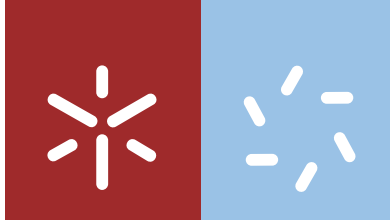


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Helena Isabel Oliveira Sá

**Determinação da condutividade e difusividade
térmica de materiais por análise de DSC**

junho de 2017



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Helena Isabel Oliveira Sá

**Determinação da condutividade e difusividade
térmica de materiais por análise de DSC**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob orientação da
**Engenheira Bruna Gabriela Silvestre Mendes
Pinto de Moura**
e da
**Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho
Soares Lema Botelho**

junho de 2017

DECLARAÇÃO

Nome: Helena Isabel Oliveira Sá

Endereço eletrónico: pg28821@alunos.uminho.pt Telefone: 912842892

Número do Bilhete de Identidade: 14552873

Título da dissertação:

Determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais por análise de DSC

Orientadores:

Engenheira Bruna Gabriela Silvestre Mendes Pinto de Moura

Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho Soares Lema Botelho

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado:

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE
QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Todo o trabalho desta dissertação contou com importantes apoios e incentivos de várias pessoas e entidades, sem as quais teria sido impossível concretizar esta etapa da minha vida académica e às quais desejo agradecer.

Em primeiro lugar, agradeço à Engenheira Bruna Moura pela orientação, apoio, disponibilidade, e ensinamentos dados ao longo destes meses.

À Professora Doutora Gabriela Botelho, do departamento de química da Universidade do Minho, pelo acompanhamento e orientação, assim como disponibilidade.

Ao CeNTI pela oportunidade, infraestruturas e equipamentos disponibilizados.

À mestre Maria João Lopes pelo incentivo e conhecimentos facultados.

A todas as minhas colegas e amigas estagiárias pela companhia e por tornarem este tempo muito agradável.

À Universidade do Minho pelas oportunidades asseguradas ao longo deste percurso académico.

E por último, mas não menos importante, agradeço aos meus pais, ao meu irmão, aos meus amigos e ao Mário.

RESUMO

A compreensão e o conhecimento das propriedades termofísicas dos materiais, como condutividade e difusividade térmica ou capacidade calorífica específica (C_p), possibilitam a determinação da capacidade de um material para armazenar e transferir calor e, como tal, uma escolha adequada dos mesmos para uma determinada função ou aplicação pretendida. Assim, o intuito desta dissertação é desenvolver e implementar um método que permita a determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais (exemplo, Politetrafluoretileno e *Nomex*) através de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de compensação de potência.

Para a determinação da condutividade térmica, o Índio, uma substância pura com conhecida temperatura de fusão, foi utilizado como referência interna e analisado por DSC sobre cada amostra. A análise consistiu num programa de varrimento cujo intervalo de temperaturas incluía a temperatura de fusão do Índio e para o qual foram utilizadas duas velocidades de varrimento: 5 e 10 °C/min. A condutividade térmica foi determinada através da medição da taxa do fluxo de calor observada durante a transição sólido-líquido do Índio. Por outro lado, para o cálculo da difusividade térmica, foi desenvolvida uma metodologia para determinação dos valores de C_p , através do estudo de dois métodos de análise: o método convencional e o método *StepScan*.

As condições experimentais usadas possibilitaram a determinação, exata e com reduzidas incertezas, dos valores de condutividade térmica para amostras de espessura superior a 0,5 mm. Os resultados reprodutíveis, com menor erro relativo e incerteza associada foram obtidos utilizando a velocidade de varrimento de 10 °C/min. Por análise dos resultados obtidos, concluiu-se que a medição da condutividade térmica pode ser realizada para qualquer sólido isolante, numa gama de temperaturas em que este apresente estabilidade térmica. Além disso, concluiu-se que o método de DSC *StepScan* é uma alternativa viável ao uso do método convencional, dado que os resultados de C_p foram determinados com menores incertezas e maior exatidão. Com os valores de C_p e condutividade térmica foi possível aferir a difusividade térmica dos materiais analisados.

PALAVRAS-CHAVE

Calorimetria diferencial de varrimento, condutividade térmica, difusividade térmica, capacidade calorífica específica, materiais poliméricos.

ABSTRACT

An understanding and knowledge of the material's thermophysical properties, such as thermal conductivity and diffusivity or specific heat capacity (C_p), enables the determination of a material's ability to store and transfer heat. In that way, it provides a suitable choice of materials for a certain function or intended application. The purpose of this dissertation is to develop and implement a method that allows the determination of the thermal conductivity and thermal diffusivity of materials using a power compensation differential scanning calorimetry (DSC).

In order to determine thermal conductivity, one pure substance with known melting temperature, named Indium, was used as internal reference and analyzed by differential scanning calorimetry on top of each sample (e.g. Polytetrafluoroethylene and *Nomex*). The analysis consisted on a scanning program with a range of temperatures that included the melting temperature of indium and for which were used two different scanning rates: 5 and 10 °C/min. The thermal conductivity was determined by measuring the heat flow rate during the solid-liquid transition of Indium. On the other hand, to calculate the thermal diffusivity a methodology was also developed to determine the C_p values. Therefore, two different methods were studied, the conventional and stepscan method. In general, it was possible to conclude that the used experimental conditions allowed the determination of thermal conductivity values with accuracy and low uncertainties, for samples with more than 0.5 mm of thickness. However, the reproducible results, with lowest relative error and uncertainty, were obtained using a scanning rate of 10 °C/min. From the results obtained it can be concluded that the measurement of the thermal conductivity can be carried out for any solid insulator, in a temperature range in which it presents thermal stability. Moreover, it was concluded that the use of DSC method StepScan, is a reliable alternative in comparison to the use of the conventional method because, the C_p values were determined with lower uncertainties and greater accuracy. With the values of C_p and thermal conductivity it was possible to achieve the thermal diffusivity values of the analysed materials.

Keywords

Differential scanning calorimetry, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat capacity, polymeric materials.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xvii
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Empresa	2
1.3 Objetivo.....	2
1.4 Organização da dissertação	3
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1 Propriedades térmicas.....	5
2.1.1 Condutividade térmica	5
2.1.2 Capacidade calorífica e capacidade calorífica específica	7
2.1.3 Difusividade térmica	8
3. Estado da arte.....	9
3.1 Métodos convencionais para determinação da condutividade térmica de materiais	9
3.2 Determinação de propriedades térmicas por DSC	12
3.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento	12
3.2.2 Determinação da condutividade térmica por DSC	14
3.2.3 Determinação da capacidade calorífica específica por DSC.....	26
4. Materiais e métodos.....	31
4.1 Materiais	31
4.2 Métodos.....	33
4.2.1 Determinação da condutividade térmica por DSC	34
4.2.2 Determinação da capacidade calorífica específica por DSC convencional	37
4.2.3 Determinação da capacidade calorífica específica por StepScan DSC	38

5.	Análise e discussão dos resultados.....	39
5.1	Determinação da condutividade térmica por DSC.....	39
5.1.1	Fase I e II	41
5.1.2	Fase III e IV	47
5.1.3	Determinação da condutividade térmica de materiais poliméricos aditivados	54
5.1.4	Determinação da condutividade térmica de materiais na forma de pó.....	55
5.2	Determinação da capacidade calorífica específica por DSC convencional.....	55
5.3	Determinação da capacidade calorífica específica pelo método StepScan DSC e comparação com o método DSC convencional	58
5.4	Determinação da difusividade térmica dos materiais	65
6.	Síntese e Conclusões	67
6.1	Síntese e conclusões	67
6.2	Sugestão de trabalhos futuros	69
7.	Referências bibliográficas.....	71
Anexo I.	Condutividade térmica de materiais poliméricos.....	75
Anexo II.	Métodos convencionais para a determinação da condutividade térmica	76
Anexo III.	Tratamento matemático de resultados	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema ilustrativo da transferência de calor (adaptado de [6]).	6
Figura 3.1 Exemplo da caracterização de um material por DSC (adaptado de [27]).	13
Figura 3.2 Diagrama de um DSC de compensação de potência (adaptado de [25]).	14
Figura 3.3 Representação esquemática da montagem do Índio sobre a amostra (a) e da curva de DSC resultante (b), com a representação da temperatura registrada (t_s) (I) e do sinal de DSC (Δ)(II) em função do tempo (adaptado de [33]).	17
Figura 3.4 Esquema representativo da variação da curva de fusão do Índio em função da condutividade térmica da amostra estudada (adaptado de [34]).	18
Figura 3.5 Curva de DSC obtida para a análise de uma amostra de quartzo fundido com um disco de Índio sobreposto (a). Resistência térmica total versus relação espessura/área para grânulos de PTFE comprimido (b) (adaptado de [36]).	19
Figura 3.6 Curvas de DSC relativas ao ponto de fusão do Índio: apenas para a análise do Índio (a) e do Índio sobre amostra (b) (adaptado de [35]).	21
Figura 3.7 Curvas de DSC obtidas a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min, com o pico de fusão do Índio na ausência (a) e na presença (b) de PTFE com espessura de 0,5 mm (adaptado de [2]).	21
Figura 3.8 Montagem experimental utilizada para a determinação da condutividade térmica de materiais, com a representação das correspondentes curvas de fusão (a) e modelo físico de medição no DSC (b) (adaptado de [37]).	23
Figura 3.9 Curva de DSC (a) e representação da resistência térmica total versus relação espessura/área (b) para o PMMA (adaptado de [38]).	26
Figura 3.10 Desenho esquemático das curvas típicas DSC (calibração, amostra e branco) para medição da capacidade calorífica específica, após o ajuste da linha de base (adaptado de [25]).	27
Figura 3.11 Diagrama do perfil de temperatura, usado no método StepScan DSC, e sinal de fluxo de calor resultante (adaptado de [25]).	30
Figura 4.1 Diamond DSC de compensação de potência da Perkin Elmer.	33

Figura 4.2 Representação esquemática da cápsula de amostra com o disco de Índio (esquerda) e com a amostra sobreposta com o disco de Índio (direita).....	34
Figura 4.3 Disco de Índio (a) e cápsulas de alumínio usados no DSC (b).	35
Figura 4.4 Fornos de aquecimento do DSC vazios antes da realização da linha de base (esquerda) e após colocação de uma cápsula com a amostra e disco de Índio e uma cápsula vazia no forno de amostra e referência, respetivamente (direita).....	35
Figura 4.5 Representação gráfica do programa de varrimento utilizado em função do tempo, entre 29 °C e 180 °C, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.	36
Figura 4.6 Programa de varrimento para o método StepScan, com vários passos de aquecimento e etapas isotérmicas.	38
Figura 5.1 Esquema das resistências térmicas existentes na análise, por DSC, da cápsula apenas com um disco de Índio (a) e da cápsula com um disco de Índio e uma amostra (b) (adaptado de [37]).	40
Figura 5.2 Pico de fusão do Índio obtido pela análise de um disco de Índio (linha contínua) e de uma amostra de PTFE, com 1 mm de espessura, colocada entre a fundo da cápsula de alumínio e o disco de Índio (linha tracejada), a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min.....	42
Figura 5.3 Pico de fusão do Índio obtido pela análise de um disco de Índio (linha contínua) e de uma amostra de PTFE, com 1 mm de espessura, colocada entre a fundo da cápsula de alumínio e o disco de Índio (linha tracejada), a uma velocidade de varrimento igual a 10 °C/min.....	42
Figura 5.4 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para as amostras de Nomex de espessura 0,3 mm (a) e 0,76 mm (c) e PTFE de espessura 0,5 mm (b) e 1 mm (d). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student para (N-1=2 ou 5) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.....	44
Figura 5.5 Curva de DSC com os picos de fusão do Índio (linha contínua) e do Índio no topo da amostra (linha tracejada): Nomex (L=0,30 mm) (a), PTFE (L= 0,5 mm) (b), Nomex (L=0,76 mm) (c) e PTFE (L=1 mm) (d).	48
Figura 5.6 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para as amostras de Nomex de espessura 0,3 mm (a) e 0,76 mm (c), e PTFE de espessura 0,5 mm (b) e 1 mm	

(d). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.....	50
Figura 5.7 Valores médios de condutividade térmica determinados para a amostra de ABS, a uma velocidade de 10 °C/min. Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.	52
Figura 5.8 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para a amostra Nomex de espessura 0,76 mm (a) e PTFE de espessura 1mm (b). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.	53
Figura 5.9 Representação gráfica dos valores de C_p , obtidos por DSC, em função da temperatura para três amostras de ABS (a), PTFE (b) e PP (c).....	56
Figura 5.10 Representação gráfica dos valores médios de C_p obtidos, em função da temperatura, por DSC para três réplicas de safira com diferentes massas e dimensões: amostra A (a), amostra B (b) e amostra C (c). As amostras foram analisadas pelo método convencional (linha contínua) e pelo método StepScan DSC (linha tracejada), e os resultados comparados com os valores de C_p teóricos (*).	59
Figura 5.11 Valores médios de C_p resultantes da análise, em triplicado, por DSC da amostra A (a), amostra B (b) e amostra C (c). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.	60
Figura 5.12 Representação gráfica dos valores de C_p , em função da temperatura, determinados para o PTFE, pelo método convencional (linha contínua) e pelo método StepScan DSC (linha tracejada).....	61
Figura 5.13 Valores médios de C_p determinados por DSC para três réplicas de PTFE. Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.....	62
Figura 5.14 Representação gráfica dos valores de C_p , em função da temperatura, obtidos por DSC para três réplicas de ABS. As amostras foram analisadas pelo método convencional (linha contínua) e pelo método StepScan DSC (linha tracejada).	63
Figura 5.15 Valores médios de C_p determinados pelo DSC para três réplicas de ABS (a) e PP (b). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades térmicas de vários materiais (adaptado de [5]).....	8
Tabela 3.1 Comparação entre diferentes métodos de medição de condutividade térmica (adaptado de [10,22])	10
Tabela 4.1 Propriedades dos materiais selecionados para análise	32
Tabela 5.1 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase I, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.....	45
Tabela 5.2 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase II, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.....	46
Tabela 5.3 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase I, para uma velocidade de varrimento de 5 °C/min.....	47
Tabela 5.4 Valores médios de resistência da fonte do instrumento obtidos para cada dia de estudo e apresentados com valores de incerteza calculados para uma distribuição t de student de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.....	49
Tabela 5.5 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase III, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min	50
Tabela 5.6 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase IV, para as velocidades de varrimento de 5 e 10 °C/min	51
Tabela 5.7 Valores médios de condutividade térmica obtidos para as amostras de poliamida e poliamida aditivada, através da fusão do Índio, a aproximadamente 157°C, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min	54
Tabela 5.8 Valores médios de condutividade térmica obtidos para amostras de microesferas de vidro e pós com condutividade térmica conhecida, através da fusão do Índio, a aproximadamente 157°C, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min	55
Tabela 5.9 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de ABS.....	56
Tabela 5.10 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de PP.....	57
Tabela 5.11 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de PTFE	57
Tabela 5.12 Características das amostras padrão de safira.....	58

Tabela 5.13 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e StepScan, para as diferentes amostras de safira	60
Tabela 5.14 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e StepScan, para as amostras de PTFE	63
Tabela 5.15 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e StepScan, para as amostras de ABS e PP	64
Tabela 5.16 Valores médios de algumas propriedades térmicas e respetivos erros relativos determinados para amostras Nomex, PTFE e ABS	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

<i>A</i>	Área
<i>ABS</i>	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
<i>ASTM</i>	Sociedade americana de ensaios e materiais (do inglês <i>American society for testing and materials</i>)
<i>C</i>	Capacidade calorífica
<i>CeNTI</i>	Centro de nanotecnologia e materiais técnicos, funcionais e inteligentes
<i>C_p</i>	Capacidade calorífica específica a pressão constante
<i>C_v</i>	Capacidade calorífica específica a volume constante
<i>DMA</i>	Análise dinâmico-mecânica (do inglês <i>Dynamic mechanical analysis</i>)
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>)
<i>DTG</i>	Termogravimetria derivada (do inglês <i>Derivative thermogravimetric analysis</i>)
<i>GHP</i>	Método de placa quente protegida (do inglês <i>Guarded hot plate</i>)
<i>ICTAC</i>	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (do inglês <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>)
<i>ISO</i>	Organização internacional de normalização (do inglês <i>International organization for standardization</i>)
<i>L</i>	Espessura
<i>m</i>	Massa
<i>MDSC</i>	Calorimetria diferencial de varrimento modulada
<i>MTDSC</i>	Calorimetria diferencial de varrimento de temperatura modulada
<i>PA</i>	Poliâmida
<i>PEAD</i>	Polietileno de alta densidade
<i>PEEK</i>	Poli-éter-éter-cetona
<i>PET</i>	Politereftalato de etileno
<i>PMMA</i>	Polimetilmetacrilato
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>Q</i>	Quantidade de calor

R_{th}	Resistência térmica por condução
t	Tempo
T_c	Temperatura de recristalização
T_g	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric analysis</i>)
T_m	Temperatura de fusão
TPS	Método da fonte plana transiente ou disco quente (do inglês <i>Transient plane source method ou hot disk</i>)
α	Difusividade térmica
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
ρ	Densidade
ρc_p	Capacidade volumétrica de calor
k	Condutividade térmica

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Nos últimos anos, as necessidades práticas conduziram a uma crescente importância das propriedades termofísicas dos materiais. O conhecimento das propriedades térmicas e dos processos físicos é essencial, dado que estes determinam o aumento ou a restrição do transporte de energia térmica em materiais como cerâmicas, polímeros, rochas ou outros. Atualmente é extremamente importante a utilização racional e económica da energia térmica, através da utilização de materiais apropriados que possibilitem a transferência de calor eficiente ou a redução de perdas de calor. Cada material tem propriedades físicas fundamentais que determinam o seu desempenho energético e a compreensão dessas propriedades intrínsecas permite uma escolha adequada dos mesmos [1].

O conhecimento detalhado de propriedades como condutividade térmica, difusividade térmica e capacidade calorífica específica torna-se crucial quando o calor é adicionado ou removido de um material [1]. No entanto, há um especial interesse científico e tecnológico na determinação da condutividade térmica de materiais. Esta propriedade é, particularmente, importante para materiais cujo isolamento, transferência ou armazenamento de calor são características de interesse fundamental para a sua aplicação [2].

Vários métodos têm sido utilizados para medir a condutividade ou a difusividade térmica de materiais, uma vez que estas propriedades variam extensivamente dependendo da estrutura, densidade, porosidade, condutividade elétrica e exibem, frequentemente, grande dependência da temperatura e pressão. No entanto, a maioria destes métodos precisa de amostras de dimensões bastante grandes e trabalham, frequentemente, numa gama de temperatura limitada. Assim, mantém-se a necessidade de encontrar técnicas rápidas e versáteis para a obtenção rotineira de valores de condutividade e difusividade térmica de materiais, para as quais a preparação de amostras, o equilíbrio de temperatura, as condições experimentais e a operação do instrumento sejam menos exigentes e restritivas [2].

Resumidamente, o principal objeto de estudo desta dissertação é o desenvolvimento de uma metodologia que permita determinar a condutividade e difusividade térmica de polímeros, têxteis

e outros substratos rígidos ou flexíveis através de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de compensação de potência disponível no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI).

1.2 Empresa

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI) tem sede em Portugal e tem por missão impulsionar o desenvolvimento de novos materiais, a fim de contribuir para o produto e inovação através de todos os estágios de desenvolvimento necessários. O CeNTI é um centro europeu de pesquisa e desenvolvimento distinto, equipado com tecnologia de ponta e que conduz pesquisas e desenvolvimentos de classe mundial. Este centro foi fundado pelo CITEVE (Centro Tecnológico do Têxtil e Vestuário), pela Universidade do Minho, pela Universidade do Porto, pela Universidade de Aveiro e pelo CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro). O serviço do CeNTI é multidisciplinar e composto por uma equipa de investigação altamente qualificada que trabalha com parceiros em todo o mundo, no desenvolvimento de fibras com múltiplos componentes, materiais inteligentes e revestimentos multifuncionais. Assim, o papel do CeNTI é ajudar a indústria a trazer produtos e inovações para o mercado, oferecendo especialização única no desenvolvimento de materiais.

1.3 Objetivo

A grande questão desta dissertação foi determinar qual seria o melhor e mais acessível método para a determinação de condutividade e difusividade térmica de materiais por DSC. Assim, os principais objetivos desta dissertação foram definidos nos seguintes pontos:

1. Escolha de materiais com condutividade térmica conhecida para análise;
2. Estudo e definição de metodologias para a determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais por DSC;
3. Desenvolvimento e otimização de uma metodologia para a determinação da condutividade e difusividade térmica por DSC;
4. Desenvolvimento e otimização de metodologias documentadas para determinação da capacidade calorífica específica de vários materiais por DSC.

1.4 Organização da dissertação

Esta dissertação é constituída por 7 capítulos e 3 anexos, incluindo o capítulo atual relativo ao enquadramento, apresentação da empresa e objetivo do estudo. No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos relacionados com o tema, enquanto no capítulo 3 se apresenta o estado da arte referente aos métodos descritos na literatura para a determinação da condutividade, difusividade térmica e capacidade calorífica específica, de vários materiais, por DSC. No capítulo 4 são apresentados os materiais usados e os procedimentos adotados para a determinação das três propriedades térmicas por DSC. No capítulo 5 apresentam-se os resultados para os métodos de DSC descritos no capítulo anterior e a respetiva discussão. No capítulo 6 são descritas as conclusões retiradas e as sugestões de trabalho futuro. E por último, no capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas que fundamentaram toda a dissertação. Nos anexos são apresentadas informações teóricas relevantes sobre a condutividade térmica, especificamente, de polímeros e alguns métodos convencionais usados para a determinação desta propriedade em diversos materiais. Além disso, é apresentada a explicação teórica para alguns testes matemáticos realizados ao longo do trabalho experimental.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas elucidam a resposta de um material à aplicação de calor. A capacidade de um material para armazenar e transferir calor é definida por propriedades térmicas como condutividade térmica, difusividade térmica ou capacidade calorífica específica. Estas propriedades dos materiais são, a título de exemplo, importantes para o desenho de dispositivos de aquecimento ou arrefecimento. Neste sentido, a compreensão minuciosa destas propriedades é importante para qualquer processo ou material que seja sujeito a um gradiente de temperatura, assim como para materiais que apresentem baixa resistência a alterações de temperatura.

2.1.1 Condutividade térmica

O calor e a temperatura são dois conceitos distintos e que estão diretamente relacionados com a energia térmica, ou seja, com as vibrações microscópicas das partículas. A temperatura é uma propriedade física que quantifica as vibrações térmicas microscópicas das partículas. Por outro lado, o calor, diretamente relacionado com a condutividade térmica, é definido como a transferência de energia térmica de uma partícula para as partículas adjacentes [3].

Na transferência de calor, a energia pode ser conduzida, entre a interface de contacto de dois sólidos, através de condução entre pequenos pontos de contacto sólido-sólido, convecção ou radiação térmica [4]. Em geral, a condução térmica é o principal modo de transferência de calor em materiais sólidos (especialmente condutores) e este fenómeno corresponde à transferência de energia vibracional de partículas mais energéticas para as partículas menos energéticas adjacentes, através, principalmente, de colisões e sem movimento de matéria [3].

Em materiais sólidos o calor pode ser conduzido através de eletrões livres ou ondas de vibração na rede (meio elástico), fonões, e geralmente, em função do material um ou outro mecanismo predomina [5]. Assim, a propriedade que caracteriza a capacidade de um material para transferir calor denomina-se de condutividade térmica (k), uma propriedade física característica de cada material sólido, líquido ou gasoso. A condutividade térmica é uma propriedade, sensível à microestrutura dos materiais, que se relaciona com a facilidade com que a temperatura é transmitida através de um material, determinando os seus níveis de temperatura de trabalho.

Portanto, é um parâmetro importante em problemas que envolvam a transferência de calor no estado estacionário [6].

A lei da condução térmica, também conhecida como lei de Fourier, define que o calor que atravessa unidireccionalmente um material sólido é proporcional à diferença de temperatura entre as faces medidas e à área perpendicular à direção do fluxo de calor, sendo inversamente proporcional à espessura da amostra [7]. Assim, a condutividade térmica (dada em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) relaciona o calor, Q , transferido através de um dado plano de área A (perpendicular à direção do fluxo), por unidade de tempo, t , quando existe um gradiente de temperatura através do meio condutor, $\frac{dT}{dx}$, como clarificado na Figura 2.1 e equação (2.1) [6]:

$$Q = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

O sinal negativo, nesta relação, é indicativo do facto de o calor fluir de locais de alta temperatura para baixa temperatura, ou seja, é necessário sempre que o gradiente seja negativo para que o calor assuma um valor positivo. A condutividade térmica de um material é avaliada principalmente pela lei de Fourier para condução térmica em estado estacionário [5].

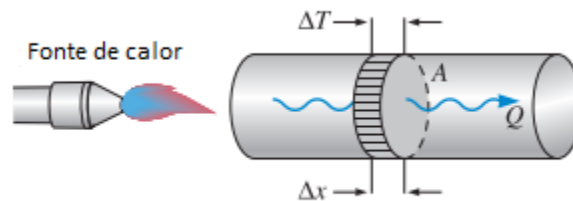


Figura 2.1 Esquema ilustrativo da transferência de calor (adaptado de [6]).

Por seu lado, uma propriedade diretamente relacionada com a condutividade térmica é a resistência térmica de um material, que corresponde à resistência que um material oferece à transmissão de calor. A resistência térmica, R_{th} , (em K/W ou $\text{°C}/\text{W}$), por condução, numa placa plana é determinada pelo quociente entre a espessura do material, L , e a condutividade térmica, k , multiplicada pela área da secção transversal, A , através da qual flui o calor por condução, como representado na equação (2.2) [8]:

$$R_{th} = \frac{L}{kA} \quad (2.2)$$

Esta propriedade é uma medida da diferença de temperatura entre a face quente e fria, ΔT , ou seja, o potencial térmico pelo qual um objeto ou um material resiste a um fluxo de calor. Assim, a

quantidade de calor, Q , por unidade de tempo, transmitida em estado estacionário numa placa plana, pode ser descrita pela relação exemplificada na equação (2.3) [9]:

$$Q = \frac{Ak}{L} \Delta T = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (2.3)$$

Em suma, quanto menor for a condutividade térmica e maior a espessura do material, mais eficaz será o isolamento térmico. No anexo I, poderão encontrar-se, com maior detalhe, alguns aspetos sobre a condutividade térmica em materiais poliméricos [1,3,10].

2.1.2 Capacidade calorífica e capacidade calorífica específica

A capacidade calorífica, C , (dada em J/K) é uma propriedade indicativa da capacidade de um material para absorver o calor do ambiente externo [3]. De uma forma geral, representa a quantidade de energia necessária para produzir um aumento de uma unidade de temperatura. Matematicamente, a capacidade calorífica representa-se como a energia necessária, ΔQ , para produzir uma variação de temperatura, ΔT , no material, como indicado na equação (2.4) [5]:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.4)$$

Esta propriedade pode ser medida de duas maneiras, dependendo das condições que acompanham a transferência de calor: a volume constante, C_v , ou a pressão constante, C_p .

Por outro lado, a capacidade calorífica específica, c , representa a capacidade calorífica por unidade de massa [5]. Assim, a capacidade calorífica específica ou calor específico a pressão constante, C_p , é uma quantidade termodinâmica que determina a quantidade de calor necessária para elevar um grau a temperatura numa massa unitária de material e, portanto, está associada ao consumo de energia em processos de aquecimento. Resumidamente, o C_p (dado em $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ ou $J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot kg^{-1}$) é obtido através da capacidade calorífica normalizada para a massa da amostra, m , como indicado na equação (2.5) [3]:

$$C_p = \frac{C}{m} \quad (2.5)$$

Em suma, quanto menor é a capacidade calorífica específica mais rápidas são as mudanças de temperatura no material [6]. Um resumo de alguns valores de C_p e k , para alguns materiais, é apresentado seguidamente na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades térmicas de vários materiais (adaptado de [5])

Material	C_p (J·°C⁻¹·g⁻¹)	k (W·m⁻¹·°C⁻¹)
Metais		
Alumínio	0,90	247
Cobre	0,39	398
Ouro	0,13	315
Níquel	0,44	90
Cerâmicas		
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,78	39
Óxido de magnésio (MgO)	0,94	37,7
Dióxido de silício (SiO ₂)	0,74	1,4
Polímeros		
Polietileno (alta densidade)	1,85	0,46-0,50
Polipropileno	1,93	0,12
Poliestireno	1,17	0,13
Politetrafluoretileno (Teflon™)	1,05	0,25
Poliamida (<i>Nylon</i> 6,6)	1,67	0,24

2.1.3 Difusividade térmica

A difusividade térmica corresponde à velocidade de transferência de calor num material por condução, quando a temperatura muda com o tempo, ou seja, indica o quão rápido um material transfere o calor de uma face para a outra [3]. Em outras palavras, representa a capacidade do material para responder a mudanças no seu ambiente térmico, ou seja, quanto maior o valor de difusividade térmica, mais rápido o material entra em equilíbrio térmico com a sua vizinhança [8]. No processo de difusão térmica, a difusividade térmica está associada à relação entre tempo e espaço, enquanto a condutividade térmica está associada à relação entre fluxo de calor e temperatura. No entanto, estas duas quantidades não são independentes e estão interligadas entre si. Em qualquer processo transitório que envolva o fluxo de calor num sólido, a propriedade física do material que rege a distribuição de temperatura dependente do tempo é a difusividade térmica, α , (dada em m²·s⁻¹), isto é, a razão entre a condutividade térmica e o produto entre a capacidade calorífica específica, C_p , e a densidade do material, ρ [11]:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (2.6)$$

O produto ρC_p , conhecido como capacidade volumétrica de calor, representa a capacidade do material para armazenar calor. Assim, quanto maior o valor de ρC_p , maior a capacidade de armazenamento de calor do material. Portanto, o conhecimento da difusividade térmica permite comparar a capacidade relativa do material para conduzir e armazenar calor [8].

3. ESTADO DA ARTE

O conhecimento detalhado de propriedades térmicas, como a condutividade térmica, a difusividade térmica e a capacidade calorífica específica de um dado material, é crucial para garantir uma troca de calor de forma adequada quando o material é usado para uma determinada função definida. Como tal, é de extrema importância a obtenção de valores confiáveis para uma correta seleção de um material para uma determinada aplicação. Como consequência desta necessidade, é efetuado um controlo da condutividade e difusividade térmica de vários materiais [1]. Neste sentido, nas próximas secções serão discutidos alguns métodos convencionais para a determinação da condutividade e difusividade térmica, assim como alguns métodos para a determinação de propriedades térmicas por DSC.

3.1 Métodos convencionais para determinação da condutividade térmica de materiais

Atualmente, há uma série de técnicas térmicas apropriadas para medir a condutividade e difusividade térmica, no entanto, cada uma destas é apropriada apenas para uma gama limitada de materiais, dependendo das propriedades térmicas e da temperatura do meio. As técnicas de medição de condutividade térmica podem ser divididas em dois grupos, métodos de estado estacionário e métodos transitórios [10]. No anexo II estão descritas, com maior detalhe, algumas das metodologias disponíveis e utilizadas para a determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais, destacando-se, nos métodos de estado estacionário, o método da placa quente protegida [12,13], o medidor de fluxo de calor [14] e o método do fluxo axial [10], enquanto nos métodos transitórios se destacam o método do fio quente [15,16], o método da placa plana transiente [17–19] e o método do *flash laser* [20,21]. Em resumo, na Tabela 3.1 é apresentada uma comparação das várias técnicas em termos de vantagens, desvantagens, incertezas e outros parâmetros relevantes.

Tabela 3.1 Comparação entre diferentes métodos de medição de condutividade térmica (adaptado de [10,22])

Método	Intervalo de temperatura (°C)	Intervalo de condutividade ($W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	Incerteza (%)	Materiais	Vantagens	Desvantagens	Ensaio normalizado	
Métodos de estado estacionário	Placa quente protegida	-190 a 520	<0,8	2	Vidro, polímeros e materiais de isolamento	- Adaptada para uma grande variedade de materiais - Grande precisão	- Tempo de medição longo - Tamanho de amostra grande - Limitado para materiais de baixa condutividade	ASTM C177 ISO 8302 EN 12667
	Medidor de fluxo de calor	-20 a 250	<10	3	Vidro, polímeros, material de isolamento e cerâmica	- Simples construção e operação	- Incerteza de medição - Medição relativa	ASTM C 518 ASTM E1530 ISO 8301 EN 12667
	Fluxo axial	-180 a 1030	0,2-200	2	Polímeros, cerâmicas e metais	- Medidas simultâneas de resistência elétrica - Ampla faixa de temperatura - Alta precisão	- Controlo de perdas de calor radiais acima de 225 °C	ASTM E1225

Método	Intervalo de temperatura (°C)	Intervalo de condutividade (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	Incerteza (%)	Materiais	Vantagens	Desvantagens	Ensaio normalizado	
<i>Flash Laser</i>	100 a 3000	>0,01	3-5	Vidros, polímeros, cerâmicas e metais	<ul style="list-style-type: none"> - Gama elevada de temperatura - Dimensão de amostra reduzida - Rapidez - Exatidão a temperaturas altas 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispendiosa - Não aplicável para materiais isolantes 	ASTM E1461 ISO 22007-4 ISO 18755	
Métodos transitórios	Fonte plana transitória	-253 a 930	0,005-500	5	Materiais de isolamento, pós, polímeros, cerâmicas, metais e líquidos	<ul style="list-style-type: none"> - Variedade de condições de teste - Medição instantânea - Aplicações abrangentes - Precisão - Determinação de diferentes propriedades térmicas simultaneamente 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer duas amostras de teste e equipamentos avançados 	ISO 22007-2
	Fio quente	-40 a 1600	0.001–20	1–10	Líquidos, vidros, materiais refratários, plásticos, grânulos e pós	<ul style="list-style-type: none"> - Medição instantânea - Grande intervalo de temperaturas - Rapidez 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitada a materiais de baixa condutividade - Fios frágeis 	ISO 8894-1 ISO 8894-2 ASTM C1113

Tendo em consideração os dados apresentados na Tabela 3.1, surgiu a necessidade de desenvolver novas metodologias para a determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais, que permitam a determinação, de forma rápida e com recurso a pequenas quantidades de amostra, do valor de condutividade térmica de materiais e outros parâmetros térmicos a estes associados (exemplo, capacidade calorífica e difusividade térmica).

3.2 Determinação de propriedades térmicas por DSC

Nos últimos anos, houve um aumento do interesse nas propriedades térmicas dos materiais por parte da comunidade científica e engenharias, facilmente explicado pelas necessidades práticas. O estudo das propriedades dos materiais à medida que estas mudam com a temperatura compreende um ramo da ciência dos materiais designado como análise térmica. A análise térmica é definida como “o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, quando a amostra é aquecida ou arrefecida de forma controlada”, segundo o *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) [23].

As análises térmicas são usadas na determinação de propriedades físicas e químicas de alimentos, produtos farmacêuticos, materiais eletrônicos, polímeros, cerâmicas, compostos orgânicos e inorgânicos, até mesmo organismos biológicos. Uma vez que há uma crescente necessidade de utilização de materiais em situações que, por vezes, desafiam os limites das suas propriedades térmicas, os métodos que possibilitam a realização de análise térmica têm sido extensamente explorados em química analítica [24]. De entre as várias técnicas de análise térmica destacam-se o DSC, análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria diferencial (DTG), e a análise dinâmico-mecânica (DMA).

3.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento

Ao longo dos anos, o DSC tornou-se num instrumento de alta sensibilidade, fazendo deste uma ferramenta muito relevante para investigar as propriedades termodinâmicas de vários materiais. O DSC é uma técnica quantitativa e bem consolidada, desenvolvida pela primeira vez no início da década de 1960, que permite determinar as propriedades termodinâmicas de transições termicamente induzidas. Este equipamento é usado, principalmente, para determinar a energia associada a transições de fase e mudanças conformacionais, permitindo quantificar a sua dependência em relação à temperatura [25].

O princípio deste método é baseado na caracterização de eventos físicos e químicos pela medição da diferença no fluxo de calor entre uma amostra e uma referência (geralmente uma cápsula de DSC vazia), como função direta do tempo ou da temperatura, em condições idênticas de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controladas. De uma forma mais específica, o DSC mede a diferença de fornecimento de energia calorífica necessária para aumentar as temperaturas da amostra e referência, mantendo entre estas uma diferença de temperaturas aproximadamente nula [26].

Por fim, através das medições efetuadas é possível medir quantitativamente as transições que ocorrem na amostra e a temperatura a que estas ocorrem, permitindo a caracterização do material testado em termos, por exemplo, de temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c), transição vítrea (T_g), C_p , e outros eventos [25]. Os eventos térmicos detetáveis por DSC podem ser endotérmicos (por exemplo fusão e desidratação), exotérmicos (por exemplo, cristalização) ou podem envolver uma alteração na capacidade térmica da amostra (por exemplo, fenómenos de transição vítrea) (Figura 3.1) [24].

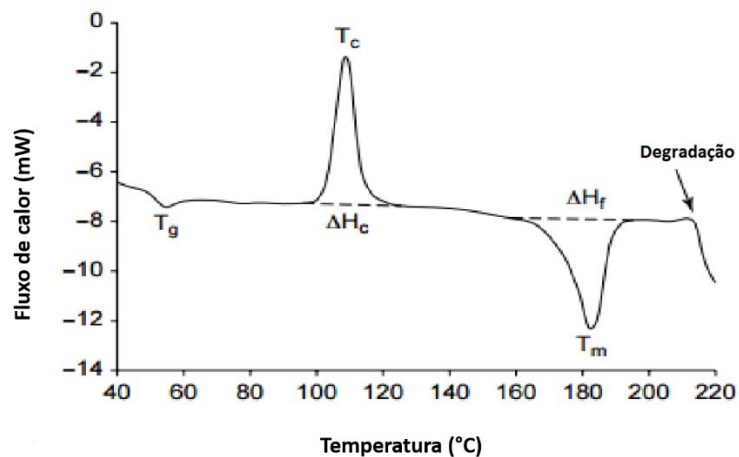


Figura 3.1 Exemplo da caracterização de um material por DSC (adaptado de [27]).

O desempenho do DSC depende de vários fatores como o tamanho da amostra, a velocidade de varrimento, a atmosfera e o tipo de cápsulas usado. No entanto, das inúmeras vantagens associadas a este equipamento, destaca-se a necessidade de apenas alguns miligramas de material para executar a análise (cerca de 20 mg) e o fácil encapsulamento das amostras, com pouca ou nenhuma preparação, que possibilita o fornecimento de dados quantitativos com relativa rapidez e facilidade [28].

Atualmente, há dois tipos básicos de instrumentos DSC comercialmente disponíveis: de fluxo de calor (as cápsulas de amostra e referência estão localizadas no mesmo forno) e de compensação de potência (as cápsulas de amostra e de referência estão localizadas em fornos separados).

A grande diferença do DSC de compensação de potência (Figura 3.2) é o seu princípio operacional, em que cada forno está equipado individualmente com uma resistência de aquecimento e um sensor de resistência que mede a temperatura. Ambos os fornos são aquecidos a uma velocidade de varrimento pré-definida e quando ocorre uma transição na amostra é adicionada energia térmica a um dos fornos. O instrumento registra a diferença de energia térmica que flui para o forno de amostra e de referência em função da temperatura ou tempo. Naturalmente, este registo fornece uma medida direta da energia associada a uma dada transição na amostra, uma vez que a quantidade de energia fornecida é igual à quantidade de energia absorvida ou libertada pela amostra durante esse processo [25].

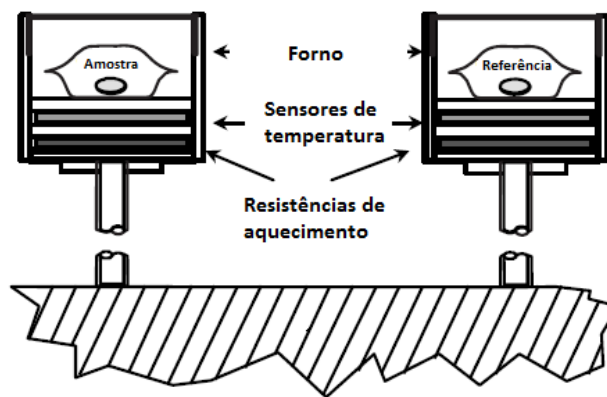


Figura 3.2 Diagrama de um DSC de compensação de potência (adaptado de [25]).

3.2.2 Determinação da condutividade térmica por DSC

Ao longo das últimas décadas, tem havido um especial interesse científico e tecnológico na determinação da condutividade térmica. A condutividade térmica assume um papel crítico no desempenho de materiais em aplicações de alta temperatura. Assim, baixos valores de condutividade térmica são necessários quando a finalidade é minimizar as perdas de calor (por exemplo, em revestimentos que sirvam como barreira térmica). No entanto, quando o objetivo é a transferência de calor, devem ser escolhidos os materiais com condutividades térmicas mais elevadas (por exemplo, a dissipação do calor produzida de forma eficaz para que os dispositivos eletrónicos funcionem adequadamente).

Portanto, a obtenção de valores confiáveis de condutividade térmica é essencial para os critérios de seleção de materiais, a fim de obter o melhor desempenho do material numa aplicação específica [1]. De uma forma mais precisa, tanto a condutividade como a difusividade térmica são propriedades essenciais para a previsão das taxas de fluxo de calor e distribuição da temperatura nos materiais [2]. Assim, tornou-se necessário o desenvolvimento de métodos para medir, facilmente, a condutividade e difusividade térmica com quantidades modestas de material [29]. Os métodos tradicionais para a medição da condutividade térmica de materiais baseiam-se na imposição de um gradiente de temperatura sobre um material de geometria conhecida e posterior medição do fluxo de calor através do material. De um modo geral, existem várias fontes de incerteza que afetam estas medições. Um dos problemas relaciona-se com o facto de as superfícies de materiais sólidos nunca serem totalmente planas, fazendo com que a área de contacto real entre duas superfícies seja menor. Logo, dependendo da topografia da superfície dos materiais, o contacto ocorre apenas em certos pontos, o que resultará na existência de resistências de contacto térmico, dado que os materiais sólidos e os materiais de interface têm diferentes condutividades térmicas, limitando o fluxo de calor através das superfícies sólidas. Apesar disto, a existência de resistências de contacto é mais evidente para sólidos como os metais, cuja condutividade térmica é, geralmente, várias ordens de grandeza superior à das interfaces, ao contrário dos materiais poliméricos para os quais não se verifica uma discrepância tão acentuada de condutividade relativamente à das interfaces [4].

Por outro lado, e mais concretamente no caso de materiais como os polímeros, a natureza da estrutura molecular torna as propriedades de tais materiais marcadamente dependentes da temperatura, em particular para materiais semicristalinos [30]. Consequentemente, se as amostras tiverem diferente microestrutura, ou seja, tiverem sido processadas de forma diferente ou tiverem diferente espessura, podem conduzir a valores de condutividade térmica muito dispersos [31].

Um grande número de métodos tem sido usado para medir a condutividade térmica de materiais e, como exposto anteriormente, existem vários métodos para a medição desta propriedade documentados na literatura, com instrumentos comerciais disponíveis e procedimentos descritos com detalhe em variadíssimas normas internacionais (Anexo II) [10,22]. No entanto, mantém-se a necessidade de encontrar técnicas rápidas e versáteis para a obtenção rotineira de valores de condutividade térmica de materiais, para as quais a preparação de amostras, o equilíbrio de

temperatura e a operação do instrumento sejam menos exigentes. Alguns dos métodos disponíveis comercialmente necessitam de placas de amostra de dimensões bastante grandes e, geralmente, trabalham numa gama de temperaturas limitada (-30 a 120 °C) que inviabiliza a utilização de tais métodos para alguns materiais [2].

A utilização do DSC e da calorimetria diferencial de varrimento de temperatura modulada (MTDSC), uma extensão da técnica de DSC convencional, para a medição da condutividade e difusividade térmica de materiais pouco condutores, têm ganho especial interesse pela comunidade científica. Além disso, a determinação de difusividade e condutividade térmica de materiais por MTDSC é reconhecida como método de teste padrão (ASTM 1952- 06) [32].

O crescente interesse na determinação de propriedades térmicas por DSC, comparativamente com os métodos convencionais, deve-se à necessidade de utilização de uma quantidade muito pequena de material (na ordem dos miligramas), análises rápidas e realizadas a temperaturas relativamente elevadas dificilmente alcançadas por outras técnicas, e baixa complexidade na preparação de amostras [2]. Neste sentido, vários autores têm tentado encontrar o método ideal para determinar a condutividade térmica de materiais sólidos por DSC [2,33–39].

Métodos baseados no uso de uma substância padrão de ponto de fusão

A grande parte dos métodos encontrados na literatura usam uma técnica na qual uma substância metálica pura é colocada no topo da amostra, enquanto outros recorrem à adição de um reservatório térmico com sensores de temperatura. A principal limitação dos primeiros métodos relaciona-se com o facto de a condutividade térmica ser medida à temperatura de fusão da substância metálica pura, apesar disso são os métodos mais documentados e usados devido à sua simplicidade e rapidez [38].

Os métodos que utilizam uma substância de ponto de fusão padrão (um material de ponto de fusão conhecido), colocada no topo da amostra teste, têm como princípio a avaliação da condutividade térmica através da medição do fluxo de calor de um lado da amostra, em função de uma diferença de temperatura conhecida entre esse lado e o lado paralelo oposto. Teoricamente, numa célula de DSC, tanto a temperatura como o fluxo de calor são medidos na área de contacto entre a amostra e o sensor presente nessa célula. No entanto, uma vez que a temperatura no lado oposto da amostra não pode ser medida diretamente através de um sensor, a aplicação de um metal puro sobre a amostra permite conhecer a temperatura dessa região durante a fusão do metal.

O procedimento consiste em aquecer o DSC a uma velocidade constante até uma temperatura acima do ponto de fusão do padrão. A fusão do padrão observada através da amostra é influenciada pela condutividade térmica da mesma. Conseqüentemente, é possível através das inclinações das curvas de fusão obtidas, para o padrão e para o padrão com a amostra, determinar a condutividade térmica desta [33].

Um dos métodos apresentados na literatura, para a determinação da condutividade térmica por DSC, utiliza como substância de ponto de fusão padrão, o Índio ou o Gálio. Neste método, duas amostras cilíndricas idênticas são colocadas tanto na célula de amostra como na de referência. Os melhores resultados foram obtidos quando o metal cobria totalmente a amostra e quando as dimensões da amostra não eram muito reduzidas (espessura de 3 mm e diâmetro de 2-4 mm). Para além disso, os autores referem ainda que, em alguns casos, quando a condutividade térmica da amostra é mais elevada, deve ser usada uma pasta de silicone para potenciar o contato térmico entre o sensor do DSC e a amostra [33]. Na Figura 3.3 é apresentado um exemplo da representação esquemática da montagem do Índio sobre a amostra e da respetiva curva de DSC resultante, com a representação da temperatura registada (t_s) e do sinal de DSC (Δ) em função do tempo.

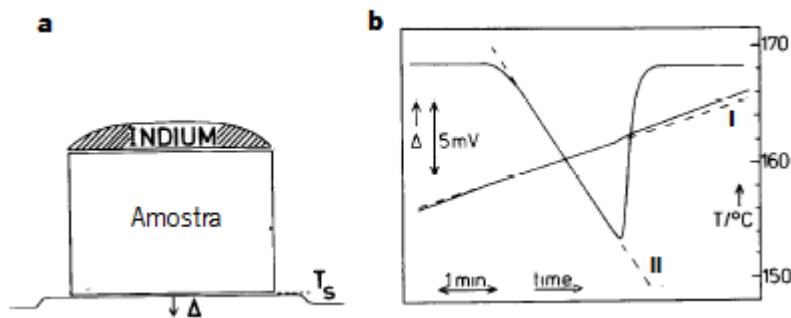


Figura 3.3 Representação esquemática da montagem do Índio sobre a amostra (a) e da curva de DSC resultante (b), com a representação da temperatura registada (t_s) (I) e do sinal de DSC (Δ) (II) em função do tempo (adaptado de [33]).

Num outro estudo, ao contrário do método anterior, uma cápsula vazia é usada como referência e uma amostra em forma de disco é colocada na célula de amostra do DSC. Num estudo preliminar, os autores mostraram que a fusão do padrão, quando colocado sobre uma amostra, é influenciada pela condutividade térmica dessa amostra. Quanto maior for a condutividade térmica da amostra, maior será a taxa de fusão do padrão, ou seja, o declive do pico de fusão do padrão é proporcional à condutividade térmica do material estudado (Figura 3.4) [34].

Assim, o método descrito é específico para substâncias de baixa condutividade térmica e os autores assumem que a inclinação da primeira metade do pico de fusão da substância padrão é inversamente proporcional à condutividade térmica da amostra estudada. No entanto, utilizam uma abordagem matemática específica para derivar os valores de condutividade térmica, que apresenta como desvantagem o facto de exigir a análise de materiais de referência com condutividade térmica conhecida, cuja disponibilidade é extremamente limitada. Os resultados obtidos encontravam-se dentro dos valores da literatura, no entanto a literatura, na época, mostrava uma ampla variação [34].

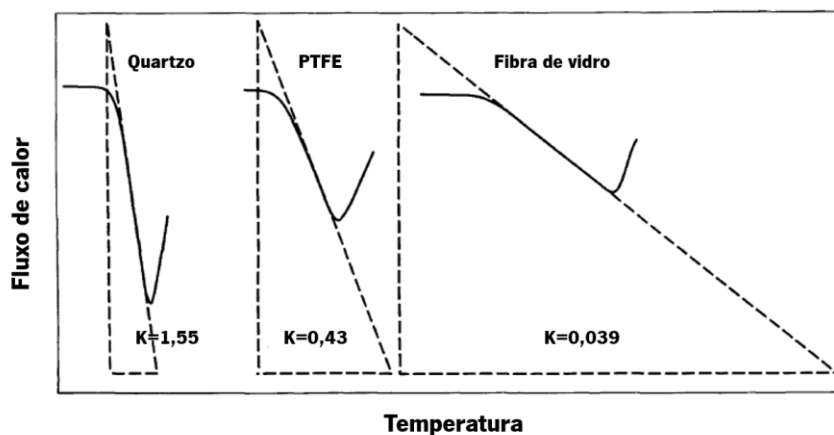


Figura 3.4 Esquema representativo da variação da curva de fusão do Índio em função da condutividade térmica da amostra estudada (adaptado de [34]).

Mais recentemente, num outro estudo documentado, os materiais analisados eram pequenas amostras com diâmetro inferior a 8 mm, uma espessura inferior a 2 mm e baixa condutividade térmica. O método utilizado requeria a análise de amostras do mesmo material, com diferentes espessuras, com uma substância de ponto de fusão padrão no topo (Índio). O objetivo era medir o potencial diferencial produzido durante a fusão da substância padrão e posteriormente, através da medição da inclinação da parte crescente da curva obtida (Figura 3.5a), realizar a determinação da soma das resistências térmicas (resistência térmica de contato entre a amostra e a substância de calibração, resistência térmica de contato entre a amostra e o forno e resistência térmica da amostra).

Assim, é assumido, pelos autores que para as amostras testadas, com diferentes espessuras, as resistências de contato são as mesmas, ou seja, apenas varia a resistência térmica da amostra. Posteriormente, a condutividade térmica podia ser obtida através da regressão linear da representação da resistência térmica total em função da razão entre a espessura e a área da

secção transversal da amostra (Figura 3.5b). A título de exemplo, a aplicação do método para amostras de politetrafluoretileno (PTFE) resultou num erro relativo de 6% e uma diferença entre o valor de condutividade térmica medido e o teórico de 27% [36].

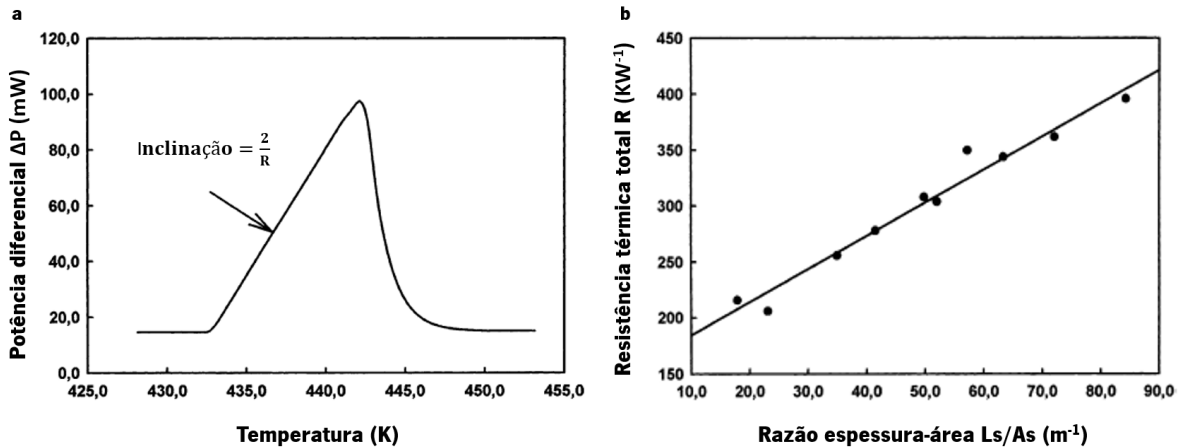


Figura 3.5 Curva de DSC obtida para a análise de uma amostra de quartzo fundido com um disco de Índio sobreposto (a). Resistência térmica total versus relação espessura/área para grânulos de PTFE comprimido (b) (adaptado de [36]).

No entanto, este método apresenta algumas falhas, reconhecidas pelo autor, uma vez que não têm em conta a variabilidade da resistência de contacto entre as amostras do mesmo material com diferente espessura. O autor assume que amostras de espessura diferente tenham a mesma condutividade térmica e que esta propriedade não variou com a temperatura [36]. Estes pressupostos nem são sempre válidos para películas de polímero, dado que a sua morfologia pode mudar com a espessura, mesmo que a cristalização do material ocorra sob as mesmas condições. Além disso, o modelo que utiliza é unidimensional e, como tal, não tem em consideração os efeitos consequentes das demais dimensões. Assim como, não está correta a aplicação do método dos mínimos quadrados para determinar a condutividade térmica, uma vez que a regressão linear dos dados não pode ser usada para determinar declives, se a variável independente (neste caso a espessura) não estiver isenta de incerteza experimental. Por conseguinte, o método descrito “não é adequado para medir a condutividade das amostras policristalinas, cuja condutividade térmica depende da espessura, morfologia do crescimento e tamanho do cristal” [2].

Há poucos anos, Raimo [2] propôs um método que consiste numa abordagem teórica e experimental modificada e melhorada do método proposto, em 1988, por Flynn e Levine [35]. O método proposto, inicialmente, baseava-se, mais uma vez, na utilização do DSC para realizar a medição do fluxo de calor resultante da transição de primeira ordem de um material de ponto de fusão padrão, no sentido de obter a resistência térmica de um material colocado entre o material

padrão e o forno do DSC. Possivelmente, existem vários fatores, que se não forem controlados, afetam a medição reprodutível da resistência térmica de uma amostra por esta técnica, como por exemplo [35]:

1. Os materiais de ponto de fusão padrão devem ter pontos de fusão que sejam reprodutíveis após reutilização;
2. A área de contato entre o material de ponto de fusão conhecido e a amostra deve ser conhecida e permanecer constante;
3. A variação das resistências térmicas em cada uma das interfaces sólido-sólido deve ser minimizada e mantida o mais constante possível.

Os autores começaram por testar vários materiais de ponto de fusão conhecido, principalmente sólidos em pó. No entanto, tiveram a necessidade de encapsular o material padrão numa cápsula de alumínio. Esta cápsula era, posteriormente, colocada sobre uma amostra teste contida numa cápsula externa. Assim, foram admitidos pressupostos de que não existia resistência térmica entre a amostra de polímero e a cápsula de alumínio e que a cápsula extra apresentaria a mesma temperatura que o material de calibração durante a transição [35].

Neste método, a inclinação do pico de fusão do material padrão, na ausência ou presença da amostra a testar, era igual à razão entre a velocidade de varrimento aplicada e a resistência térmica entre o forno do DSC e o padrão ou a resistência térmica entre o forno de DSC e o padrão incluindo a resistência térmica da amostra, respetivamente. Quando uma amostra era colocada entre o padrão e o calorímetro, o calor fluía através de uma maior resistência e, conseqüentemente, a inclinação do pico de fusão do Índio resultante era menor (Figura 3.6). Consecutivamente, através das duas resistências térmicas, determinadas usando as respetivas curvas de DSC, os autores calculavam a condutividade térmica da amostra [35].

No entanto, os valores de condutividade térmica obtidos para os polímeros testados foram menores que os encontrados na literatura. Os baixos valores de condutividade térmica são, provavelmente, devidos ao uso de uma cápsula adicional e à suposição de resistências de contacto insignificantes [2]. Além disso, os autores obtiveram uma elevada dispersão dos valores de condutividade térmica para películas poliméricas com espessura de 0,246 a 1,60 mm. Esta variação é resultante de alterações, com a espessura, da morfologia e cristalinidade dos filmes poliméricos. De uma forma geral, amostras com grande espessura influenciam a medida da condutividade térmica devido ao aumento da perda de calor lateral [35].

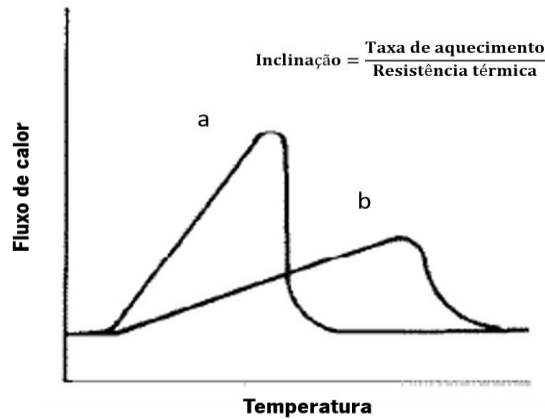


Figura 3.6 Curvas de DSC relativas ao ponto de fusão do Índio: apenas para a análise do Índio (a) e do Índio sobre amostra (b) (adaptado de [35]).

No método, apresentado por Raimo [2], que resultou da otimização do estudo apresentado anteriormente, o DSC é usado para estimar a velocidade de propagação do calor, através de um material isolante, observando a transição sólido-líquido de um metal de alta pureza com ponto de fusão conhecido. O Índio foi utilizado como padrão de ponto de fusão, uma vez que o seu ponto de fusão é apropriado para a caracterização térmica de polímeros termicamente estáveis a uma temperatura superior à temperatura ambiente. Especificamente, quando apenas o disco de Índio é colocado numa cápsula de alumínio, o calor necessário para fundir o metal é rapidamente fornecido e o pico fusão é nítido e estreito. A presença de uma substância isolante, situada entre o Índio e os termopares, tem como resultado um pico com uma inclinação mais baixa, largo e plano, como mostrado na Figura 3.7.

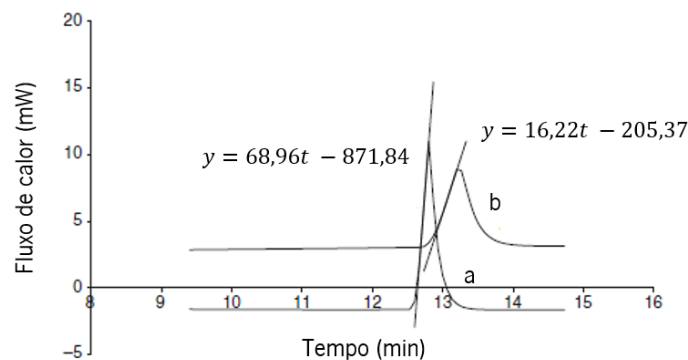


Figura 3.7 Curvas de DSC obtidas a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min, com o pico de fusão do Índio na ausência (a) e na presença (b) de PTFE com espessura de 0,5 mm (adaptado de [2]).

Assim, quando uma película de polímero é sobreposta com um metal, a transição térmica pode ser facilmente analisada, partindo do princípio de que todas as resistências de contacto entre os

diferentes materiais (isto é, polímero-cápsula, metal-polímero) são desprezáveis em comparação com a resistência térmica do polímero. Este pressuposto é aceitável, uma vez que os polímeros têm resistências térmicas muito elevadas quando comparadas às resistências de contato e à alta condutividade térmica das cápsulas de alumínio. Para além disso, a resistência de contato entre o Índio e o polímero é menosprezável, visto que a fusão do metal ocorre diretamente sobre o polímero, assegurando um contacto íntimo entre as duas fases [2].

O autor utiliza a inclinação inicial da reta tangente ao pico de fusão, obtida por DSC, para o Índio e para o Índio na presença da amostra, para obter os valores de resistência térmica da fonte do instrumento e da resistência térmica da amostra, respetivamente. Posteriormente, os valores de condutividade térmica da amostra, à temperatura de fusão do Índio, foram obtidos através do valor de resistência térmica e espessura da amostra e área do disco de Índio.

Neste método, foram analisados polímeros com diferentes espessuras (1 e 0,5 mm), como o PTFE, tendo sido adotado um programa de temperatura com diferentes velocidades de varrimento (5, 10, 20 °C/min). De uma forma geral, foram obtidos resultados de condutividade térmica, para o PTFE, com boa repetibilidade, baixo desvio padrão e um erro máximo baixo. Os resultados para as diferentes espessuras mostraram-se praticamente coincidentes. Segundo o autor, e com base na comparação de erros, as condições favoráveis seriam a utilização de um disco de polímero de espessura 0,5 mm e uma velocidade de varrimento de 10 °C/min [2].

Resumidamente, o método anteriormente descrito pode ser explorado para a determinação da condutividade térmica a qualquer temperatura, desde que esteja disponível uma substância padrão que apresente uma transição de primeira ordem à temperatura desejada. E pode, segundo o autor, ser usado com qualquer outro sólido isolante, com condutividade térmica inferior à do Índio, desde que o material apresente estabilidade térmica no intervalo de temperaturas testado. Os candidatos ideais são polímeros, cujos valores de condutividade térmica estejam na gama de 0,1 a 0,5 W·m⁻¹·°C⁻¹ [2].

Posteriormente, foi publicado um método idêntico ao proposto, anteriormente, por Raimo [2]. Neste estudo, a condutividade térmica efetiva de sais hidratados é medida através de DSC e, mais uma vez é necessário colocar um metal puro, tal como o Índio, sobre a amostra e determinar a inclinação do pico durante a fusão do metal. Um esquema das condições experimentais usadas para determinar a condutividade térmica de materiais (idênticas às usadas para o método anterior) é apresentado na Figura 3.8. Este esquema está acompanhado da descrição experimental da

medição, com esquematização das montagens da cápsula de alumínio para a referência (R) e para a amostra (A) e as correspondentes curvas de fusão. Para além disso, é mostrado o esquema da montagem nos fornos de aquecimento e respetivo modelo físico de medição no DSC [37].

Os autores assumiram as suposições de que o lado inferior da amostra na fonte de calor segue a modulação de temperatura aplicada, ou seja, não existe resistência térmica entre a amostra e o forno, que teria um efeito significativo sobre a capacidade calorífica da amostra, e conseqüentemente sobre a condutividade térmica da mesma. Mais uma vez, os materiais foram testados a diferentes velocidades de varrimento (1, 5 e 10 °C/min), sendo que seleccionaram aquela para a qual a fusão do material em estudo era evitada. Os autores obtiveram resultados mais consistentes para a velocidade de varrimento de 10 °C/min [37].

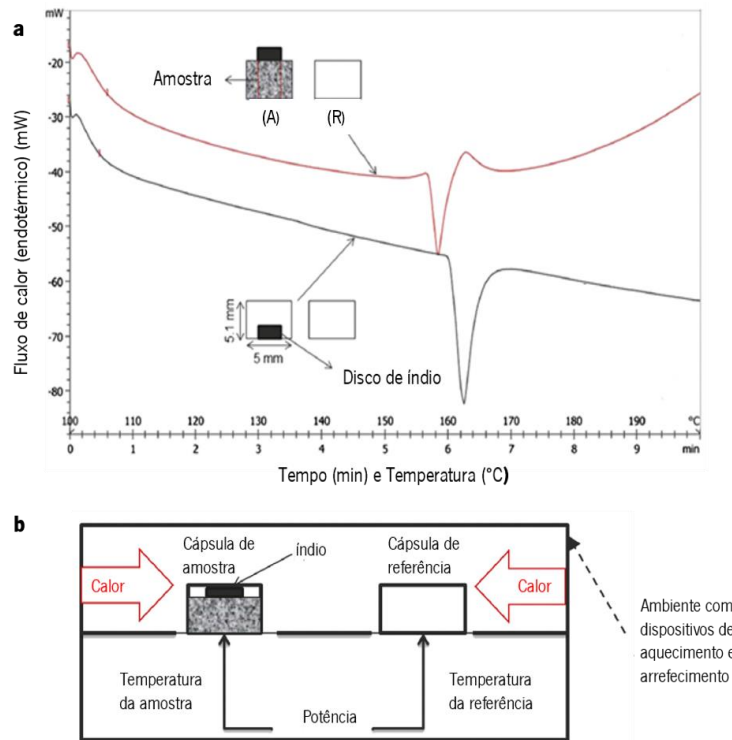


Figura 3.8 Montagem experimental utilizada para a determinação da condutividade térmica de materiais, com a representação das correspondentes curvas de fusão (a) e modelo físico de medição no DSC (b) (adaptado de [37]).

Segundos os mesmos autores, algumas fontes de incerteza possíveis, neste método, podem ser resultado de:

- I. Mau contato térmico ou contacto insuficiente com o fundo da cápsula;
- II. As amostras não terem uma espessura suficientemente fina;
- III. Nenhuma tampa ser usada para cobrir a amostra durante os ensaios.

Para a validação do método, a condutividade térmica de esferas de vidro foi determinada e comparada com os valores da literatura e com dados do fornecedor. Os resultados obtidos estavam na faixa dos valores da literatura com incerteza relativa inferior a 10%. De uma forma geral, os autores concluíram que o DSC é um instrumento útil para medir a condutividade térmica, apesar de ser necessário alguma atenção às perdas de calor e ao bom contato térmico [37].

Métodos baseados no uso de DSC modulado

O MDSC (DSC modulado) é uma técnica patenteada pela *TA Instruments*, que entre outras coisas, permite realizar, de forma direta, a medição da capacidade calorífica da amostra. Para obtenção de resultados de capacidade calorífica satisfatórios é necessário selecionar condições experimentais ideais, de modo a obter, em toda a amostra teste, o máximo de uniformidade de temperatura. Assim, os melhores resultados são obtidos para amostras pequenas, com pouca espessura, encapsuladas em cápsulas de alumínio e utilizando períodos de oscilação longos.

Num dos estudos documentados, está descrito um método que possibilita a medição da condutividade térmica de materiais isolantes (na faixa de $0,1$ a $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) como polímeros, cerâmicas e vidro. O método é baseado na utilização de MDSC e não inclui modificações ou adições ao próprio aparelho. Quando são usadas amostras teste de maior espessura, em cápsulas abertas, a aplicação da oscilação de temperatura ocorre apenas de um lado da amostra e devido à condutividade térmica do material, o valor medido de capacidade calorífica diminui (capacidade calorífica aparente).

Assim, através de tal pressuposto e de um tratamento matemático adequado, os autores obtiveram a condutividade térmica utilizando os valores de capacidade calorífica específica da amostra fina (0,5 mm) e encapsulada e de capacidade calorífica aparente da mesma amostra com maior espessura (3 mm) e não encapsulada. Também foi realizado um passo de calibração adicional, através da utilização de um material de calibração de condutividade térmica baixa e conhecida, uma vez que sob as condições de fluxo de gás inerte adotadas e necessárias, não seria correto admitir que não há perda de fluxo de calor através das zonas laterais da amostra. Para a obtenção do valor de condutividade térmica por este método a amostra deve ser um cilindro circular plano e deve ser admitido que a face da amostra na fonte de calor segue a modulação de temperatura aplicada [29].

Uma metodologia idêntica é, também, descrita com detalhe na norma internacional ASTM 1952-06 [32]. Assim, como está documentado um método idêntico para a determinação da

condutividade térmica de amostras com matriz de poli-éter-éter-cetona (PEEK) e adição nanopartículas de prata, no sentido de averiguar a influência destas nanopartículas nas propriedades térmicas da matriz. O estudo obteve, para o PEEK, resultados de C_p e condutividade térmica coerentes com os valores da literatura [39].

Outros métodos

Para além dos métodos que recorrem ao uso de substâncias de ponto de fusão padrão, outros métodos têm vindo a ser propostos como, por exemplo, um método no qual é descrito um acessório muito simples concebido para medir a condutividade térmica de polímeros através de DSC. Este acessório foi projetado para servir como adaptação do instrumento de DSC, sem recurso a sensores de temperatura ou qualquer modificação do instrumento. Os seus principais componentes são uma haste de contato e um dissipador de calor de cobre, uma bainha isoladora de PTFE e um flange de alumínio (usado para fixar o dispositivo à célula do DSC). Este método permite medições muito rápidas (cerca de alguns minutos), sendo particularmente adequado para amostras pequenas [38].

Um cilindro de amostra revestido, com massa lubrificante de silicone condutora de calor, é montado entre a haste de contacto e a plataforma de amostra do instrumento de DSC. A temperatura na extremidade inferior da amostra é medida e registada pelo analisador térmico do DSC, enquanto a temperatura na extremidade superior da amostra é mantida constante através do dissipador de calor. Assim, usando os sinais de fluxo térmico e das temperaturas registados, em ambas as extremidades da amostra, é possível obter a resistência térmica total.

A resistência térmica total é a soma das resistências de térmicas de contacto (assumidas como sendo iguais para todas as amostras) e a resistência térmica da amostra. Portanto, para os autores a resistência térmica total era proporcional à razão entre a espessura e a área da secção transversal da amostra. Logo, através da obtenção da resistência térmica total para amostras do mesmo material, mas com diferentes espessuras, e da representação das respetivas resistências térmicas em função da razão entre a espessura e a área da secção transversal, era possível obter o valor de condutividade térmica da amostra. Um exemplo dos resultados obtidos pelos autores é exposto na Figura 3.9 [38].

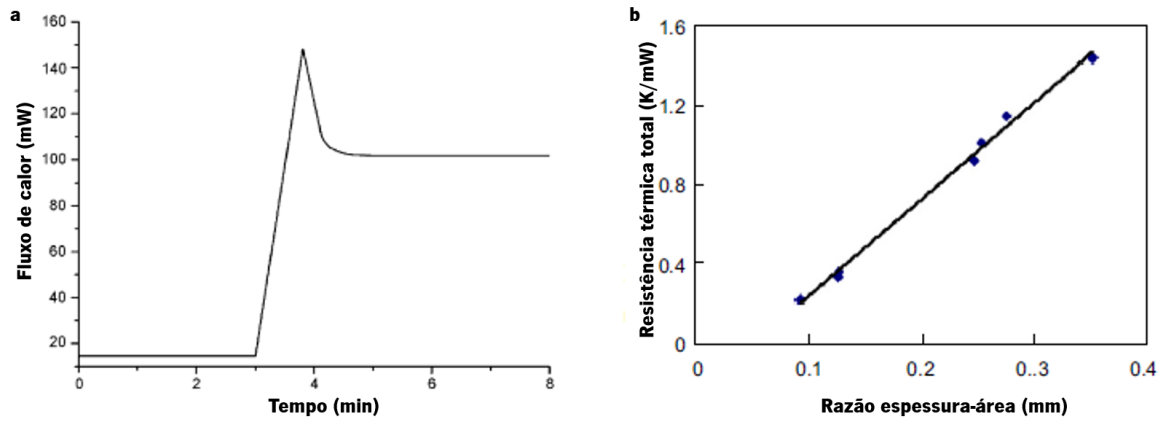


Figura 3.9 Curva de DSC (a) e representação da resistência térmica total versus relação espessura/área (b) para o PMMA (adaptado de [38]).

Os resultados para amostras como o polimetilmetacrilato (PMMA), PTFE e polietileno de alta densidade (PEAD) mostraram concordância com os valores da literatura. Para além disso, demonstraram que o método desenvolvido pode minimizar o efeito da resistência térmica de contacto durante a medição. No entanto, segundo os autores, uma das limitações do método é ser usado um modelo unidimensional para simplificar o problema tridimensional. Além disso, é assumido que a resistência térmica de contacto é a mesma para todas as amostras, apesar de, na realidade, esta mudar ligeiramente com diferentes faixas de temperatura e também de amostra para amostra [38].

3.2.3 Determinação da capacidade calorífica específica por DSC

Uma característica importante do instrumento DSC é a sua capacidade para determinar o C_p de forma precisa e exata, uma vez que a resposta à temperatura de um material é uma importante característica termodinâmica e física. Na prática, os métodos de teste padrão apresentados, por exemplo na ISO 11357-4 [40] ou na norma ASTM 1269 [41], fornecem métodos relativamente rápidos para a determinação do C_p . Alguns dos fabricantes de instrumentos de DSC fornecem *software* especificamente concebido para a aplicação dos métodos de forma mais acessível e direta [25].

De forma genérica, poderão descrever-se duas metodologias para determinação de C_p de materiais por recurso ao DSC: determinação por recurso a programas de temperatura convencionais (DSC convencional) ou metodologias com recurso a modulação de temperatura [DSC de temperatura modulada (MTDSC)].

Determinação de C_p por DSC convencional

Quando um material é submetido a um programa de temperatura linear no DSC, o fluxo de calor na amostra é proporcional ao seu C_p instantâneo. Uma vez que o fluxo de calor medido por um DSC é dado pela seguinte equação (3.1):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dT}{dt} \times \frac{dH}{dT} \quad (3.1)$$

Onde, $\frac{dH}{dt}$ é o fluxo de calor medido, $\frac{dT}{dt}$ é a velocidade de varrimento e $\frac{dH}{dT}$ é a capacidade calorífica.

No caso da ISO 11357- 4 [40], para determinação da capacidade calorífica específica de materiais, são comparados os sinais de fluxo de calor, obtidos por DSC, para a amostra e para um padrão de calibração de capacidade calorífica específica conhecida, geralmente a safira. Ambas as curvas são corrigidas através de uma linha de base, ou seja, o sinal de fluxo de calor obtido por DSC, para condições experimentais idênticas, mas com a colocação de cápsulas vazias tanto no forno de amostra como no de referência, como ilustrado na Figura 3.10. Para tal, em cada uma das três análises, o programa de aquecimento consiste num período isotérmico, seguido de uma rampa de aquecimento e novamente um período isotérmico [25].

Resumidamente, cada medição consiste em três análises à mesma velocidade de varrimento:

- I. um ensaio em branco (cápsula de amostra e referência vazias para determinação de linha de base);
- II. análise de calibração (cápsula com material de calibração no forno de amostra e cápsula vazia no forno de referência);
- III. análise da amostra (cápsula de amostra com a amostra em estudo e cápsula vazia no forno de referência).

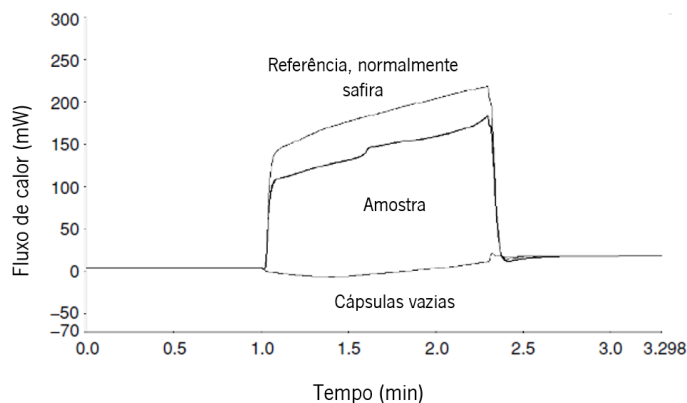


Figura 3.10 Desenho esquemático das curvas típicas DSC (calibração, amostra e branco) para medição da capacidade calorífica específica, após o ajuste da linha de base (adaptado de [25]).

Em suma, quando usado um método de varrimento contínuo para obtenção do valor de C_p , a diferença de amplitude entre o fluxo de calor obtido para a curva da amostra e o fluxo de calor obtido para recipiente vazio é dividida pela velocidade de varrimento e pela massa da amostra, tendo como referência o padrão de calibração de safira. Assim, o C_p da substância pode ser calculado da seguinte forma [40]:

$$C_{p,amostra} = \frac{m_{padrão}}{m_{amostra}} \times \frac{\varphi_{amostra}(T) - \varphi_0(T)}{\varphi_{padrão}(T) - \varphi_0(T)} \times C_{p,padrão} \quad (3.2)$$

Onde, $C_{p,amostra}$ e $C_{p,padrão}$ representam a capacidade calorífica específica da amostra e do padrão; $m_{amostra}$ e $m_{padrão}$ representam a massa da amostra e do padrão; $\varphi_{amostra}$, $\varphi_{padrão}$ e φ_0 representam o sinal obtido por DSC para a taxa de fluxo de calor da amostra, do padrão e da linha de base, respectivamente.

Determinação de C_p por DSC de temperatura modulada (MTDSC)

O fluxo de calor total (dQ/dt) é o único fluxo de calor que pode ser medido pelo DSC convencional e é composto por dois componentes, como mostra a equação (3.3):

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (3.3)$$

Um é o componente de fluxo de calor reversível composto pelo C_p da amostra e a velocidade de varrimento (dT/dt), e o outro é o componente cinético do fluxo de calor que é função do tempo a uma temperatura absoluta.

Neste sentido, foi desenvolvida a calorimetria diferencial de varrimento de temperatura modulada (MTDSC), introduzida por Reading pelo nome de DSC modulado (MDSC) [42]. Esta técnica é uma extensão da técnica de DSC convencional, que combina uma rampa de aquecimento ou arrefecimento linear com uma modulação de onda sinusoidal, para produzir uma variação contínua e não linear da temperatura da amostra. Assim, a taxa de aquecimento linear fornece as mesmas informações, em relação ao fluxo de calor total, que o DSC convencional, enquanto a taxa de aquecimento modulada permite a medição tanto do fluxo de calor que responde à velocidade de aquecimento (sinal reversível) como do fluxo de calor que responde à temperatura absoluta/tempo (sinal não-reversível) [25].

Através de tratamento matemático de Fourier, esta técnica permite que o sinal de fluxo de calor reversível, associado à componente termodinâmica (capacidade de calor), medido durante um

curto período de tempo, seja separado do fluxo de calor irreversível, associado à componente cinética, cujas transições são mais lentas e ocorrem durante um período de tempo mais longo. Por tudo isto, as principais vantagens da aplicação de MTDSC passam pela obtenção de separação de transições sobrepostas, maior sensibilidade na deteção de transições fracas, clarificação de transições complexas, maior resolução e medição direta e contínua do C_p [25,43].

Nas últimas décadas, foram surgindo várias técnicas de MTDSC, como por exemplo, o MDSC (*Thermal Analysis Instruments*), DSC alternado (*Mettler-Toledo*) ou recentemente o *StepScan* DSC (*Perkin- Elmer Instruments*). Tanto o MDSC como o *StepScan* DSC usam programas de temperatura que possibilitam a separação do fluxo de calor em processos rápidos (reversíveis) e lentos (cineticamente controlados). No entanto, e apesar de os resultados obtidos por estes métodos serem semelhantes, a base de funcionamento difere substancialmente.

O *StepScan* DSC é um método direto e não baseado numa modulação periódica da taxa de aquecimento, como o MDSC. Este *software* facilita a recolha de dados precisos de C_p através da medição repetida do fluxo de calor, para uma quantidade conhecida de amostra, a uma velocidade de varrimento constante em comparação com o fluxo de calor no passo isotérmico adjacente. Esta técnica usa uma série de intervalos curtos de aquecimento seguidos de etapas isotérmicas, dentro da faixa de temperaturas de interesse. Após cada passo de aquecimento o fluxo de calor é deixado equilibrar durante um passo isotérmico até que o critério de equilíbrio pré-especificado seja satisfeito [44,45].

Como resultado, são obtidos dois sinais: o sinal termodinâmico (reversível) que representa os aspetos termodinâmicos do material, como a capacidade calorífica da amostra ou a transição vítrea, e o sinal cinético (não-reversível) que reflete a natureza cinética da amostra durante o aquecimento, como relaxamento estrutural, a cristalização ou a cura [44].

A componente reversível só é observada na parte de aquecimento do ciclo, enquanto a componente não reversível se reflete na alteração do fluxo de calor durante o equilíbrio e após cada passo de aquecimento (parte isotérmica), como representado na Figura 3.11. Assim, o método utiliza a abordagem tradicional para medir o C_p , ou seja, é calculado a partir da quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da amostra uma determinada quantidade. Tal pode ser alcançado utilizando a amplitude do fluxo de calor, como no método clássico de DSC, ou a área sob a curva do fluxo de calor [25].

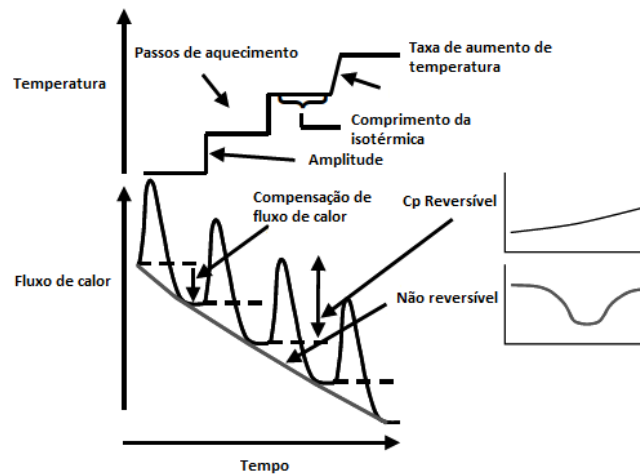


Figura 3.11 Diagrama do perfil de temperatura, usado no método *StepScan* DSC, e sinal de fluxo de calor resultante (adaptado de [25]).

Por fim, a abordagem *StepScan* DSC requer tempos de resposta rápidos, sendo apenas viável com o DSC de compensação de potência, que permite um rápido aquecimento e equilíbrio térmico. Assim, as principais vantagens relatadas incluem a medição de C_p de forma fiável e direta para amostras, de baixa massa, num período mais curto do que o das experiências realizadas com outros métodos de MTDSC. Para além de que nenhuma operação matemática especial, como a transformada de Fourier, é necessária para a obtenção dos resultados [44].

Em suma, o intuito desta tese é desenvolver e implementar um método que permita determinar propriedades térmicas de materiais, como a condutividade e difusividade térmica, por recurso ao equipamento de DSC de compensação de potência, da *Perkin Elmer*, disponível no CeNTI. E ainda, através do mesmo equipamento, implementar e definir um método para a determinação do C_p .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo desta dissertação consiste no desenvolvimento de uma metodologia de ensaio para determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais por DSC. Para isso, foi efetuada pesquisa de métodos de ensaio descritos na literatura e também de materiais com propriedades térmicas conhecidas (condutividade térmica e capacidade calorífica) para análise e validação da metodologia de ensaio desenvolvida. De seguida, descrevem-se os materiais selecionados e também as diferentes metodologias de ensaio utilizadas.

4.1 Materiais

Para avaliar a aplicabilidade do método e das condições experimentais definidas para a determinação da condutividade e difusividade térmica por DSC, foram selecionados vários materiais com condutividade térmica e capacidade calorífica conhecidas. De forma mais precisa, foram selecionados vários materiais de baixa condutividade térmica, especificamente poliméricos, uma vez que estes são os materiais referidos na maioria dos métodos descritos na literatura [2,36,38]. Para além disso, para cada material foram selecionadas diferentes espessuras, no sentido de avaliar a existência de eventuais limitações do método desenvolvido.

Assim, para o desenvolvimento do método apropriado para a determinação da condutividade térmica por DSC foram selecionados os seguintes materiais:

- a. Copolímero de Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) de espessura igual a 1,5 mm (*Elix Polimers*);
- b. Politetrafluoretileno (PTFE) com espessura de 1 e 0,5 mm (*GoodFellow*);
- c. Materiais da família do papel isolador *Nomex*[®] 410 com espessura de 0,3 e 0,76 mm (*DuPont*[™]);
- d. Poliamida (PA) e poliamida aditivada, com um material de reduzida condutividade térmica, com espessuras entre 1 e 1,5 mm (por questões de confidencialidade o aditivo não é identificado).

Por último, e com o objetivo de avaliar se o método experimental desenvolvido era adequado para amostras em forma de pó, foram igualmente ensaiadas amostras de microesferas de vidro (3M[™])

e outros dois tipos de amostras com valores de condutividade térmica conhecidos e inferiores a $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, que por questões de confidencialidade não são identificados.

Por outro lado, e tendo em consideração que, para a determinação da difusividade térmica de materiais, é necessário conhecer a sua condutividade térmica, densidade e capacidade calorífica específica [como demonstrado na equação (2.6)], foi desenvolvida uma metodologia de ensaio para a determinação da capacidade calorífica específica, de vários materiais, por DSC. Para isso, foram selecionados materiais como o ABS, o PTFE e o polipropileno (PP, *Exxtra*TM), cujos valores de C_p são teoricamente conhecidos ou foram determinados através do equipamento *Hot Disk*, em laboratório externo, para posterior comparação de valores. Para além destes polímeros, foram analisados três padrões de calibração de safira, com diferentes dimensões, comercializados pelo fabricante do equipamento de DSC (*Perkin-Elmer*):

- i. Diâmetro $3,0 \pm 0,1$ mm e espessura $0,2 \pm 0,1$ mm;
- ii. Diâmetro $6,0 \pm 0,1$ mm e espessura $0,2 \pm 0,1$ mm;
- iii. Diâmetro $6,0 \pm 0,1$ mm e espessura $1,0 \pm 0,1$ mm.

Os valores de C_p , para os três padrões de calibração, são teoricamente conhecidos numa gama de temperaturas entre -133 e 926 °C (valores tabelados pelo fornecedor).

Assim, na Tabela 4.1 é apresentado um resumo de algumas propriedades dos materiais selecionados e referidos acima.

Tabela 4.1 Propriedades dos materiais selecionados para análise

Polímero	Fornecedor	Espessura (mm)	Densidade (g·cm⁻³)	Condutividade térmica (W·m⁻¹·°C⁻¹)	C_p (J·°C⁻¹·g⁻¹)
ABS	<i>Elix Polimers</i>	1,5	1,03	0,178 a 23 °C *	1,4 *
PA	-	1,4	-	0,24-0,28 a 23 °C [46]	-
PP	<i>Exxtra</i> TM	-	-	-	1,7-1,9; 1,68 [46,47]
PTFE	<i>GoodFellow</i> [46]	0,5; 1	2,2	0,25 a 23°C ** 0,31-0,34 a 156,6°C [2,38,48]	1,0 **
Microesferas de vidro	3M TM	-	0,22	0,076 a 21 °C **	-

Polímero	Fornecedor	Espessura (mm)	Densidade (g·cm ⁻³)	Condutividade térmica (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	C _p (J·°C ⁻¹ ·g ⁻¹)
Nomex® 410	DuPont™ [49]	0,3	1,0	1,39-1,49 a 150 °C **	-
		0,76	1,1	1,75 a 150 °C **	-

* Valor determinado em laboratório externo segundo o método de análise *Hot Disk*;

** Valor fornecido na ficha técnica do material.

4.2 Métodos

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram realizados com recurso ao equipamento *Diamond DSC* de compensação de potência (*Perkin Elmer*), com um controlador de temperatura (ILP), em atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min (Figura 4.1).

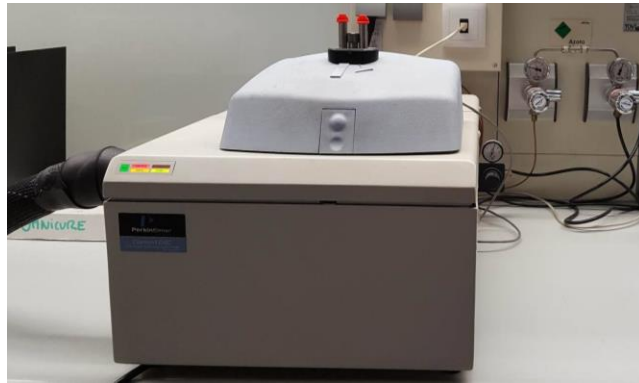


Figura 4.1 *Diamond DSC* de compensação de potência da *Perkin Elmer*.

O equipamento foi devidamente calibrado, tendo por base o protocolo de procedimentos do fornecedor do equipamento, com os seguintes materiais de referência:

- Calibração da temperatura para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min:
 - 6,2 mg de Índio; temperatura início do pico de fusão igual a 156 °C;
 - 2,9 mg de zinco; temperatura de início de fusão igual a 420 °C;
- Calibração do fluxo de calor: 33,2 mg de safira, de -95 a 350 °C, a 10 °C/min.

Para todos os estudos, a determinação da massa das amostras foi realizada com recurso a uma balança analítica com incerteza de 0,01 mg (*Mettler-Toledo XS205 Dual Range*).

4.2.1 Determinação da condutividade térmica por DSC

O método selecionado e testado para avaliar a condutividade térmica de vários materiais baseou-se nos trabalhos apresentados pelos autores Raimo [2], em 2011, e Fopah Lele *et al.* [37], em 2015. Neste caso, o DSC foi usado para a medição do fluxo de calor resultante da transição de primeira ordem de um material padrão de ponto de fusão conhecido, mais precisamente, o Índio. Esta medição deve ser realizada para o material padrão e para o material padrão colocado sobre a amostra a analisar, com o sentido de se obter a resistência térmica da amostra colocada entre o material padrão e o forno do DSC (Figura 4.2). Posteriormente, através do valor de resistência térmica e espessura da amostra e área de contato entre o disco de Índio e a amostra, são calculados os valores de condutividade térmica para o material testado, à temperatura de fusão do Índio.



Figura 4.2 Representação esquemática da cápsula de amostra com o disco de Índio (esquerda) e com a amostra sobreposta com o disco de Índio (direita).

Procedimento experimental

O material padrão de ponto de fusão conhecido, utilizado no trabalho realizado no âmbito desta dissertação, foi um pequeno disco de Índio (*Perkin Elmer*, pureza de 99,999%), com um diâmetro variável entre 4,5 e 5,0 mm e espessura entre 0,7 e 0,9 mm, ou seja, área de superfície variável entre 15,9 e 19,6 mm² (Figura 4.3a). As suas dimensões foram sucessivamente averiguadas ao longo dos ensaios com um paquímetro, com incerteza de $\pm 0,1$ mm (*KSTools*[®]). O ponto de fusão do Índio, 156,6 °C, é apropriado para a caracterização térmica de amostras, como polímeros, termicamente estáveis acima da temperatura ambiente e cuja fusão não ocorra antes ou na mesma gama de temperaturas que a do próprio padrão. Devido a limitações técnicas não foi possível a utilização de um disco de Índio que permitisse total cobertura da amostra, mas apenas uma cobertura parcial de aproximadamente 2/3 da área de superfície.

Inicialmente, todas as amostras foram cortadas em forma de disco plano de maneira a preencherem o fundo circular das cápsulas de alumínio, de 40 μ L, utilizadas como recipiente de amostra e referência no DSC (Figura 4.3b). A massa dos materiais a testar e do Índio foi determinada antes da realização de cada ensaio.

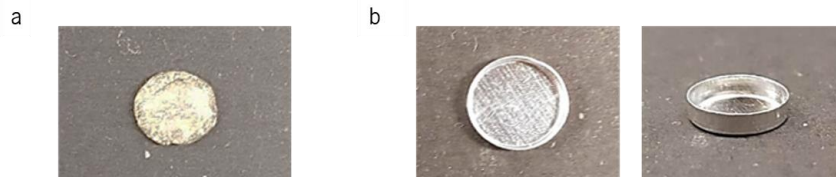


Figura 4.3 Disco de Índio (a) e cápsulas de alumínio usados no DSC (b).

Assim, o primeiro passo experimental, no DSC, consistiu na realização de uma linha de base com os fornos para a amostra e referência vazios. Seguidamente, uma cápsula com o Índio foi colocada no forno de amostragem e uma cápsula vazia foi colocada no forno de referência, procedendo-se à análise do Índio e determinação da inclinação da reta tangente ao pico de fusão obtido. No segundo passo, foi disposto, no forno de amostragem, o Índio sobre a amostra numa cápsula de alumínio, como demonstrado na Figura 4.4. E mais uma vez, procedeu-se à análise, por DSC, com o mesmo programa de varrimento usado para a análise individual do Índio e obtenção da linha de base. Posteriormente, foi determinada a inclinação da reta tangente ao pico de fusão resultante, com ajuda do *software* do equipamento.

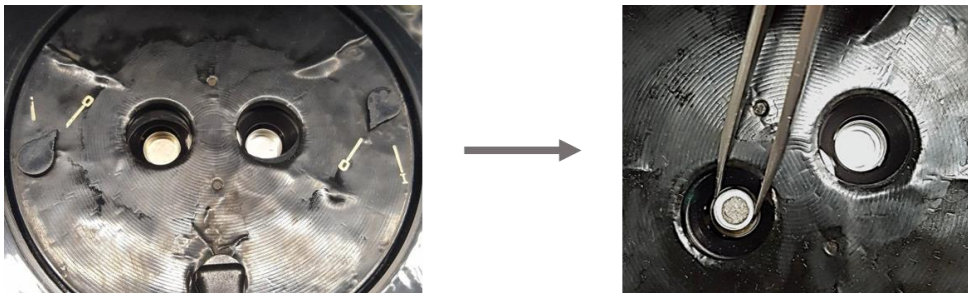


Figura 4.4 Fornos de aquecimento do DSC vazios antes da realização da linha de base (esquerda) e após colocação de uma cápsula com a amostra e disco de Índio e uma cápsula vazia no forno de amostra e referência, respetivamente (direita).

De uma forma geral, o programa de varrimento adotado foi baseado no método apresentado por Raimo [2] e consistiu em seis passos:

1. Isotérmica à temperatura inicial, durante 1 minuto;
2. Aquecimento a uma velocidade de varrimento de 5 ou 10 °C/minuto;
3. Isotérmica à temperatura final, durante 1 minuto;
4. Arrefecimento a uma velocidade de varrimento de 40 °C/minuto;
5. Isotérmica à temperatura inicial, durante 5 minutos;
6. Aquecimento a uma velocidade de varrimento de 5 ou 10 °C/minuto.

O primeiro aquecimento serviu para eliminar a história térmica do material, bem como para tornar mais eficiente a transferência de calor ao longo da amostra. Após uma segunda fusão do Índio, o

material encontra-se mais compactado e o contacto entre o Índio e o material a analisar é melhorado. Para além disso, foram testadas duas velocidades de varrimento, 5 e 10 °C/min, para aferir qual das velocidades possibilitava a obtenção de melhores resultados. Por último, para cada material foram analisadas três réplicas.

Assim, os ensaios para a determinação da condutividade térmica dos materiais seleccionados foram divididos em quatro etapas, com o objetivo de otimizar o método seleccionado e obter as condições experimentais ideais para a aquisição dos melhores resultados, por recurso ao DSC disponível nas instalações do CeNTI.

Na primeira fase (I), o Índio foi analisado individualmente, em triplicado, no início do estudo e todos os ensaios no DSC foram realizados numa gama de temperatura de análise que variou entre 29 °C e 180 °C. Um exemplo, do programa de varrimento utilizado, em função do tempo de ensaio, é exposto na Figura 4.5.

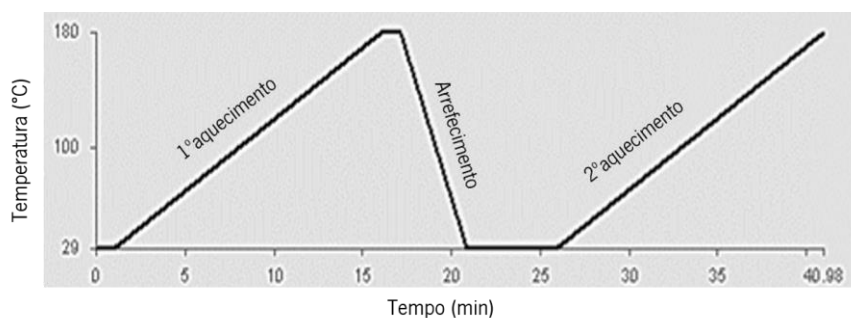


Figura 4.5 Representação gráfica do programa de varrimento utilizado em função do tempo, entre 29 °C e 180 °C, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

Na fase seguinte (II), o programa de varrimento adotado foi igual ao da etapa anterior, no entanto, nos passos de aquecimento foi, apenas, estudada a velocidade de varrimento de 10 °C/min. Além disso, a análise, em triplicado, do Índio foi realizada semanalmente, ou seja, em todas as semanas para as quais foram executadas análises. Para além disso, nesta etapa foram analisadas, por amostra, seis réplicas.

Por sua vez, na terceira fase (III), o programa de varrimento adotado foi igual ao das etapas anteriores, apesar de nos passos de aquecimento, apenas, ter sido testada a velocidade de varrimento de 10 °C/min. No entanto, ao contrário da fase 1 e 2, a análise do pico de fusão do Índio foi realizada, em triplicado, sempre que se iniciava um novo conjunto de ensaios (ou seja, diariamente).

Na última fase (IV), a análise, em triplicado, do Índio foi realizada sempre que se iniciava um novo conjunto de ensaios e para todos os ensaios o programa de varrimento adotado (explicado anteriormente) variou numa gama de temperaturas de 100 °C a 180 °C.

4.2.2 Determinação da capacidade calorífica específica por DSC convencional

A determinação do C_p foi efetuada segundo a metodologia normalizada ISO 11357 – 4 *Part 4: Determination of specific heat capacity* [40]. Nesta metodologia são comparados os sinais de fluxo de calor, determinados por DSC, para a amostra e para um padrão de calibração de C_p conhecido, geralmente a safira. Ambas as curvas são corrigidas através de uma linha de base determinada para condições experimentais idênticas, mas com a colocação de cápsulas vazias tanto no forno de amostra, como no de referência.

Procedimento experimental

Para a calibração do C_p , o padrão de calibração utilizado foi a safira com massa de $30,98 \pm 0,01$ mg, diâmetro de $6,0 \pm 0,1$ mm e espessura de $1,0 \pm 0,1$ mm. Em termos experimentais, como recipientes de amostra foram usadas cápsulas de alumínio com uma capacidade de 40 μ L (*Perkin Elmer*). Assim, o primeiro passo experimental consistiu na realização de uma linha de base, nas mesmas condições experimentais que a análise das amostras, através da colocação de cápsulas de alumínio vazias no forno de amostra e de referência.

Todas as amostras testadas, PTFE, ABS e PP, tinham uma forma circular plana, que preenchia totalmente o fundo das cápsulas de amostra, e assegurava um contacto ótimo entre a amostra e o fundo da cápsula, usada como recipiente de amostra no DSC. Para cada amostra foram realizadas três réplicas e para cada réplica, foi previamente feita a determinação da respetiva massa. Após cada pesagem e já interior de uma cápsula de alumínio, a amostra foi colocada no forno de amostragem do DSC e submetida ao seguinte programa de varrimento contínuo:

1. Isotérmica a -20 °C, durante 2 minutos;
2. Aquecimento entre -20 °C e 100 °C, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min;
3. Isotérmica a 100 °C, durante 2 minutos.

Posteriormente, através do *software* da *Perkin Elmer* os valores de C_p foram, diretamente, determinados para cada temperatura entre -20 e 100 °C.

4.2.3 Determinação da capacidade calorífica específica por *StepScan* DSC

O estudo *StepScan* DSC, para determinação de C_p , foi realizado utilizando o *Diamond DSC* de compensação de potência (Perkin Elmer) e o *software* específico deste equipamento para um varrimento por passos. Inicialmente, o procedimento consistiu na determinação da massa das amostras e das cápsulas de alumínio usadas como recipiente de amostra e referência. Seguidamente, com as cápsulas vazias colocadas nos fornos de amostragem e referência, procedeu-se à determinação da linha de base, uma análise por DSC, para condições experimentais idênticas às usadas para a análise das amostras.

Por fim, cada amostra foi sujeita a um programa de varrimento que compreendeu vários passos de aquecimento de 15 °C, uma velocidade de varrimento de 5 °C/min e passos isotérmicos intermédios com duração de 0,8 minutos (Figura 4.6). De uma forma resumida, o programa de varrimento utilizado consistiu em 8 repetições entre -20 e 100 °C (passos isotérmicos e de aquecimento), com o primeiro passo de aquecimento realizado entre -20 e -5 °C, a uma velocidade de varrimento de 5 °C/min.

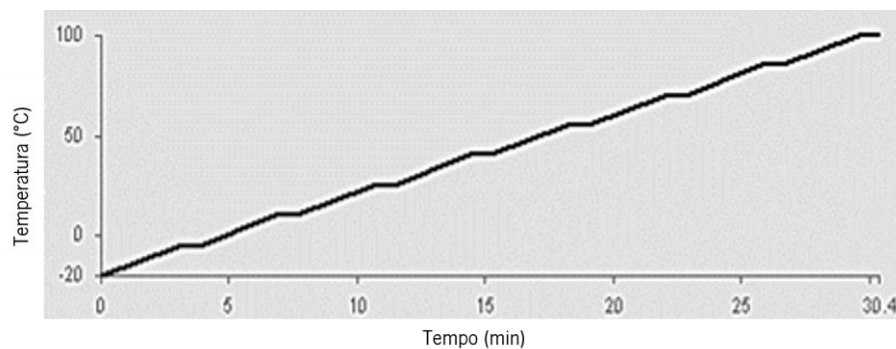


Figura 4.6 Programa de varrimento para o método *StepScan*, com vários passos de aquecimento e etapas isotérmicas.

Para cada amostra, foram analisadas três réplicas e as respectivas curvas de DSC foram corrigidas através da linha de base determinada previamente. Por último, através do *software* da *Perkin Elmer* foram determinados os valores de C_p , a partir da altura do pico, para cada temperatura entre -20 e 100 °C.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Determinação da condutividade térmica por DSC

O objetivo deste estudo consistiu na implementação de um método que permitisse determinar a condutividade térmica de diversos materiais, especialmente poliméricos, através da utilização do equipamento DSC. Neste sentido, foi inicialmente recriado um procedimento com condições experimentais idênticas, em termos de condições de ensaio no DSC, às dos métodos descritos na literatura [1,2]. Como tal, todos os valores de condutividade térmica apresentados nas secções seguintes foram determinados através de um tratamento de resultados baseado nos pressupostos descritos nas referências indicadas e explicado seguidamente.

Um calorímetro de temperatura controlada pode ser representado como uma plataforma isotérmica conectada, através de uma resistência R_0 e um amperímetro térmico, a uma fonte de temperatura. Neste caso, R_0 é a resistência de contacto entre a cápsula da amostra e o calorímetro, ou seja, a resistência térmica entre o calorímetro e o material padrão, e pode ser designada como a resistência de fonte do instrumento.

Para que seja possível a aplicação do método, foi necessário assumir que todas as restantes resistências de contacto entre os materiais (exemplo, entre a cápsula e a amostra ou entre o Índio e a amostra) eram desprezáveis quando comparadas com a resistência térmica da amostra sobreposta com um metal puro, R_a .

Assim, é sabido que quando se alcança a fusão do Índio no DSC, por ser um processo de equilíbrio, a temperatura deste metal permanece constante. Como resultado, surge uma interface sólido-líquido na superfície do metal em contacto com a amostra, apesar da temperatura da superfície inferior desta aumentar de acordo com o programa de temperaturas aplicado. Durante o aquecimento, e como a amostra apresenta baixa condutividade térmica, assumindo que a temperatura aumenta linearmente a partir da sua superfície, e que o gradiente de temperatura é constante ao longo das suas secções transversais, o fluxo de calor, W , medido pelo calorímetro durante a fusão do metal é dado por:

$$W = \frac{Ak(T - T_m)}{L} \quad (5.1)$$

Onde A é a área do forno do DSC, k e L são a condutividade térmica e a espessura da amostra, respectivamente, T é a temperatura do forno do DSC e T_m é a temperatura de transição de primeira ordem do Índio.

Como tal, quando apenas o Índio foi analisado e, conseqüentemente, não haviam resistências adicionais, a resistência térmica R_0 foi calculada através da relação entre o fluxo de calor, W_0 , e a diferença de temperatura entre a fonte de calor do DSC, T_p , e o material padrão durante a fusão, T_m :

$$W_0 = \frac{T_p - T_m}{R_0} \quad (5.2)$$

Mais especificamente, através da respectiva derivada em função do tempo:

$$\frac{dW_0}{dt} = \frac{1}{R_0} \frac{dT_p}{dt} \quad (5.3)$$

A partir da equação (5.3), sabendo o valor da velocidade de varrimento, dT_p/dt e o valor da derivada da potência térmica, dW_0/dt , obtido através da inclinação inicial da reta tangente ao pico de fusão do Índio, foi possível obter um valor para R_0 .

Por outro lado, na presença de um material isolador, uma resistência térmica adicional terá que ser assumida, R_a , designada como a resistência térmica da amostra testada. Assim, esta resistência é dada pela diferença entre a resistência térmica total, R , (quando presente a amostra e o material padrão no DSC) e R_0 obtida no passo anterior (Figura 5.1):

$$R_a = R - R_0 \quad (5.4)$$

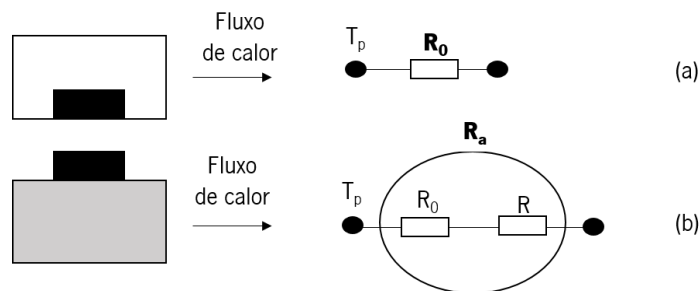


Figura 5.1 Esquema das resistências térmicas existentes na análise, por DSC, da cápsula apenas com um disco de Índio (a) e da cápsula com um disco de Índio e uma amostra (b) (adaptado de [37]).

Por conseguinte, com a obtenção do declive inicial da reta tangente ao pico de fusão do Índio quando colocado sobre a amostra, dW/dt , foi possível obter a resistência térmica da mesma a partir da seguinte equação:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dT_p}{R_0 + R_a} \quad (5.5)$$

Por fim, a condutividade térmica da amostra, k , foi calculada a partir da espessura da amostra a testar (L), área de contato entre a amostra e o material padrão (A), e a respetiva resistência térmica da amostra determinada:

$$k = \frac{L}{R_a A} \quad (5.6)$$

Deste modo, nas próximas secções serão apresentados os resultados de condutividade térmica determinados para os diversos polímeros testados através de DSC, nas diferentes fases do estudo (I, II, III, IV), explicadas detalhadamente na secção anterior de materiais e métodos desta dissertação. Todos os resultados médios de condutividade térmica serão apresentados com os respetivos valores de incerteza e avaliados em termos de erro relativo e/ou teste de hipótese (teste t), como esclarecido no Anexo III [50].

5.1.1 Fase I e II

Numa primeira fase, várias amostras de condutividade térmica conhecida (*Nomex*, PTFE e ABS) foram estudadas utilizando o equipamento DSC. Mais concretamente, foi usado um programa de varrimento com dois períodos de aquecimento, entre 29 °C e 180 °C, e uma etapa intermédia de arrefecimento (Figura 4.5). As etapas de aquecimento foram realizadas a duas velocidades de varrimento diferentes, 5 e 10 °C/min, com o intuito de aferir qual originaria melhores resultados em termos de condutividade térmica.

A título de exemplo, nas Figuras 5.2 e 5.3, são exibidas as curvas de DSC referentes aos picos de fusão do Índio determinados à velocidade de varrimento de 5 e 10 °C/min, respetivamente. Os

referidos picos foram obtidos através das análises por DSC de um disco de Índio e de um disco de Índio colocado sobre uma amostra de PTFE, de 1 mm de espessura.

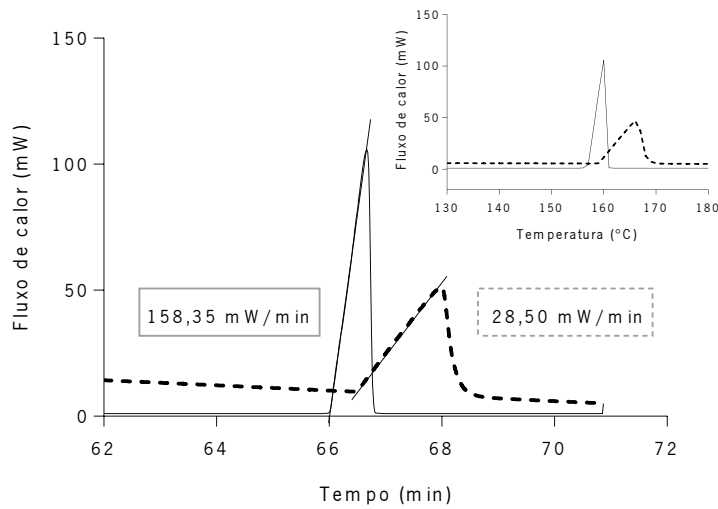


Figura 5.2 Pico de fusão do Índio obtido pela análise de um disco de Índio (linha contínua) e de uma amostra de PTFE, com 1 mm de espessura, colocada entre a fundo da cápsula de alumínio e o disco de Índio (linha tracejada), a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min.

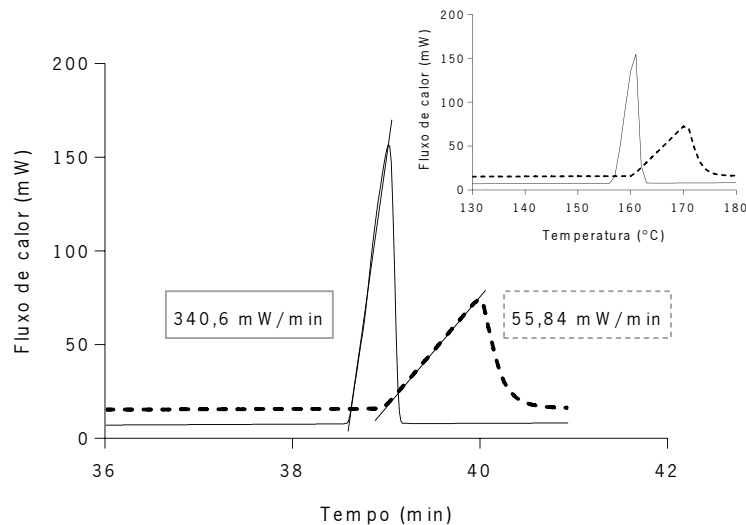


Figura 5.3 Pico de fusão do Índio obtido pela análise de um disco de Índio (linha contínua) e de uma amostra de PTFE, com 1 mm de espessura, colocada entre a fundo da cápsula de alumínio e o disco de Índio (linha tracejada), a uma velocidade de varrimento igual a 10 °C/min.

Para ambas as velocidades de varrimento estudadas, o pico de fusão do Índio ocorreu por volta dos 157 °C, como seria esperado visto que teoricamente a fusão deste metal deve ocorrer por volta dos 156,6 °C [46]. Por sua vez, para uma velocidade de varrimento de 5 °C/min, o pico de fusão do Índio na presença da amostra de PTFE surgiu entre 158 e 159 °C, enquanto para a

análise a uma velocidade de varrimento superior, de 10 °C/min, surgiu entre 160 e 161 °C. O desvio na temperatura de fusão do Índio foi igualmente observado para as restantes amostras estudadas.

Pelas análises é notório que o pico de fusão do Índio é mais estreito e com uma inclinação mais elevada do que o seu pico de fusão na presença da amostra situada entre este e os termopares. Esta particularidade, e o aumento observado na temperatura de fusão do disco do Índio, são facilmente explicados pela presença da amostra de mais baixa condutividade térmica entre a fonte de aquecimento do DSC e o disco de Índio. A amostra isolante, naturalmente, oferece uma maior resistência à passagem de calor e um aumento do tempo necessário para que ocorra a fusão da substância padrão, comparativamente com a experiência em que apenas o disco de Índio é colocado em contacto com a fonte de aquecimento. Adicionalmente, verifica-se uma diminuição da inclinação do pico de fusão do Índio, na ausência e presença da amostra, com a diminuição da velocidade de varrimento empregada nas análises.

Por conseguinte, através dos declives das curvas relativas à fusão do Índio e do Índio na presença de cada amostra testada, foi possível aferir a condutividade térmica das mesmas recorrendo às equações apresentadas anteriormente.

Por sua vez, a segunda fase estudo foi realizada para averiguar se as condições experimentais usadas na fase anterior eram as ideais para obter resultados de condutividade térmica coerentes e reproduzíveis. Deste modo, foram reproduzidas as mesmas condições experimentais, incluindo o mesmo programa de varrimento, e novamente analisadas as amostras de *Nomex* e PTFE com diferentes espessuras. Contudo, com o intuito de reduzir possíveis erros associados aos resultados, o estudo do pico de fusão do Índio foi realizado através de DSC, em triplicado, sempre que o instrumento foi reiniciado, ou seja, semanalmente. O pretendido com esta alteração era que os valores de resistência da fonte do instrumento fossem determinados em condições experimentais idênticas às determinações das resistências térmicas para as respetivas amostras estudadas.

Através das análises por DSC e da posterior determinação dos valores do declive da zona ascendente do pico de fusão do Índio, foram determinados os valores médios de resistência térmica da fonte do instrumento, R_0 , de $0,031 \pm 0,004$ °C/mW e $0,028 \pm 0,003$ °C/mW, para a primeira e segunda semana de estudo, respetivamente. Estes resultados são próximos, mas não coincidentes, o que comprova a importância da realização da análise semanal do Índio, dado que

se verifica variação nos valores de declive determinados para as diversas análises individuais do metal.

Os valores médios de condutividade térmica determinados na fase I (3 réplicas por amostra) e na fase II (6 réplicas por amostra), para as velocidades de varrimento de 5 e 10 °C/min, estão apresentados na Figura 5.4. Nesta representação gráfica, também se encontra apresentado o valor de condutividade térmica descrito na literatura ou ficha técnica para cada material utilizado (*Nomex* de espessura 0,30 e 0,76 mm e PTFE de espessura 0,5 e 1 mm).

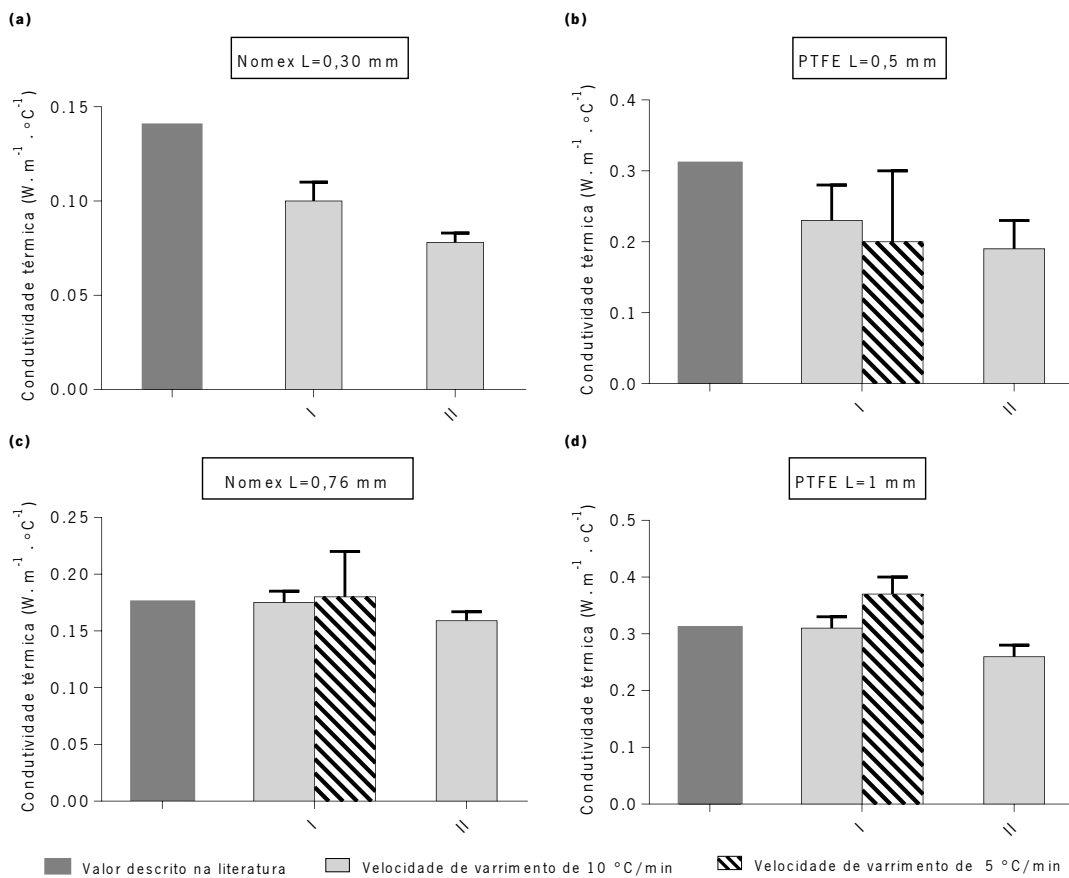


Figura 5.4 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para as amostras de *Nomex* de espessura 0,3 mm (a) e 0,76 mm (c) e PTFE de espessura 0,5 mm (b) e 1 mm (d). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* para (N-1=2 ou 5) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Na Tabela 5.1 são apresentados os respetivos valores de erro relativo calculados para a primeira fase do estudo, tendo em conta os valores de condutividade térmica determinados para cada amostra estudada e os respetivos valores descritos na literatura.

Tabela 5.1 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase I, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min

	Espessura (mm)	Erro relativo (%)
<i>Nomex</i>	0,76	0,2
	0,3	32
PTFE	1,0	0,2
	0,50	25

Em relação aos resultados da primeira fase, verifica-se que o valor médio de condutividade térmica experimental determinado para as amostras *Nomex*, de maior espessura, não apresentou diferenças significativas em relação ao valor de condutividade térmica fornecido na ficha técnica do material ($0,175 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) [49].

Por outro lado, a mesma conclusão foi retirada para o valor médio de condutividade térmica determinado para as amostras de PTFE, de espessura 1 mm, quando comparado ao valor determinado por outros autores, de aproximadamente $0,31 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, à mesma temperatura de 157 °C [1,5,6]. No caso deste material, o valor de condutividade térmica determinado, à temperatura de fusão do Índio, foi maior do que o valor apresentado na ficha técnica, para a temperatura ambiente, de $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ [46]. No entanto, este facto seria de esperar devido ao aumento da condutividade térmica com a temperatura.

Assim, os valores médios determinados, para as amostras acima referidas, apresentaram uma reduzida incerteza, o que denota que houve pouca disparidade de resultados entre réplicas do mesmo material. Tal como apresentaram valores de erro relativo inferiores a 5% (valor indicado como, possivelmente, satisfatório segundo o Guia Relacre 13 [50]), o que indica que o método utilizado permitiu obter resultados exatos, ou seja, concordantes com os valores de condutividade térmica teóricos, descritos na literatura.

Apesar de tais conclusões, quando usada a mesma tipologia experimental para amostras dos mesmos materiais, mas com menor espessura, os resultados de condutividade térmica foram significativamente diferentes dos valores apresentados na literatura. Como consequência, tanto para a amostra *Nomex*, de espessura 0,3 mm, como para a amostra de PTFE, de espessura 0,5 mm, foram obtidos valores superiores de erro relativo (Tabela 5.1). Tais resultados podem ser consequência de uma limitação do próprio equipamento de DSC que, possivelmente, não permite obter resultados satisfatórios para espessuras inferiores a 0,5 mm. Porém, no caso das

amostras de PTFE com duas espessuras diferentes seria esperada a obtenção de valores de condutividade térmica semelhantes, pois as folhas deste material com diferentes espessuras têm a mesma morfologia e cristalinidade [2].

Por outro lado, para o estudo de outro tipo de amostra polimérica conhecida como ABS, o valor médio de condutividade térmica determinado foi de $0,31 \pm 0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, à temperatura de aproximadamente 157 °C. Deste modo, não é possível concluir que o valor determinado foi idêntico ou estava em concordância com o valor da condutividade térmica conhecido para o mesmo material, pois como seria esperado este valor difere um pouco do valor determinado, pela técnica *Hot Disk*, à temperatura ambiente ($0,178 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$). No entanto, a incerteza associada ao valor médio é reduzida, o que indica que houve pouca discrepância nos resultados obtidos entre réplicas.

Comparação entre fase I e II

Contrariamente à primeira fase, na fase seguinte do estudo foi possível verificar que os valores de condutividade térmica determinados, para o *Nomex* e o PTFE (ambas as espessuras), foram significativamente diferentes em relação aos valores descritos na literatura para cada uma das amostras testadas (Figura 5.4). Como tal, os resultados determinados para as amostras referidas foram obtidos com valores superiores de erro relativo, especialmente para as amostras de menor espessura, como apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase II, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min

	Espessura (mm)	Erro relativo (%)
<i>Nomex</i>	0,76	7
	0,3	36
PTFE	1,0	6
	0,50	39

Comparação de resultados com o uso de diferentes velocidades de varrimento

Em alternativa, as análises comparativas efetuadas para as amostras de *Nomex* e PTFE, a uma velocidade de varrimento menor de 5 °C/min, demonstraram que, sobretudo no caso do PTFE, os resultados foram obtidos com maior discrepância entre réplicas e também menor exatidão. Tal conclusão pode ser verificada pelos elevados valores de erro relativo calculados, que se encontram apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase I, para uma velocidade de varrimento de 5 °C/min

	Espessura (mm)	Erro relativo (%)
<i>Nomex</i>	0,76	1
PTFE	1,0	18
	0,50	24

Os valores médios de condutividade térmica determinados para as amostras de PTFE apresentaram um afastamento significativo em relação ao valor de condutividade térmica descrito na literatura, e como tal um erro relativo superior. Porém, para as amostras de *Nomex*, de espessura superior, o valor médio de condutividade térmica obtido estava em significativa concordância com o valor de condutividade térmica teórico. Assim, o erro relativo determinado foi bastante baixo, apesar da incerteza associada aos resultados se confirmar superior.

Síntese de resultados

Para materiais de espessuras mais reduzidas (<0,5 mm), o equipamento de DSC usado não permitiu obter resultados confiáveis. A maior exatidão e menor incerteza associada aos resultados foi alcançada quando a fusão do Índio foi analisada a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. Contudo, não houve reprodutibilidade entre os resultados obtidos nos diferentes tempos de estudo (fase I e II).

Desta forma, o propósito da fase seguinte do estudo foi encontrar as condições experimentais ideais para a obtenção de resultados reprodutíveis, tendo sido implementadas algumas diferenças experimentais em relação aos estudos anteriormente detalhados.

5.1.2 Fase III e IV

Na terceira fase, a análise individual do Índio por DSC, passou a ser realizada, em triplicado, a cada nova análise de amostras (diariamente). Esta diferença foi implementada na tentativa de diminuir a influência, na determinação da condutividade térmica, da variabilidade observada na determinação dos valores de declive relativos à zona ascendente do pico de fusão do índio, com o decorrer das diversas análises do metal. Tal variação pode ser resultado da variabilidade do próprio aparelho ou de pequenas mudanças nas condições experimentais às quais as amostras estavam sujeitas durante os ensaios no DSC, por exemplo, diferenças de humidade do forno.

Posto isto, na Figura 5.5 estão apresentadas as curvas de DSC e os respectivos picos de fusão do Índio na ausência e na presença das amostras de *Nomex* ou PTFE, com diferentes espessuras.

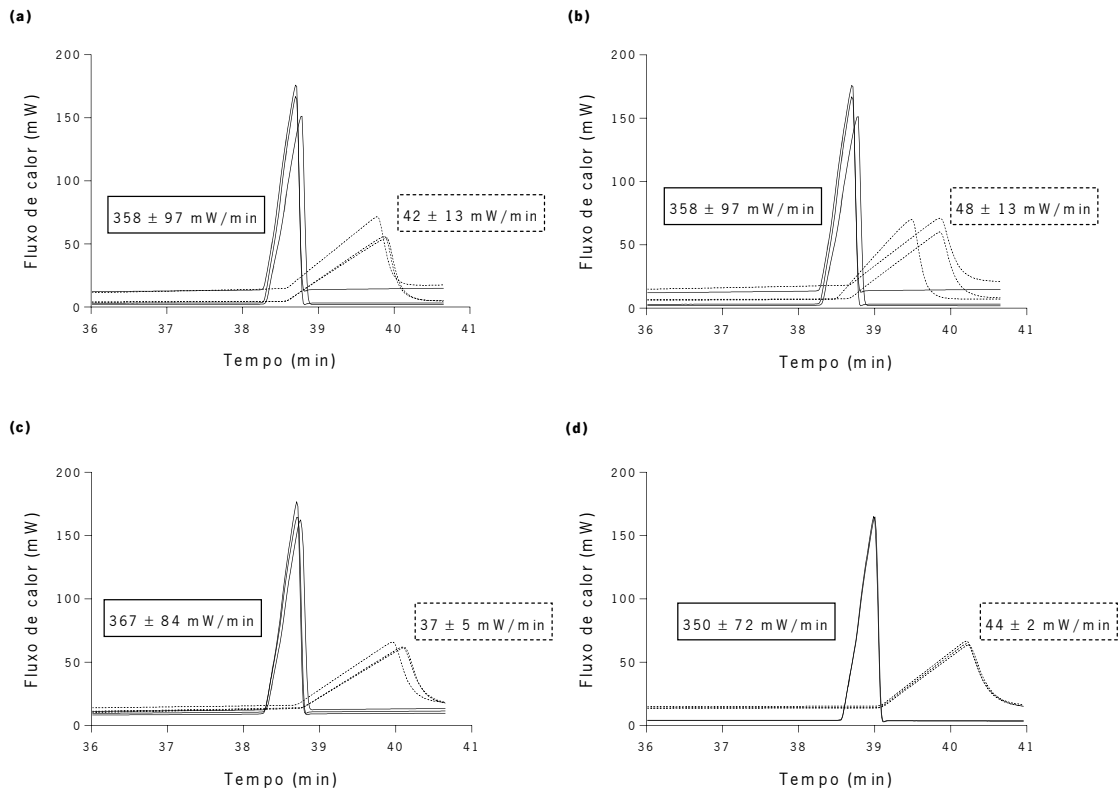


Figura 5.5 Curva de DSC com os picos de fusão do Índio (linha contínua) e do Índio no topo da amostra (linha tracejada): *Nomex* (L=0,30 mm) (a), PTFE (L= 0,5 mm) (b), *Nomex* (L=0,76 mm) (c) e PTFE (L=1 mm) (d).

A realização, em três dias diferentes, das análises do disco de Índio por DSC, e a consequente determinação dos declives da zona ascendente dos picos de fusão revelou-se promissora, pois os resultados apresentavam-se próximos entre si. Através das reduzidas incertezas e variações dos valores médios da resistência da fonte do instrumento, determinados usando os valores de declive do pico de fusão do Índio, foi possível comprovar que a variação de tais valores de declive foi reduzida entre as diferentes réplicas analisadas para cada dia (Tabela 5.4). Consequentemente, os valores de condutividade térmica deverão ter sido menos afetados por este tipo de incerteza.

Tabela 5.4 Valores médios de resistência da fonte do instrumento obtidos para cada dia de estudo e apresentados com valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Resistência da fonte do instrumento, R_0 (°C/mW)	
1	0,029 ± 0,006
2	0,027 ± 0,006
3	0,028 ± 0,008

Ainda a partir da Figura 5.5, observa-se que há uma maior variação ou discrepância entre os resultados obtidos para o declive do pico de fusão do Índio na presença de amostras com menor espessura, como é o caso do PTFE de espessura 0,5 mm e do *Nomex* de espessura 0,3 mm. Para as amostras do mesmo material, mas maior espessura, os resultados mostraram-se satisfatórios devido à reduzida variação dos valores de declive entre réplicas.

Deste modo, o objetivo da fase seguinte foi tornar o método experimental desenvolvido na fase III, num método mais rápido e rotineiro. Portanto, na última fase deste estudo (IV) foram usadas as mesmas condições experimentais da fase anterior, mas foi implementada uma redução do intervalo de temperaturas usado nas fases de aquecimento e arrefecimento estipuladas para o programa de varrimento. Dadas as modificações realizadas e com o intuito de avaliar a possível aplicabilidade do método, foram testadas novamente as duas velocidades de varrimento anteriormente estudadas, 5 e 10 °C/min.

Seguidamente, são apresentados os resultados de condutividade térmica determinados por DSC para as duas últimas fases do estudo acima referidas. Na Figura 5.6 encontram-se os resultados de condutividade térmica determinados por DSC, através das duas diferentes velocidades de varrimento, para as amostras *Nomex* e PTFE, ao longo das duas últimas fases de estudo.

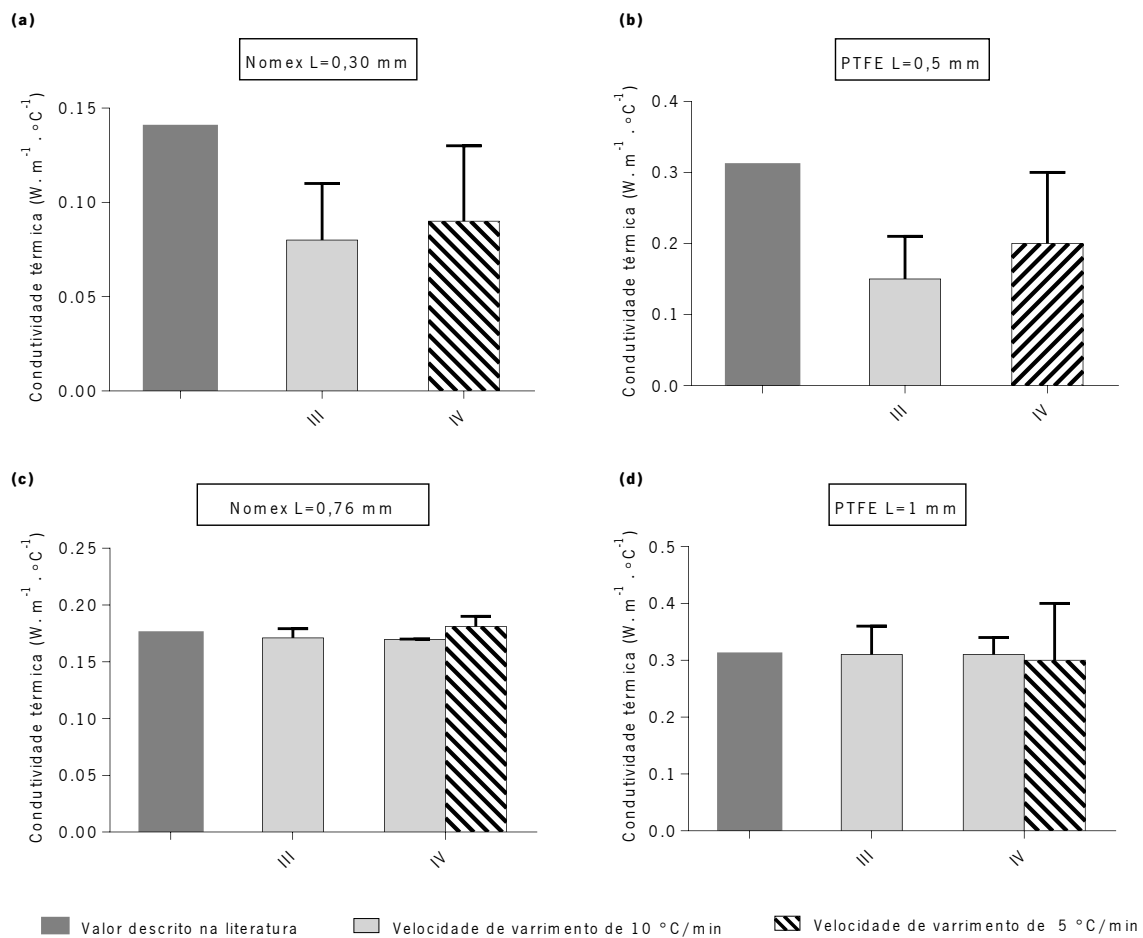


Figura 5.6 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para as amostras de *Nomex* de espessura 0,3 mm (a) e 0,76 mm (c), e PTFE de espessura 0,5 mm (b) e 1 mm (d). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Como seria esperado, na terceira fase apenas as amostras de PTFE e *Nomex*, de maior espessura, apresentaram resultados que não diferiram significativamente dos valores de condutividade térmica descritos na literatura. Esta conclusão é, também, apoiada pelos reduzidos erros relativos determinados para as amostras de maior espessura que, contrariamente às amostras de menor espessura, apresentaram resultados satisfatórios em termos de exatidão (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase III, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min

	Espessura (mm)	Erro relativo (%)
<i>Nomex</i>	0,76	2
	0,3	41
PTFE	1,0	1
	0,50	51

Assim, foi possível comprovar que o equipamento DSC, o programa de temperaturas usado e a velocidade de varrimento de 10 °C/min são adequados para a determinação da condutividade térmica de amostras com espessuras acima de 0,5 mm.

Apesar de tudo isto, seria esperado obter para materiais com espessuras menores resultados com maior exatidão, que para materiais com maiores espessuras, dado que com o aumento da espessura poderá haver uma maior perda de calor lateral e conseqüentemente resultados de condutividade térmica afetados e afastados dos reais. As perdas de calor lateral afetam os resultados, pois o método aplicado mede o fluxo de calor através de termopares situados apenas abaixo da amostra testada.

Tendo em conta os resultados anteriores, na última fase do estudo foram testadas apenas as amostras de maior espessura para a velocidade de varrimento de 10 °C/min e estudada a possibilidade de obtenção de bons resultados de condutividade térmica para as amostras de menor e maior espessura através da velocidade de varrimento de 5 °C/min. Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de erro relativo calculados para os resultados determinados para as amostras de *Nomex* e PTFE de maior espessura, através da utilização de velocidades de varrimento de 5 e 10 °C/min.

Tabela 5.6 Valores de erro relativo determinados para as amostras estudadas na fase IV, para as velocidades de varrimento de 5 e 10 °C/min

	Espessura (mm)	Erro relativo (%)	
		5 °C/min	10 °C/min
<i>Nomex</i>	0,76	3	3
	0,30	37	-
PTFE	1,0	6	0,2
	0,50	27	-

Para a velocidade de varrimento de 10 °C/min, os valores de condutividade térmica experimentais mostraram-se adequados e próximos dos valores descritos na literatura para o *Nomex* e o PTFE, com erros relativos satisfatórios e reduzidos. Para além disso, os resultados apresentaram reduzidas incertezas associadas aos valores médios calculados (Figura 5.6).

No caso da amostra de ABS, na Figura 5.7 são apresentados os valores de condutividade térmica determinados para este material, na primeira e última fase do estudo, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. E como se pode observar, os valores de condutividade térmica estão próximos entre si e com uma reduzida incerteza associada aos respetivos valores médios determinados.

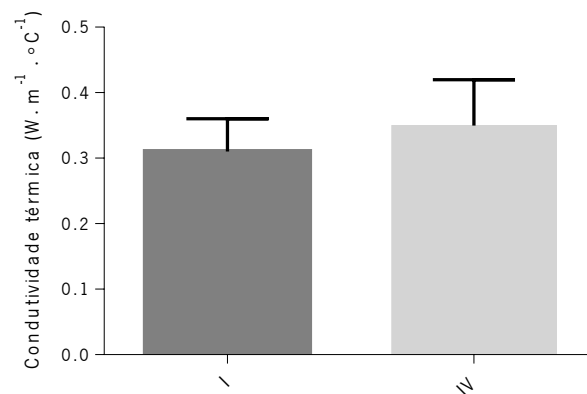


Figura 5.7 Valores médios de condutividade térmica determinados para a amostra de ABS, a uma velocidade de 10 °C/min. Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Comparação de resultados com o uso de diferentes velocidades de varrimento

Por outro lado, quando reduzida a velocidade de varrimento para 5 °C/min, os valores de condutividade térmica determinados foram razoáveis, apenas, para as amostras de maior espessura, *Nomex* de espessura 0,76 mm e PTFE de espessura 1 mm. Ao contrário do verificado na fase I deste estudo, os valores de condutividade térmica determinados para estas amostras não se apresentaram significativamente afastados dos valores descritos na literatura para as mesmas. Como tal, os resultados foram exatos, conclusão apoiada pelo reduzido erro relativo determinado para as amostras de *Nomex* e PTFE (Tabela 5.6). Globalmente, os resultados determinados usando esta velocidade de varrimento apresentaram maiores incertezas associadas e menor exatidão que os resultados obtidos usando a velocidade de varrimento superior (Figura 5.6).

Reprodutibilidade do método

Na tentativa de avaliar a reprodutibilidade do método usado para a velocidade de varrimento 10 °C/min, seis réplicas das amostras *Nomex* e PTFE foram analisadas em tempos diferentes (dias diferentes). Os resultados médios de condutividade térmica determinados para cada amostra estão apresentados na Figura 5.8 e, como se pode aferir, os mesmos foram similares entre si.

Para estes resultados foi determinado, como apresentado no Anexo III [50], um reduzido valor de desvio padrão de precisão intermédia relativo, de 5% para as amostras de *Nomex* e de 3% para as amostras de PTFE. Para além disso, verificou-se uma proximidade significativa entre os resultados obtidos e os valores descritos na literatura. Como tal, foi possível comprovar a reprodutibilidade da determinação de condutividade térmica pelo método aplicado.

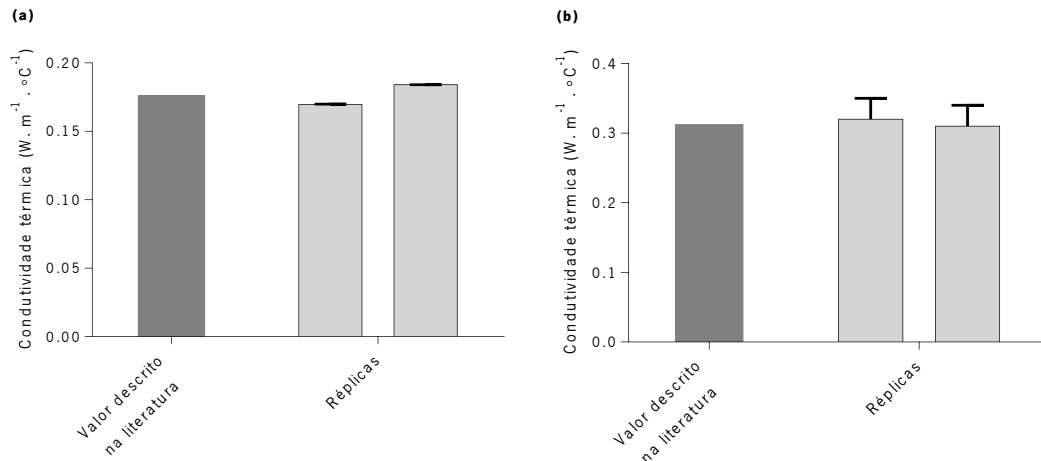


Figura 5.8 Valores médios de condutividade térmica determinados por DSC para a amostra *Nomex* de espessura 0,76 mm (a) e PTFE de espessura 1mm (b). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Síntese de resultados

Resumidamente, os resultados com menor erro relativo e incerteza associada foram obtidos para a velocidade de varrimento 10 °C/min e o intervalo de temperaturas reduzido permitiu, igualmente, a obtenção de valores de condutividade térmica adequados para as amostras testadas. Assim, este método pode ser usado no futuro para a determinação rotineira de condutividade térmica de amostras isolantes, por DSC.

No entanto, apesar dos resultados satisfatórios, vários fatores, de difícil controlo, podem ter conduzido a variabilidade nos resultados ou ter influenciado negativamente os mesmos. Assim, pode destacar-se: i) o facto de o método usado ser um modelo unidimensional em que os resultados são determinados numa só direção e sem ter em consideração os efeitos resultantes das demais dimensões, ii) pequenas mudanças na área de contacto entre o Índio e a amostra durante a experiência, iii) variações de temperatura nas superfícies de contacto, iv) a existência de algum calor perdido pelas amostras por convecção e radiação, v) a temperatura da superfície sobre a qual a amostra é colocada não ser necessariamente a mesma em cada ponto, vi) contacto

insuficiente das superfícies da amostra com o fundo da cápsula e com o Índio (dado que as superfícies inferior e superior das amostras poderiam não ser, perfeitamente, planas e o disco de Índio não cobria inteiramente a superfície superior das amostras), ou ainda resultado da variabilidade ou instabilidade associada ao próprio equipamento de DSC [10,5].

5.1.3 Determinação da condutividade térmica de materiais poliméricos aditivados

Com o intuito de avaliar a capacidade do método usado na fase IV para a determinação da diferença de condutividade térmica associada a diferentes amostras, foram analisadas por DSC amostras de poliamida e amostras de poliamida aditivadas com materiais conhecidos pela sua baixa condutividade térmica (por questões de confidencialidade os materiais referidos não podem ser identificados). Como teoricamente ambos os aditivos apresentavam baixa condutividade térmica ($<0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$), seria de esperar que as amostras de poliamida aditivadas apresentassem menor condutividade térmica que as amostras de poliamida controlo, sem aditivos. Assim, na Tabela 5.7 são apresentados os valores de condutividade térmica determinados para as amostras de poliamida estudadas por DSC, com uma velocidade de varrimento de $10 \text{ °C}/\text{min}$.

Tabela 5.7 Valores médios de condutividade térmica obtidos para as amostras de poliamida e poliamida aditivada, através da fusão do Índio, a aproximadamente 157 °C , para uma velocidade de varrimento de $10 \text{ °C}/\text{min}$

	Espessura (mm)	Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) *
Poliamida	1,5	$0,40 \pm 0,03$
Poliamida aditivada 1	1,2	$0,28 \pm 0,06$
Poliamida aditivada 2	1,0	$0,33 \pm 0,03$

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para $(N-1=2)$ graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Como se pode verificar, houve uma diminuição da condutividade térmica determinada para as amostras de poliamida aditivadas, em comparação com a condutividade térmica determinada para a amostra de poliamida controlo, tal como seria de esperar. Para além disso, o valor de condutividade térmica determinado, a 157 °C , para a amostra de poliamida foi superior ao valor descrito na literatura, para 23 °C ($0,24$ e $0,28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ [46]), o que seria igualmente esperado. Estes fatores demonstram a capacidade do método para distinguir materiais com condutividades térmicas reduzidas, mas distintas.

5.1.4 Determinação da condutividade térmica de materiais na forma de pó

O método usado para a determinação da condutividade térmica por DSC, foi aplicado, numa fase inicial, apenas a amostras poliméricas na forma de disco plano. Com o intuito de aferir a aplicabilidade do método para a determinação de condutividade térmica de amostras em forma de pó, foram testadas amostras de microesferas de vidro e também outras amostras em pó (amostra 1 e 2) com condutividades térmicas conhecidas e reduzidas (por questões de confidencialidade não podem ser identificadas). Como tal, na Tabela 5.8 são apresentados os resultados de condutividade térmica determinados, para as amostras acima referidas, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

Tabela 5.8 Valores médios de condutividade térmica obtidos para amostras de microesferas de vidro e pós com condutividade térmica conhecida, através da fusão do Índio, a aproximadamente 157°C, para uma velocidade de varrimento de 10 °C/min

Condutividade térmica ($W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$) *	
Microesferas de vidro	0,66 ± 0,09
Amostra 1	0,51 ± 0,14
Amostra 2	-

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

No caso das microesferas de vidro e da amostra 1 os valores de condutividade térmica foram significativamente mais elevados que os respetivos valores de condutividade térmica teóricos ($<0,1 W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$). Para a amostra 2 de pó analisada, o valor médio de condutividade térmica não é apresentado, pois os valores determinados para cada réplica exibiram grande variabilidade, não permitindo obter nenhum valor concreto. Pelos resultados obtidos verificou-se que o método experimental, usado para a determinação da condutividade térmica por DSC, não foi apropriado para a determinação desta propriedade em amostras em forma de pó.

5.2 Determinação da capacidade calorífica específica por DSC convencional

Neste segundo estudo, o objetivo foi avaliar a aplicabilidade do método descrito na norma ISO 11357- 4 [40] para a determinação de C_p de várias amostras, como por exemplo polímeros. Os ensaios de determinação de C_p , através de DSC, são muito influenciados pelo contacto entre a amostra e o fundo da cápsula de amostra, como tal todas as amostras analisadas, ABS, PTFE e PP, estavam na forma de disco plano.

Todos os resultados médios de C_p serão apresentados com os respectivos valores de incerteza e avaliados em termos de erro relativo e/ou teste de hipótese (teste t), como esclarecido no Anexo III [50]. Assim, na Figura 5.9 encontram-se representados os resultados referentes à variação do C_p , em função da temperatura, para as três amostras analisadas.

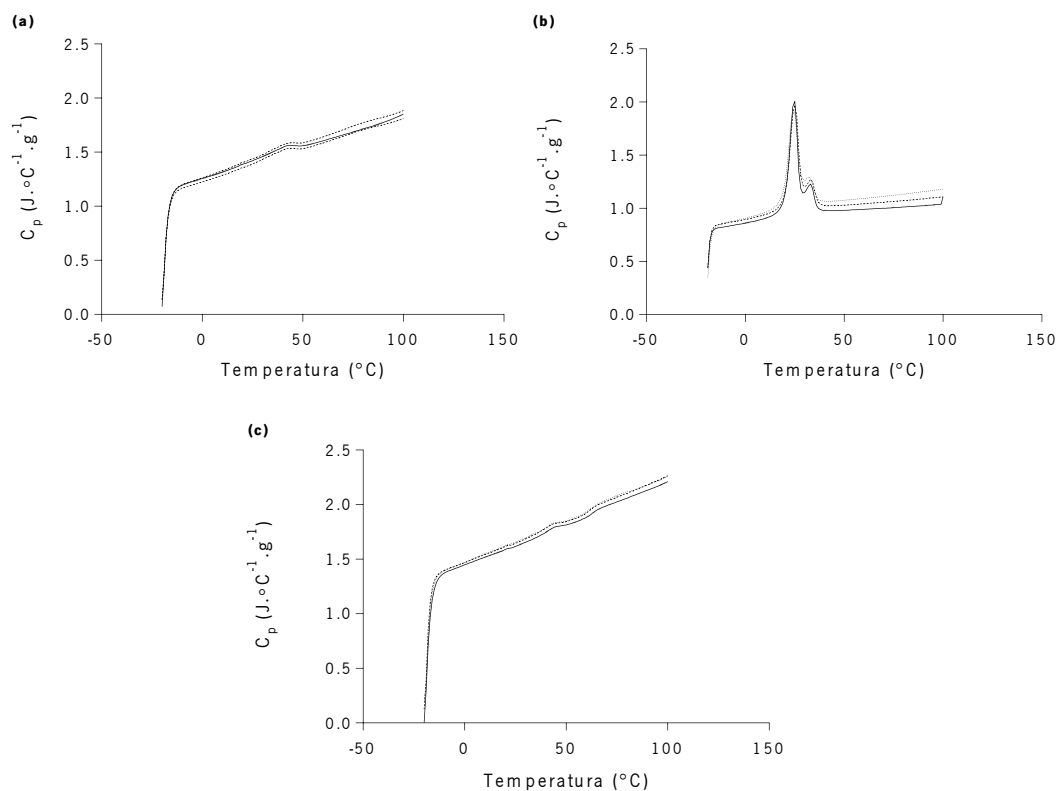


Figura 5.9 Representação gráfica dos valores de C_p , obtidos por DSC, em função da temperatura para três amostras de ABS (a), PTFE (b) e PP (c).

A representação gráfica dos valores de C_p , determinados para cada tipo de polímero, tornou evidente uma proximidade e coerência entre os resultados obtidos para as diferentes réplicas.

De forma mais detalhada, nas Tabelas 5.9 e 5.10 são apresentados os resultados de C_p determinados para as amostras de ABS e PP, à temperatura de 25 °C e 50 °C.

Tabela 5.9 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de ABS

Amostra	C_p (J·°C ⁻¹ ·g ⁻¹)	
	25 °C	50 °C
1	1,42	1,56
2	1,44	1,59
3	1,39	1,53
Valor médio *	1,42 ± 0,06	1,56 ± 0,07

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Tabela 5.10 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de PP

Amostra	C_p ($J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$)	
	25 °C	50 °C
1	1,62	1,81
2	1,65	1,85
3	1,66	1,85
Valor médio *	1,64 ± 0,05	1,84 ± 0,06

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

No caso do ABS confirma-se uma proximidade significativa entre os valores de C_p obtidos experimentalmente e os descritos na literatura [51] ou adquiridos através de outros equipamentos como o *Hot Disk*, para o mesmo material, à temperatura ambiente ($1,4 J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$).

Por sua vez, o valor C_p médio determinado para o PP não foi significativamente diferente do valor de C_p descrito na literatura para este polímero, ou seja, houve uma proximidade entre os valores de C_p obtidos experimentalmente e o valor de C_p teórico situado entre $1,7$ a $1,9 J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$ [46]. Como se pode verificar, os resultados de C_p , para as amostras de ABS e PP, foram exatos e apresentaram baixas incertezas associadas.

Por último, na Tabela 5.11 são apresentados os respetivos valores de C_p determinados para as amostras de PTFE, à temperatura de 25 °C e 50 °C.

Tabela 5.11 Valores de C_p determinados por DSC para três amostras de PTFE

Amostra	C_p ($J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$)	
	25°C	50°C
1	2,01	0,98
2	1,97	1,03
3	1,90	1,08
Valor médio *	1,96 ± 0,13	1,03 ± 0,12

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

O valor de médio de C_p determinado experimentalmente para as amostras de PTFE apresentava-se significativamente afastado do valor de C_p descrito na ficha técnica do material para a temperatura ambiente ($1 J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$) [46]. Apesar de tudo isto, para temperaturas próximas ou

acima dos 36 °C, os resultados são satisfatórios e os valores de C_p foram idênticos ao valor de C_p conhecido para a mesma amostra. Assim, uma possível justificação para não ter sido possível a obtenção de um valor de C_p idêntico ao valor de C_p conhecido para o PTFE, à temperatura ambiente, poderá ser, provavelmente, a variabilidade inerente ao próprio equipamento de DSC. De uma forma geral, a determinação do C_p pelo método de DSC convencional permitiu a obtenção de resultados de C_p idênticos entre réplicas e em relação aos valores de C_p teóricos ou tabelados para os três tipos de materiais testados. No entanto, foi fundamental ter sido assegurado um bom contacto entre as amostras e o fundo das cápsulas de amostra, para a obtenção de resultados confiáveis.

5.3 Determinação da capacidade calorífica específica pelo método *StepScan* DSC e comparação com o método DSC convencional

De forma a entender qual o método de DSC mais adequado para a determinação do C_p de diversos materiais, três padrões de calibração de safira e vários polímeros, como o ABS, o PTFE e o PP, foram analisados através de *StepScan* DSC, um método alternativo disponível no *Diamond* DSC de compensação de potência, da *Perkin Elmer*. Os valores de C_p determinados foram comparados com os valores de C_p determinados pelo método convencional e todas as amostras usadas tinham a forma de disco plano, de forma a garantir um bom contacto com o fundo da cápsula de amostra. Primeiramente, foi realizado um estudo para determinação dos valores de C_p , de amostras de safira (padrão de calibração) com diferentes dimensões, através dos métodos de DSC convencional e *StepScan* DSC. Por uma questão de simplificação as amostras de safira serão denominadas como apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 Características das amostras padrão de safira

Amostra	Massa ($\pm 0,01$ mg)	Espessura ($\pm 0,1$mm)	Diâmetro ($\pm 0,1$mm)
A	8,97	0,2	3
B	30,98	0,2	6
C	128,20	1	6

Na Figura 5.10 está representada a variação dos valores médios de C_p determinados, em função da temperatura, para os três padrões de calibração de safira quando estes foram analisados, em

triplicado, pelos dois métodos de DSC testados. Adicionalmente, está representada a variação dos valores de C_p conhecidos, em função da temperatura, para o padrão de calibração (tabelados pelo fornecedor do material).

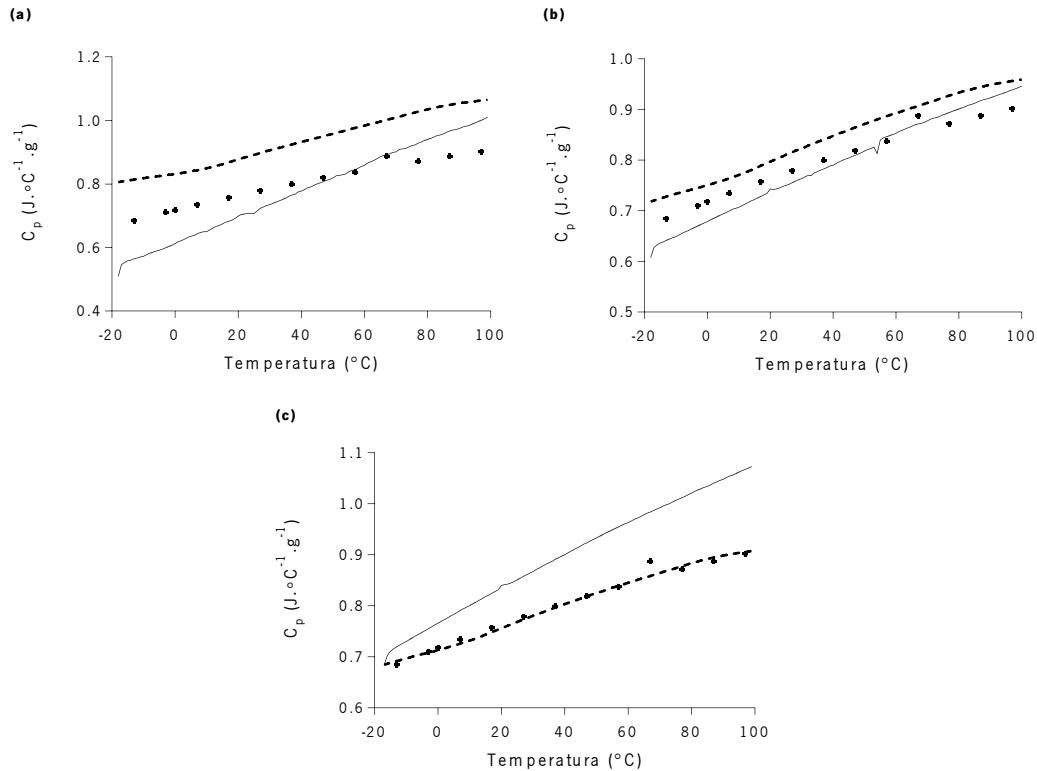


Figura 5.10 Representação gráfica dos valores médios de C_p obtidos, em função da temperatura, por DSC para três réplicas de safira com diferentes massas e dimensões: amostra A (a), amostra B (b) e amostra C (c). As amostras foram analisadas pelo método convencional (linha contínua) e pelo método *StepScan* DSC (linha tracejada), e os resultados comparados com os valores de C_p teóricos (*).

De uma forma geral, pelas análises é possível verificar que os resultados determinados para as diferentes amostras de safira foram satisfatórios para ambos os métodos usados. Nos resultados determinados para a amostra A, é notório um maior afastamento dos valores de C_p experimentais em relação aos valores C_p tabelados, principalmente, nos resultados determinados pelo método *StepScan* DSC.

No entanto, ao contrário da amostra A, o diâmetro da amostra B cobria totalmente o fundo da cápsula de amostra. Como tal, verifica-se que os valores de C_p , determinados por ambos os métodos, apresentaram maior proximidade em relação aos valores de C_p teóricos. Ainda assim, no caso da amostra C, que apresentava uma espessura superior, verifica-se uma significativa

proximidade entre os valores de C_p obtidos pelo método *StepScan* DSC e os valores tabelados.

Todavia, para o método convencional o afastamento entre valores de C_p foi superior.

De forma mais detalhada, estão apresentados na Figura 5.11 os valores de C_p determinados para as três amostras, a três diferentes temperaturas.

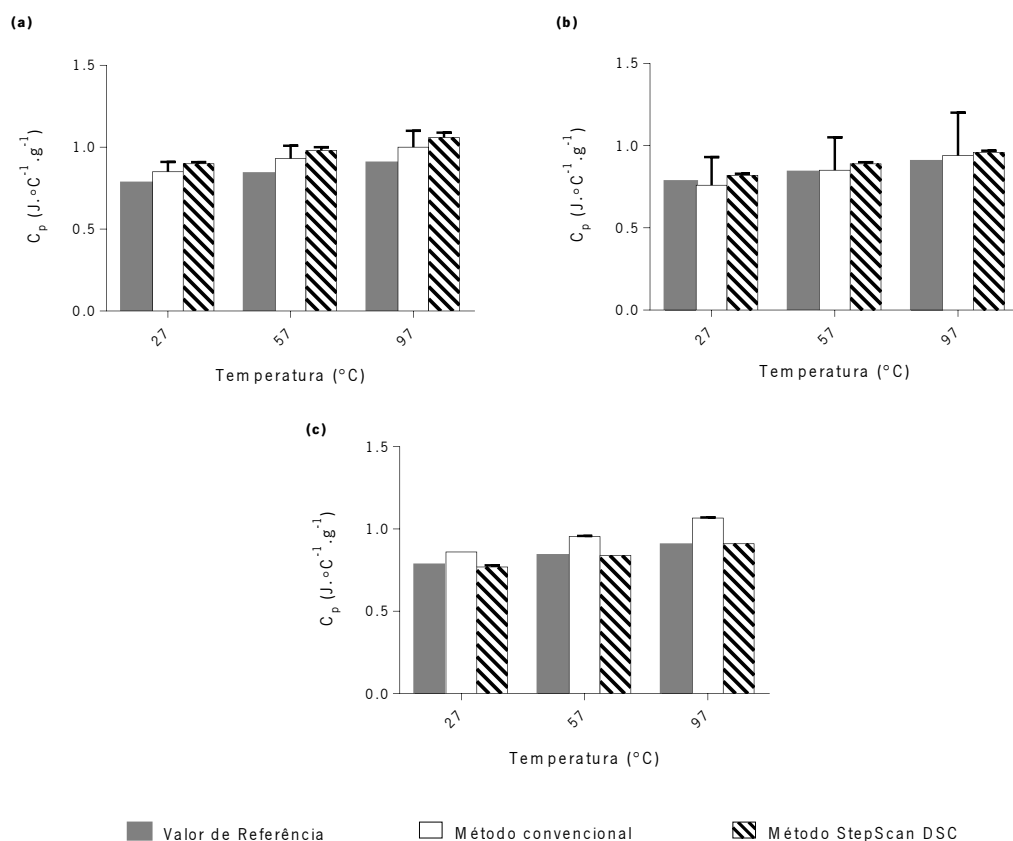


Figura 5.11 Valores médios de C_p resultantes da análise, em triplicado, por DSC da amostra A (a), amostra B (b) e amostra C (c). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para $(N-1=2)$ graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Na Tabela 5.13 encontram-se apresentados os valores de erro relativo calculados para os resultados acima apresentados, quando comparados aos valores de C_p tabelados para as amostras de safira.

Tabela 5.13 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e *StepScan*, para as diferentes amostras de safira

	Erro relativo (%)	
	Método convencional	Método <i>StepScan</i>
Amostra A	9	15
Amostra B	3	5
Amostra C	10	0,7

Os resultados obtidos, por ambos os métodos, especificamente, para a amostra A apresentaram maiores valores de erro relativo, o que, aparentemente, indica que para esta amostra os métodos não permitiram obter valores de C_p próximos dos valores de C_p tabelados.

Para a amostra B, como seria esperado pelo observado na Figura 5.11, os valores de erro relativo determinados para os resultados de C_p , obtidos pelos dois métodos em estudo, foram reduzidos. Estes resultados demonstram que houve uma maior exatidão nos valores C_p determinados para esta amostra. No entanto, os resultados determinados pelo método *StepScan* apresentaram uma menor incerteza associada que os obtidos pelo método convencional.

Para a amostra C, os resultados determinados pelo método *StepScan* DSC foram bastante satisfatórios, com um erro relativo abaixo de 1%. No entanto, para o método convencional foi determinado um valor de erro relativo superior, o que indica que os resultados de C_p se apresentaram com um maior afastamento em relação aos valores de C_p teóricos, como seria de esperar pelo observado na Figura 5.11.

Posteriormente, foi realizado um estudo para avaliar a determinação dos valores de C_p , para amostras de PTFE, ABS e PP, através dos métodos de DSC convencional e *StepScan* DSC. A Figura 5.12 apresenta a variação dos valores de C_p determinada, em função da temperatura, para as amostras de PTFE, pelos dois métodos testados.

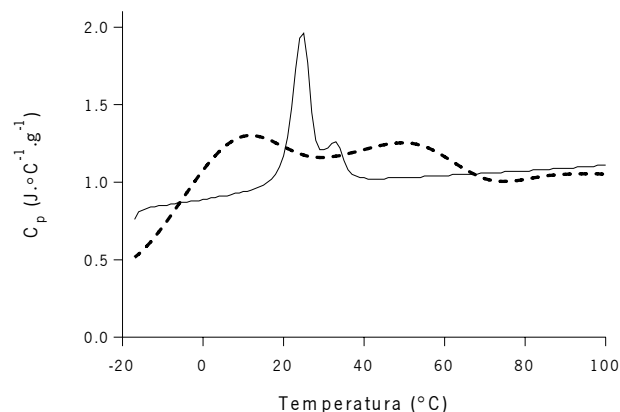


Figura 5.12 Representação gráfica dos valores de C_p , em função da temperatura, determinados para o PTFE, pelo método convencional (linha contínua) e pelo método *StepScan* DSC (linha tracejada).

Através da representação gráfica é possível observar que os resultados de C_p determinados pelo método convencional, a baixas temperaturas, aumentam em função do aumento da temperatura.

No entanto, por volta dos 19 °C, um pico endotérmico aparenta sobrepor-se aos resultados de C_p . O pico apresenta dois máximos, aos 25 °C e aos 33 °C, o que indica que, possivelmente, duas transições sobrepostas ocorrem nesta gama de temperaturas. Estes picos à volta da temperatura ambiente podem corresponder às transformações alotrópicas dos cristais de PTFE existentes nesta gama de temperaturas [48]. Por outro lado, os resultados determinados pelo método *StepScan* DSC não apresentaram nenhum pico acentuado, o que seria de esperar dado que este método permite uma melhor clarificação e resolução dos resultados pela separação dos efeitos cinéticos ou irreversíveis dos resultados termodinâmicos, como é o caso do C_p .

De uma forma mais clara, na Figura 5.13 são apresentados os valores de C_p determinados pelos dois métodos estudados, a 25 °C e 50 °C, para três réplicas da amostra de PTFE, assim como é apresentado o valor C_p teórico ou tabelado para a mesma amostra.

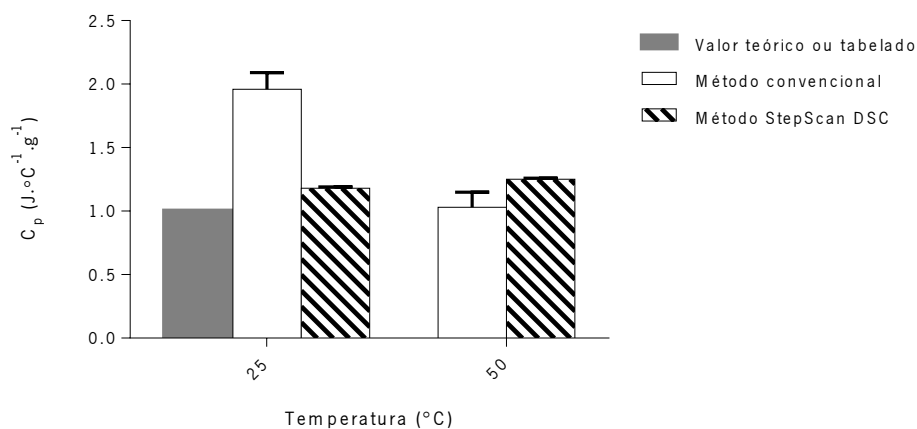


Figura 5.13 Valores médios de C_p determinados por DSC para três réplicas de PTFE. Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Pela comparação dos valores obtidos à temperatura ambiente, através dos dois métodos, com o valor de C_p tabelado para o PTFE de $1 \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ [46], foi possível concluir que o método *StepScan* permitiu obter resultados com maior exatidão. Como tal, os resultados determinados pelo método *StepScan* apresentaram um valor de erro relativo menor que os resultados determinados pelo método convencional, como se pode verificar pela Tabela 5.14, onde estão apresentados os

resultados em termos de erro relativo. Para além disso, verificou-se uma menor incerteza associada aos valores médios de C_p determinados pelo método *StepScan*.

Tabela 5.14 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e *StepScan*, para as amostras de PTFE

Erro relativo (%)	
Método convencional	Método <i>StepScan</i>
98	18

Por sua vez, na Figura 5.14 está representada a variação dos valores de C_p , em função da temperatura, determinada pelos dois métodos testados para três réplicas da amostra de ABS.

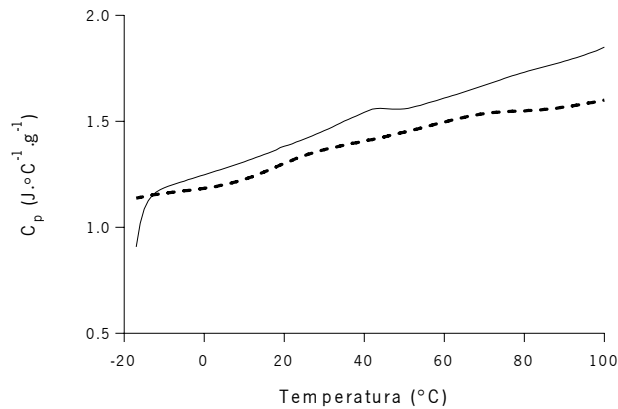


Figura 5.14 Representação gráfica dos valores de C_p , em função da temperatura, obtidos por DSC para três réplicas de ABS. As amostras foram analisadas pelo método convencional (linha contínua) e pelo método *StepScan* DSC (linha tracejada).

Assim, confirma-se que tanto pelo método *StepScan* como pelo método convencional, não há uma diferença acentuada entre os valores de C_p determinados (diferença observada entre aproximadamente 0,01 a 0,2 J·°C⁻¹·g⁻¹).

De forma concreta, na Figura 5.15 são apresentados os valores de C_p obtidos, a 25 °C e 50 °C, pelos dois métodos testados para as amostras de ABS e PP.

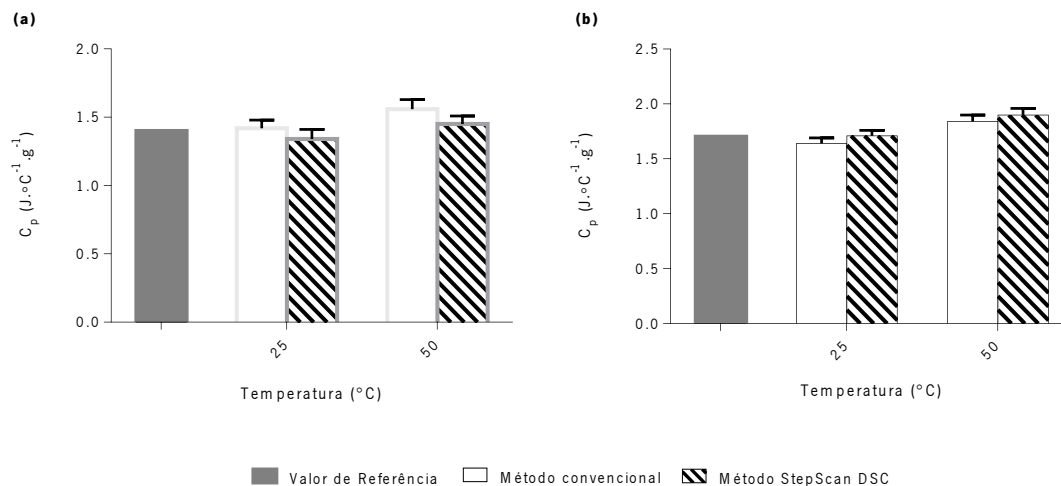


Figura 5.15 Valores médios de C_p determinados pelo DSC para três réplicas de ABS (a) e PP (b). Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Para ambos os métodos usados, os valores C_p determinados para o ABS, à temperatura ambiente, não se apresentaram significativamente afastados do valor de C_p determinado pela técnica *Hot Disk*, para a mesma amostra ($1,4 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Claramente, ambos os métodos permitiram a obtenção de resultados de C_p exatos, com reduzidos valores de erro relativo. Tal situação pode ser verificada na Tabela 5.15, onde são apresentados os valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p obtidos para as amostras de ABS e PP.

Tabela 5.15 Valores de erro relativo calculados para os resultados de C_p , determinados pelo método convencional e *StepScan*, para as amostras de ABS e PP

	Erro relativo (%)	
	Método convencional	Método <i>StepScan</i>
ABS	1	4
PP	3	0,5

No caso do PP, ambos os métodos permitiram determinar valores de C_p exatos e com reduzidas incertezas, sendo plausível admitir que tais valores de C_p determinados, à temperatura ambiente, não apresentaram significativas diferenças em relação ao valor de C_p teórico. Como o valor de C_p do PP varia teoricamente entre $1,7$ e $1,9 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ [46], os valores de erro relativo calculados foram bastante reduzidos, especialmente para os resultados determinados pelo método *StepScan*.

Síntese de resultados

De uma maneira geral, conclui-se que os valores de C_p determinados, pelos métodos de DSC convencional e *StepScan* DSC, foram idênticos aos valores teóricos associados às diferentes amostras estudadas, não apresentando significativas diferenças em relação a estes.

No caso do estudo do padrão de calibração de safira, também se conclui, que o método *StepScan* DSC, quando comparado com o método convencional, permitiu determinar valores de C_p com menores incertezas associadas e maior exatidão. No entanto, apesar de nos resultados determinados para os polímeros de ABS, PTFE e PP não ser visível uma notória diferença entre os dois métodos estudados, verificou-se igualmente que o método *StepScan* DSC possibilitou a obtenção de valores C_p com reduzida incerteza e erros relativos inferiores, ou seja, maior exatidão. Assim, o método *StepScan* DSC é uma alternativa viável e vantajosa em relação ao uso do método de DSC convencional, possivelmente, porque apresenta como importante vantagem, a minimização de gradientes de temperatura na amostra antes da realização da medição, dado que esta atinge o equilíbrio térmico a cada nova temperatura.

5.4 Determinação da difusividade térmica dos materiais

Por último, tendo em conta que o segundo grande objetivo desta dissertação era determinar a difusividade térmica dos materiais poliméricos testados, foram usados os valores de condutividade térmica (k) e C_p determinados e apresentados anteriormente, para os materiais *Nomex*, PTFE e ABS, e também os respetivos valores de densidade (ρ) indicados pelos fornecedores dos materiais. Como tal, os valores de difusividade térmica foram calculados, para a temperatura de 157 °C, como indicado na seguinte equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (5.7)$$

Os valores de difusividade térmica resultantes são apresentados na Tabela 5.16.

Determinação da condutividade e efusividade térmica de materiais por análise de DSC

Capítulo 5 | Análise e discussão dos resultados

Tabela 5.16 Valores médios de algumas propriedades térmicas e respectivos erros relativos determinados para amostras *Nomex*, PTFE e ABS

	Espessura (mm)	C_p (J·°C⁻¹·g⁻¹) *	Condutividade térmica (W·m⁻¹·°C⁻¹)	Difusividade térmica (mm²·s⁻¹) *
<i>Nomex</i>	0,76	1,74 ± 0,08	0,1695 ± 0,0004	0,09616 ± 0,00004
			0,1840 ± 0,0001	0,0885 ± 0,0002
PTFE	1,0	1,18 ± 0,01	0,32 ± 0,03	0,12 ± 0,01
			0,31 ± 0,03	0,12 ± 0,01
ABS	1,5	2,05 ± 0,03	0,35 ± 0,07	0,17 ± 0,03

* Valores de incerteza calculados para uma distribuição t de *student* de 4,3 para (N-1=2) graus de liberdade, com um nível de confiança de 0,05.

Os materiais estudados apresentaram baixa condutividade térmica, assim como baixa difusividade térmica, como se pode verificar pelos resultados. Assim, estes materiais têm uma maior capacidade para armazenamento de calor do que para condução de calor, dado que o produto ρC_p representa a capacidade do material para armazenar calor.

6. SÍNTESE E CONCLUSÕES

6.1 Síntese e conclusões

A aquisição de valores confiáveis de condutividade e difusividade térmica ou capacidade calorífica específica é essencial para uma correta seleção de materiais para, posterior, utilização com melhor desempenho numa determinada aplicação específica. No sentido de responder ao principal objetivo desta dissertação, vários materiais com baixa condutividade térmica, principalmente poliméricos, foram analisados por DSC. O programa de varrimento adotado baseou-se em estudos anteriores e consistiu, inicialmente, num programa alargado de temperaturas, com dois aquecimentos entre 29 °C e 180 °C e um arrefecimento intermédio, para o qual foram estudadas duas velocidades de varrimento diferentes, 5 e 10 °C/min.

Numa fase inicial do estudo, perante os resultados determinados, foi possível entender que o método adotado não permitiu determinar valores de condutividade térmica exatos para materiais de espessuras inferiores a 0,5 mm. No entanto, para amostras com espessuras superiores (aproximadamente 1 mm), os valores de condutividade térmica determinados foram idênticos aos valores descritos na literatura e apresentaram reduzidas incertezas entre réplicas. De uma forma geral, para o programa com temperaturas alargado foram obtidos resultados com maior exatidão e menores incertezas associadas, quando a fusão do Índio foi analisada a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. No entanto, concluiu-se que, quando repetidas as análises com as mesmas condições experimentais, não houve uma constância ou reprodutibilidade entre os resultados obtidos em diferentes tempos (fase I e II).

Nas fases seguintes, com o intuito de diminuir a influência, na determinação dos valores de resistência da fonte do instrumento, da variabilidade observada na determinação dos valores de declive para pico de fusão do Índio, a análise deste metal passou a ser realizada a cada nova análise de amostras. Mais uma vez, apenas as amostras com maior espessura apresentaram resultados com reduzidas incertezas e em concordância com os valores de condutividade térmica descritos na literatura ou ficha técnica. Tal facto permitiu concluir que tanto o equipamento DSC disponível, como o programa de temperaturas alargado e a velocidade de varrimento de 10 °C/min são apropriados para a determinação de condutividade térmica de amostras, com espessuras de aproximadamente 1 mm.

Para além disso, também se conclui que o uso de um programa de temperaturas reduzido para a realização de ensaios de forma rotineira, por exemplo com temperaturas entre 100 °C e 180 °C, é adequado para a determinação de valores de condutividade térmica de amostras com espessuras superiores a 0,5 mm. Para tal programa de temperaturas, os resultados reproduzíveis, com menor erro relativo e incerteza associada, foram obtidos com a velocidade de varrimento 10 °C/min. Assim, foi possível concluir que o programa e a velocidade de varrimento descritos podem ser usados no futuro para a determinação rotineira da condutividade térmica de amostras isolantes, pelo equipamento de DSC.

Por sua vez, conclui-se que o método desenvolvido é indicado para a distinção, em termos de condutividade térmica, de materiais com capacidade para conduzir calor de forma próxima, mas distinta. No entanto, este método não é indicado para a determinação da condutividade térmica de materiais na forma de pó, tendo apenas sido comprovada a aplicação para materiais na forma de pequenos discos planos.

Resumidamente, a medição da condutividade térmica pode ser realizada para qualquer sólido isolante, numa gama de temperaturas em que o material apresente estabilidade térmica, desde que este tenha a forma de disco plano, com espessura por volta de 1 mm, mas sempre superior a 0,5 mm. As condições ideais para a determinação da condutividade térmica por DSC passam pela utilização de um programa de varrimento, com dois aquecimentos a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min e um arrefecimento intermédio, cujo intervalo de temperaturas inclua a temperatura de fusão do Índio. A determinação do pico de fusão do Índio, quando analisado sozinho, deve ser realizada a cada novo dia de ensaios para garantir que as mesmas condições experimentais estão a influenciar os valores de resistência da fonte do instrumento e de condutividade térmica calculados para cada ensaio.

Por outro lado, para a determinação da difusividade térmica dos materiais, é necessário conhecer os valores de C_p , como tal para responder a essa necessidade foram estudados dois métodos para a sua determinação por DSC. A determinação do C_p pelo método convencional permitiu obter resultados satisfatórios, idênticos entre réplicas e em relação aos valores de C_p teóricos para os três tipos de materiais testados (ABS, PTFE e PP).

No entanto, o método *StepScan* DSC é uma alternativa ao uso do método de DSC convencional, dado que permitiu determinar valores de C_p com menores incertezas associadas e maior

concordância em relação aos valores teóricos ou tabelados. Tal pode resultar do facto de a metodologia *StepScan* apresentar vantagens como uma melhor clarificação e resolução dos resultados pela separação dos efeitos cinéticos ou irreversíveis dos resultados reversíveis ou termodinâmicos, como é o caso do C_p , e a minimização de gradientes de temperatura na amostra antes da realização da medição, ao atingir o equilíbrio térmico a cada nova temperatura aplicada.

6.2 Sugestão de trabalhos futuros

Apesar dos bons resultados obtidos com o emprego da metodologia definida para a determinação da condutividade térmica de amostras isolantes por DSC, existem ainda alguns aspetos que deveriam ser estudados no futuro. Assim, deverá ser estudada a possibilidade de o método desenvolvido ter a sua aplicação alargada para outros tipos de materiais, como os têxteis. Tal como deverá ser estudada uma outra forma para a determinação da condutividade térmica de materiais cujo ponto de fusão é próximo ou coincidente com o ponto de fusão do Índio, fator que torna inviável a obtenção dos valores de condutividade térmica por este método. Uma das sugestões futuras seria estudar a possibilidade de utilização, no método desenvolvido, de outros materiais metálicos com diferentes pontos de fusão. Em princípio, poderá ser usada para medições de condutividade térmica qualquer substância pura e altamente condutora, que apresente uma transição de primeira ordem numa temperatura na gama de estabilidade térmica dos materiais a estudar. Como tal, um dos possíveis materiais poderá ser o gálio, um material metálico com ponto de fusão na ordem de 28,76 °C.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. N. Santos, J. A. Sousa, and R. Gregorio, "Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures," *Polym. Test.*, vol. 32, pp. 987–994, 2013.
- [2] M. Raimo, "Optimization of Flynn and Levin measurements of polymer thermal conductivity," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, pp. 789–796, 2012.
- [3] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1–28, 2015.
- [4] A. Wang and J. Zhao, "Review of prediction for thermal contact resistance," *Sci. CHINA Technol. Sci.*, vol. 53, pp. 1798–1808, 2010.
- [5] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [6] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *The science and engineering of materials*. Cengage Learning, 2011.
- [7] F. P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, vol. 3. John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [8] M. Thirumaleswar, "Fourier's Law and its Consequences," in *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Dorling Kindersley Pvt. Ltd., 2006, pp. 13–25.
- [9] Y. Shabany, "Thermal Resistance Network," in *Heat Transfer: Thermal Management of Electronics*, Taylor & Francis Group, Ed. 2010, pp. 67–68.
- [10] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, and B. Chen, "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 41–85, 2015.
- [11] R. H. Shoulberg, "The thermal diffusivity of polymer melts," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, pp. 1597–1611, 1963.
- [12] T. Kobari, J. Okajima, A. Komiya, and S. Maruyama, "Development of guarded hot plate apparatus utilizing Peltier module for precise thermal conductivity measurement of insulation materials," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 91, pp. 1157–1166, 2015.
- [13] J. Xamán, L. Lira, and J. Arce, "Analysis of the temperature distribution in a guarded hot plate apparatus for measuring thermal conductivity," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, pp. 617–623, 2009.
- [14] N. K. Mahanta and A. R. Abramson, "The dual-mode heat flow meter technique: A versatile method for characterizing thermal conductivity," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 53, pp. 5581–5586, 2010.
- [15] S. E. Gustafsson, "On the Development of the Hot Strip, Hot Disc, and Pulse Hot Strip Methods for Measuring Thermal Transport Properties," *Thermetro AB*, 2014.
- [16] S. Alvarado, E. Marín, A. G. Juárez, A. Calderón, and R. Ivanov, "A hot-wire method based thermal conductivity measurement apparatus for teaching purposes," *Eur. J. Phys.*, vol. 33, pp. 897–906, 2012.
- [17] S. E. Gustafsson, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, pp. 797–804, 1991.

- [18] E. Solórzano, M. A. Rodriguez-Perez, and J. A. De Saja, "Thermal conductivity of cellular metals measured by the transient plane source method," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, pp. 596–602, 2008.
- [19] M. Gustavsson, J. S. Gustavsson, S. E. Gustafsson, and L. Hälldahl, "Recent developments and applications of the hot disk thermal constants analyser for measuring thermal transport properties of solids," *High Temp. - High Press.*, vol. 32, pp. 47–51, 2000.
- [20] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 1679–1684, 1961.
- [21] L. Vozár and W. Hohenauer, "Uncertainty of thermal diffusivity measurements using the laser flash method," *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, pp. 1899–1915, 2005.
- [22] N. Yüksel, "The Review of Some Commonly Used Methods and Techniques to Measure the Thermal Conductivity of Insulation Materials," in *Insulation Materials in Context of Sustainability*, Amjad Almu., InTech, Chapters, 2016, pp. 114–140.
- [23] B. D. Lever T, Haines P, Rouquerol J, Charsley EL, Eckeren PV, "IUPAC Recommendations ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)," *Pure Appl. Chem*, vol. 86, pp. 545–553, 2014.
- [24] B. V. Kodre KV, Attarde SR, Yendhe PR, Patil RY, "Differential Scanning Calorimetry: A Review," *J. Pharm. Anal.*, vol. 3, pp. 11–22, 2014.
- [25] P. Gabbott, "A practical introduction to differential scanning calorimetry," in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, 2007, pp. 1–50.
- [26] T. Hatakeyama and F. Quinn, *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- [27] S. Clas, C. Dalton, and B. Hancock, "Differential scanning calorimetry: applications in drug development.," *Pharm. Sci. Technol. Today*, vol. 2, pp. 311–320, 1999.
- [28] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*. Thompson Brooks/Cole, 2007.
- [29] S. M. Marcus and R. L. Blaine, "Thermal Conductivity of Polymers , Glasses & Ceramics By Modulated Dsc," *Thermochim. Acta*, vol. 243, pp. 231–239, 1994.
- [30] Santos and W. Nunes, "Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques," *Polym. Test.*, vol. 26, pp. 556–566, 2007.
- [31] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, and C. Allen, "Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics," *Polym. Test.*, vol. 28, pp. 480–489, 2009.
- [32] ASTM Standard E 1552-06, "Standard Test Method for Thermal Conductivity and." 2006.
- [33] G. Hakvoort, L. L. van Reijen, and A. J. Aartsen, "Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC," *Thermochim. Acta*, vol. 93, pp. 317–320, 1985.
- [34] C. G. Khanna YP, Taylor TJ, "A New Differential Scanning Calorimetry Based Approach Solids and Melts," *Polym. Engineering Sci.*, vol. 28, 1988.
- [35] J. H. Flynn and D. M. Levin, "A method for the determination of thermal conductivity of sheet materials by differential scanning calorimetry (DSC)," *Thermochim. Acta*, vol. 126, pp. 93–100, 1988.
- [36] C. P. Camirand, "Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 417, pp. 1–4, 2004.
- [37] A. Fopah Lele, K. Edem N 'Tsoukpoe, T. Osterland, F. Ed Eric Kuznik, and W. K. L. Ruck, "Thermal conductivity measurement of thermochemical storage materials," *Appl. Therm.*

- Eng.*, vol. 89, pp. 916–926, 2015.
- [38] M. Hu, D. Yu, and J. Wei, “Thermal conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetry,” *Polym. Test.*, vol. 26, pp. 333–337, 2007.
- [39] L. Rivière, N. Caussé, A. Lonjon, É. Dantras, and C. Lacabanne, “Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by Modulated-Temperature Differential Scanning Calorimetry,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 127, pp. 98–104, 2015.
- [40] ISO 11357-4, “Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC),” *Determination of specific heat capacity*. 2004.
- [41] ASTM Standard E 1269-11, “Standard Test Method Scanning, for Determining Specific Heat Capacity by Differential Calorimetry.” 2001.
- [42] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, “Modulated differential scanning calorimetry,” *J. Therm. Anal.*, vol. 40, pp. 931–939, 1993.
- [43] A. . Fallis, “Why Modulated DSC®? ; An Overview and Summary of Advantages and Disadvantages Relative to Traditional DSC,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, pp. 1689–1699, 2013.
- [44] W. J. Sichina, “Better Characterization of Thermosets Using StepScan DSC.” [Online]. Available: http://www.fchpt.stuba.sk/docs//odd_anorganickej_chemie/TA_PETech-70.PDF. [Accessed: 11-Mar-2017].
- [45] J. Holubová, E. Cernosková, and Z. Cernosek, “StepScan DSC- The useful tool for the study of the glass transition phenomenon,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 1633–1638, 2013.
- [46] “Supplier of materials for research and development - Goodfellow.” [Online]. Available: <http://www.goodfellow.com/>. [Accessed: 23-May-2017].
- [47] D. Tripathi, *Practical Guide to Polypropylene*. Rapra Technology Ltd, 2002.
- [48] S. C. Blumm J, Lindemann A, Meyer M, “Characterization of PTFE using advanced thermal analysis techniques.,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1919–1927, 2010.
- [49] “DuPont™ Nomex® 410- Technical Data Sheet.” [Online]. Available: <http://www.dupont.com>. [Accessed: 23-May-2017].
- [50] “Guia Relacre 13- Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química.” [Online]. Available: <http://www.relacre.pt/pt/home>. [Accessed: 26-May-2017].
- [51] “ABS Material.” [Online]. Available: http://xahax.com/subory/Spec_ABS.pdf. [Accessed: 01-May-2017].

ANEXO I. CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Nos polímeros a transferência de energia térmica é realizada pela vibração e rotação das moléculas da cadeia. A condutividade térmica de polímeros pode depender da distribuição do peso molecular, orientação dos grãos do cristal, grau de cristalinidade, tamanho da macromolécula, história termomecânica e outras características estruturais [1].

Neste sentido, a estrutura da cadeia polimérica, incluindo a composição molecular e conformação, é uma das características que influenciam a condutividade térmica dos vários polímeros [10]. No entanto, a magnitude da condutividade térmica, também, pode depender do grau de cristalinidade e forma do cristal, dado que os polímeros cristalinos têm geralmente condutividade térmica mais elevada do que os polímeros amorfos. Nos polímeros amorfos, o percurso da condução térmica, é essencialmente aleatório e o calor não se propagará numa onda, como numa estrutura cristalina. Assim, o calor difunde-se mais lentamente, causando vibrações e rotações desordenadas dos átomos, dispersos em cadeias adjacentes, em torno de sua posição de equilíbrio. Enquanto em polímeros com uma estrutura altamente cristalina e ordenada a vibração coordenada das cadeias moleculares é mais eficaz e, provavelmente, responsável pela maior condutividade térmica destes, comparativamente ao material amorfo equivalente. Além da cristalinidade do material, é importante considerar a dureza do material, a energia de ligação e a rigidez da estrutura resultante da liberdade de vibração dos átomos [3].

Por último, existe o efeito da orientação, dado que o calor é transferido mais facilmente ao longo das cadeias poliméricas do que na direção transversal. Por conseguinte, a condutividade térmica pode ser significativamente mais elevada na direção em que as cadeias de polímero estão, maioritariamente, orientadas.

Por tudo isto, os polímeros são frequentemente utilizados como isoladores térmicos devido às suas baixas condutividades térmicas [10]. Em suma, geralmente os metais têm maior condutividade térmica do que os materiais cerâmicos e poliméricos. Os valores de condutividade térmica dos metais comuns variam entre 20 e 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, enquanto para materiais cerâmicos ou poliméricos os valores variam entre 2 a 50 e 0,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, respetivamente [5].

ANEXO II. MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Métodos de estado estacionário

Os métodos de estado estacionário são tradicionalmente utilizados, uma vez que são matematicamente mais simples. Estes métodos são aplicados quando o sistema atinge a estabilidade, ou seja, no momento em que a temperatura em cada ponto da amostra é constante e a não se altera com o tempo [10]. De forma mais clara, os métodos de estado estacionário são aqueles em que a temperatura varia na amostra, mas é independente do tempo. Neste caso, a determinação da condutividade térmica baseia-se na medição do fluxo de calor e um gradiente de temperatura. A principal desvantagem destes métodos é geralmente necessitarem de muito tempo para atingir o equilíbrio necessário [22].

I. Método da placa quente protegida

O método da placa quente protegida (GHP) é usado para testar materiais com baixa condutividade térmica, em forma de placas planas. É uma das técnicas mais precisas, mas necessita de amostras de grandes dimensões e as medições são demoradas. De uma forma geral, este dispositivo consiste na utilização de uma ou duas placas frias e uma placa quente. A amostra é colocada entre o conjunto de superfície frio e quente, sendo que o conjunto de superfície quente consiste na placa quente central rodeada por uma placa de aquecimento externa, que funciona como sistema de aquecimento de proteção e isolamento térmico [12].

A resistência de aquecimento da placa quente tem como função distribuir uniformemente o calor em toda a área de medição, ou seja, produz o fluxo de calor necessário para manter um gradiente de temperatura desejado através da área de medição da amostra. Enquanto a resistência de aquecimento da placa de proteção mantém uma temperatura próxima à da área de medição para reduzir o fluxo de calor radial, garantindo um fluxo de calor unidirecional e perpendicular às faces da amostra [13].

O princípio da técnica baseia-se em formar um gradiente de temperatura aplicando um fluxo de calor conhecido num lado da amostra. O fluxo de calor é transferido da amostra para a placa fria no seu lado oposto e, quando o sistema atinge o equilíbrio, as temperaturas em cada lado da

amostra são medidas [10]. Assim, a condutividade térmica é obtida pela equação de Fourier unidimensional que simula o modo de transferência de calor por condução [13].

II. Medidor de fluxo de calor

Os medidores de fluxo de calor são aparelhos precisos e rápidos, em que a condução unidimensional é o único modo de transferência de calor, e que funcionam bem para medir a condutividade térmica de materiais de baixa condutividade (geralmente $<0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) [14]. A amostra a testar é colocada entre duas placas mantidas a diferentes temperaturas, quente e fria. No entanto, ao contrário do método GHP, a placa de aquecimento central é substituída por um sensor de fluxo de calor, ou seja, uma resistência térmica com uma série de termopares. Assim, a amostra é submetida a um fluxo de calor, gerado por uma resistência aquecedora e após o equilíbrio, o sensor de calor mede o fluxo de calor que o atravessa, que é o mesmo que atravessa a amostra, numa situação ideal, sem fugas de calor lateral. Por fim, através da Lei de Fourier e sabendo a área e a espessura da amostra, o fluxo de calor que atravessa a amostra e as temperaturas das faces desta é possível determinar a condutividade térmica da amostra [10].

III. Método do fluxo axial

O método de fluxo axial é o método mais utilizado para medições de condutividade térmica a baixas temperaturas. Neste método, uma amostra teste é colocada entre duas amostras de referência de condutividade térmica conhecida, formando a coluna de amostra. Através da colocação de uma fonte de aquecimento numa das extremidades da coluna da amostra e um dissipador de calor na outra extremidade é criado e, posteriormente, medido um gradiente de temperatura através da amostra. Nesse sentido, o princípio de medição consiste na passagem de um fluxo de calor através das amostras de condutividade térmica conhecida e não conhecida e na comparação dos respectivos gradientes térmicos, que serão inversamente proporcionais às suas condutividades térmicas [10].

Métodos transitórios

Os métodos transitórios registam as medidas de propriedades térmicas durante o processo de aquecimento ou arrefecimento de um material, ou seja, não é necessário que o sistema atinja o equilíbrio [10]. Os métodos transitórios baseiam-se na transferência de calor de uma fonte controlada para um material e na medição das alterações de temperatura causadas pela dissipação de calor, permitindo a determinação das propriedades térmicas em função do tempo.

A grande vantagem destes métodos é a obtenção de resultados de forma mais rápida que os métodos de estado estacionário. Contudo, os métodos transitórios têm menor precisão e requerem uma análise mais complexa [22].

I. Método do fio quente

O método do fio quente é uma boa técnica para determinar a condutividade térmica de materiais, tais como líquidos, que se adaptam bem em torno do fio fino, que funciona como fonte de calor e como sensor de temperatura. De um modo geral, esta técnica consiste na utilização de uma fonte de calor linear, fio quente (geralmente platina) de diâmetro infinitesimal, embutido na amostra teste. Uma corrente elétrica de intensidade constante é gerada no fio e a condutividade térmica é determinada a partir da inclinação do perfil de temperatura linear obtido em função do tempo de medição [15,16].

As principais vantagens desta técnica resumem-se à grande simplicidade, capacidade de medir material fino, a curta exposição da amostra a temperaturas elevadas e boa precisão das medições [22].

II. Método da Fonte Plana Transiente ou disco quente

O método da fonte plana transiente (TPS), disponível comercialmente geralmente como *Hot Disk*, é uma técnica amplamente utilizada para a medição das propriedades térmicas de uma vasta gama de materiais e foi desenvolvida por Gustaffson [17]. É um método transitório que permite medir a condutividade e difusividade térmica, em fluidos e sólidos, para intervalos de condutividade térmica e temperatura alargados ($0,005$ a $500 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e -243 a $930 \text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente).

O método é baseado no uso de uma fonte plana de calor que se comporta como uma fonte de calor transiente e simultaneamente como sensor de temperatura. Este elemento fino e plano consiste num padrão condutor elétrico, geralmente de folhas finas de níquel, em forma de dupla espiral, intercalada entre duas camadas finas de material isolante elétrico, como por exemplo, o *Kapton* (poliimida), para temperaturas de -243 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Este elemento de aquecimento é colocado entre duas amostras teste do mesmo material, como ilustrado na Figura 1 [18].

Uma energia elétrica constante é conduzida através da espiral do elemento de aquecimento. O calor gerado dissipa-se através das amostras, enquanto a resistência é monitorizada, isto é, o aumento de temperatura da dupla espiral de níquel, em função do tempo. A velocidade deste aumento de temperatura depende da rapidez com que o calor desenvolvido na espiral é conduzido

através do material teste circundante. Assim, com o conhecimento da variação da resistência com o tempo é possível calcular a condutividade térmica [10,19].

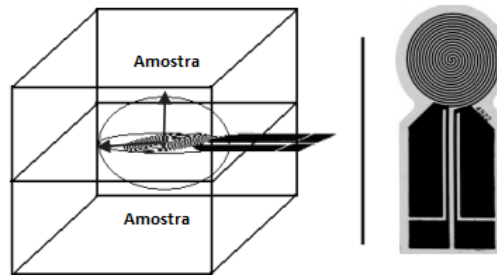


Figura 1. Configuração esquemática da experiência (esquerda) e forma do sensor (direita) (adaptado de [18]).

III. Método do flash laser

O método do *flash laser* foi introduzido pela primeira vez por Parker *et al.* (1961) [20]. Este é um método direto, mais popular e eficaz na determinação da difusividade térmica devido à sua simplicidade e possibilidade de aplicação numa vasta gama de condições experimentais e para uma vasta gama de materiais. Neste método, a amostra, em forma de disco fino, é primeiro colocada num forno de vácuo e aquecida isotermicamente a uma temperatura uniforme. Após este passo de estabilização, a face frontal da amostra é irradiada, de forma uniforme, com um pulso de energia radiante de curta duração. O aumento da temperatura resultante na face oposta é registado em função do tempo, através de um termopar ou detetor infravermelho.

Por fim, é possível o cálculo do valor de difusividade térmica do material através da espessura da amostra e do termograma (representa a temperatura medida em função do tempo), mais precisamente, do tempo que demora a atingir metade do aumento da temperatura máxima [21].

Conclusão

O uso dos diferentes métodos varia com a técnica, o tipo de material, o tamanho da amostra, o tempo de medição e a capacidade e metodologia de medição. De um modo geral, os métodos de estado estacionário forneceram os resultados mais consistentes e precisos relatados na literatura. Concretamente, o método da placa quente protegida (GHP) é o método mais versátil e mais utilizado para a medição da condutividade térmica [22]. No entanto, para os métodos de estado estacionário, os gradientes de temperatura ao longo da amostra e os tempos de teste podem ser longos (devido à necessidade de equilíbrio térmico). Por sua vez, para os métodos transitórios o tempo de teste é, comparativamente, curto e podem ser testadas amostras mais pequenas [31].

ANEXO III. TRATAMENTO MATEMÁTICO DE RESULTADOS

Todos os resultados médios de condutividade e difusividade térmica, assim como C_p , foram representados nesta dissertação com os respetivos valores de incerteza (intervalo de confiança) e avaliados em termos de erro relativo e/ou teste de hipótese (teste t). Para além disso, a reprodutibilidade do método empregado e estudado foi avaliada através do desvio padrão de precisão intermedia relativo.

Como tal, seguidamente está descrito com detalhe a avaliação efetuada para a obtenção de cada um dos parâmetros referidos acima. Naturalmente estes estudos são baseados nos pressupostos teóricos apresentados em [50].

i. Intervalo de confiança

O intervalo de confiança é uma amplitude de valores na qual, com probabilidade conhecida, é razoável assumir que está contido o valor verdadeiro. Os extremos desse intervalo são conhecidos por limites de confiança, e são definidos para um certo grau de confiança (α).

O intervalo de confiança para a média populacional, μ , é definido, com base em pequenas amostras, por:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

Onde \bar{x} é o valor médio da amostra calculado, N é o número de ensaios, t é o parâmetro t de *student* que se encontra tabelado (teste bilateral) em função do número de graus de liberdade ($N - 1$) e da probabilidade e S é o desvio padrão associado à média dos valores.

ii. Exatidão

O parâmetro relacionado com a exatidão pode ser avaliado através de alguns processos como o teste de hipótese ou o cálculo dos valores de erro relativo.

Teste de hipótese (teste t)

Através de um teste de hipótese é possível averiguar a existência de erros sistemáticos associados à metodologia empregada. Este teste consiste em comparar o valor médio de uma série de determinações, \bar{x} , com o valor padrão ou teórico, μ . Para tal é averiguada a hipótese nula de que \bar{x} não difere significativamente de μ , através de:

$$t = \frac{(\mu - \bar{x})\sqrt{N}}{S} \quad (2)$$

Em seguida, o valor t (em módulo) deve ser comparado com o valor crítico t_{tab} (tabelado para um determinado grau de confiança e $N-1$ graus de liberdade, teste bilateral). O critério de aceitação consiste em:

- a. Se $|t| \leq t_{tab}$, a hipótese nula é aceite, para uma dada probabilidade, ou seja, \bar{x} não difere significativamente de μ e as diferenças verificadas podem ser atribuídas apenas a erros aleatórios;
- b. Se $|t| > t_{tab}$ a hipótese nula é rejeitada, para uma dada probabilidade, ou seja, \bar{x} difere significativamente de μ e as diferenças verificadas podem ser atribuídas a erros sistemáticos.

Erro Relativo

Uma outra forma de avaliar a exatidão de um método de ensaio é através do cálculo do erro relativo, que se expressa em percentagem (%). Este parâmetro é calculado pela expressão:

$$\text{Erro relativo} = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100 \quad (3)$$

Onde, X_{lab} é o valor médio obtido experimentalmente e X_v é o valor aceite como verdadeiro.

iii. Precisão intermédia

A precisão intermédia avalia a influência de variações dentro do mesmo laboratório: diferentes dias, diferentes analistas ou diferentes equipamentos. Assim, refere-se à precisão avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar. Existem vários métodos para determinação e controlo desse parâmetro de qualidade, nomeadamente através de:

$$Si() = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (4)$$

Onde, $Si()$ é o desvio padrão de precisão intermédia, t é o número de amostras ensaiadas, n é o número ensaios efetuados por amostra, j é o número da amostra, k é o número do resultado obtido para a amostra j (que vai de 1 a n), y_{jk} é o resultado individual (k) para a amostra j de 1 a t e \bar{y}_j representa a média aritmética dos resultados da amostra j de 1 a t .