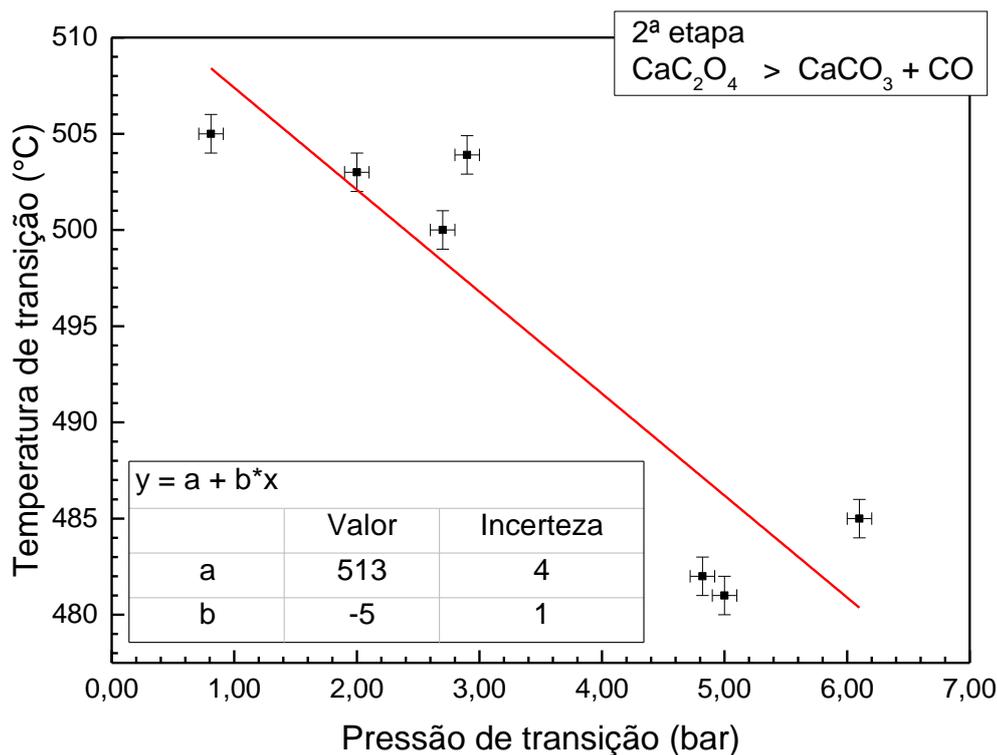


Figura 7.5 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da segunda etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de vários experimentos

A variação na temperatura em função da pressão ( $-5^\circ\text{C}/\text{bar}$ ) é relativamente baixa quando comparada com a primeira etapa ( $29^\circ\text{C}/\text{bar}$ ). De fato, pode-se observar este fato quando se compara a temperatura desta transição obtidas com o TBA e com a TGA. Para o exemplo das Figuras 7.2 e 7.3 são  $482(1)^\circ\text{C}$  e  $484(1)^\circ\text{C}$  respectivamente.

A terceira etapa da decomposição ( $\text{CO}_2$ ), assim como a segunda, é uma quebra de ligação química, portanto, a energia de ligação também é influenciada pela pressão total do sistema. Mas, neste caso, ocorre outro fenômeno capaz de deslocar para níveis superiores a temperatura de transição. No Capítulo 4 foi discutida a influência da variação de pressão sobre a pressão de vapor e pressão total do sistema. Esta

possuía um caráter exponencial assim como o observado nas transições da Figura 7.2. O gás que compõe a atmosfera da ampola durante essa decomposição (CO) é composto pelos mesmos elementos que o gás que exerce a pressão de vapor para mudança de fase (CO<sub>2</sub>). As reações que ocorrem entre as substâncias envolvidas provocam um deslocamento no ponto de equilíbrio da transição, elevando a temperatura e pressão na qual ela ocorre.

Este fenômeno é relatado de forma semelhante na literatura, especialmente em experimentos de termogravimetria. Cavalheiro *et al* (1995), por exemplo, mostrou que o ponto de transição da terceira etapa é deslocado em mais de 200 °C quando o experimento é realizado com uma atmosfera CO<sub>2</sub>.

Tabela 7.2- Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado, com as diferentes atmosferas.

Atmosfera	Temperatura de Transição (° C)		
	I	II	III
Dióxido de Carbono	141-223	464-550	922-967
Gás Nitrogênio	152-207	440-522	604-752
Ar Sintético	137-207	419-509	625-761

Condições: Massa da amostra = 7,0 mg; taxa de aquecimento = 20°C/min; fluxo de gás de arraste = 100 ml/min

Fonte: CAVALHEIRO *et al.* (1995).

No experimento em questão, TBAD02, o pico de transição foi em 996°C, porém assim como na termogravimetria da Tabela 7.2 o intervalo de decomposição inicia em aproximadamente 920°C.

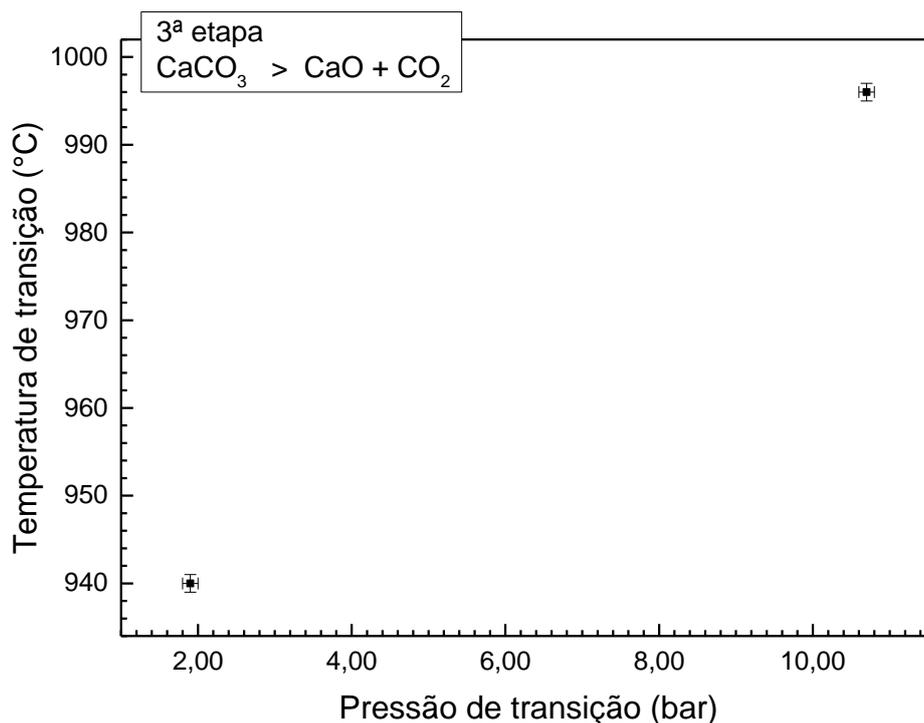


Figura 7.6 - Comportamento da temperatura e pressão de transição da terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : TBAD02 e TBAD09.

Apenas dois testes foram realizados com temperatura suficiente para que ocorra a terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esse nível de temperatura provoca avarias no equipamento como já foi descrito no Capítulo 6. Ainda assim foi possível identificar a tendência do valor esperado para  $dT/dP$  (Figura 7.6).

Para se verificar a presença dos produtos gasosos ao final do tratamento térmico é necessário saber o volume do aparelho. No capítulo dedicado às características do aparelho foi relatado que o valor medido é de  $5,1(4) \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . Substituindo os valores de um ponto com atmosfera de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $325(1)^\circ\text{C}$ ;  $2,72(1) \text{ bar}$ ) na equação dos gases ideais ( $P = nRT/V$ ), para  $n = 2,984(7) \times 10^{-4} \text{ mol}$ , encontra-se o valor de  $5,366(8) \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . Como o volume encontrado é compatível com o esperado medido diretamente, este fato corrobora com a utilização da aproximação dos gases ideais para obtenção do volume. Outro aspecto importante da utilização desta aproximação é mostrado na Figura 7.7. Foram inseridas semirretas que tocam o eixo das temperaturas em  $-273,15^\circ\text{C}$  para comparar o comportamento das curvas de aumento e redução de pressão.

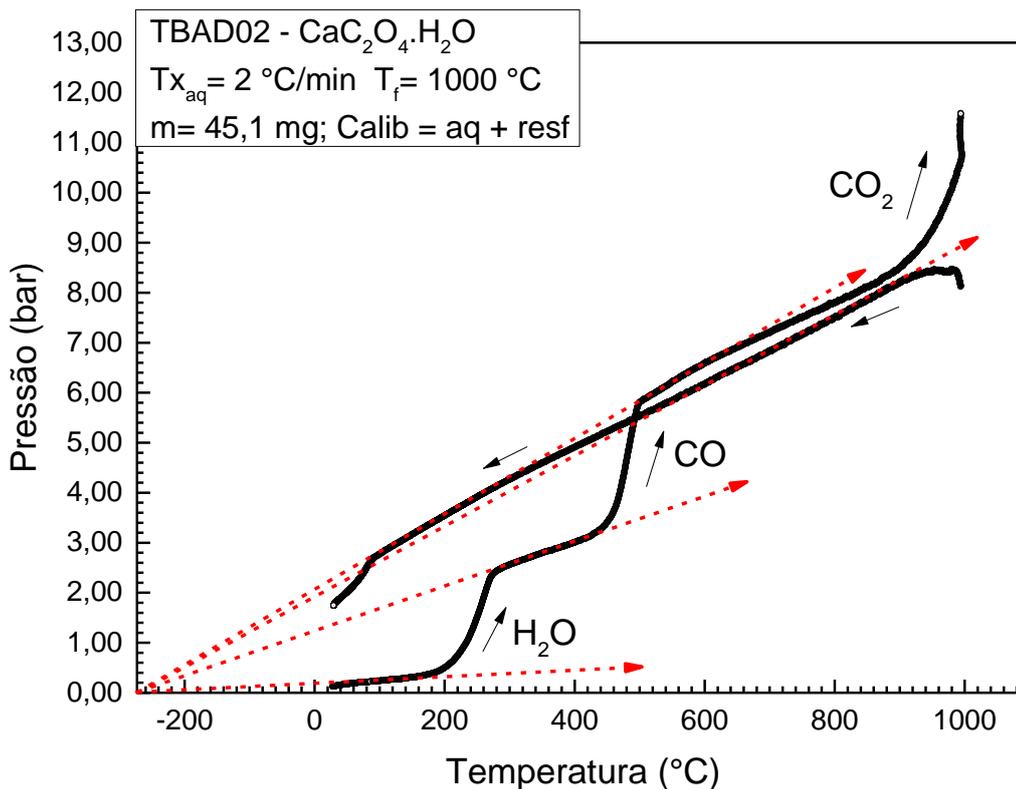


Figura 7.7 - Decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TBAD02) - com semirretas ( $P = nRT/V$ ) auxiliares. Os gases liberados indicam as etapas da decomposição.

De fato, o comportamento esperado para gases dessa natureza nesse nível de pressão (Figura 7.8) é o do gás ideal. O primeiro aumento gradual de pressão é realizado pela atmosfera residual da ampola, que conta com aproximadamente 70 % de  $\text{N}_2$  e o segundo e terceiro aumento são referentes à  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$  respectivamente. As regiões que se aproximam do comportamento dos gases ideais são as regiões onde não há transições de fases, ou seja, o aumento na pressão é diretamente proporcional à temperatura. As regiões onde há uma mudança abrupta na pressão representam as transições de fase. A curva inferior indica o comportamento da amostra no aquecimento e a superior no resfriamento. As curvas não se tocam no limite superior de temperatura pois a **calibração** do aparelho após o teste é diferente de quando este começou.

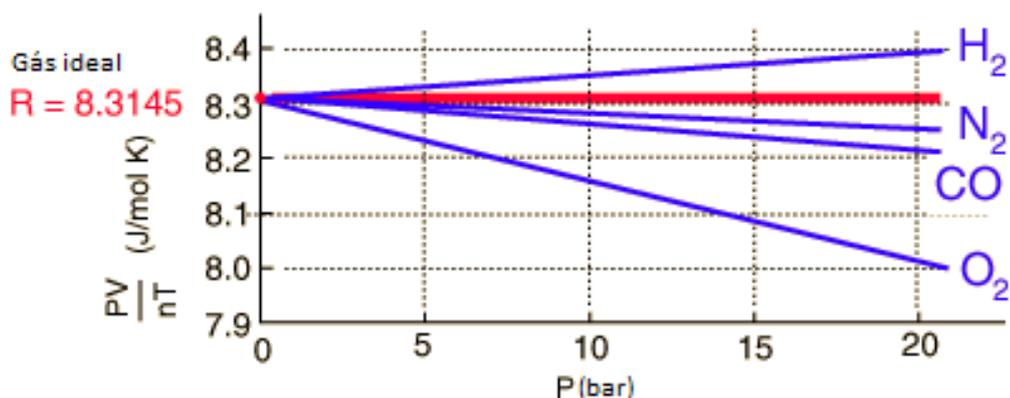


Figura 7.8 - Comportamento de vários gases referentes a constante dos gases ideais. Fonte: NAVE (2012).

Devido à alta reatividade do óxido de cálcio, especialmente em contato com  $H_2O$ , espera-se encontrar  $CaCO_3$  como produto sólido ao final do processo de resfriamento. Isso significa que o  $CO_2$  foi reabsorvido nesse processo restando apenas o  $CO$  na atmosfera da ampola. Esse fato é comprovado quando analisado o difratograma de raios-X da amostra final (Figura 7.9). Os picos que aparecem nesse difratograma são característicos do Carbonato de Cálcio na fase Calcita, a mais estável. Não há a presença do  $CaO$  (Figura 7.10) como seria esperado em um experimento de sistema aberto como a termogravimetria.

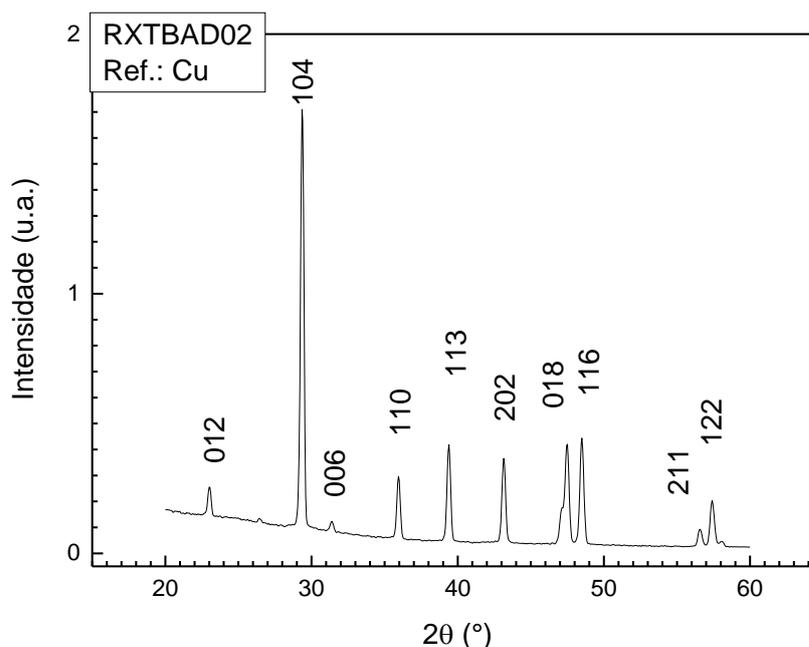


Figura 7.9 - Difratograma de raios-X do produto sólido do experimento TBAD02 após resfriamento com os picos característicos do  $CaCO_3$  (Calcita).

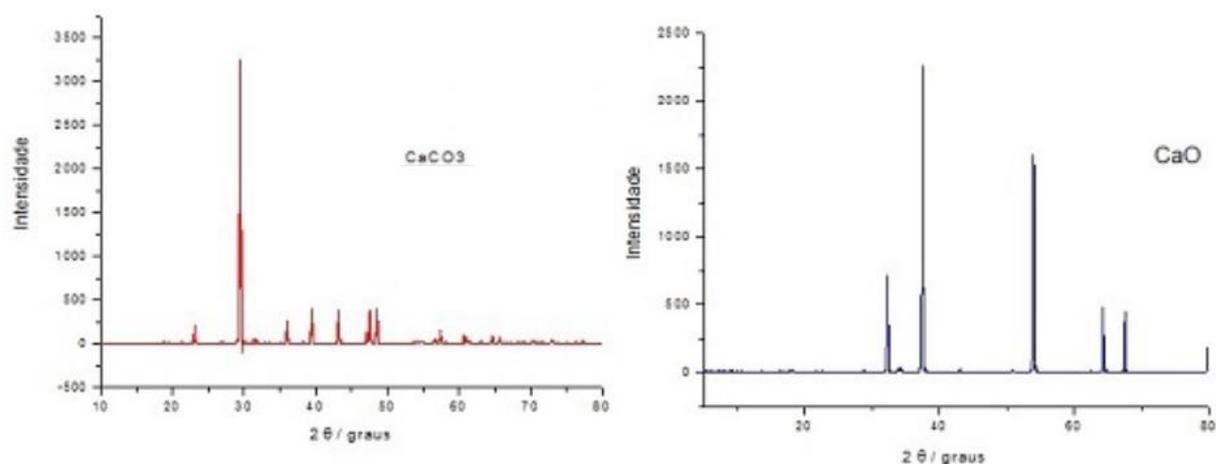


Figura 7.10 - Comparação entre difratogramas característicos: (a)  $\text{CaCO}_3$  e (b)  $\text{CaO}$ . Fonte: MELO et al. (2009).

Uma vez que se sabe qual a real reação ocorrida no processo de resfriamento dessa Análise Termobarométrica, pode-se verificar a pressão final do produto gasoso se corresponde a pressão esperada de  $\text{CO}$ . Novamente, utilizando a aproximação dos gases ideais, com a mesma quantidade de matéria do reagente ( $n = 2,984(7) \times 10^{-4}$  mol) devido aos coeficientes estequiométricos, e substituindo o valor da temperatura ao final do experimento ( $29(1)^\circ\text{C}$ ), obtém-se uma pressão esperada de  $1,39(1)$  bar. Os volumes dos produtos sólidos foram desconsiderados por serem menores que o valor da incerteza do volume total ( $5,366(8) \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ). Comparando com a pressão obtida no experimento ( $1,74(1)$  bar) obtemos um desvio de 24 %. Ou seja, a pressão na ampola é maior que a esperada. Isso significa que não houve recombinação de uma parcela das moléculas de  $\text{CO}_2$  na amostra, e/ou uma parcela das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  permaneceu na atmosfera da ampola em forma de vapor.

### 7.3. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS INDIRETOS: ENTALPIA, ENTROPIA E POTENCIAL DE GIBBS

A Figura 7.11 mostra outra decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , agora em destaque estão os intervalos de temperatura onde a decomposição é mais intensa e descreve um comportamento exponencial no gráfico. Devido ao comportamento da curva  $dP/dT$ , os intervalos foram encontrados ajustando a região dos picos a funções gaussianas,

sendo associados à largura a meia altura em torno do ponto de máximo. Os cálculos realizados a seguir mostraram que este é o intervalo mais conveniente para caracterização da transição de fase propriamente dita.

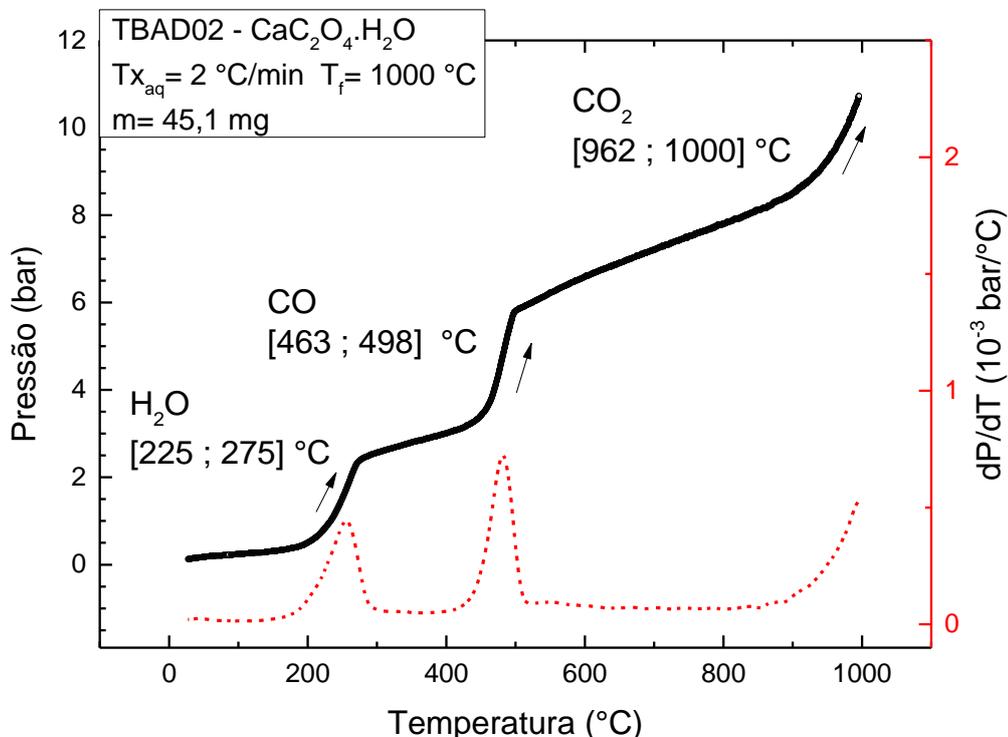


Figura 7.11 - Experimento TBAD02 com destaque para os intervalos de transições de fases.

Cada etapa da decomposição foi analisada separadamente. Entretanto, todas as reações têm em comum um aumento de pressão provocado pela atmosfera residual ( $P(\text{ar})$ ) presente na ampola devido ao processo de encapsulamento. A função relativa a esse aumento de pressão foi identificada e subtraída das etapas da decomposição.

A partir da equação de Van't Hoff (Seção 4.2)

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (7.1)$$

Foram elaborados gráficos que permitem obter a entalpia e entropia relacionadas a cada reação da decomposição. As Figuras 7.12, 7.13 e 7.14 mostram os valores obtidos a partir dos coeficientes lineares e angulares das curvas obtidas através de regressões lineares. De acordo com os índices estequiométricos de cada reação, a

constante  $K$  é reduzida simplesmente à  $P/p^\circ = P$  (em bar), pois  $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  (Seção 4.2).

Os gráficos a seguir foram elaborados excepcionalmente a partir das medidas de temperatura em Kelvin, e pressão em Pascal, para que possa ser usada nos cálculos a constante de gases ideais ( $R = 8,314462 \text{ J/K.mol}$ ) do Sistema Internacional de Medidas.

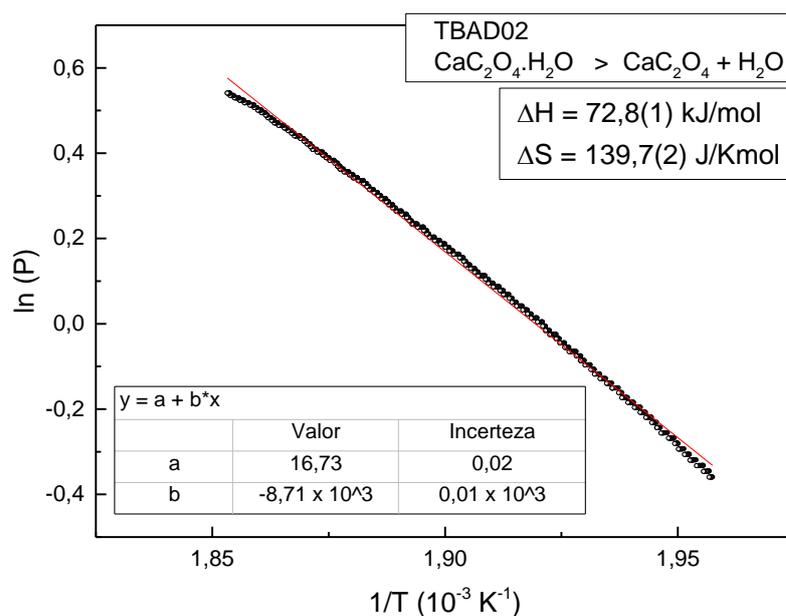


Figura 7.12 - Diagrama Van't Hoff para a primeira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

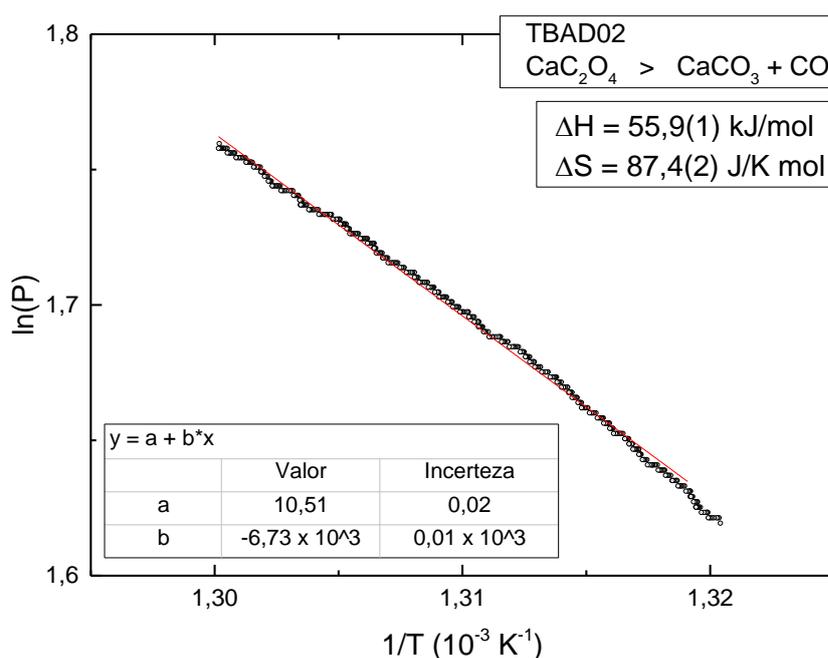


Figura 7.13 - Diagrama Van't Hoff para a segunda etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

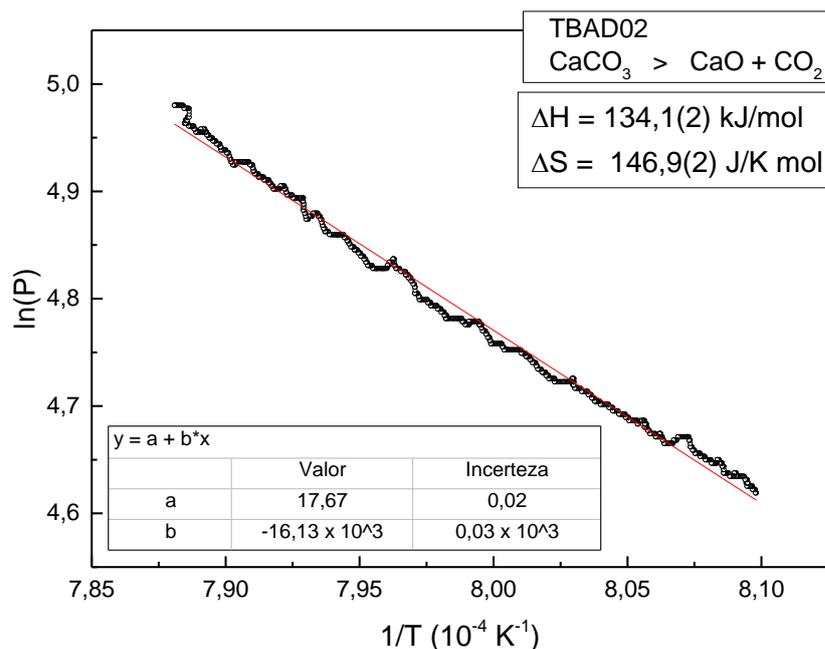


Figura 7.14 - Diagrama Van't Hoff para a terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

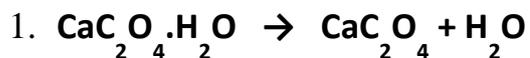
As aproximações das curvas associadas à equação de Van't Hoff não fornecem valores precisos, principalmente pelo fato de todas as curvas de decomposições apresentadas não serem lineares. A seguir são apresentados os valores esperados para as variações de entalpia das reações, obtidos a partir da lei de Hess seguindo valores tabelados (Tabela 7.3).

Tabela 7.3 - Dados termoquímicos dos constituintes envolvidos na decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

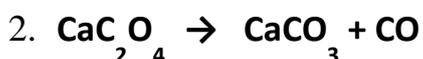
	Estado / Estrutura	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CaCO}_3^1$	Sólido / Aragonita	-1207,1	88,7	-1127,8
$\text{CaCO}_3^1$	Sólido / Calcita	-1206,9	92,9	-1128,8
$\text{CaO}^1$	Líquido	-557,4	62,3	-533
$\text{CaO}^1$	Sólido	-635,1	38,2	-603,5
$\text{CaC}_2\text{O}_4^2$	Sólido	-1360,6	n	n
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^2$	Sólido	-1674,9	156,5	-1514
$\text{CO}^1$	Gasoso	-110,5	197,9	-137,3
$\text{CO}_2^1$	Gasoso	-393,5	213,7	-394,4
$\text{CO}_2^1$	Aq. Não dissoc.	-413,8	117,6	-386
$\text{H}_2\text{O}^1$	Líquido	-285,8	69,9	-237,2
$\text{H}_2\text{O}^1$	Gasoso	-241,8	188,7	-228,6

Fonte: <sup>1</sup> LIDE (2005) / <sup>2</sup> POLING *et al.* (2007).

Variação de entalpia padrão:



$$\Delta H^\circ = (-1360,6 - 241,8) + 1674,9 = 72,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = (-1206,9 - 110,5) + 1360,6 = 43,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = (-635,1 - 393,5) + 1206,9 = 178,3 \text{ kJ/mol}$$

Apenas o resultado obtido para a primeira etapa possui um desvio menor que 0,5 % do valor esperado, para a entalpia padrão, de acordo com a lei Hess. A segunda etapa da decomposição possui um desvio de 29,2 % e a terceira de - 24,7 %.

Para comparar os valores obtidos para a entropia, faz-se o mesmo procedimento acima, entretanto até o momento, os valores aceitos para o Oxalato de Cálcio Anidro não foram encontrados na literatura, nos principais livros de referência (*Handbooks*) utilizados em trabalhos sobre o tema (LIDE, 2005)(DEAN, 1999)(POLING et al., 2007)<sup>17</sup>. A única comparação possível é referente à terceira etapa.

Variação de entropia padrão:



$$\Delta S^\circ = (62,3 + 213,7) - 88,7 = 187,3 \text{ J/K mol}$$

O valor obtido é 21,5 % menor que este valor esperado.

A energia livre de Gibbs, seguindo o mesmo procedimento, fica:



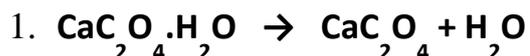

---

<sup>17</sup> Valores teóricos podem ser obtidos em artigos científicos relacionados, entretanto os métodos utilizados não obtêm valores adequados, quando comparado com outras substâncias (RAK et al., 1995).

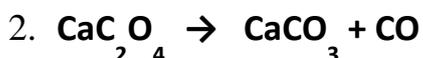
$$\Delta G^\circ = (-603,5 - 394,4) - (-1127,8) = 129,9 \text{ kJ/mol}$$

Para a temperatura onde há a maior taxa de transição, podemos estimar a variação da energia de Gibbs padrão (Seção 4.2) usando os resultados experimentais:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



$$\Delta G^\circ = 72,8(1) \text{ kJ/mol} - [(529(1) \text{ K}) \times (139,7(2) \text{ J/K mol})] = -1,1(9) \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = 55,9(1) \text{ kJ/mol} - [(755(1) \text{ K}) \times (84,4(2) \text{ J/K mol})] = -7(2) \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = 134,1(2) \text{ kJ/mol} - [(1269(1) \text{ K}) \times (146,9(2) \text{ J/K mol})] = -52(3) \text{ kJ/mol}$$

A energia livre de Gibbs encontrada é negativa, o que difere muito do resultado esperado para a terceira etapa (129,9 kJ/mol). Este fato ocorreu devido ao aumento na temperatura de transição ( $T = 996^\circ\text{C}$ ) que no experimento de termogravimetria, por exemplo, é de  $728,5^\circ\text{C}$ . Se essa fosse a temperatura de transição, a energia livre de Gibbs padrão para esta etapa de decomposição seria de  $27,0(1) \text{ kJ/mol}$ , 79% menor que a esperada.

#### 7.4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Assim como as técnicas de análise térmica descritas no Capítulo 2, a Análise Termobarométrica também é influenciada por alguns parâmetros experimentais que podem interferir nos resultados. A seguir são relatados os principais fatores identificados durante a pesquisa realizada com a decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 7.4.1. Pressão inicial

O procedimento de fechamento da ampola do TBA exige que se reduza a pressão dentro desta. Caso contrário, o aquecimento utilizado para fundir o tubo de quartzo da ampola proporciona o aumento no volume do gás no interior ao ponto de impossibilitar o selamento desta. Entretanto, se este vácuo for muito intenso pode ser capaz de proporcionar a dissociação das moléculas mais voláteis presentes na amostra, mesmo a temperatura ambiente.

Nos experimentos relacionados a decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , não há elementos fracamente ligados a ponto de se dissociarem com o vácuo realizado. A primeira decomposição é a de  $\text{H}_2\text{O}$  e a menor temperatura (com maior  $dP/dT$ ) alcançada nos experimentos foi de  $210\text{ }^\circ\text{C}$ . Contudo, foi observado em alguns experimentos que a amostra possuía  $\text{H}_2\text{O}$  em forma de umidade. Esta umidade não é visível a olho nu a não ser pelo aspecto floculado que esta possa aparentar.

A Figura 7.15 é referente a um experimento realizado com pouca redução de pressão. Neste experimento é possível ver o aparecimento de mais uma transição na curva  $P \times V$  em torno de  $76\text{ }^\circ\text{C}$ . O pico da derivada desta curva indica que esta transição atingiu a maior taxa de conversão em  $0,7\text{ bar}$ . É importante destacar que esta transição não diz respeito a  $\text{H}_2\text{O}$  da hidratação do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que neste experimento teve seu pico de transição em torno de  $239\text{ }^\circ\text{C}$ .

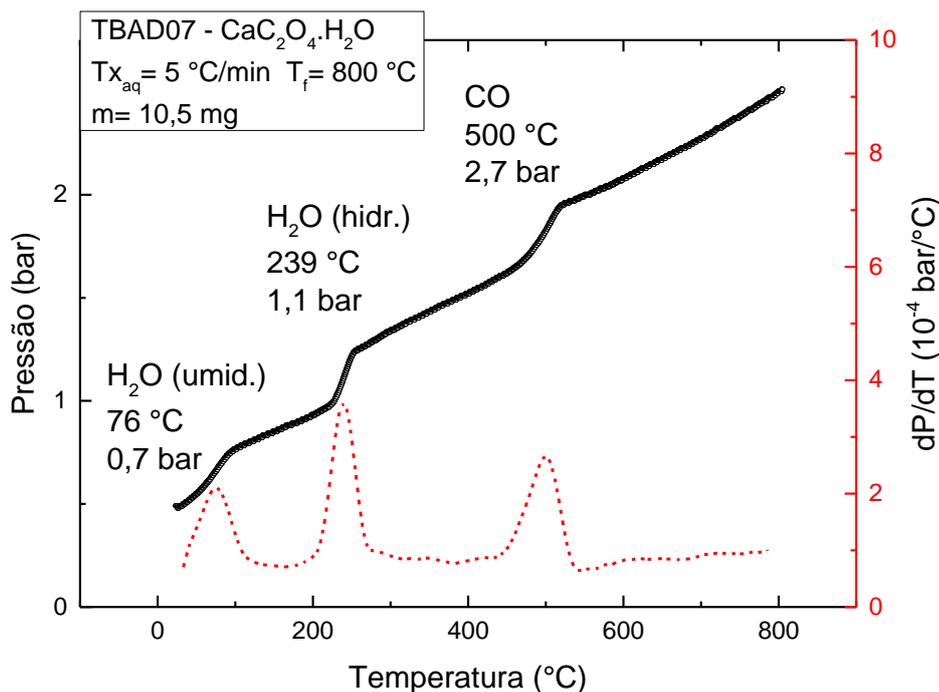


Figura 7.15 - Decomposição parcial do oxalato de cálcio hidratado com destaque para a evaporação de H<sub>2</sub>O.

Nesse experimento, TBAD07, a pressão inicial ( $P_i$ ) da ampola foi de 0,50(5) bar. Em experimentos onde esta transição não é observada, a pressão inicial é em torno de 0,10 bar ou inferior. No gráfico da Figura 7.14, a linha de base de  $dP/dT$  é referente ao aumento de pressão da atmosfera inicial, por isso constante. Subtraindo-a do valor de  $dP/dT$  obtém-se a variação correspondente apenas ao aumento de pressão de H<sub>2</sub>O.

No gráfico da Figura 7.16 verifica-se como a pressão inicial interfere na intensidade do pico da curva  $dP/dT$  desta evaporação em vários experimentos. Esses experimentos também possuem massas e taxas de aquecimento diferentes<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> TBAD02:  $m = 45,1(1)$  mg, aq: 2°C/min; TBAD03:  $m = 48,4(1)$  mg, aq: 2°C/min; TBAD06:  $m = 15,9(1)$  mg, aq: 5°C/min; TBAD07:  $m = 10,5(1)$  mg, aq: 5°C/min; TBAD08:  $m = 30,1(1)$  mg, aq: 5°C/min; TBAD09:  $m = 15,1(1)$  mg, aq: 5°C/min. O diagrama  $P \times V$  referente a esses experimentos encontram-se detalhados no apêndice A.

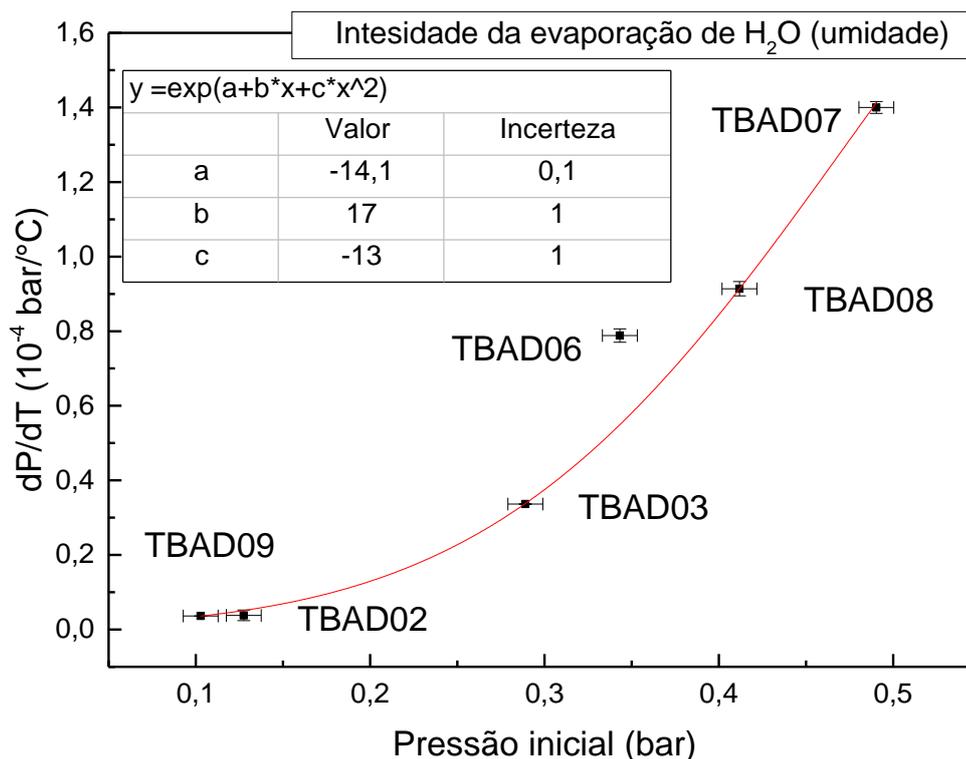


Figura 7.16 - Influência da pressão inicial do experimento na intensidade da evaporação de H<sub>2</sub>O.

Observa-se pelo gráfico a cima que a intensidade de evaporação possui comportamento exponencial em relação a pressão inicial do experimento, e que a massa da amostra ou a taxa de aquecimento não interferem significativamente nesse resultado. O fato da amostra não interferir nessa análise indica que a umidade não está presente apenas na amostra sólida, mas também na porção gasosa. Ou seja, a ampola com todo o seu conteúdo é considerada a amostra no TBA.

É possível inclusive realizar uma análise quantitativa da umidade presente na amostra. Utilizando novamente a aproximação dos gases ideais, derivando a equação de estado temos:

$$PV = nRT$$

$$VdP + PdV = nRdT \quad (7.2)$$

Como trata-se de um processo isocórico,

$$VdP = nRdT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{nR}{V} \quad (7.3)$$

De acordo com o ajuste presente no gráfico da figura 7.15, obtém-se:

$$\exp(a + bP_i + cP_i^2) = \frac{nR}{V} \quad (7.4)$$

Ou,

$$n = \frac{\exp(a + bP_i + cP_i^2)V}{R}$$

$$n = \frac{\exp(-14,1(1) + 17(1)P_i - 13(1)P_i^2)V}{R} \quad (7.5)$$

Onde  $P_i$  é a pressão inicial do experimento, em bar. O valor da constante dos gases ideais neste caso é  $8,31 \times 10^{-5}$  bar  $m^3/K$  mol, tendo em vista que uma variação  $dT$  na temperatura em Celsius é a mesma em Kelvin.

Para o aparelho utilizado nesse trabalho, que possui o volume igual a  $5,1(4) \times 10^{-6}$   $m^3$ , um teste como o TBAD02 que possui pressão inicial igual a  $1,3(1) \times 10^{-1}$  bar fornece um valor de  $n = 3,7(2) \times 10^{-7}$  mol de  $H_2O$ , que é cerca de 1200 vezes menor que a quantidade de amostra utilizada no experimento TBAD02, por exemplo ( $3,0(1) \times 10^{-4}$  mol).

É importante ressaltar que esse comportamento foi identificado nesta faixa de pressão inicial utilizada para fechamento das ampolas. A função encontrada deveria fornecer uma variação ( $dP/dT$ ) nula para o limite onde  $P_i = 0$ , o que não ocorre ( $n = 5 \times 10^{-8}$ ). Além disso, extrapolando esse comportamento para a pressão atmosférica (1,01 bar), a função fornece a quantidade de  $n = 2,8(1) \times 10^{-6}$  mol de  $H_2O$ . Essa quantidade equivale a  $5,0(2) \times 10^{-2}$  mg da substância (0,1% da massa total).

A pressão inicial pode interferir nas segunda e terceira etapas de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado pelo simples fato de aumentar o nível de pressão geral

do experimento. As consequências dessa análise em relação à temperatura são as mesmas descritas na seção 7.2.

#### 7.4.2. Massa

A massa da amostra é diretamente proporcional a quantidade de matéria envolvida num processo. Como a Análise Termobarométrica é um processo isocórico, um número maior de mols aumenta o nível de pressão para uma mesma temperatura ( $PV = nRT$ ). Na seção anterior foi mostrado que a pressão pode deslocar a temperatura das etapas de decomposição. Desta forma é esperado que amostras com diferentes massas possuam níveis de pressão e temperatura de transição também diferentes. Nas Figuras 7.17 e 7.18 pode-se observar o efeito da massa na pressão de transição na primeira e segunda etapas de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado.

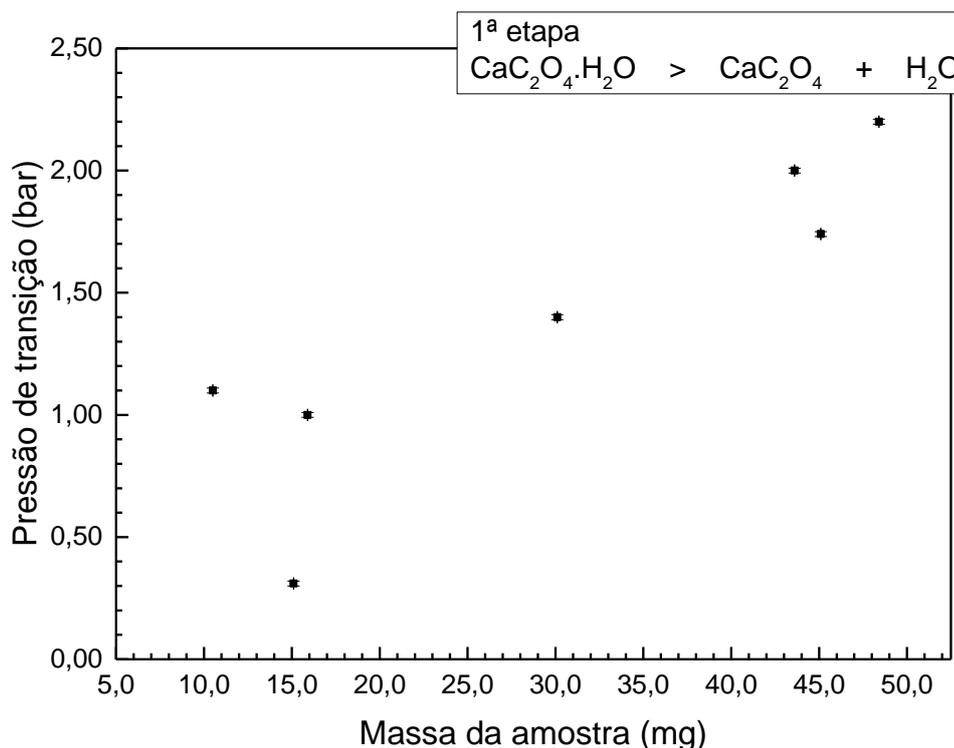


Figura 7.17 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da primeira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

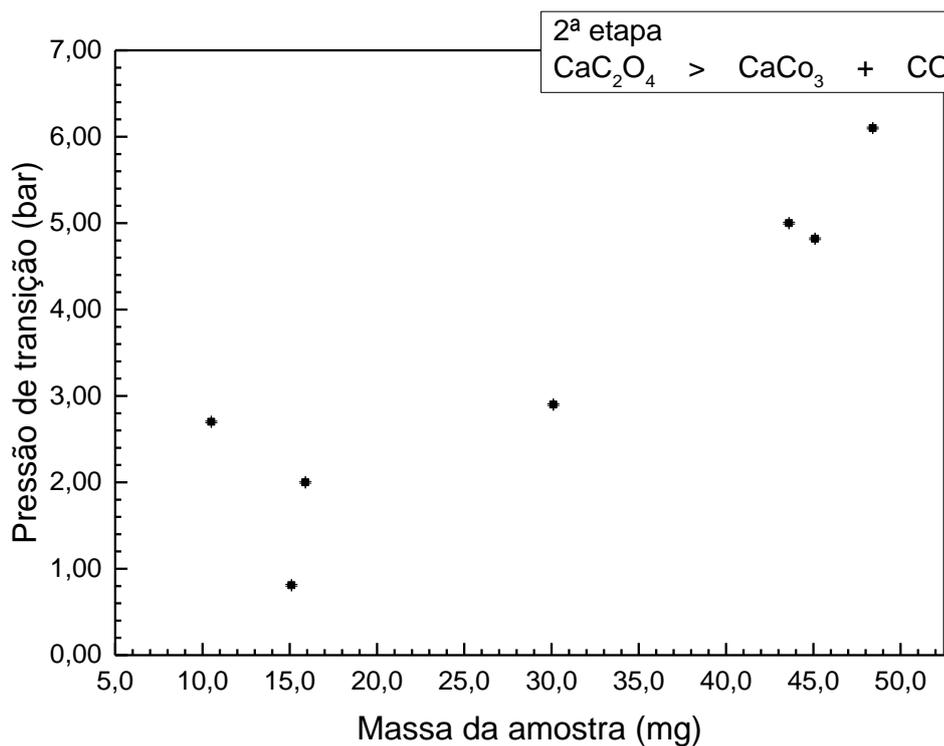


Figura 7.18 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da segunda etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Não há dados suficientes relativos a terceira etapa devido aos problemas experimentais já relatados a respeito desta. Entretanto é possível verificar a tendência ao mesmo comportamento referente ao aumento da pressão devido a quantidade de matéria envolvida (Figura 7.19).

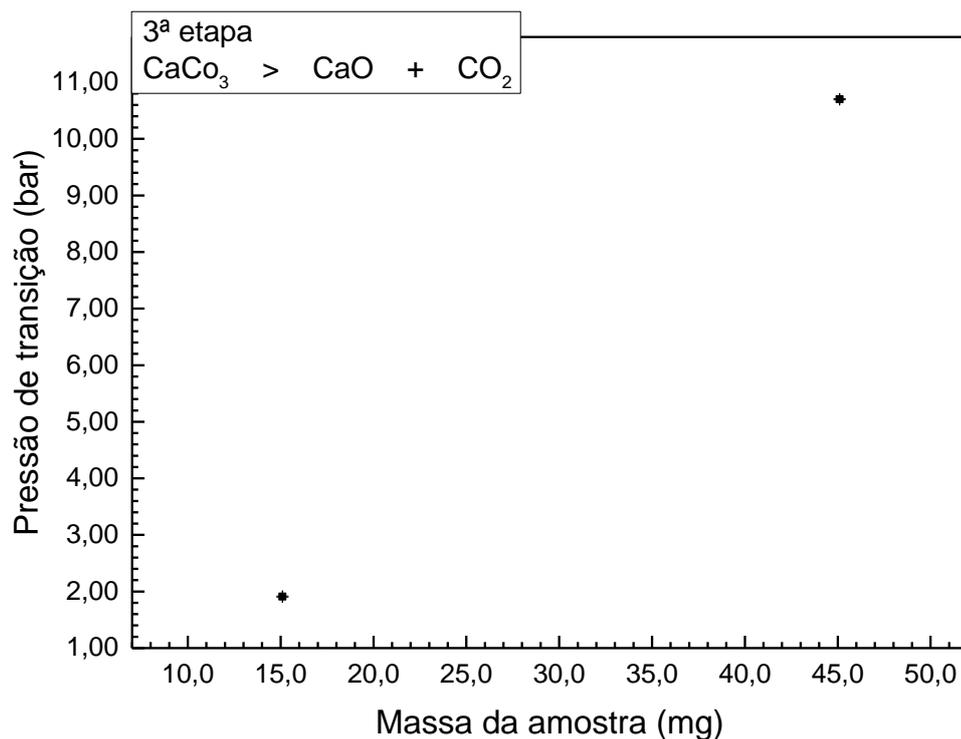


Figura 7.19 - Efeito da massa da amostra na pressão de transição da terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Em todas as etapas é possível verificar o comportamento de proporcionalidade entre a massa e a pressão. Então, é esperado que assim como abordado na seção 7.2 o aumento de pressão provoque uma redução na temperatura de transição da segunda etapa e um acréscimo nas temperaturas da primeira e terceira etapa. De fato, este comportamento é verificado nas Figuras 7.20 a 7.22.

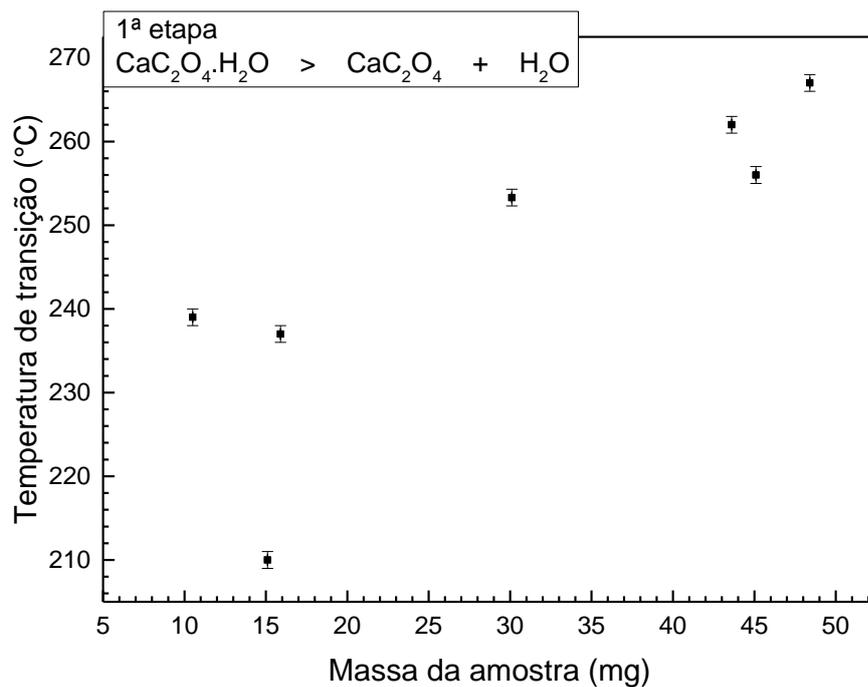


Figura 7.20 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da primeira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

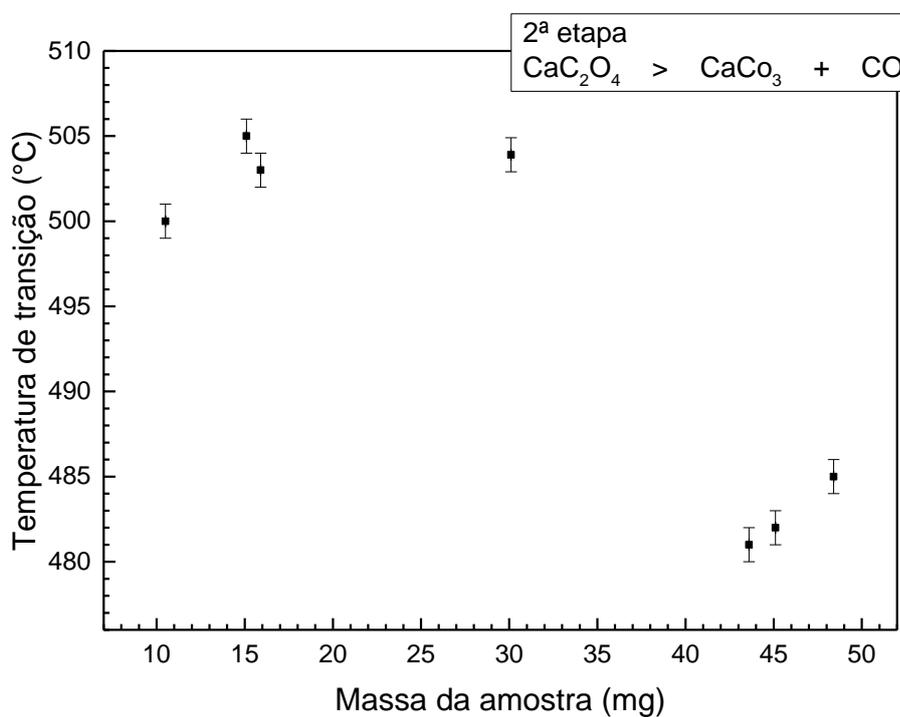


Figura 7.21 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da segunda etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

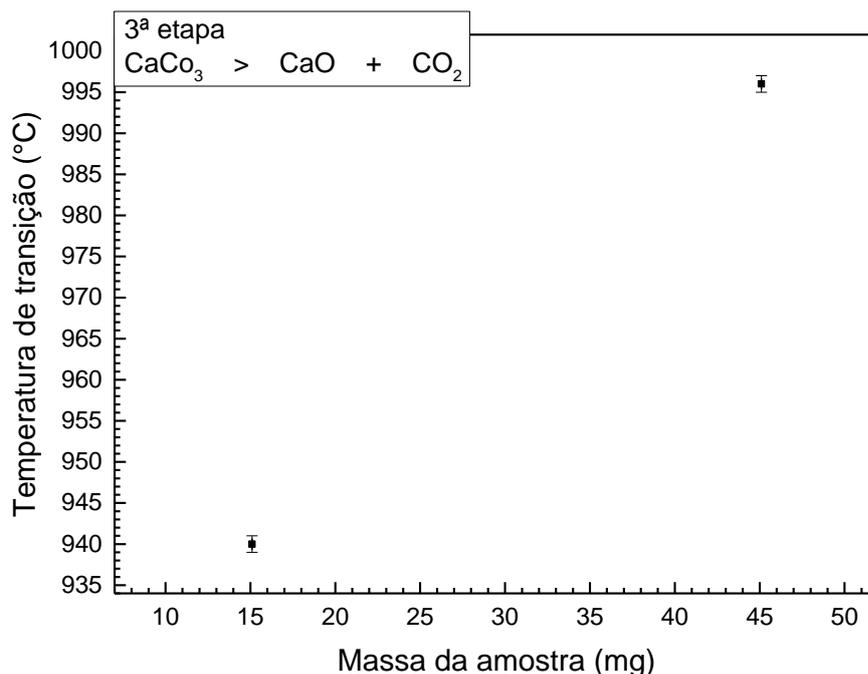


Figura 7.22 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Os pontos experimentais nos gráficos acima não estão descrevendo um comportamento que possa ser ajustado adequadamente a uma função linear. Afinal, a massa é uma variável extensiva assim como o volume. Portanto, para que o efeito da massa tenha a mesma proporção em diferentes testes, os aparelhos usados devem ter precisamente o mesmo volume. Isso não ocorre, pois, cada experimento exige a confecção de uma nova ampola. Para que esse fato seja corrigido deve-se considerar então **fator de preenchimento** (*filling factor - ff*) (SIN et al., 1998b). O fator de preenchimento mede a massa existente no volume total da ampola. A unidade de medida é  $[\text{g}/\text{m}^3]$ .

Quando o fator de preenchimento é considerado pode-se verificar que os pontos experimentais são mais adequados ao ajuste de função por regressão linear (Figuras 7.23 a 7.25).

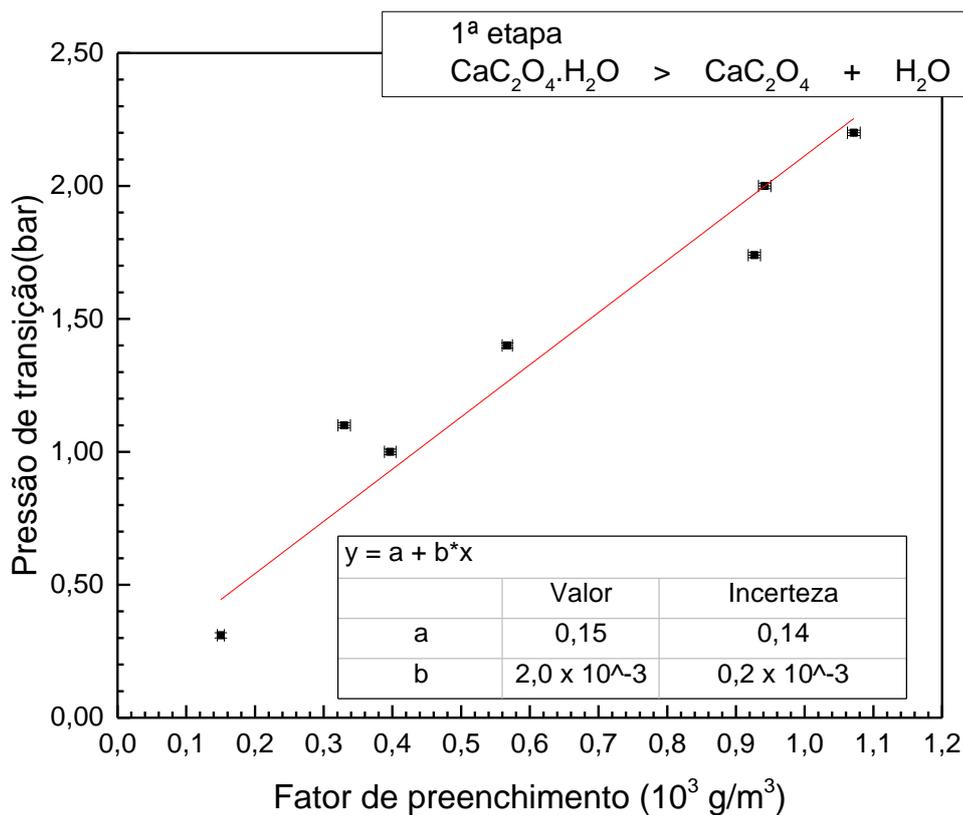


Figura 7.23 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da primeira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

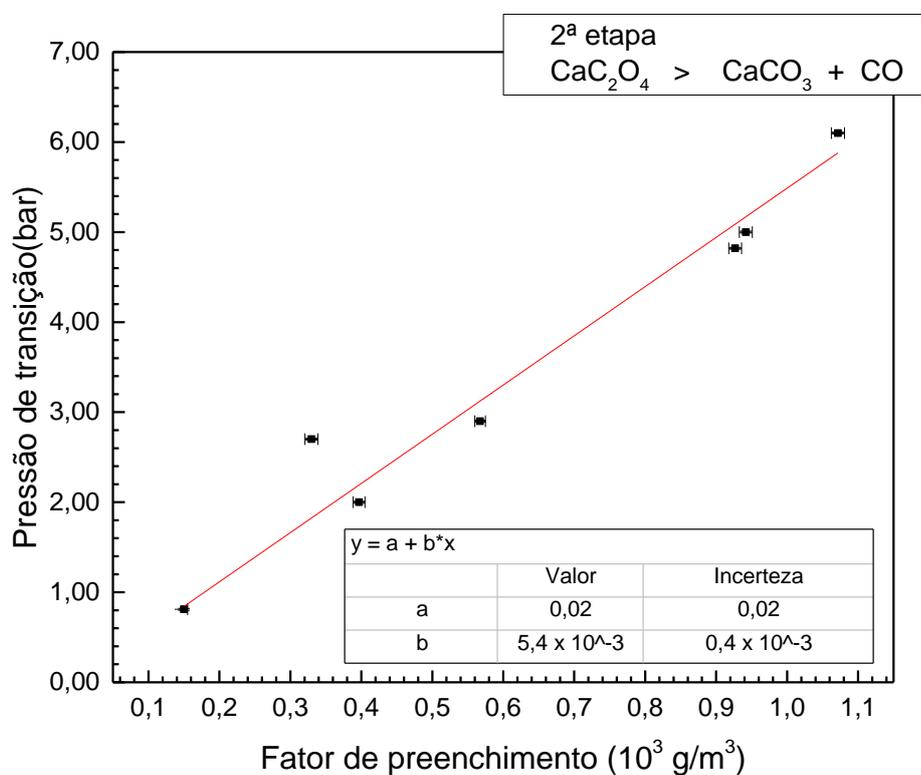


Figura 7.24 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da segunda etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

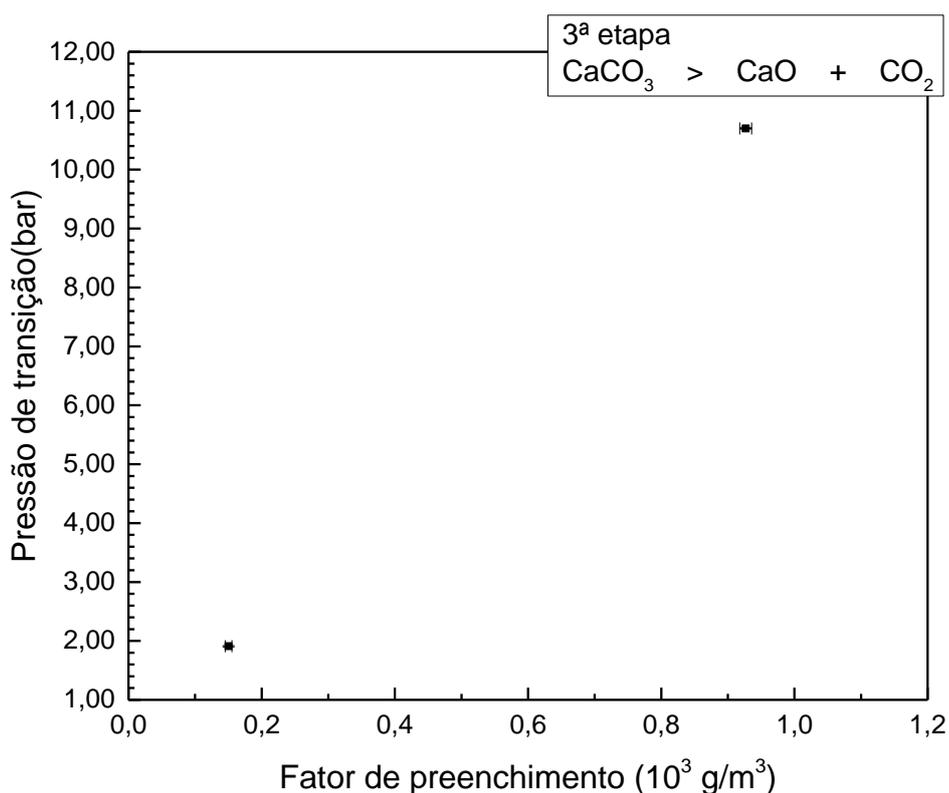


Figura 7.25 - Efeito da massa da amostra na temperatura de transição da terceira etapa de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Novamente a respeito da terceira etapa só é possível identificar a tendência ao aumento da temperatura de transição, agora em relação ao fator de preenchimento. Observa-se que os coeficientes lineares ( $a \approx 0,0$ ) dos ajustes presentes nos gráficos acima corroboram com a hipótese de proporcionalidade direta entre a pressão e o fator de preenchimento.

#### 7.4.3. Taxa de Aquecimento

A taxa de aquecimento mostrou-se também como um fator relevante na Análise Termobarométrica deste trabalho. Os processos mais lentos geralmente são entendidos como quase-estáticos e nesse sentido podem ser encarados como uma sucessão de estados de equilíbrio. Neste trabalho ambas as taxas de aquecimento,  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , demonstraram estar de acordo com este conceito. Porém foi observado que essas taxas de aquecimento implicaram em mudanças nas

temperaturas de transição nas etapas de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figuras 7.26 a 7.28).

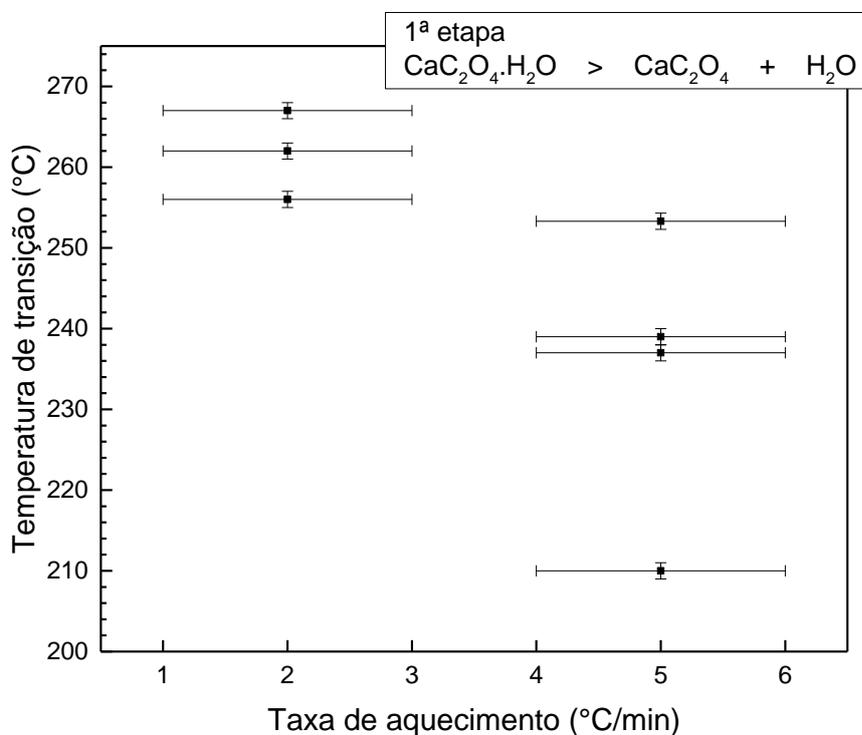


Figura 7.26 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da primeira etapa.

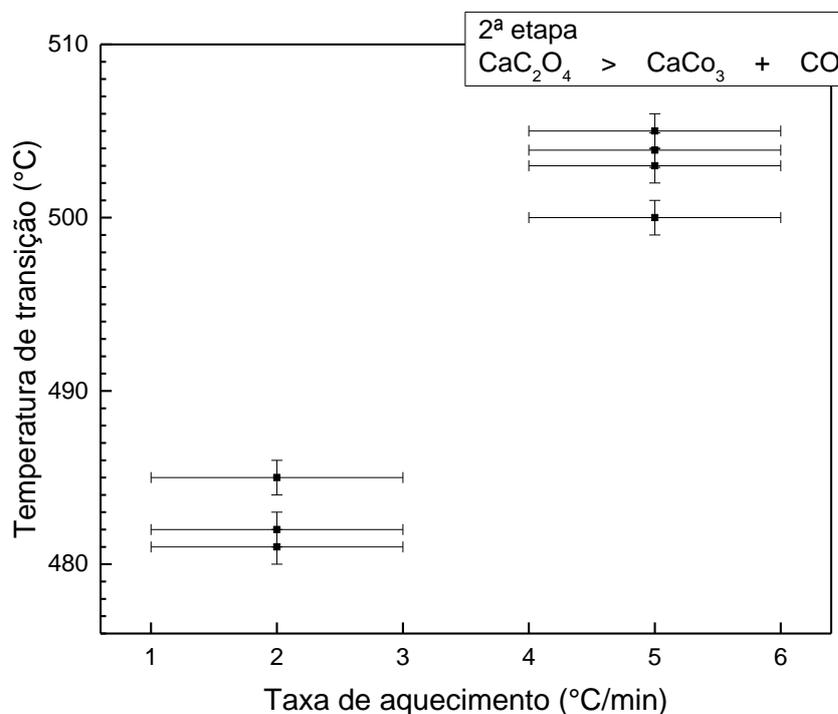


Figura 7.27 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da segunda etapa.

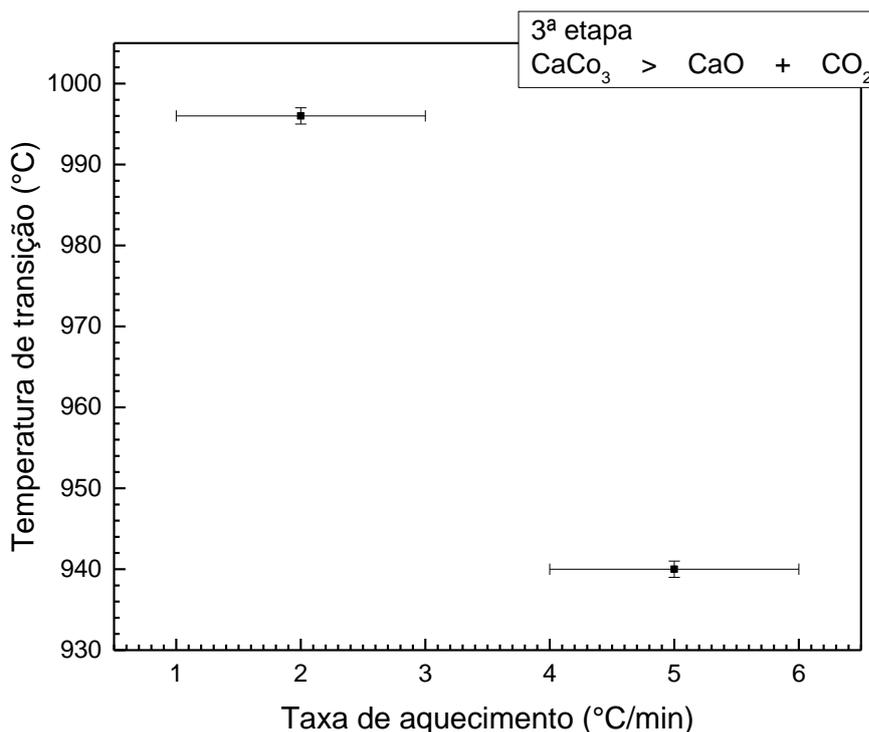


Figura 7.28 - Influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de transição da terceira etapa.

As taxas de aquecimento foram especificadas nesses dois níveis devida a própria construção do controlador do forno. Apesar de não se verificar uma função direta como outros parâmetros, é possível identificar um padrão no comportamento dessas taxas em relação as temperaturas de transição medidas nos experimentos.

Nas três etapas de decomposição foi observado o mesmo comportamento identificado no aumento de pressão. Na primeira e terceira etapas, uma taxa de aquecimento **maior** proporcionou uma temperatura de transição maior. Este resultado é o mesmo obtido em análises termogravimétricas. Contudo deve-se ressaltar que os demais parâmetros não ficaram fixos a ponto de haver comparação direta entre esses fatores. Na segunda etapa obteve-se um comportamento contrário ao observado em análises termogravimétricas, mas compatível com a consequência de um aumento de pressão.

## 7.5. LIMITAÇÕES EXPERIMENTAIS DA ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA

Durante os procedimentos de calibração executados antes e após cada experimento foi possível identificar que o aparelho não mantinha os coeficientes do ajuste linear.

Esses coeficientes indicam que houve de alguma forma uma deformação no aparelho de modo que uma mesma posição do ímã diante das sondas de efeito Hall não indicava a mesma pressão em diferentes experimentos.

Quatro dos experimentos foram realizados preservando as mesmas configurações estruturais do aparelho TBANG. Quando comparados os coeficientes das calibrações anterior e posterior ao experimento, apenas o coeficiente linear apresentou variação considerável. Os efeitos da temperatura e pressão máximas na deformação inelástica do aparelho podem ser identificados nas Figura 7.29 e 7.30 respectivamente.

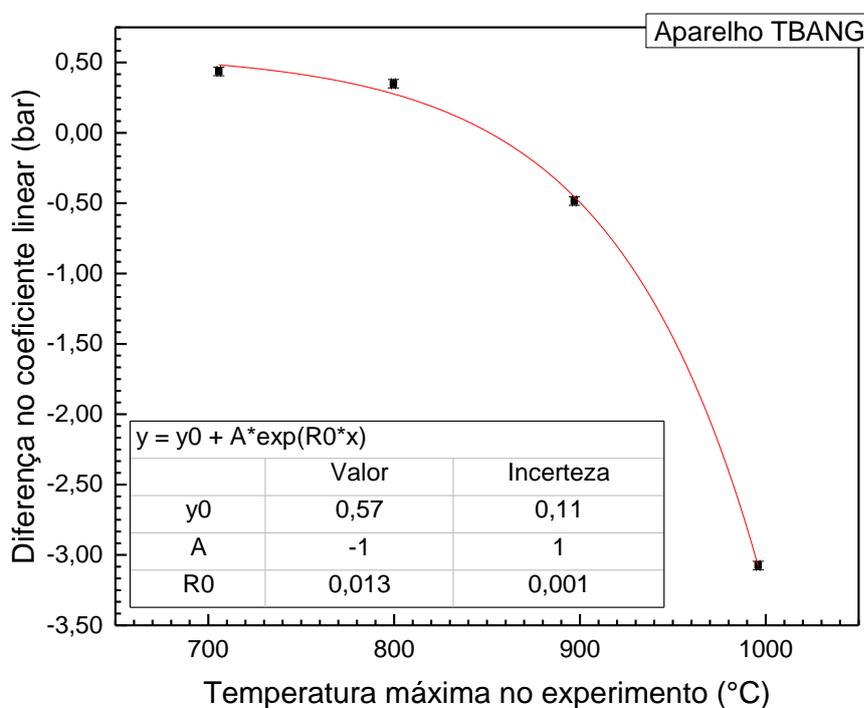


Figura 7.29 - Deformação linear inelástica por temperatura no aparelho TBADNG, utilizado nos experimentos, entre calibrações consecutivas.

É possível verificar nos gráficos das deformações lineares que estas possuem um padrão exponencial. Junto ao gráfico, em destaque, o ajuste relativo a este comportamento.

A pressão apenas não é suficiente para deformar o aparelho, pois mesmo no ato da calibração verifica-se que sua deformação é elástica e linear à temperatura ambiente. Todavia, os testes mostraram que a deformação passa a ser inelástica com o aumento

da temperatura, principalmente após 800°C. Desta forma a pressão não aparece como causa da deformação, mas sim como um fator agravante.

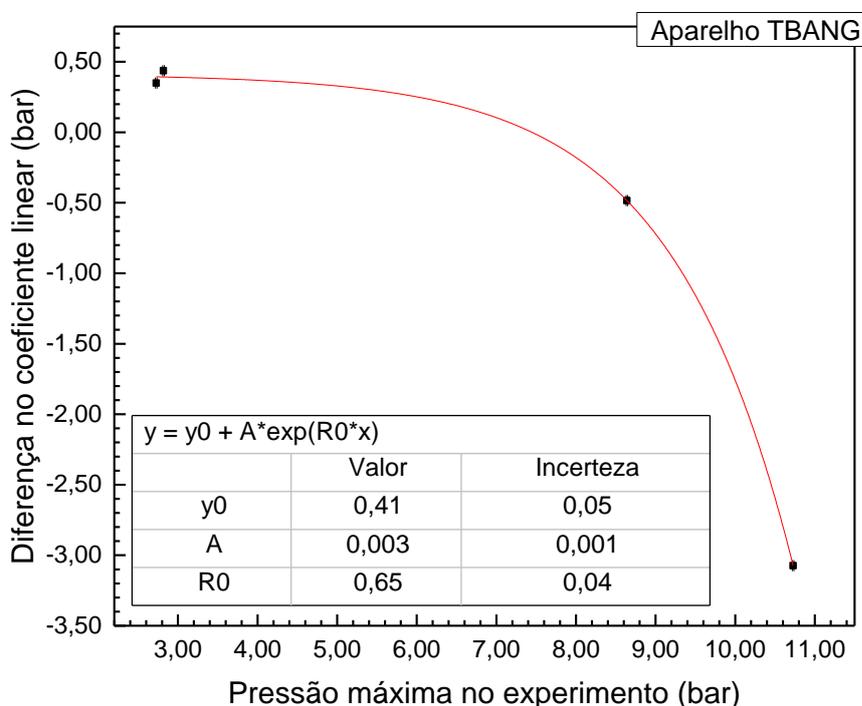


Figura 7.30 - Deformação linear inelástica por pressão no aparelho TBADNG, utilizado nos experimentos, entre calibrações consecutivas.

O quartzo, como citado anteriormente, possui ponto de fusão em aproximadamente 1500°C, dependendo de sua constituição. Entretanto, pelo fato de não ser um sólido cristalino e estar em um estado vítreo, sua estrutura apresenta diferentes zonas com diferentes organizações atômicas (Figura 7.31). Este fato implica no efeito de perda da viscosidade com o aumento da temperatura e o tubo do medidor se torna menos rígido. Como o ponteiro é sustentado por um único ponto, a ação do próprio peso do conjunto deforma o tubo sensor, deslocando-o da posição que se encontrava no início do experimento. Este fato explica porque apenas o coeficiente linear é alterado na calibração, uma vez que o coeficiente angular está relacionado ao formato da espiral e não à posição desta. Assim, quanto maior a pressão, temperatura e tempo sobre este regime, maior será a deformação do aparelho TBA.

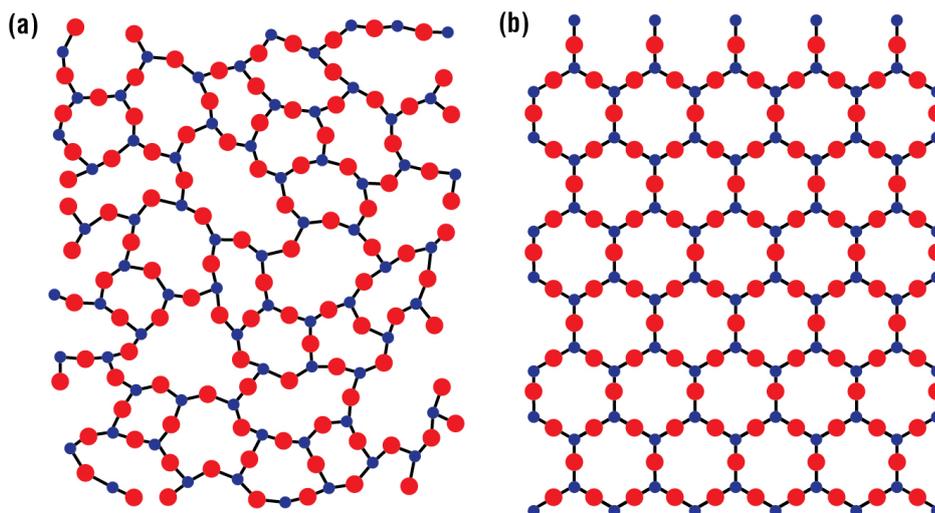


Figura 7.31 - Diferentes formas estruturais para o óxido de silício: (a) vidro de quartzo, (b) cristal de quartzo. Fonte: HUSBAND (2007).

Outra limitação experimental do aparelho é impossibilidade de se utilizar o dispositivo DTA (Análise Diferencial de Temperatura) para amostras com massas menores que 2 g. Mas, esse problema só é realmente relevante em decomposições onde o fator de preenchimento deve ser mínimo. Uma vez que os produtos de uma decomposição gasosa em geral possuem o valor no mínimo  $10^2$  vezes maior que os reagentes. Em análises de síntese, por exemplo, o TBA pode ser montado de forma a ter um fator de preenchimento compatível com a análise DTA (CUNHA et al., 2000).

## 8. CONCLUSÕES

A técnica de Análise Termobarométrica mostrou-se muito poderosa e abrangente no estudo de uma decomposição térmica. Com esta técnica foi possível estudar conceitos termodinâmicos extremamente relevantes envolvidos nas etapas de decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado.

Trata-se de uma técnica experimental relativamente nova, pois apenas uma dezena de trabalhos foram publicados até o momento. Além disso, o aparato experimental está sendo desenvolvido e constantemente aprimorado. Como se trata de um procedimento inédito, são inúmeras as possibilidades de estudos a serem realizados utilizando o TBA.

O aparelho TBA é um equipamento complexo na construção, contudo, relativamente simples no que diz respeito ao funcionamento e aplicação. Neste trabalho mostrou-se possível identificar não apenas os parâmetros termodinâmicos de medida direta, como pressão e temperatura, como parâmetros indiretos relacionados à energia e transição de fase, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

Com a técnica foi possível verificar a validade do uso da aproximação dos gases ideais para as faixas de pressão e temperatura utilizadas. Essa consideração possibilitou várias análises termodinâmicas de forma mais dinâmica.

Foi verificado experimentalmente como o aumento da pressão em um sistema fechado pode deslocar a temperatura de transição de uma determinada fase de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Na primeira etapa, com  $\text{H}_2\text{O}$  como produto gasoso, este aumento provocou um deslocamento para níveis superiores de temperatura e na segunda etapa, onde o  $\text{CO}$  é o produto gasoso, para níveis inferiores. Ambos os resultados compatíveis com a literatura perante o tipo de ligação existente entre as moléculas envolvidas.

A terceira etapa de decomposição, quando o  $\text{CO}_2$  se torna o produto gasoso, teve sua análise prejudicada por limitações do aparelho. Apenas dois experimentos foram possíveis sem provocar ruptura do TBA. Foi identificado que a deformação era severa a partir de  $800^\circ\text{C}$ . Contudo foi possível identificar o padrão de deslocamento positivo

da temperatura de transição em função de um aumento na pressão, como previsto pela literatura mediante as condições de atmosfera dos experimentos realizados.

Apesar de não ter sido possível comparar o valor da entropia de transição da primeira etapa da decomposição, pôde-se obter um resultado compatível com a vaporização de muitas substâncias sugerido pela regra de Trouton. O valor encontrado para  $dP/dT$  de 29°C/bar é exatamente o valor esperado para uma entropia de vaporização de 85 kJ/mol de um gás ideal.

Os valores de Entalpia obtidos relacionados às três etapas de decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  diferem de no máximo 29,2 % dos valores esperados obtidos por padrões de referência internacional. Deve-se ressaltar que para a primeira etapa este desvio foi de apenas 0,5 %.

Alguns parâmetros experimentais se mostraram extremamente relevantes na Análise Termobarométrica aplicada à decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A massa, por exemplo, está diretamente relacionada a pressão, uma vez que se trata de um processo isocórico. Sendo assim sua variação desloca a temperatura de transição da mesma forma que a pressão o faz: deslocando para um nível mais alto as temperaturas de transição da primeira e terceira etapas e para um nível mais baixo a temperatura da segunda.

A variação do parâmetro pressão inicial induziu o aparecimento de uma nova transição não esperada nos experimentos. Pôde-se verificar o aparecimento de um processo de evaporação simples de água referente à umidade no recipiente. Uma vez que a intensidade da curva  $dP/dT$  dos diagramas termobarométrico não variava sistematicamente com a massa da amostra, foi possível identificar que essa umidade não estava presente apenas na própria amostra, mas também na atmosfera e paredes da ampola do aparelho TBA.

A taxa de aquecimento também mostrou um comportamento semelhante ao da pressão na Análise Termobarométrica em se tratando de deslocamento da temperatura de transição. **A primeira etapa que não é referente a uma ligação química transiciona a uma temperatura mais alta com taxa de aquecimento maiores e segunda etapa com temperaturas menores. De** fato, a energia do sistema era aumentada mais rapidamente nesses sistemas. Pelo mesmo motivo as taxas de aquecimento maiores

deslocavam positivamente a temperatura da terceira etapa da decomposição do Oxalato de Cálcio Hidratado, pois aumentava a pressão de vapor do CO que impede a dissociação do CO<sub>2</sub> da amostra.

A experiência adquirida na confecção e manutenção dos aparelhos TBA, bem como nos procedimentos de encapsulamento será de extrema relevância para trabalhos futuros. O trabalho de construção e montagem de todo o aparato experimental relacionado com toda a informação possível de ser extraída da técnica estudada mostrou o quanto é importante o conhecimento a respeito do funcionamento do aparelho e a medida por ele realizada. Em diversas técnicas essa conexão não é tão clara e por vezes não é possível.

## 9. REFERÊNCIAS

- ALYOSHIN, V. .; MIKHAILOVA, D. .; ANTIPOV, E. . Synthesis of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  under controlled mercury and oxygen pressures. **Physica C: Superconductivity**, v. 271, n. 3–4, p. 197–204, 1996.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 9. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2010.
- BARROS, B. R.; BERNADONE, W.; EMMERICH, F. G.; CUNHA, A. G. Uso de um analisador isocórico para otimização das condições de síntese de amostras supercondutoras  $\text{HgRe}_{1212}$ . In: Anais do XXV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, Caxambu, **Anais...**2002.
- BARROS, B. R.; BERNARDONE, W.; EMMERICH, F. G.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G. Synthesis temperature optimization of  $\text{HgRe}_{1212}$  using an changed TBA. **Physica C: Superconductivity**, v. 408–410, p. 879–880, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453404005854>>.
- BRAGA, N. C. **Como funcionam os sensores de Efeito Hall**. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/6640-como-funcionam-os-sensores-de-efeito-hall-art1050>>.
- BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. e.; BURDGE, J. R. **Química: a ciência central**. 9. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2014.
- CAPES. **Portal de Periódicos**. Disponível em: <[http://www-periodicos-capes-gov-br.ez43.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com\\_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL21scGx1cy5ob3N0ZWQuZXhsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3ZWlvYWw0aW9uL3NIYXJjaC5kbz9kc2NudD0wJmZyYmc9JnNjcC5zY3B](http://www-periodicos-capes-gov-br.ez43.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL21scGx1cy5ob3N0ZWQuZXhsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3ZWlvYWw0aW9uL3NIYXJjaC5kbz9kc2NudD0wJmZyYmc9JnNjcC5zY3B)>. Acesso em: 17 jan. 2017.
- CAVALHEIRO, É. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A Influência de Fatores Experimentais na Análises Termogravimétricas.pdf. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305–308, 1995.
- CEPA - USP. **O carvão mineral**. Disponível em:

<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

CERAMIC INDUSTRY MAGAZINE. **Improving Zirconia Ceramics through Thermoanalytical Characterization**. Disponível em:

<<http://www.ceramicindustry.com/articles/87505-improving-zirconia-ceramics-through-thermoanalytical-characterization>>.

CUNHA, A. G. **Análise termobarométrica aplicada à síntese de supercondutores cerâmicos de mercúrio**. 1999. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 1999.

CUNHA, A. G.; ORLANDO, M. T. D.; ALVES, K. M. B.; MARTINEZ, L. G.; EMMERICH, F. G.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. Rhenium effect in the formation and stability of  $\text{HgCaO}_2$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{RexBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 356, n. 1–2, p. 97–106, 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453401000892>>.

CUNHA, A. G.; SIN, A.; GRANADOS, X.; CALLEJA, A.; ORLANDO, M. T. D.; PIÑOL, S.; OBRADORS, X.; EMMERICH, F. G.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. A novel thermobaric analyser: In situ measurement of gas pressure during synthesis in sealed quartz tube at high temperatures. **Superconductor Science and Technology**, v. 13, n. 11, 2000.

DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. 15. ed. New York: McGRAW-HILL, 1999.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 1. ed. São Carlos: Univesidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, 2012.

DUTTON, P. **Espontaneidade das Mudanças: Entropia e Energia de Gibbs**. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/fmvichi/html/topico04>>.

FERREIRA, A. **O isoteniscópio**. Disponível em: <<http://www.eq.uc.pt/~abel/isoteport/isoten.htm>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

FREITAS, J. C. C. **Técnicas de Análises Térmicas: Princípios e Aplicações**.

CCE-LMC. Disponível em: <<http://www.cce.ufes.br/jair/web/anterm.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

GEROLA, A. P.; PELOI, L. S.; HIOKA, N.; FILHO, O. S. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE LÍQUIDOS PELO MÉTODO DO ISOTENISCÓPIO DE SMITH E MENZIES. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 482–488, 2010.

HECK, N. C. **Decomposição Térmica**. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Decompoter.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

HUSBAND, T. **The Sweet Science of candymaking**. Issue 7. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/resources/highschool/chemmatters/archive/chemmatters-oct2014-candy-chem.pdf>>.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. 8. Disponível em: <[http://abratec.com.br/download/nomenclatura\\_anal\\_termica.pdf](http://abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf)>. Acesso em: 9 jan. 2017.

JOHN, V. M.; PUNHAGUI, K. R. G.; CINCOTO, M. A. **Produção de cal**. [s.l: s.n.]

LIDE, D. R. **Crc handbook of chemistry and physics**. 85. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MELO, A. M.; VENTURA, W. S. N.; MEDEIROS, J. A.; SILVA, E. O.; LUCENA, G. L.; DIAS, D. I.; QUIRINO, M. R. Reaproveitamento da casca de ovo como reagente em aulas teóricas e práticas no ensino contextualizado e investigativo de Química. **54º Congresso Brasileiro de Química**, p. 1–4, 2014. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/6/5311-18845.html>>.

MENG, L.; BEAUVAIS, L.; ZHANG, N.; HUANG, J.; CHU, W.; SUPERCONDUCTIVITY, I.; TL-, U. Synthesis of the high-temperature superconductors HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> +6 and HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 6. **Physica C: Superconductivity and its applications**, v. 216, p. 21–28, 1993.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Mineração e Transformação Mineral: Quartzo**. Disponível em:

<[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27\\_RT37\\_Perfil\\_do\\_Quartzo.pdf/3ea3802c-8da9-4012-a246-c722d750de1f](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27_RT37_Perfil_do_Quartzo.pdf/3ea3802c-8da9-4012-a246-c722d750de1f)>. Acesso em: 19 dez. 2015.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Database: CID=16212978**. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16212978#section=Top>>. Acesso em: 18 jan. 2017.

NAVE, C. R. **Van der Waals Equation of State**. Disponível em:  
<<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/waal.html>>.

OLIVEIRA, H. **Doença de Crohn: novas perspectivas**. Disponível em:  
<[http://ddcnovasperspectivas.blogspot.pt/2014/02/clostridium-difficile\\_604.html](http://ddcnovasperspectivas.blogspot.pt/2014/02/clostridium-difficile_604.html)>. Acesso em: 18 jan. 2017.

PÉREZ, G. **Oxalato de Cálcio**. Disponível em:  
<[http://www.oxalato.com/oxalato\\_de\\_calcio](http://www.oxalato.com/oxalato_de_calcio)>. Acesso em: 18 jan. 2017.

POLING, B. E.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. **Physical and chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGRAW-HILL, 2007.

RAK, J.; SKURSKI, P.; GUTOWSKI, M.; BAZEJOWSKI, J. Thermodynamics of the thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate examined theoretically. **Journal of Thermal Analysis**, v. 43, n. 1, p. 239–246, 1995.

RIBEIRO, R. P. **Pirólise de gás natural veicular com dióxido de carbono em uma tocha de plasma tipo tornado**. 2015. Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

SHTARGOT, J.; MIRZA, S. **Modern Thermocouples and a High-Resolution Delta-Sigma ADC Enable High-Precision Temperature Measurement**. Disponível em:  
<<https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/5032>>.

SIN, A.; CUNHA, A. G.; CALLEJA, A.; ORLANDO, M. T. D.; EMMERICH, F. G.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; PIÑOL, S.; CHIMENOS, J. M.; OBRADORS, X.

Formation and stability of  $\text{HgCaO}_2$ , a competing phase in the synthesis of  $\text{Hg}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 306, n. 1–2, p. 34–46, 1998a. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453498002913>>.

SIN, A.; CUNHA, A. G.; CALLEJA, A.; ORLANDO, M. T. D.; EMMERICH, F. G.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; PIÑOL, S.; CHIMENOS, J. M.; OBRADORS, X.

Formation and stability of  $\text{HgCaO}_2$ , a competing phase in the synthesis of  $\text{Hg}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 306, n. 1–2, p. 34–46, 1998b. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453498002913>>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental \_ skoog.pdf**. 5. ed. [s.l.] Bookman, 2002.

TA INSTRUMENTS -WATERS LLC. **Tga - thermogravimetric analyzer**. [s.l.: s.n.]v. 42

TAZZORIO, V.; DOMENEGHETTI, C. The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison. **American Mineralogist**, v. 65, p. 27–334, 1980.

TECNIAR. **Manômetro – informações úteis**. Disponível em:

<<http://www.tecniar.com.br/mamometro/manometro-informacoes-uteis/>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

WHEELER, M.; ROEGER, C. **Scientific Glassblowing Class**. Disponível em:

<[http://rts.clas.asu.edu/sites/rtslabs.clas.asu.edu/files/CLASS BOOK2 with header\\_1.pdf](http://rts.clas.asu.edu/sites/rtslabs.clas.asu.edu/files/CLASS BOOK2 with header_1.pdf)>. Acesso em: 15 maio. 2016.

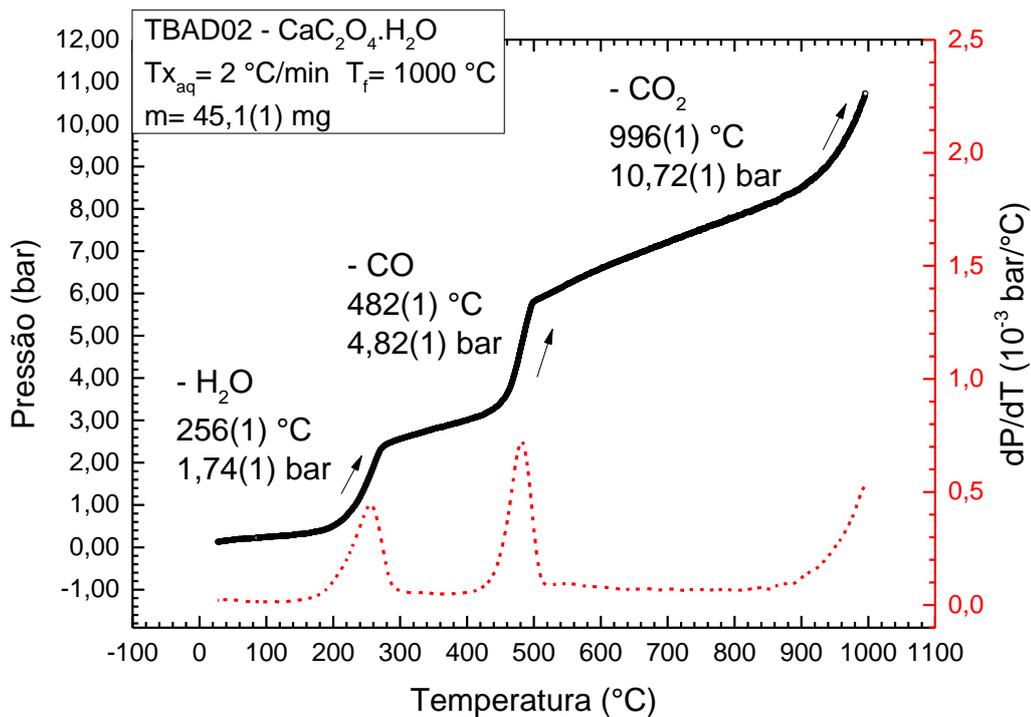
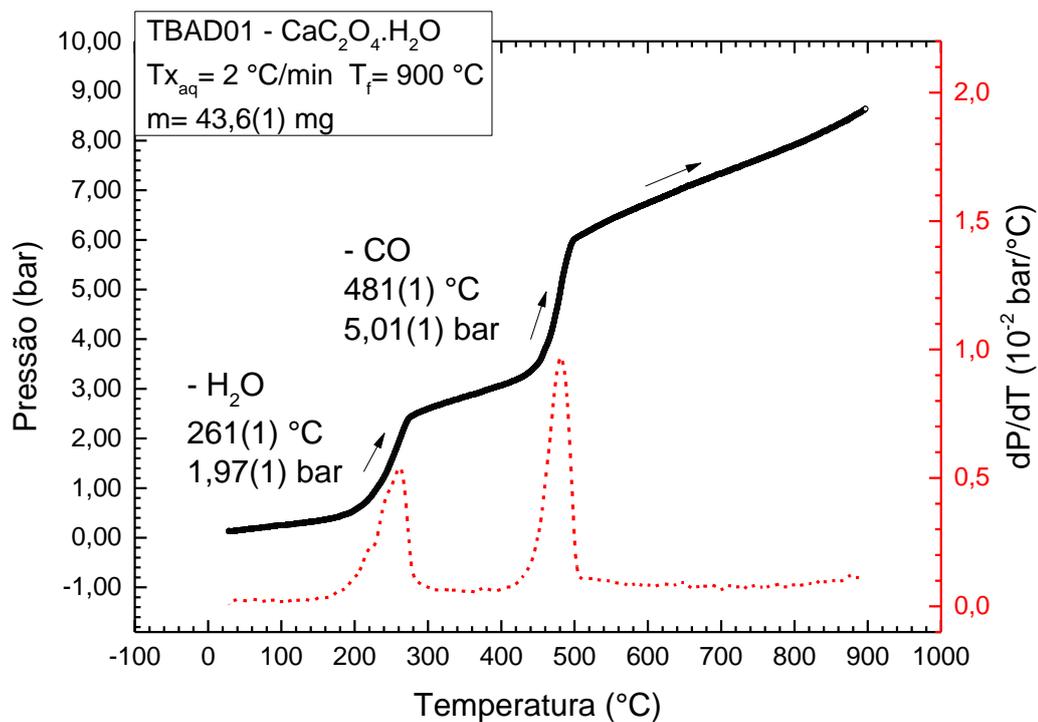
XUE, Y. Y.; MENG, R. L.; LIN, Q. M.; HICKEY, B.; SUN, Y. Y.; CHU, C. W. Hg vapor pressure, phase stability, and synthesis of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{2n+2+8}$  with  $n < 3$ . **Physica C: Superconductivity and its applications**, v. 281, p. 11–16, 1997.

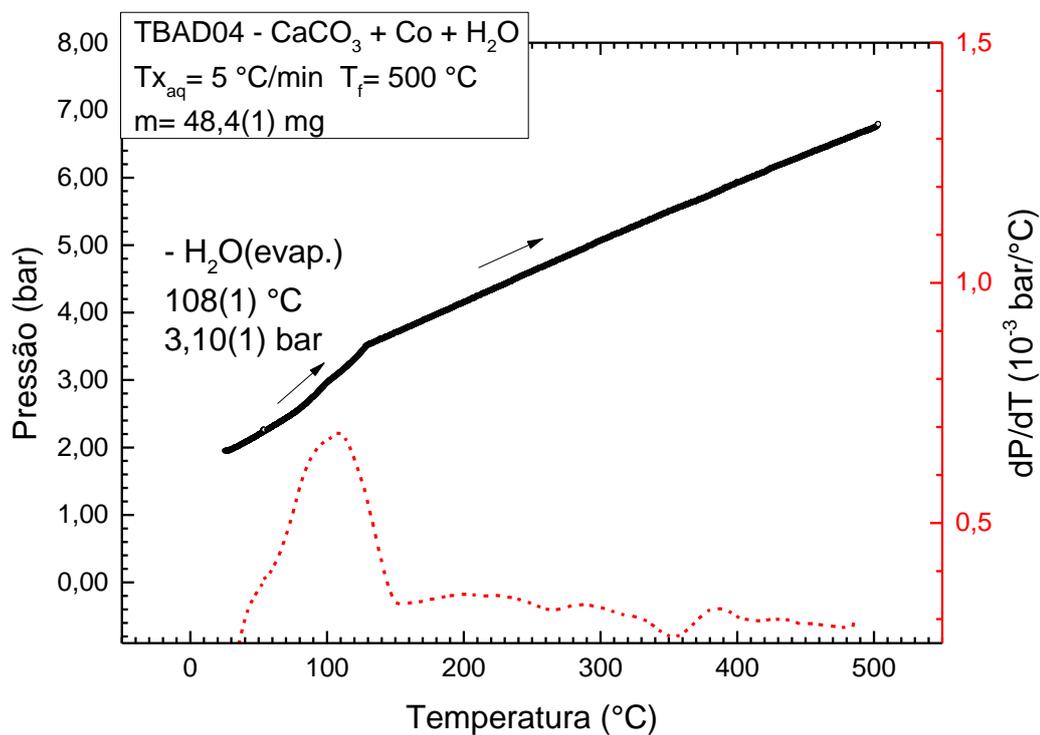
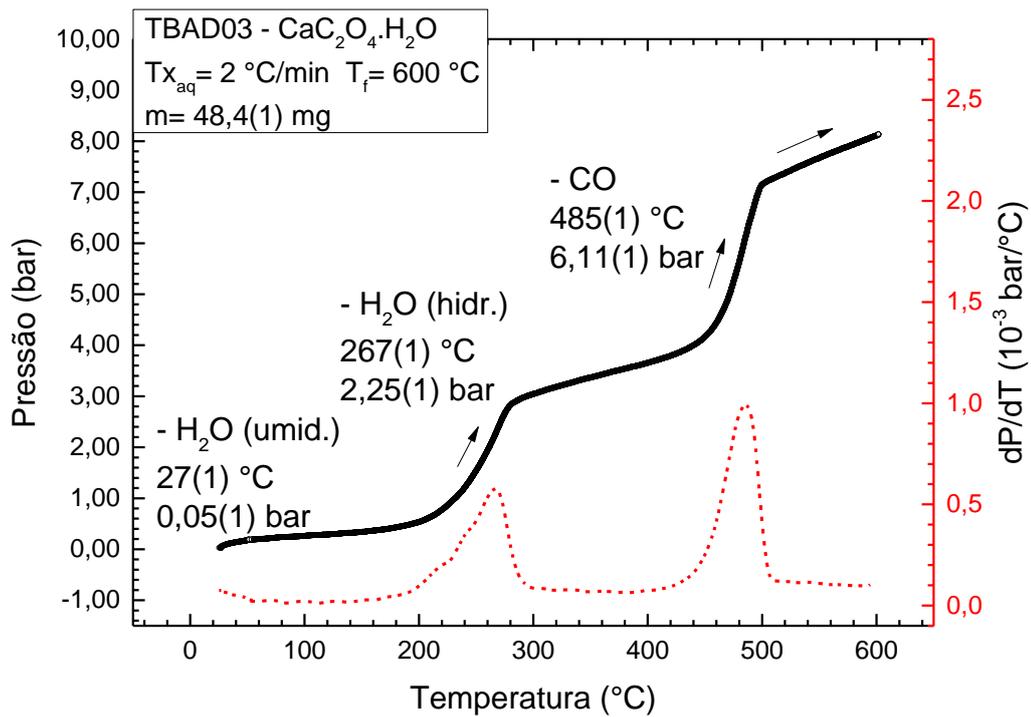
ZUCOLOTTO, C. G. **Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma**. 2006. Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

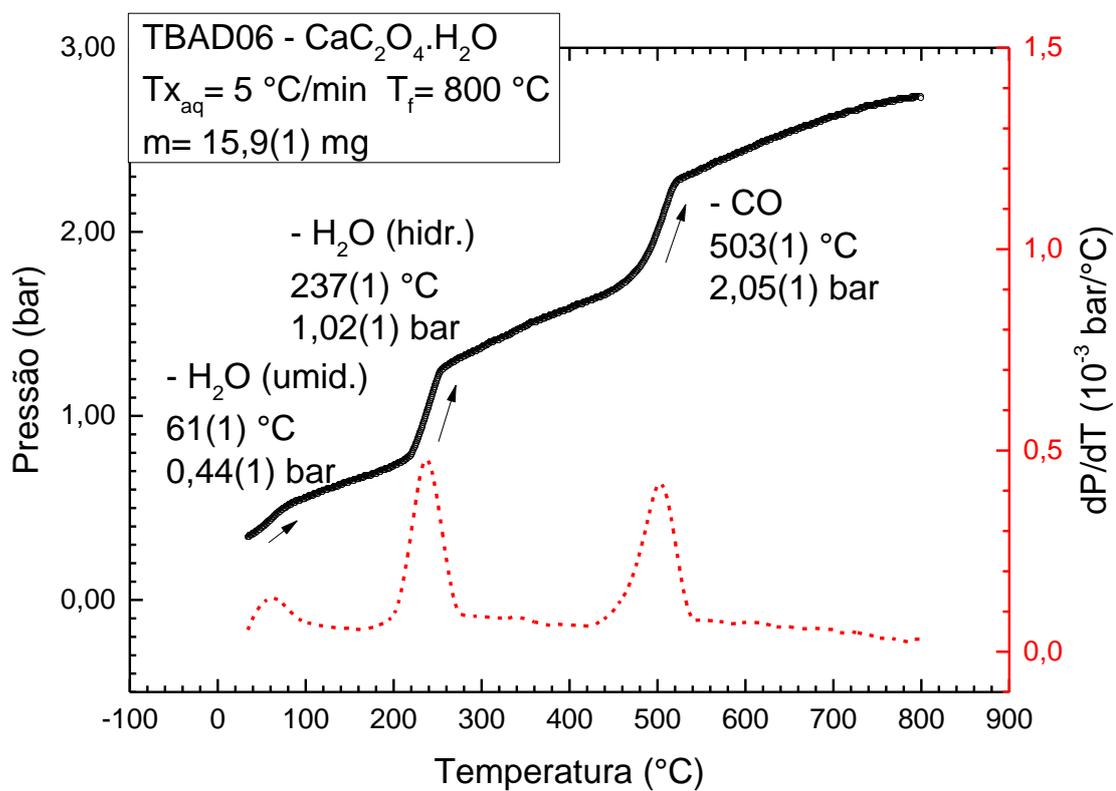
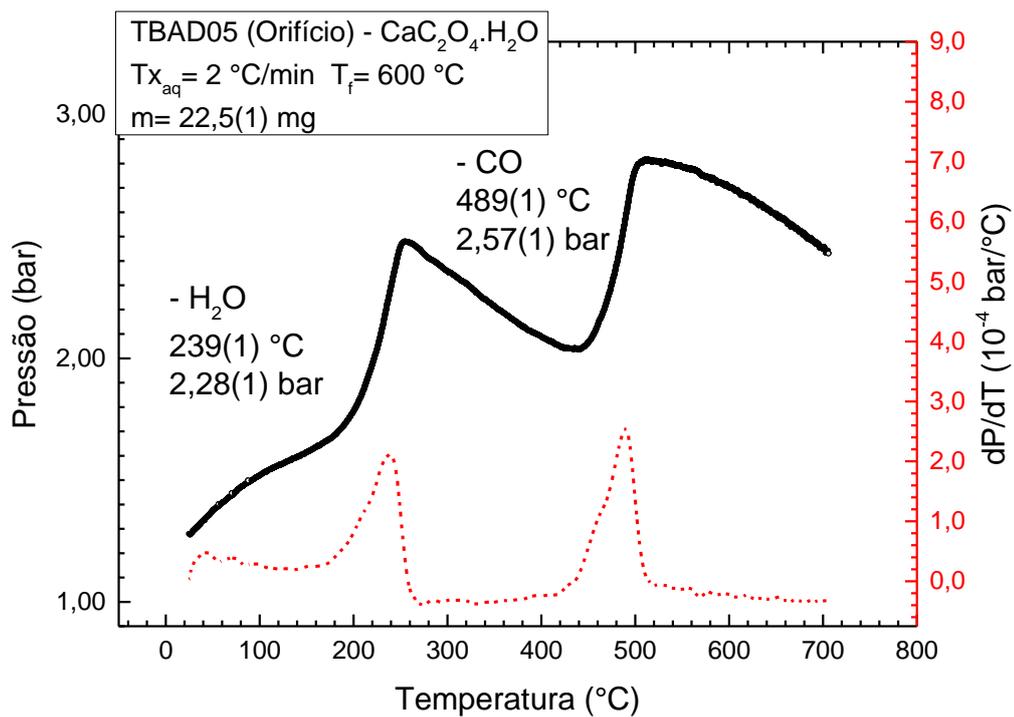
## 10. APÊNDICE A

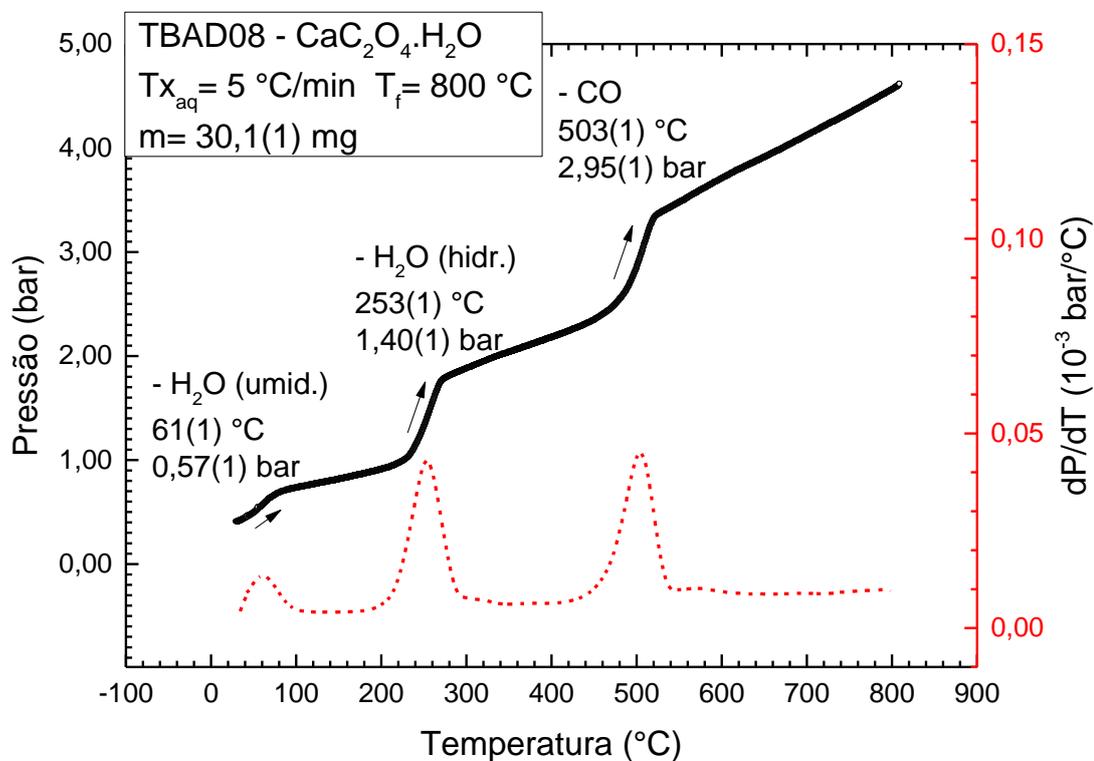
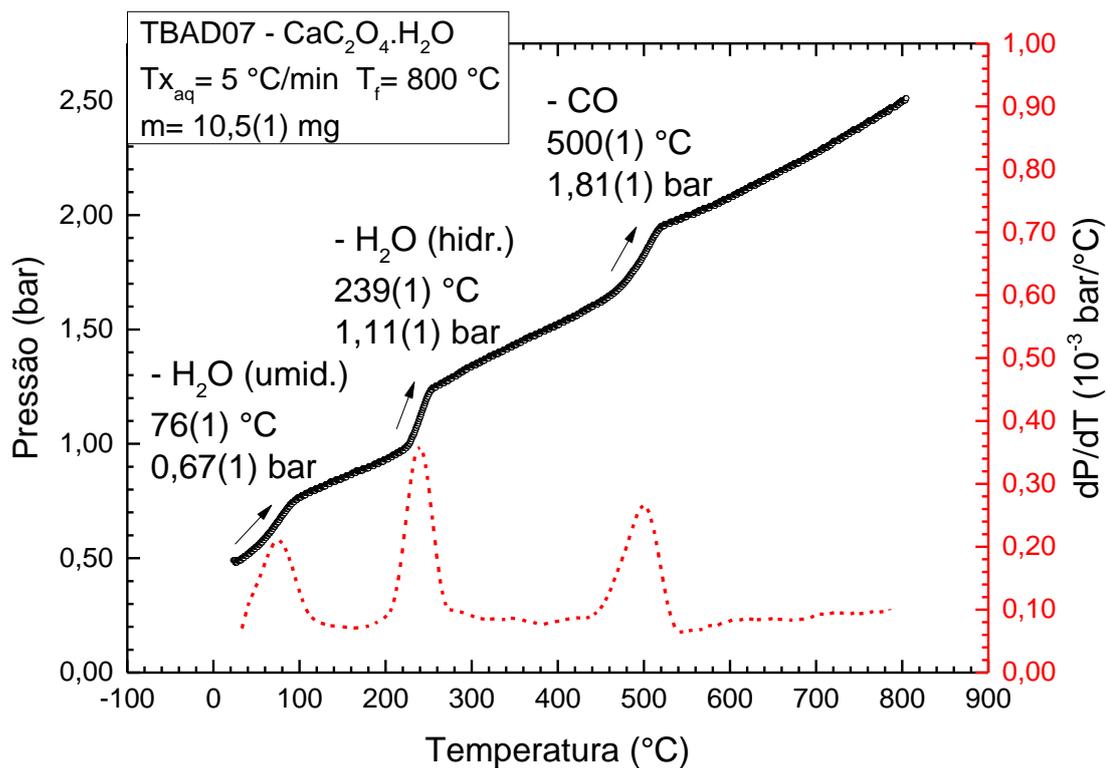
Diagramas P x T – Decomposição do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

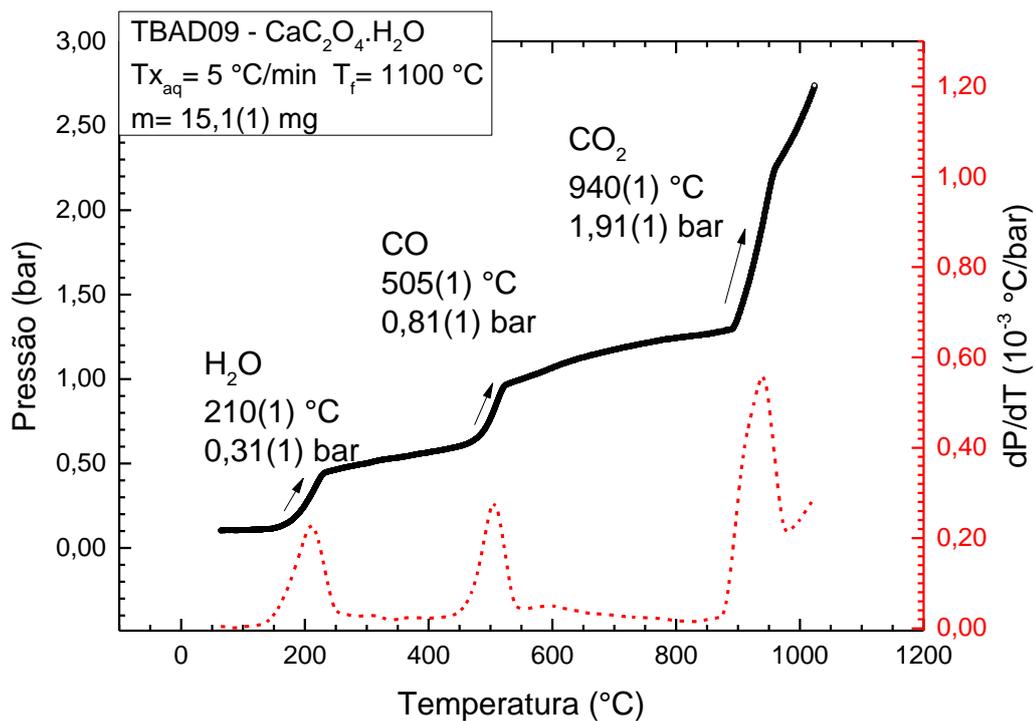
## A1. Aquecimento.



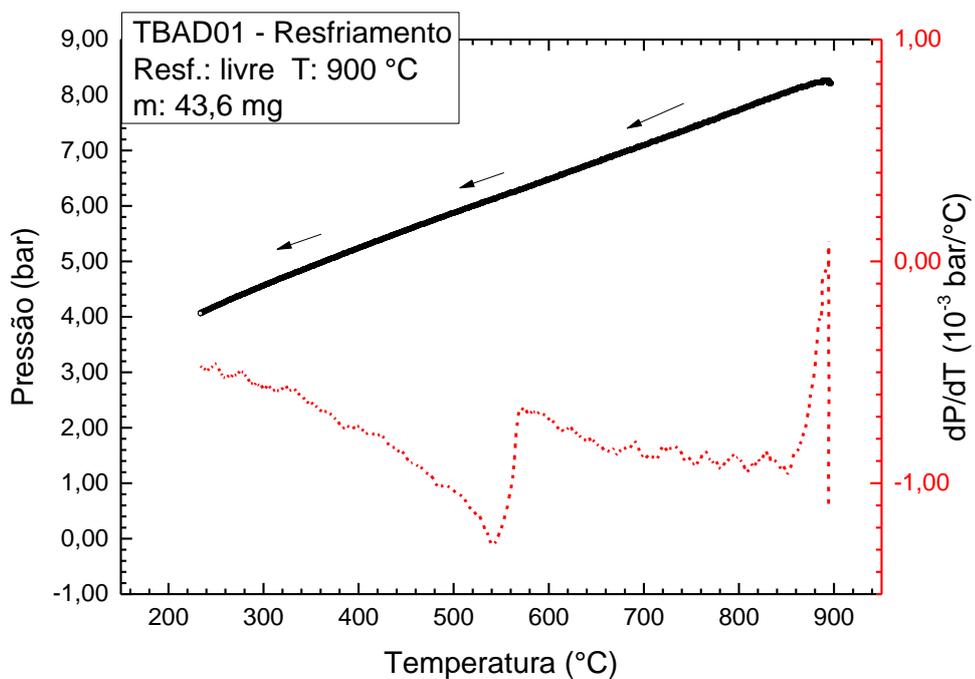


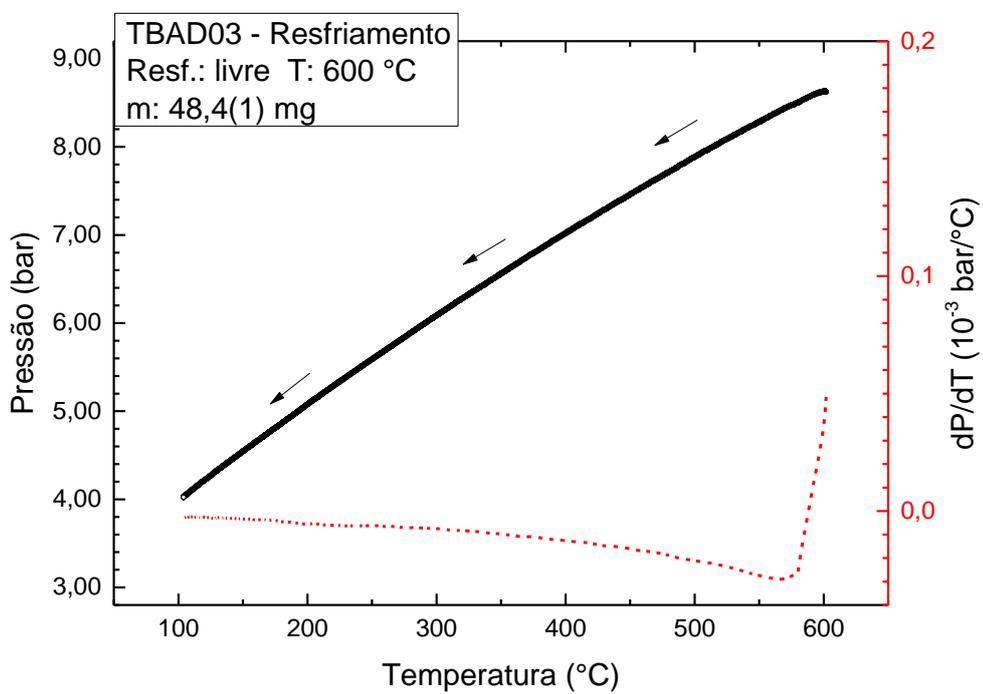
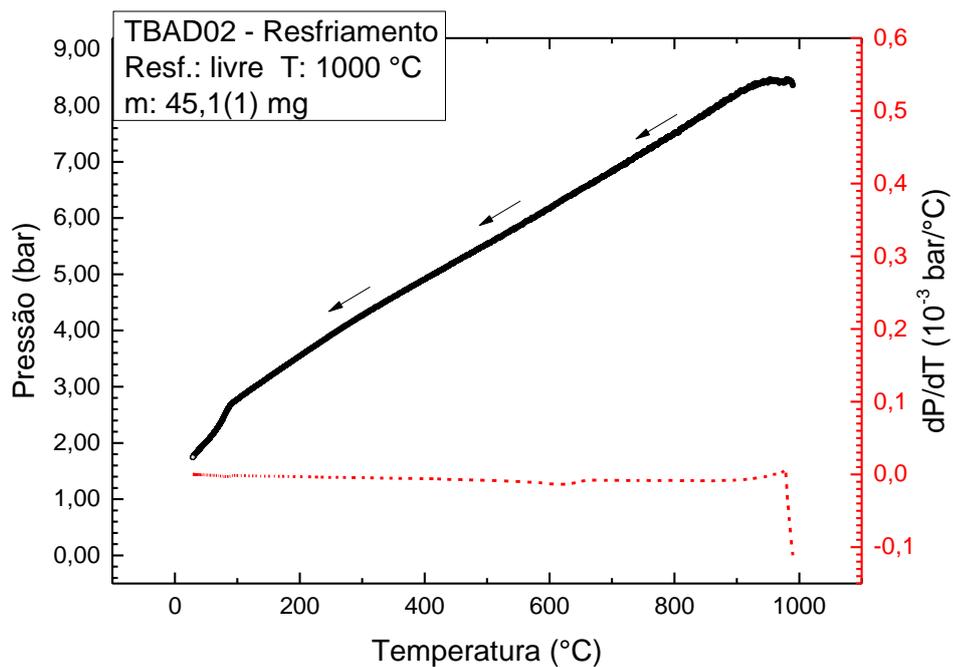


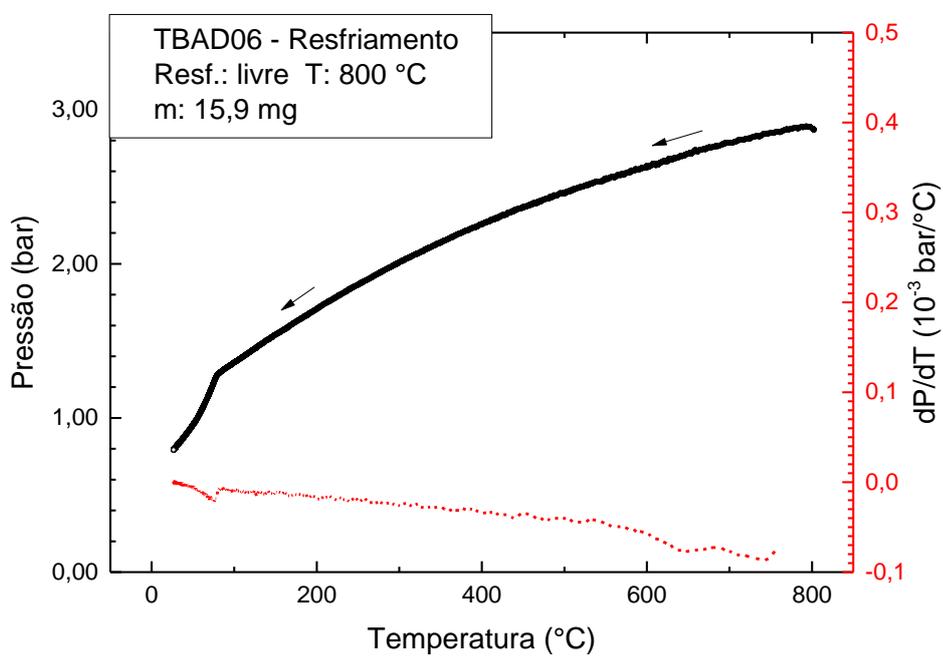
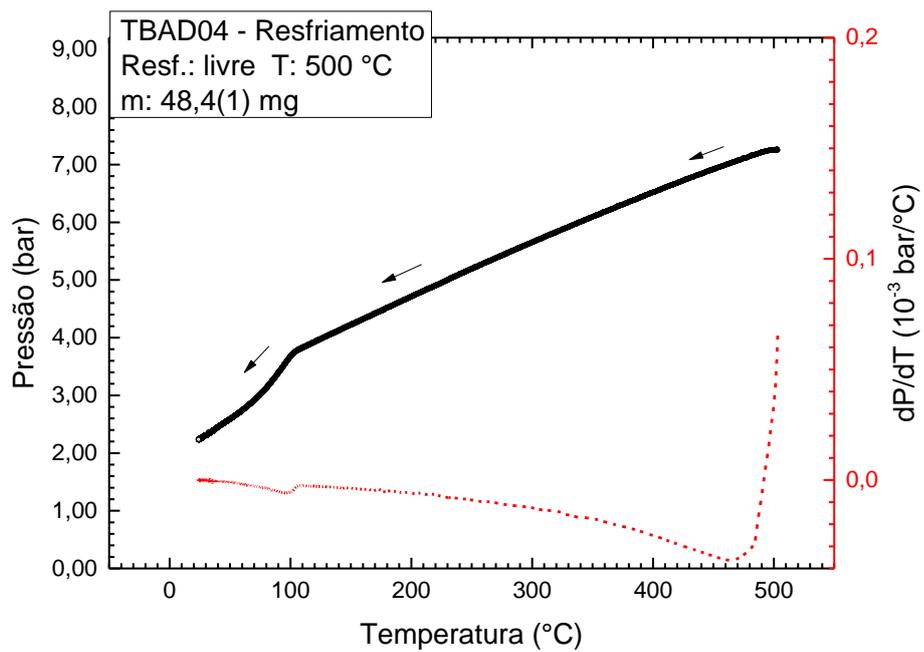


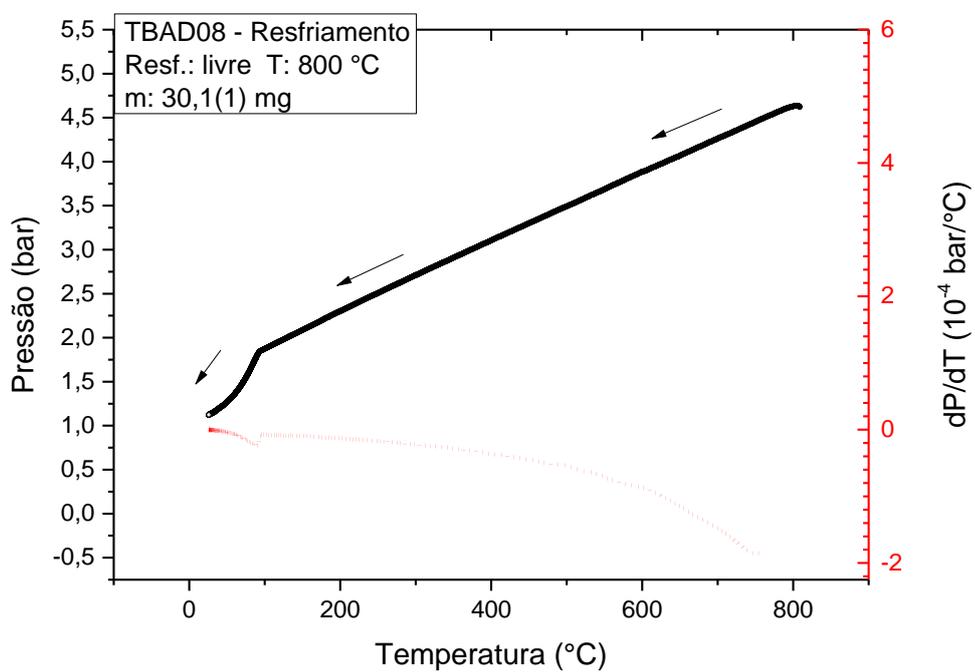
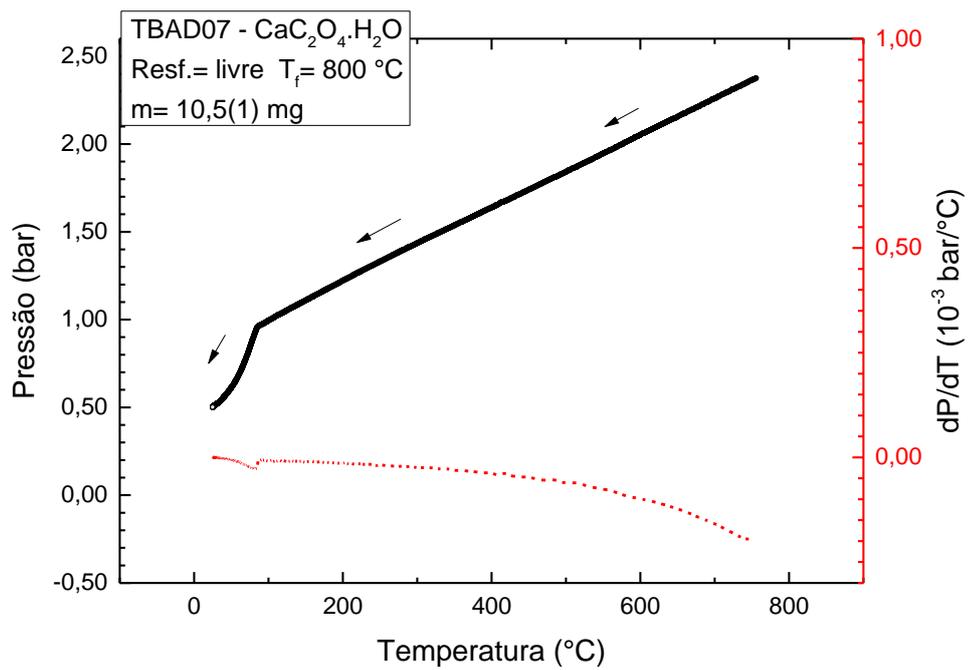


## A2. Resfriamento

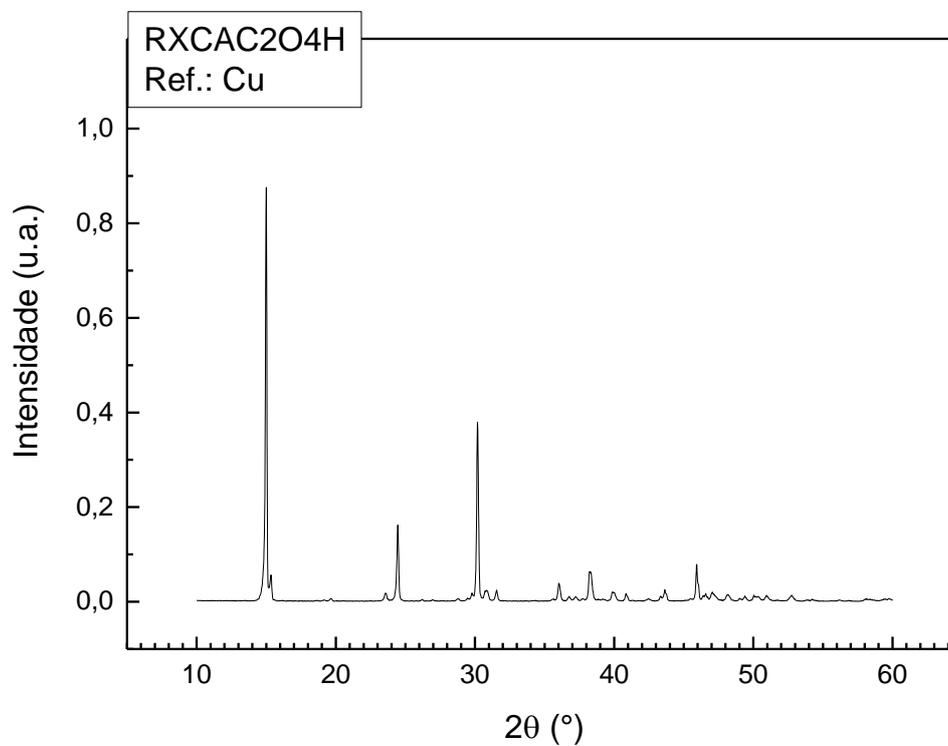








## 11. APÊNDICE B



Difratograma do reagente utilizado nos experimentos de decomposição, com os picos característicos para o  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .