



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

Análise termogravimétrica


Princípios, potencialidades e exemplos

António SANTOS SILVA
Departamento de Materiais
ssilva@lneec.pt




1^{as} Jornadas Nacionais de
Caracterização de Materiais
Esparteira
10-12 Setembro, 2012

Estrutura da apresentação



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

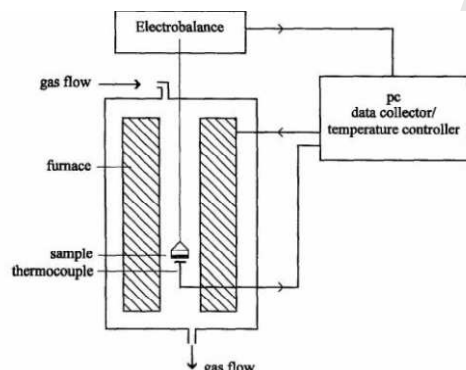
- **Princípios**
- **Modos de TGA**
- **Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA**
- **A termobalança**
- **Aplicações da TGA**
- **Aplicações da TGA no LNEC**



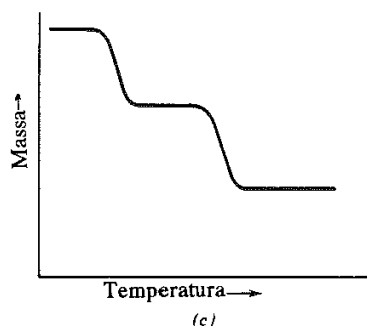
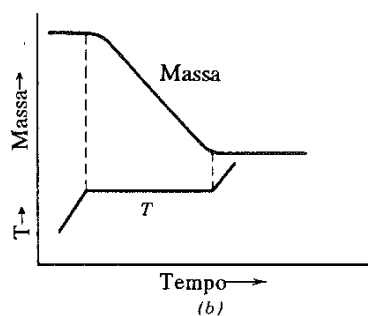
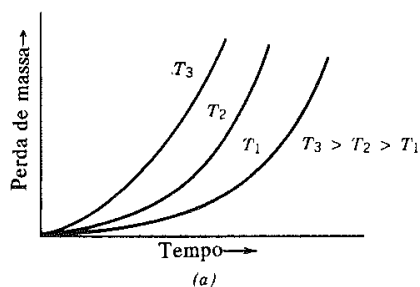
Princípio da TGA



A análise termogravimétrica (TGA), ou termogravimetria, é uma técnica de análise térmica de caracterização de materiais que permite medir as variações de massa de forma contínua, em função da temperatura ou do tempo, de uma amostra que é aquecida (ou arrefecida) a uma velocidade de aquecimento (ou arrefecimento) constante.



Modos da TGA



- a) **Termogravimetria isotérmica:** massa da amostra é registada em função do tempo a temperatura constante;
- b) **Termogravimetria quase-isotérmica:** amostra é aquecida até à massa constante por patamares de temperatura crescente;
- c) **Termogravimetria dinâmica:** amostra aquecida com velocidade de aumento de temperatura linear

Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA



1. Fatores instrumentais (termobalança)
 - a) Velocidade de aquecimento
 - b) Atmosfera do forno
 - c) Geometria do porta-amostras e do forno
 - d) Sensibilidade do mecanismo de registo
 - e) Composição dos cadinhos
2. Fatores caraterísticos da amostra
 - a) Quantidade de amostra
 - b) Tamanho das partículas
 - c) Compactação da amostra
 - d) Natureza da amostra
 - e) Condutividade térmica

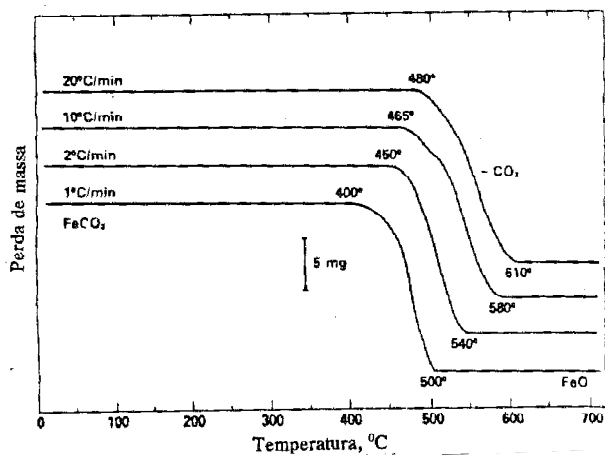
Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA

1.a) velocidade de aquecimento



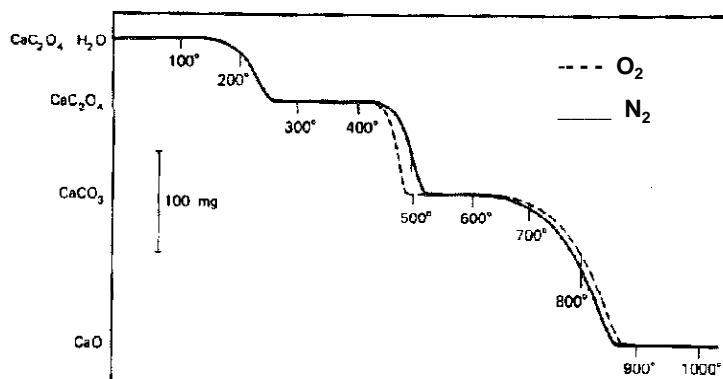
A extensão da decomposição é maior com uma menor velocidade.

Quando há reações sucessivas, pode haver sobreposição de efeitos.



Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA

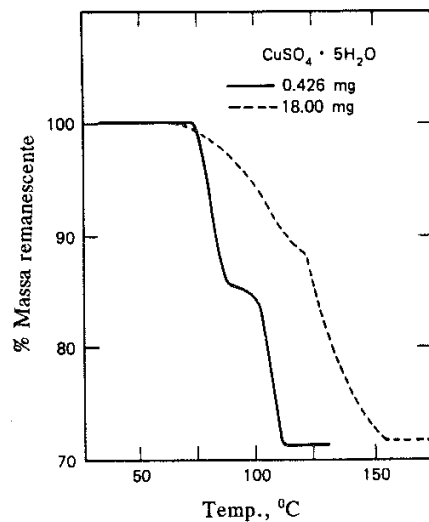
1.b) atmosfera do forno



Divergência na 2ª e 3ª reações já que o O₂ reage com CO originando uma 2ª reação de oxidação com aumento de temperatura do produto sólido -> acelera a velocidade de decomposição e fica completa a uma temp. mais baixa

Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA

2.a) massa de amostra



Pequenas quantidades de amostra apresentam temperatura mais homogênea;

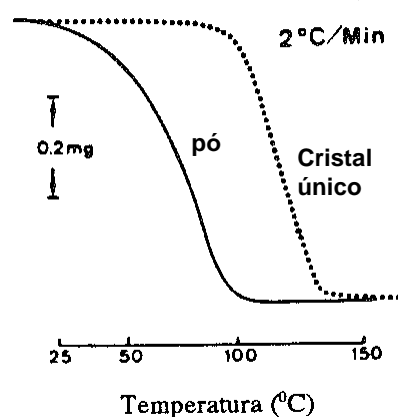
A exposição à atmosfera envolvente é mais uniforme;

As transições são mais incisivas, i.e, temperatura de transição como a variação de massa são mais bem definidas;

Deteção de compostos intermédios é mais eficaz.

Fatores que afetam os resultados experimentais em TGA

2.b) tamanho das partículas

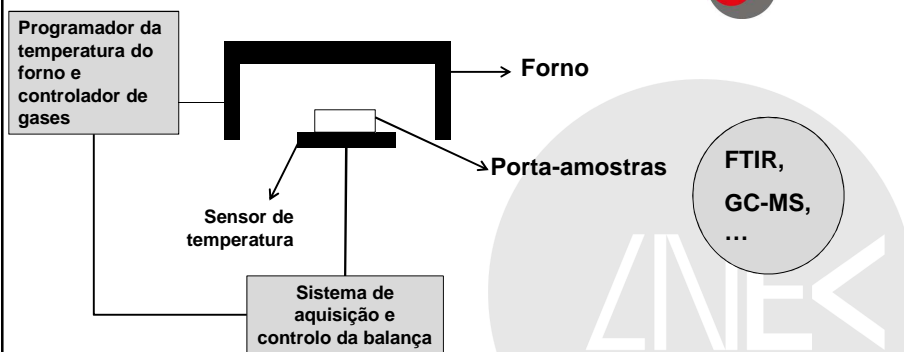


Amostras de grandes cristais podem decompor-se causando perdas de massa súbitas;

Quanto menor o tamanho das partículas mais rapidamente se atinge o equilíbrio e maior será a extensão, qualquer que seja a temperatura com que se dá a decomposição térmica.

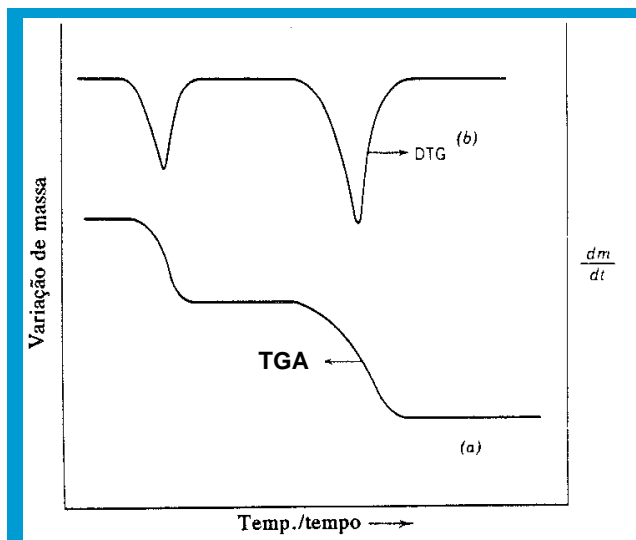
Partículas menores causam diminuição da temperatura de decomposição térmica.

A termobalança



- O equipamento deve ser capaz de registar a variação de massa em função da temperatura ou do tempo;
- o forno deve ter um variado campo de operação, p.ex. desde a T_{amb} até 1600 °C;
- ruído versus sensibilidade versus massa de amostra;
- não ser afetada por efeitos físicos (correntes de radiação e convecção, efeitos magnéticos, ...);
- o forno deve poder permitir usar várias atmosferas;
- etc.

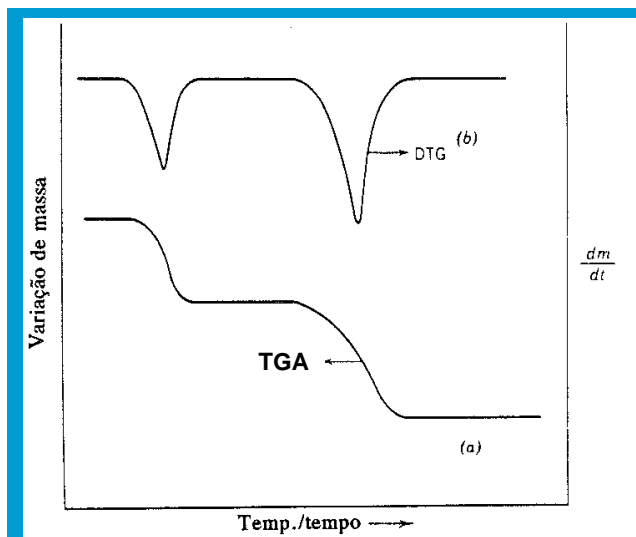
O termograma



A curva resultante das variações de massa em função da temperatura ou do tempo, denomina-se termograma.

Normalmente, o registro é efetuado com a temperatura no eixo das abcissas e a variação da massa no eixo das ordenadas.

O termograma



Na análise termogravimétrica diferencial (DTG) é registrada a derivada da variação de massa em função da temperatura ou do tempo, dm/dT ou dm/dt .

Em ambos os casos a curva resultante é a primeira derivada da curva TGA.

Obtém-se uma série de picos, em vez da curva de patamares, em que as suas áreas são proporcionais à variação de massa na amostra.

Aplicações da TGA



Embora as variações de massa possam sejam determinadas com exatidão, já as gamas de temperatura onde ocorrem são qualitativas pois dependem do equipamento e das características da amostra.

As aplicações da TGA são possíveis desde que ocorram variações de massa por aplicação de calor. Estas incluem:

- decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas ou poliméricas;
- corrosão de metais em atmosferas várias;
- reações de estado sólido;
- queima e calcinação de minerais;
- pirólise do carvão, petróleo e madeira;
- determinação de voláteis e teor de cinzas;
- ...

Aplicações da TGA no LNEC



Aplicações da TGA no LNEC



- ✓ Identificação de certos minerais dos agregados.
- ✓ Quantificação de certos compostos hidratados (grau de hidratação).
- ✓ Identificação de depósitos ou contaminantes superficiais.
- ✓ Identificação de produtos de alteração cristalinos ou amorfos.
- ✓ Informação sobre a taxa de carbonatação.
- ✓ Análise do teor de aditivos em formulações à base de materiais termoplásticos.
- ✓ Determinação do teor em negro de carbono em tubos de polietileno.
- ✓ Identificação qualitativa de polímeros por “impressão digital”.

Aplicações da TGA no LNEC



Betão atingido por incêndio



- > modificações químicas e mineralógicas
- > identificar as fases minerais presentes
- > estimar as temperaturas atingidas


Aplicações da TGA no LNEC


 LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL

“Marcadores mineralógicos”

Temperaturas	DRX	ATG/ATD	MEV
20° C – 200° C	Desaparece a etringite ($\geq 80^\circ\text{C}$) Desaparece o Mcah ($\geq 150^\circ\text{C}$)	Saída da água livre evaporável retida nos capilares e fracamente ligada aos hidratos	Etringite amorfa se $T > 80^\circ\text{C}$
200° C – 400° C	Desaparece o $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Perda H_2O fracamente ligada aos hidratos Decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Aparecimento de fissuras na pasta de cimento
450° C – 540° C	Desaparece a portlandite	Desidratação da portlandite	Descoesão da pasta
570° C		Transformação de fase do quartzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	Graços de quartzo fissurados
550° C – 700° C		Perda da água fortemente ligada ao CSH	Descoesão intergranular intensa
550° C – 900° C	Desaparece a calcite	Descarbonatação dos carbonatos	Descoesão dos agregados calcários
850° C – 900° C	Desaparece a moscovite Recristalização dos silicatos de cálcio	Recristalização das escórias Evaporação dos grupos OH	Fissuração generalizada dos agregados graníficos

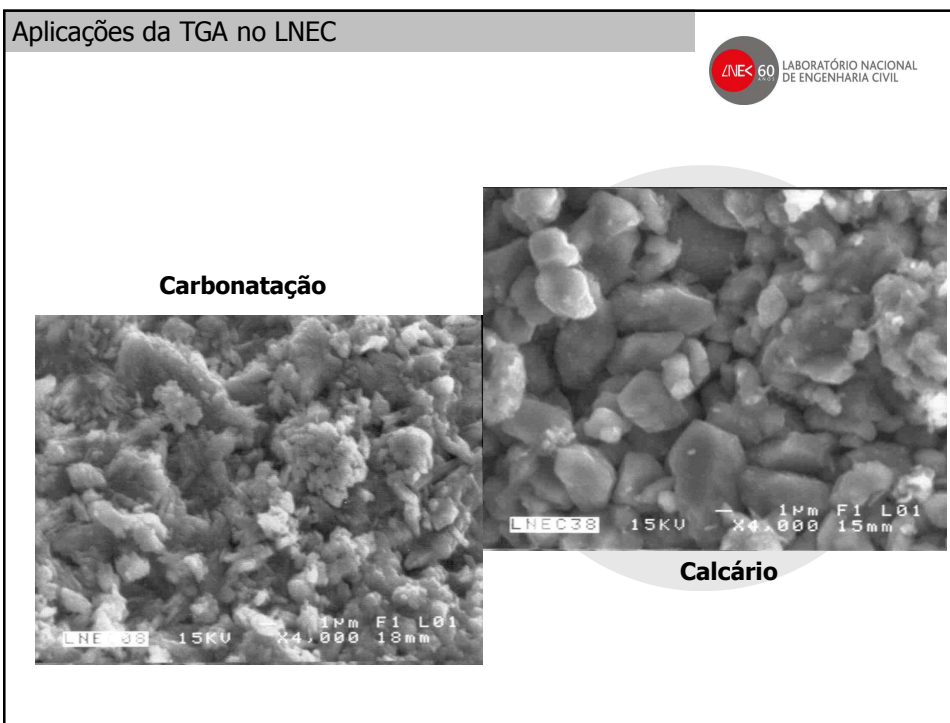
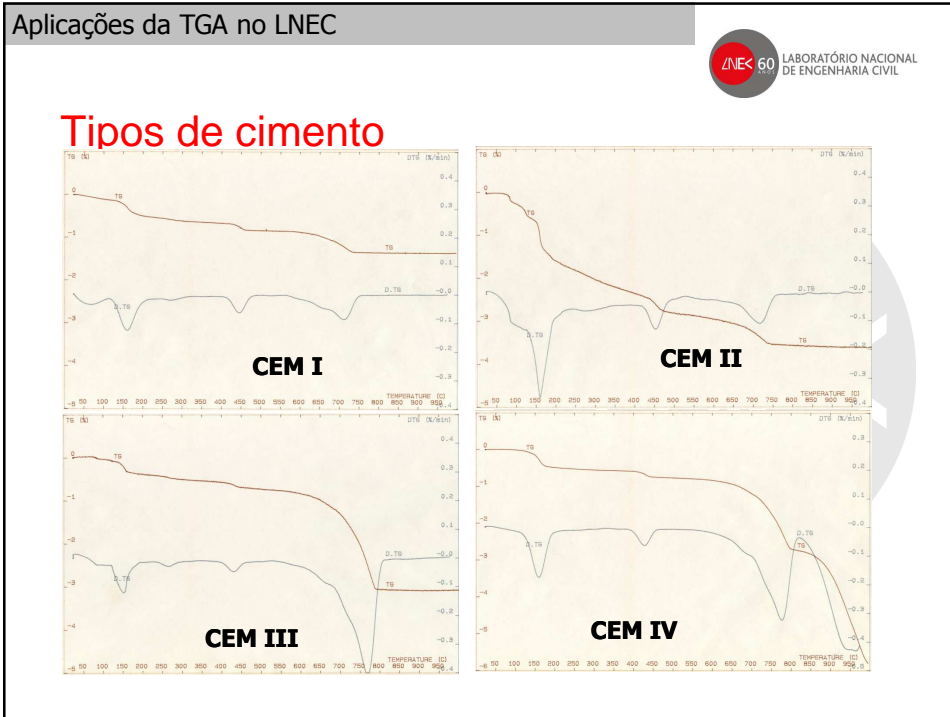
Aplicações da TGA no LNEC


 LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL

Betão atingido por incêndio

- > etringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
 - ➔ amorfização a partir de **80-100°C**
- > portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
 - ➔ desidratação entre **450 e 540°C**

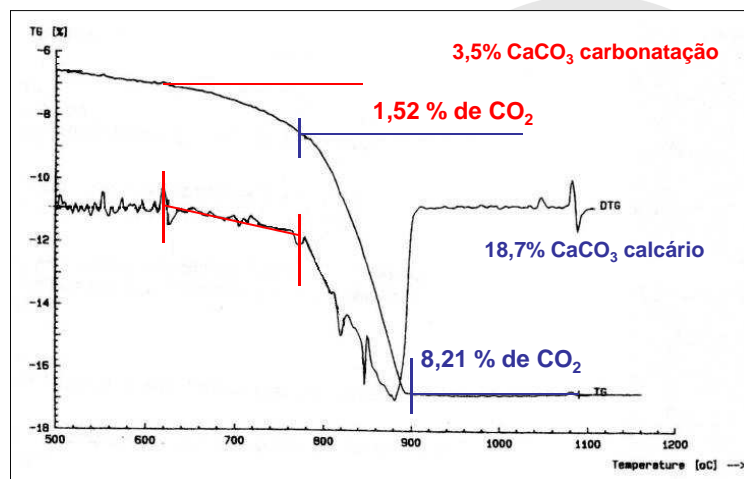
Profundidade	3,5 cm	4 cm	5 cm	8 cm
Etringite (DRX)	nd	+	++	++
Portlandite	1 %	5 %	8 %	8 %



Aplicações da TGA no LNEC



CEM II/A-L
 CIMENTO: 80-94 %
 CALCÁRIO: 6-20 %



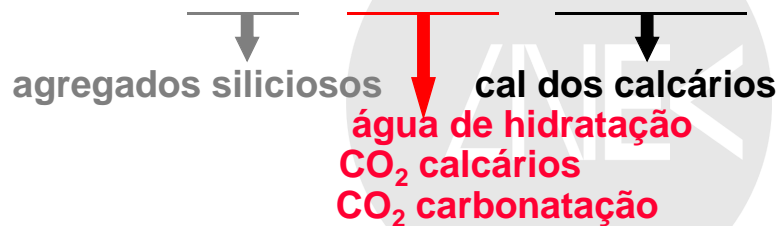
Aplicações da TGA no LNEC



Teor de cimento em betões

Método dos inertes

$$\% \text{ cimento} = 100 - [\text{insolúvel} + \text{perda ao fogo} + ((\text{CO}_2 - 1) \times 1,27)]$$



Segregação

Constituintes	% em massa	
	Parte alta	Parte baixa
Insolúvel silicioso	13	32
Calcite	59	14
Cimento CEM I	20	18
Água de baixa temperatura	6,3	5,5
CO ₂ de carbonatação	0,7	0,8

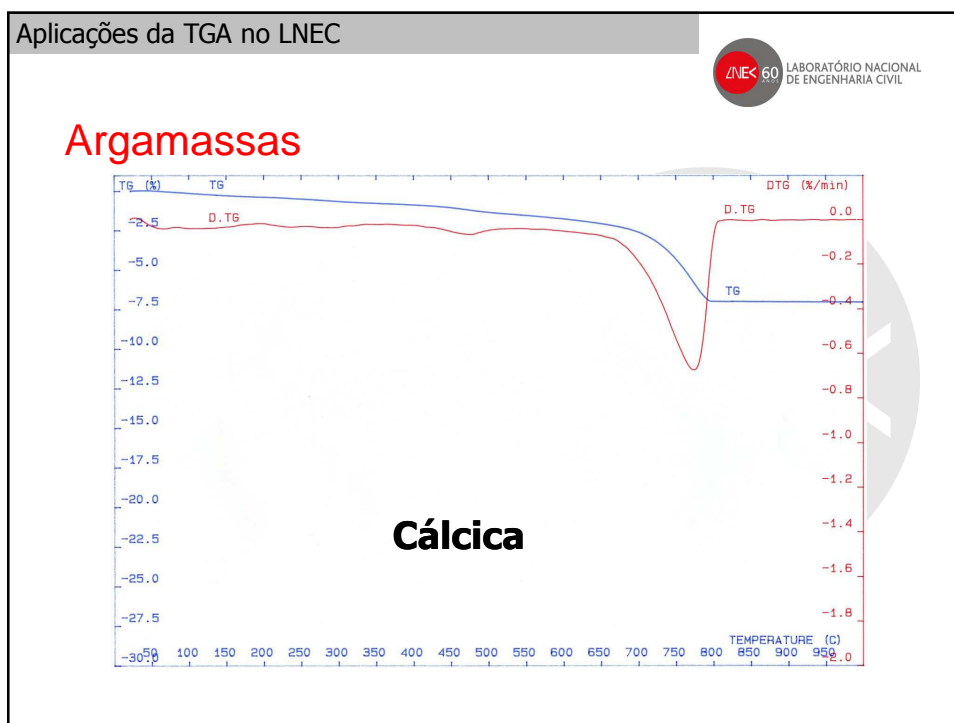
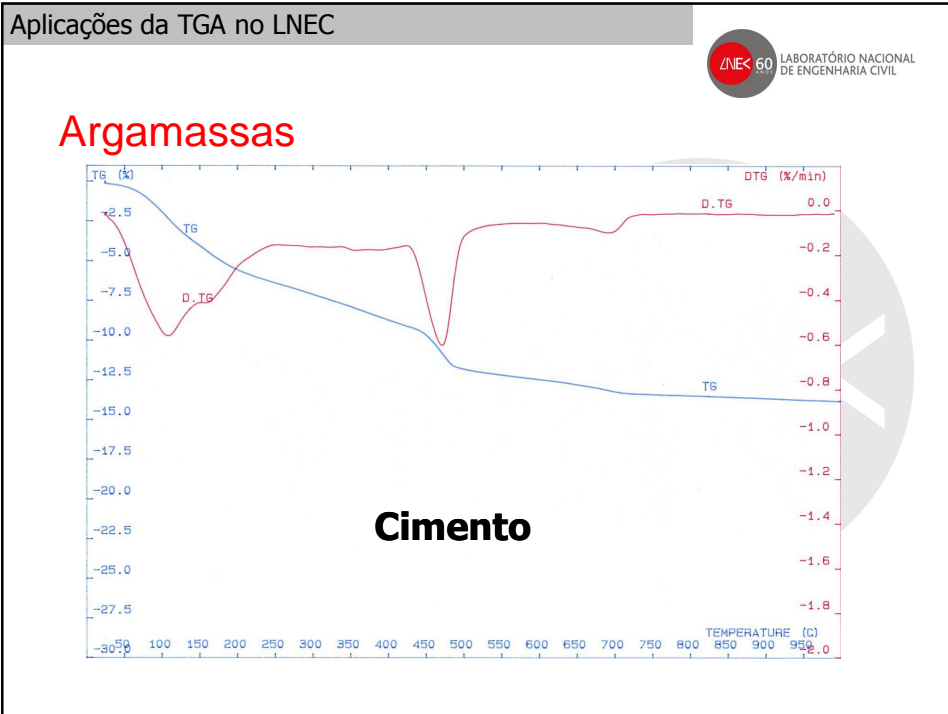


Monumentos Antigos

> As argamassas

- Ao longo da história vários tipos de argamassas foram sendo utilizadas.
- No plano analítico o problema é complicado, já que as argamassas seculares encontram-se carbonatadas.
- Distinção entre CaCO₃ da cal carbonatada e o duma areia calcária.
- Voluntariamente (ou involuntariamente) as receitas antigas incorporavam produtos que conferiram, a diferentes graus, efeitos pozolânicos.
- Ao longo dos anos ocorreram modificações consideráveis de composição, além das provenientes das agressões químicas.

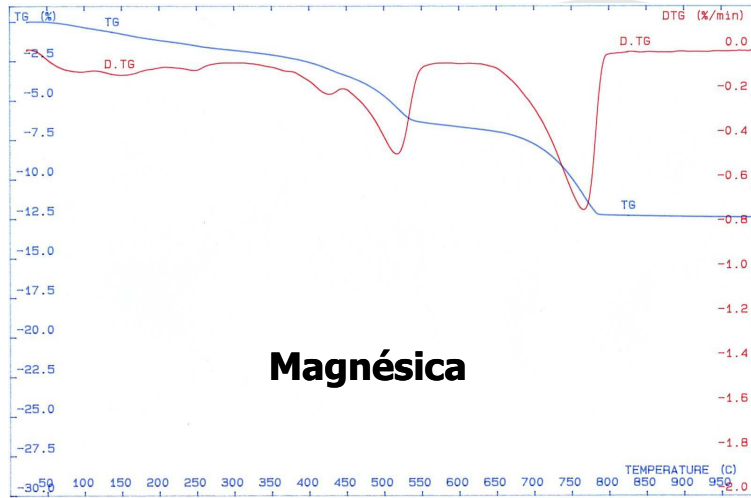




Aplicações da TGA no LNEC



Argamassas

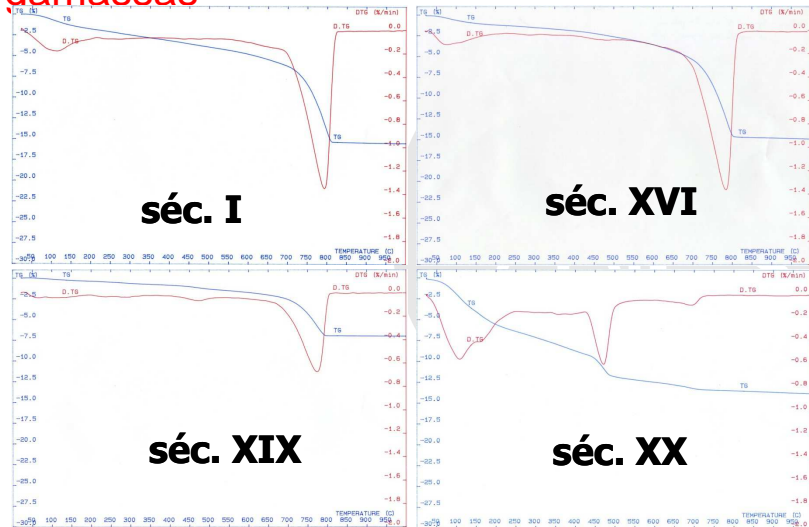


Magnésica

Aplicações da TGA no LNEC



Argamassas



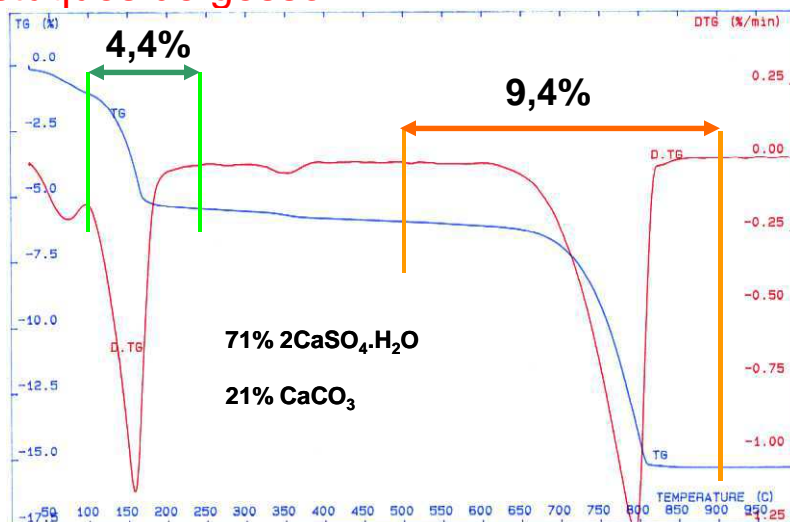
séc. I

séc. XVI

séc. XIX

séc. XX

Estuques de gesso



Imprescindível
na
caracterização
de materiais de
construção

