

217 – Determinação de Efeitos Térmicos



Roteiro elaborado com base na documentação que acompanha o conjunto por:
Hermes Urébe Guimarães & Osvaldo Guimarães PUC-SP.

Tópicos Relacionados

Leis da termodinâmica, capacidade de aquecimento, mudanças de fase e fase de equilíbrio, regra da fase de Gibbs, entalpia e entropia de transição.

Aviso

Este roteiro inclui a utilização de uma interface para computador que não faz parte do item padrão do MEC.

As mesmas medidas de temperaturas podem ser feitas, embora de maneira pouco mais trabalhosa, com voltímetros (não incluídos no conjunto) conectados às saídas do aparelho usando-se a proporção 0.041 mV/K.

Equipamentos

	127 V	220 V	
Termopar NiCr-Ni, até 1100 C	11762.03	11762.03	2
Aparato DTA	18210.98	18210.93	1
Tubo para det. do ponto de fusão, 100 pcs.	39052.00	39052.00	1

Fundamentos e tarefas

Alterações estruturais em uma substância são freqüentemente associadas à absorção ou emissão de calor. Desta forma, a temperatura da substância afetada diverge temporariamente da temperatura ambiente. Esta propriedade é aplicada praticamente na termoanálise diferencial para identificar substâncias e misturas de substâncias usando as fases de transição já registradas, mudanças na modificação alotrópica, ou reações de decomposição. Além disso, através de comparação com substâncias referenciais, dados termodinâmicos (entalpia e entropia de fusão, entalpia e entropia de vaporização) podem ser determinados de forma aproximada.

O monitoramento das temperaturas pode ser feito passo a passo utilizando-se dois voltímetros.

Problemas

1. Investigar a fase de transição sólido/líquido do ácido benzóico e do ácido salicílico usando, com o auxílio do computador (sistema COBRA), termoanálise diferencial.
2. Determinar a entalpia e entropia de fusão para o ácido salicílico partindo dos dados conhecidos relativos ao ácido benzóico.

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

Montagem e procedimento

Execute a montagem de acordo com a Fig. 1.

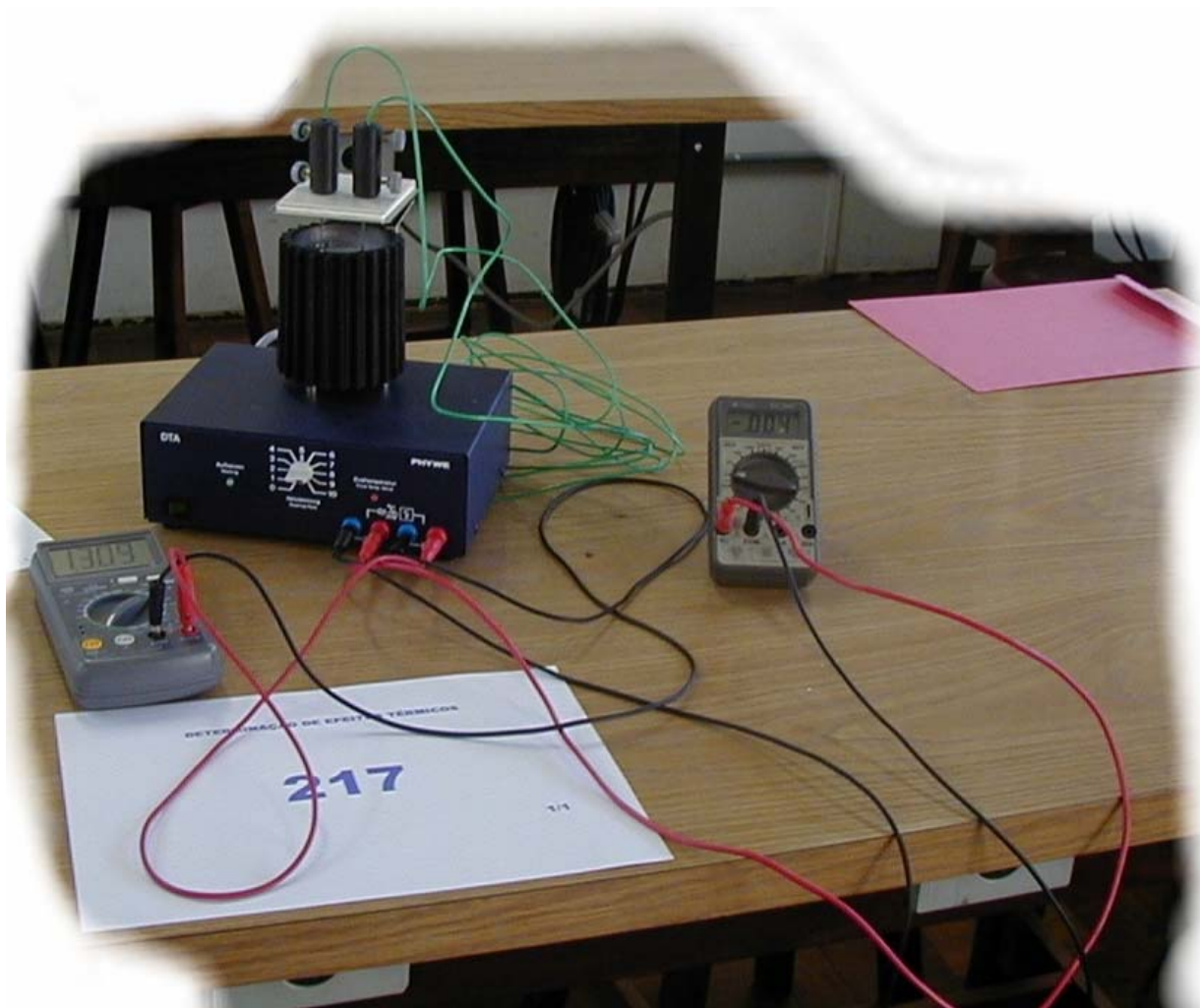


Fig.1 Montagem experimental: transição de fase usando voltímetros para as medidas de temperatura (UFPR-Curitiba).

Conecte cada termopar com um dos dois módulos de temperatura da interface COBRA. Agora, proceda de acordo com as instruções de operação do DTA Apparatus, ou, alternativamente, dois voltímetros.

Para começar, encha um tubo para determinação do ponto de fusão até aproximadamente 1 cm de altura com a substância referencial em pó (óxido de alumínio). Vire o tubo cuidadosamente ao inserir o termopar, o qual deve ser conectado ao módulo de temperatura 2 (à direita). De forma análoga, encha o segundo tubo para determinação do ponto de fusão até a mesma altura do primeiro com a amostra (ácido benzóico ou ácido salicílico) já

217 – Determinação de Efeitos Térmicos



bastante pulverizada no almofariz; e insira dentro do tubo o outro termopar, o qual deve ser conectado ao módulo de temperatura 1 (à esquerda). A massa exata da amostra utilizada deve ser determinada pesando-se meticulosamente o tubo para determinação do ponto de fusão vazio e, em um segundo momento, cheio. Ao fazê-lo, utilize um becker como apoio para o tubo para evitar perdas de substância decorrentes de queda. Em cada caso a quantidade pesada de substância deve ser de 15 a 25 mg aproximadamente. Em seguida, coloque os tubos nos orifícios do forno do DTA apparatus e baixe os suportes dos termopares, os quais devem ser previamente elevados soltando a "trava parafuso", até que seus cabos reforçados de metal possam ser fixados com segurança às guias.

Instale o programa de medição de temperatura, a ser utilizado nesta etapa, no PC:

Selecione a função do programa <Settings><Cobra>, e ajuste o ritmo de transmissão e a interface a ser usada.

Selecione a função do programa <Settings><Printer> e escolha o tipo de impressora.

Selecione a função do programa <Measure><Calibrate><Probe Equalisation>, e realize a equalização de sondas usando a Sonda 2 como referência.

Selecione a função do programa <Measure><Parameter> e estabeleça os seguintes parâmetros:

Temperatura mínima:	20°C
Temperatura máxima:	200°C
Display:	°C
Função:	T1(t) e T2(t)
Número de medições:	800
Tempo (s):	800

Imediatamente depois de estabelecer uma taxa de aquecimento intermediária no aparato de termoanálise diferencial (DTA Apparatus), inicie desta forma a medição:

Ative a função do programa <Measure><Start> e, em seguida, <OK>.

O desenvolvimento das curvas de temperatura/tempo dos dois termopares pode ser acompanhado pelo monitor. Ao final das medições os dados podem ser salvos (<File><Save>), e diferentes apresentações dos resultados podem ser selecionados, através do item do menu <Graphic><Other Dependence>, para cada caso.

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

Tendo registrado os termogramas individuais dos ácidos benzóico e salicílico em comparação ao óxido de alumínio (Al_2O_3) como referência, amostras meticulosamente pesadas dos dois ácidos carboxílicos são diretamente medidas, uma em comparação com a outra, sendo que o ácido benzóico deve ser conectado ao módulo de temperatura 2.

O tempo de resfriamento do aparato DTA entre as medições pode ser acelerado usando um compressor de ar frio acoplado a um suporte do destilador.

Teoria e análise

A termoanálise diferencial (DTA) consiste em registrar diferenças de temperatura energeticamente induzidas no aquecimento da amostra e substâncias referenciais. Em aparelhos comerciais de termoanálise diferencial uma sonda imersa na amostra a uma temperatura T_1 é comutada para um segundo termopar colocado dentro de uma substância referencial a uma temperatura T_2 ; o símbolo ΔT é graficamente exposto como a função da elevação da temperatura do forno T ($=T_2$).

A igualdade de temperatura ($T_1=T_2$) no início do aquecimento, sendo o ponto de partida (linha zero) no instante em que $\Delta T = 0$ é observado, (na prática) freqüentemente tende, durante o curso subsequente do processo, a seguir um caminho ou outro de acordo com a diferença entre a capacidade térmica da amostra e a substância referencial.

Caso procedimentos com equilíbrio de calor mensurável ocorram na amostra (fases de transição, mudanças na modificação alotrópica, reações de decomposição), picos apontando para cima (processo exotérmico, $\Delta T > 0$) ou para baixo (processo endotérmico, $\Delta T < 0$) serão registrados conforme a convenção $\Delta T = T_1 - T_2$ (Conferência Internacional de Análises Térmicas). A temperatura individual de transição destes picos específicos é mostrada determinando suas origens através de extrapolação relativa a linha zero.

De acordo com a lei de fases de Gibbs (1), no momento de fusão de uma substância pura i sob pressão constante, a temperatura permanece constante (ponto de fusão térmica).

$$F = K + 2 - P \quad (1)$$

(F = 1, número de graus de liberdade; $K = 1$, número de componentes (substância pura); $P = 2$, número de fases que estão em equilíbrio)

O calor q_p necessário com $p = \text{constante}$ e $T_{f,i}$ (temperatura de fusão) para a transição de fase sólido/líquido endotérmica de uma dada quantidade da substância n corresponde à entalpia de fusão $\Delta_f h_i$ da substância i .

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

$$\Delta_f h_i = h_{i(l)} - h_{i(s)} \quad (2)$$

$(h_{i(l)}, h_{i(s)})$ = entalpia do material em estado sólido ou líquido)

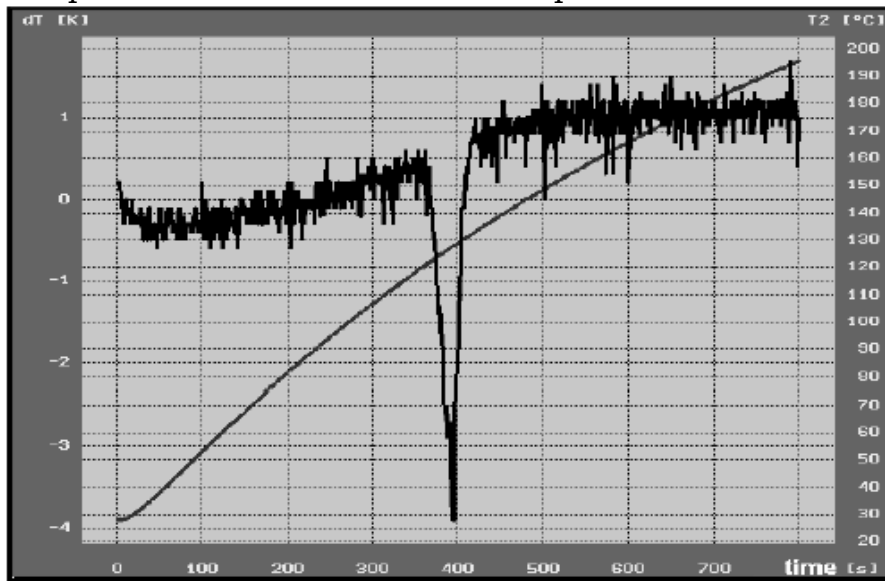
Ao relacionar esta extensa entalpia de transição à quantidade da substância n_1 empregada, obtêm-se a entalpia molar intensiva de fusão $\Delta_F H_i$.

$$\Delta_F H_i = \frac{\Delta_F h_i}{h_i} \quad (2.1)$$

O quociente da entalpia molar de fusão $\Delta_F H_i$ e a temperatura de fusão $T_{F,i}$ da substância i é igual à sua entropia de fusão $\Delta_F S_i$. Isto é definido no momento da mudança da entropia durante a transição da fase sólida ordenada ($S_{i(s)}$) para a fase líquida, a qual possui maior grau de desordem ($S_{i(l)}$). Esta variável é sempre positiva pois $S_{i(l)} > S_{i(s)}$ e $\Delta_F H_i > 0$.

$$\Delta_F S_i = \frac{\Delta_F H_i}{T_{F,i}} = S_{i(l)} - S_{i(s)} \quad (3)$$

No termograma, o ponto de transição $T_{F,i}$ da substância pura i é identificado no começo do pico (Figuras 2 e 3). A área de pico que se observa é proporcional à entalpia extensiva de fusão $\Delta_F h_i$. Na investigação da fusão de duas substâncias (1 e 2) sob condições experimentais constantes as áreas de pico A_1 e A_2 das duas substâncias comportam-se de forma similar às entalpias extensivas de fusão correspondentes $\Delta_F h_1$ e $\Delta_F h_2$:



217 – Determinação de Efeitos Térmicos

Fig. 2: Termograma do ácido benzóico ($m = 17.0\text{mg}$, referência Al_2O_3 , taxa de aquecimento: posição 4). Plano de $\Delta T = T_1 - T_2$ em função do tempo (<Graphic><Other Dependence> "dT(t) e T2(t)")

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\Delta_F h_2}{\Delta_F h_1} = \frac{n_2 \Delta_F H_2}{n_1 \Delta_F H_1} = \frac{m_2 M_1 \Delta_F H_2}{m_1 M_2 \Delta_F H_1} \quad (4)$$

Subseqüentemente à fixação de uma entalpia molar de fusão $\Delta_F H_1 = 23,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (ácido benzóico), de acordo com este, valores para $\Delta_F H_2$ (ácido salicílico) podem ser calculados quando as massas molares ($M_1 = 122,13 \text{ g.mol}^{-1}$, ácido benzóico; $M_2 = 138,13 \text{ g.mol}^{-1}$, ácido salicílico), as massas usadas (m_1 , m_2), e a razão das duas áreas de pico (A_2/A_1) são conhecidas. De forma aproximada os picos podem ser considerados triângulos equiláteros cuja área pode ser calculada da forma costumeira. Para fazê-lo o pico em questão pode ser ampliado utilizando o <Graphic><Zoom> menu. Outra alternativa seria determinar a razão entre as duas áreas de pico pesando as partes correspondentes às áreas de pico recortadas da impressão em papel.

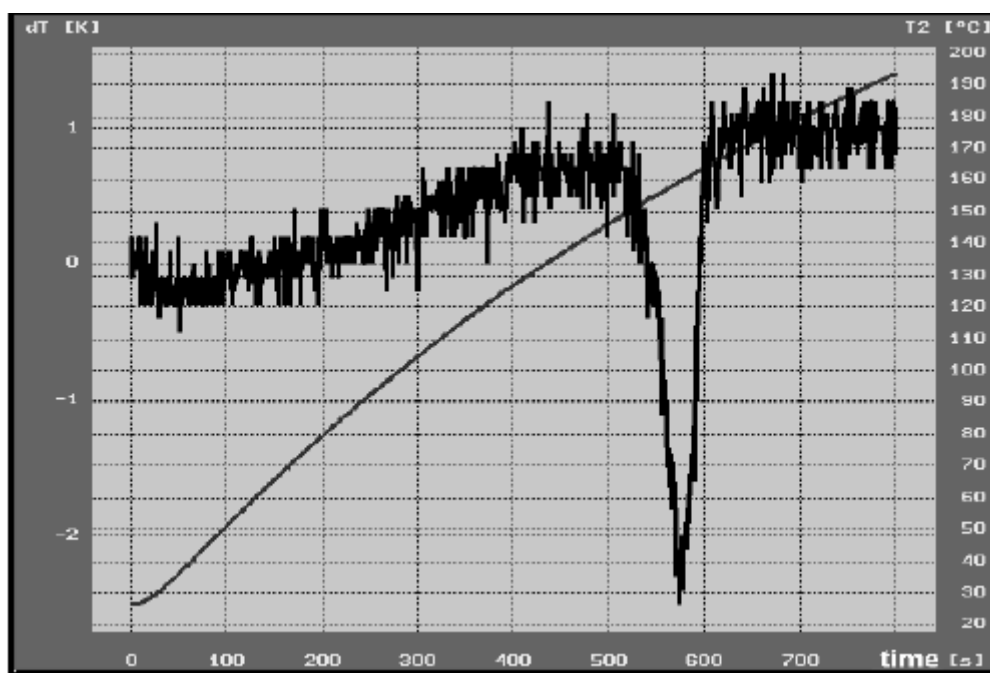


Fig. 3: Termograma do ácido salicílico ($m = 22.4\text{mg}$, Referencial Al_2O_3 , taxa de aquecimento: posição 4). Plano de $\Delta T = T_1 - T_2$ como função do tempo (<Graphic><Other Dependence> "dT(t) e T2(t)")

Para esta avaliação, é aconselhável o uso do termograma comum (registrado sob condições constantes) dos dois ácidos carboxílicos (Fig. 4); cujos pontos

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

de fusão diferem suficientemente de modo que à $T_{F,i}$ a substância que não esteja passando por uma fase de transição possa ser usada como referência para a substância i .

Dados e Resultados

Os pontos de fusão de $T_{F,1} = 395 \text{ K}$ (ácido benzóico, Fig.2) e $T_{F,2} = 428 \text{ K}$ (ácido salicílico, Fig. 3) podem ser lidos nos termogramas (Figs. 2 e 3).

Se os termogramas de ambas substâncias (Fig. 4) forem registrados simultaneamente utilizando amostras de peso $m_1 = 13,1 \text{ mg}$ (ácido benzóico) e $m_2 = 18,7 \text{ mg}$ (ácido salicílico), a razão das áreas sob os picos é $A_2/A_1 = 0,938$. Consequentemente, de acordo com a Eq. 4 a entalpia molar de fusão para o ácido salicílico $\Delta_F H_2 = 17,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ é obtida, da qual $\Delta_F S_2 = 40,4 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ é obtida usando a Eq. 3.

O valor de $\Delta_F H_2$ para diversas medições é $\Delta_F H_2 = 16,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Portanto, está dentro da amplitude dos valores literários, os quais estão espalhados entre $\Delta_F H_2 = 14,2$ e $18,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

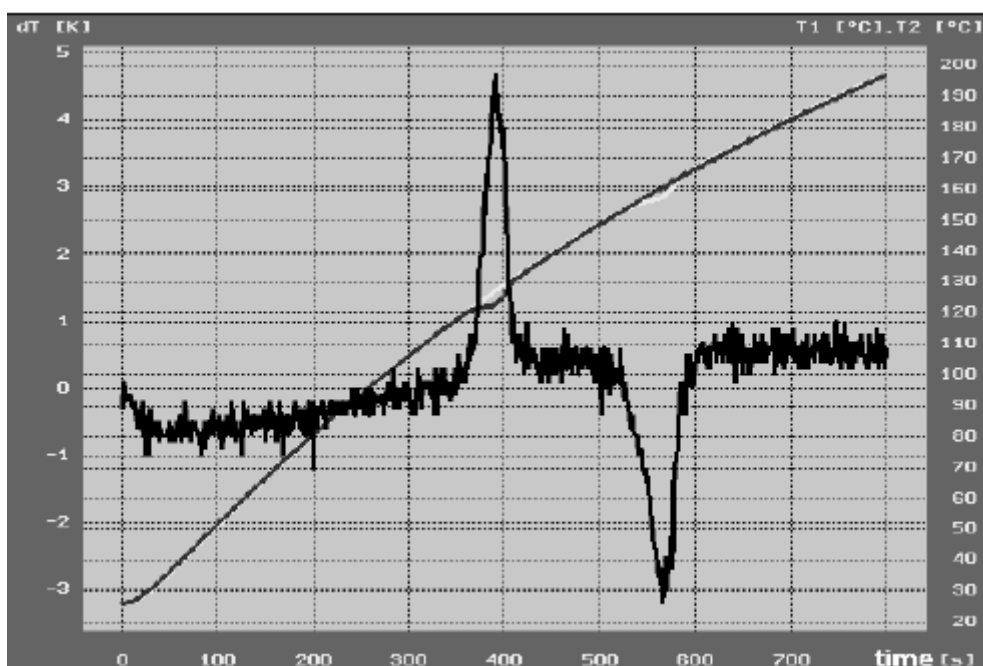


Fig. 4: Curvas de Temperatura/Tempo e sinal diferencial ΔT da fusão do ácido benzóico ("T1", $m_1 = 13.1 \text{ mg}$) e ácido salicílico ("T2", $m_2 = 18.7 \text{ mg}$) em amostras que são medidas como referência uma à outra (taxa de aquecimento: posição 4). Plano de $\Delta T = T_1 - T_2$, T_1 e T_2 como função do tempo. (<Graphic><Other Dependence> "T1/T2/dT(t)")

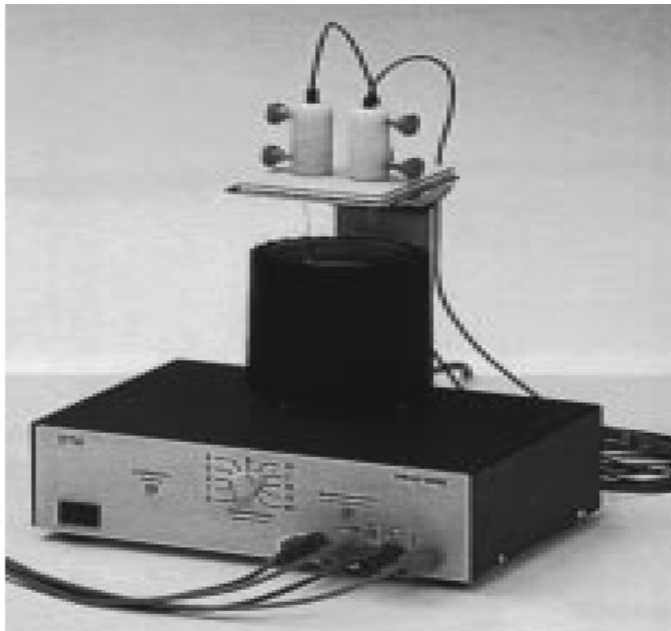
Parte 2

Fig.0 montagem DTA

Fundamentos e tarefas

O Aparato de Termoanálise Diferencial permite que o comportamento térmico de sólidos e líquidos seja examinado. Substâncias podem ser identificadas pelas fases de transição já registradas, alterações nas mudanças alotrópicas ou reações decompositivas. Além disso, com materiais apropriados, pode-se chegar a conclusões quanto à estrutura e reatividade.

Método de Medição

Alterações estruturais em uma substância são freqüentemente associadas à absorção ou emissão de energia térmica, que causa um desvio temporário na temperatura da substância em relação à temperatura ambiente. Esta diferença de temperatura é determinada pela análise térmica. Uma amostra do material é aquecida a uma velocidade tão constante quanto possível em um forno, para que o registro da temperatura em relação ao tempo seja uma linha reta aproximada. Desvios temporários de linearidade são o resultado de reações endotérmicas e exotérmicas na amostra. Irregularidades no processo de aquecimento, bem como outras influências, também causam desvios na linha reta do registro de temperatura, o que simula mudanças térmicas da amostra. Resultados falsos referentes a tais influências podem ser evitados utilizando análise térmica diferencial (DTA) para examinar o comportamento térmico de uma substância.

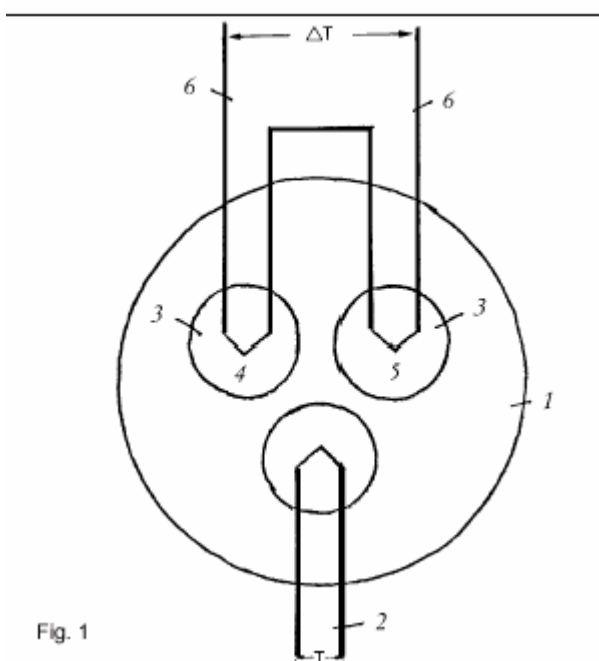


Fig. 1

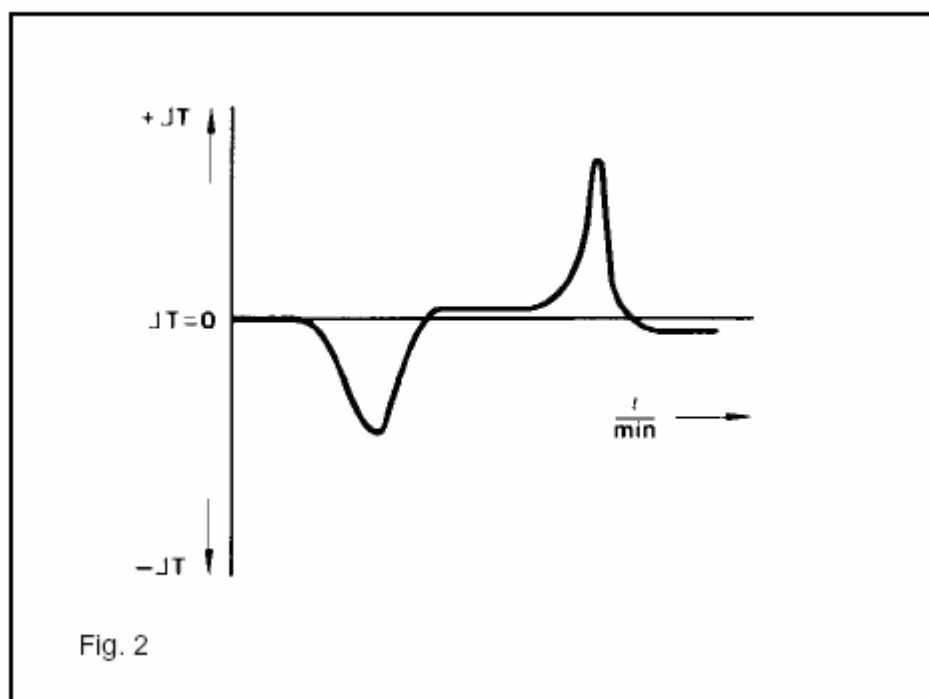


Fig. 2

O princípio do Aparato de Análise Térmica Diferencial é mostrado na Fig. 1. Em um forno f , cuja temperatura T é medida por dois termopares 2, dois cadinhos 3 contendo a amostra a ser estudada 4 e uma substância referencial termicamente inerte 5. As temperaturas da amostra e a substância referencial são medidas pelos termopares 6 imersos nelas. Como os dois termopares 6

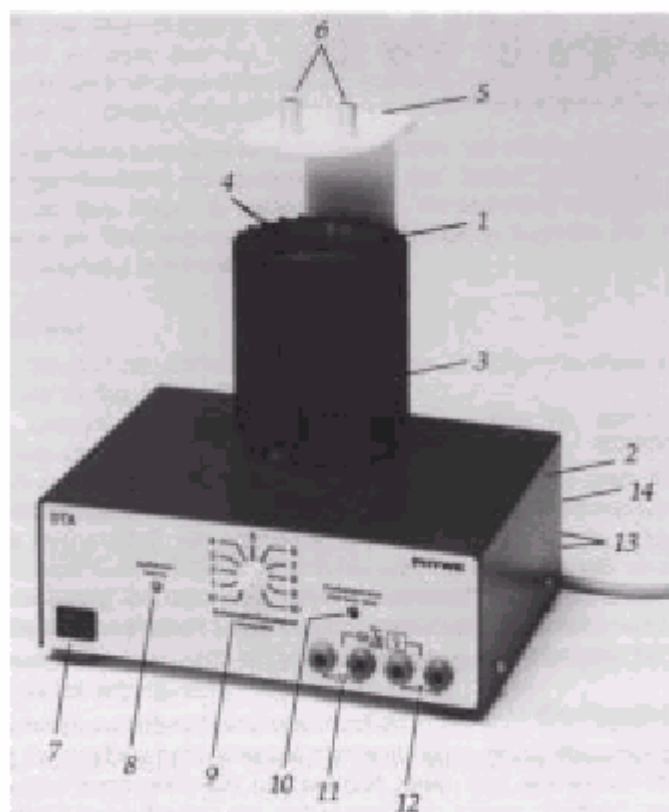
217 – Determinação de Efeitos Térmicos

estão conectados (back-circuited) nesta montagem para medição, somente diferenças de temperatura (T) do zero fornecem termovoltagens, e estas são registradas por um registrador tY. Quando um registrador tY de dois canais, a temperatura do forno medida pelos termopares 2 pode ser registrada simultaneamente com o sinal T . Isto permite a determinação não só de quantas mudanças ocorreram na amostra mas também das temperaturas nas quais elas ocorreram.

Em um primeiro momento, o valor medido da temperatura é o começo de um desvio do sinal T de sua linha-base. Para uma determinação mais exata, desenhe a tangente do pico T e leia o valor do ponto de interseção com a linha-base T .

Descrição

O aparato de Análise Térmica Diferencial consiste em um forno 1, posicionado sobre um compartimento 2 contendo controles eletrônicos. Um cilindro negro de alumínio 3 envolve o forno por razões de segurança (evitar o contato direto). Ele possui também dois orifícios para encaixe 4 destinados a tubos de ponto de fusão. Um suporte plano de altura ajustável 5 com encaixe 6 para termopares encontra-se acoplado ao fundo do espaço do forno. Este último também serve como uma cobertura para o aparato quando este não está sendo utilizado.



217 – Determinação de Efeitos Térmicos

A frente da unidade de controle possui as seguintes funções e elementos operacionais:

- 7 Controle de liga/desliga (on/off)
- 8 Diodo de emissão de luz verde; painel do processo de aquecimento
- 9 Controle rotativo para 10 velocidades de aquecimento
- 10 Diodo de emissão de luz vermelha; as luzes acendem-se quando a temperatura final é atingida
- 11 Saída para registrador de sinal-T. Dois encaixes de 4mm com identificados por cores
- 12 Saída para registrador de sinal-T (temperatura do forno). Dois encaixes de 4mm com identificados por cores
- 13 Dois encaixes de entrada para MAB de três pólos para termopares de NiCr-Ni
- 14 Encaixes para conexão com o sistema COBRA; controle do índice de aquecimento, saída da diferença de temperatura e temperatura do forno.

A disposição dos orifícios na mufla, bem como a dos termômetros de resistência no forno, é extremamente simétrica para que as três posições de medição tenham condições de fluxo de calor aproximadas. O controle de aquecimento do forno também ocorre através do sensor Pt 100, o qual automaticamente desliga o aquecimento temporariamente quando a temperatura máxima de 400°C é alcançada.

O registro da diferença de temperatura, assim como a temperatura do forno, devem ser realizados preferivelmente com um registrador tY de dois canais, conectados às saídas 11 e 12. Ambas saídas (outputs) suprem a voltagem que é proporcional à temperatura, de forma que um aumento de temperatura da ordem de 1 K corresponde a um aumento de 10mV na voltagem. Como a termovoltagem dos termopares NiCr-Ni usados para medir a diferença de temperaturas é em média 0.041 mV/K, este é amplificado na unidade de controle ao dado valor.

Especificações

Forno de alumínio com dois orifícios para tubos de ponto de fusão de 1.5 mm de diâmetro externo.

- Força de aquecimento 250 W ajustável em 10 graduações
- Temperatura max. 400°C medição com termômetro de resistência Pt 100

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

- amplificador de medida acoplado, saída da temperatura do forno a 0.1°C/mV , índice máximo de aquecimento aprox. 30 K/min, índice mínimo de aquecimento aprox. 03 K/min
- Diferença de temperatura: medição com dois termopares NiCr-Ni
- Amplificador de diferença de temperatura acoplado, saída de diferença de temperatura a 0.1°C/mV

Alimentação 230 V ou 127 V

Manuseio

Para realizar uma análise térmica diferencial de uma determinada substância, primeiro afrouxe as roscas do suporte para os termopares e deslize-os tanto quanto for possível.

Encha um tubo de ponto de fusão até a altura de aproximadamente 1 cm com a substância inerte referencial seca e pulverizada. Além de ser termoestável, ela deve possuir aproximadamente a mesma condutividade térmica da substância a ser testada. Óxido de alumínio e sílica gel são substâncias apropriadas para muitos experimentos.

Encha um segundo tubo de ponto de fusão, também até a altura aproximada de 1 cm, com a substância a ser testada, a qual deve ser previamente pulverizada em um almofariz. Insira os termopares NiCr-Ni dentro dos tubos, girando-os cuidadosamente, e depois encaixe os tubos nos orifícios do forno do DTA Apparatus. Para ter certeza que os termopares estejam envolvidos pelas substâncias, baixe o suporte bastante sem que os fios dos termopares soltem-se do encaixe.

Para que seja possível especificar com clareza os processos endotérmicos ou exotérmicos registrados como sinal-T, recomendamos que seja realizado um rápido teste dos termopares antes de iniciar o experimento propriamente dito. Deve-se fazê-lo de acordo com as ainda válidas recomendações do ICTA (International Conference on Thermal Analysis). Isto requer que, ao registrar a temperatura com o aparelho, um sinal-T exotérmico deve apontar para cima, um sinal-T endotérmico para baixo.

Para o teste, conecte os termopares às entradas do DTA Apparatus e a saída do sinal-T a um registrador tY. Selecione a amplitude de sensibilidade de medição (e.g. 0.1 V) e ajuste o ponto zero do sinal-T ao centro do registro. Toque a ponta de um termopar com o dedo, de forma que a diferença de temperatura em relação ao segundo termopar cause uma oscilação para a direita (abaixo) ou para a esquerda (acima). Este teste simula um processo

exotérmico na amostra, no experimento a temperatura da amostra deve ser medida com o termopar que oscilou para o lado esquerdo no teste.

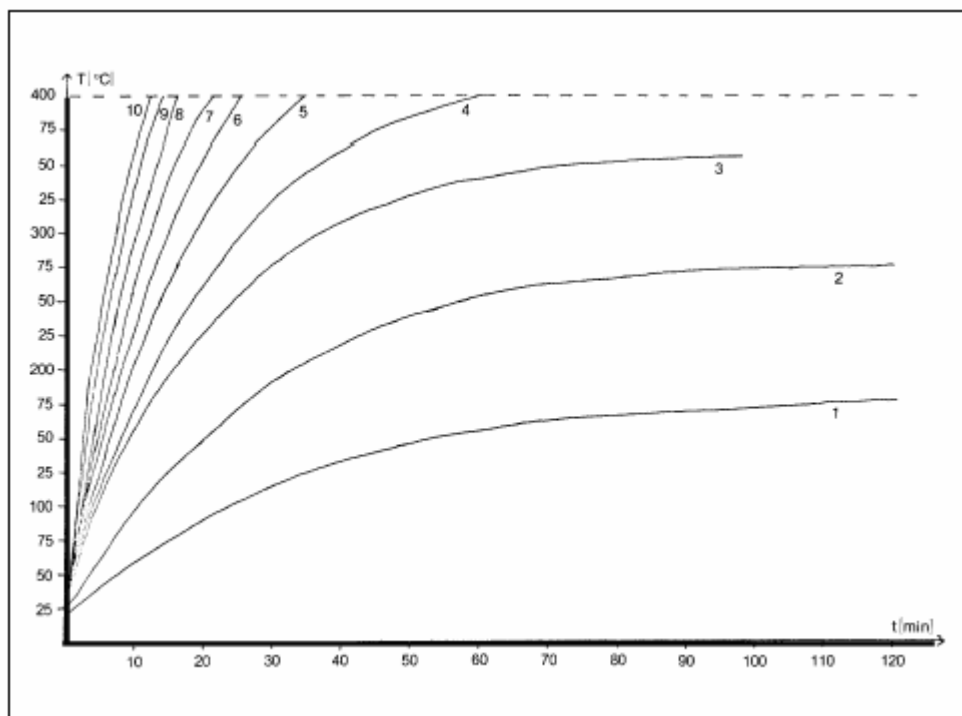


Fig.4

Para registrar uma elevação da temperatura do forno da esquerda para a direita, conecte a saída vermelha do sinal-T, contra as convenções, à entrada negativa do registrador, e, correspondentemente, a saída azul à entrada positiva. Isto se aplica exclusivamente ao sinal-T.

Escolha a velocidade de aquecimento do forno de acordo com a aplicação. O aquecimento rápido produz resultados precisos de sinais-DT, enquanto as velocidades mais lentas produzem sinais-DT vagos. Deve-se considerar, no entanto, que efeitos decorrentes de baixa intensidade de aquecimento podem, possivelmente, não ser registrados adequadamente quando submetidos a um rápido aquecimento. Em geral, portanto, é recomendada uma velocidade de aquecimento intermediária (posição 6 ou 7). As velocidades de aquecimento individuais de 1 a 10 podem ser visualizadas na representação gráfica da Fig. 4. O gráfico também demonstra que a temperatura máxima de 400°C pode somente ser alcançada da posição 4 em diante.

Embora o forno já seja bastante isolado pelo cilindro protetor, proteja o aparato de influências externas durante o aquecimento para assegurar a uma temperatura mais constante.

O design do forno tem como resultado uma velocidade relativamente lenta de resfriamento. Deve-se, portanto, desligar o aquecimento (posição "0") quando a temperatura desejada for obtida. Isto é particularmente necessário quando o forno é aquecido até a temperatura máxima (400°C), pois neste caso a unidade de controle desliga o aquecimento somente temporariamente. Os circuitos da unidade de controle automaticamente voltam a acionar o aquecimento quando a temperatura cai para aproximadamente 340°C.

O tempo de resfriamento pode ser bastante reduzido usando-se um ventilador ou secador de cabelo, neste caso deve-se assegurar que o fluxo de ar frio esteja direcionado ao espaço interno do forno.

Experimentos Sugeridos

O DTA Apparatus mostrado na Fig. 5 consiste essencialmente em um Aparato de Termoanálise Diferencial e um registrador tY de dois canais, e permite que uma vasta gama de experimentos sejam realizados.

1. O ponto de fusão de sólidos e misturas de sólidos pode ser determinado através deste método. O propósito de tais determinações é, além de possibilitar a identificação de uma substância, por um lado controlar a pureza e por outro, com uma contaminação específica, a determinação da massa molar de uma substância por meio de uma depressão do ponto de congelamento.

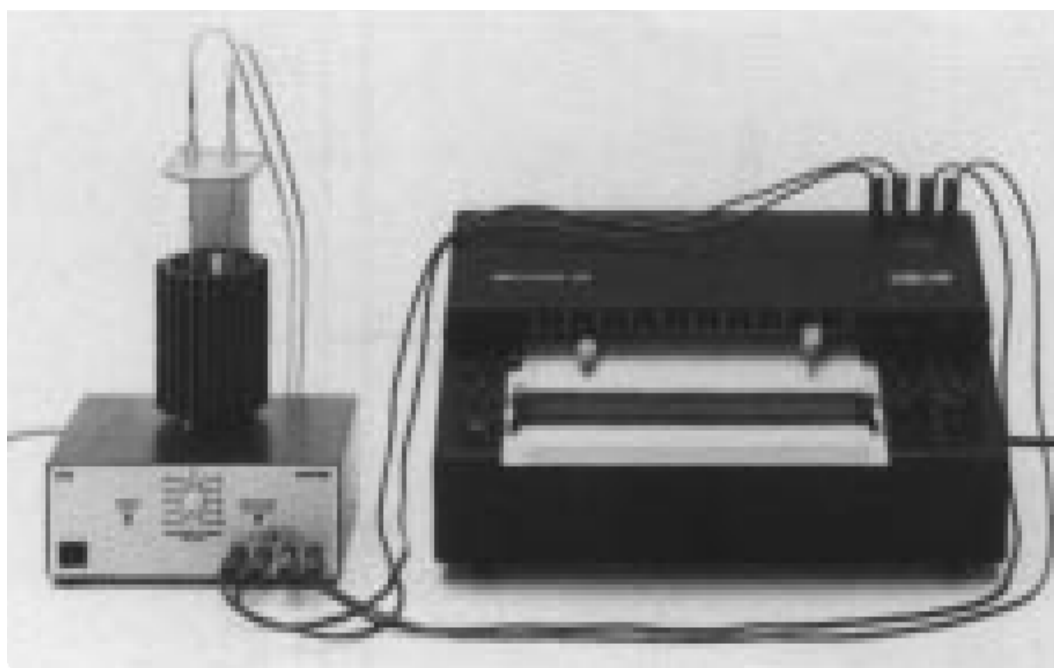


Fig.5 – O aparato DTA acoplado a um registrador $y \times t$

2. Além disso, com sais como o nitrato de potássio, não somente o ponto de fusão (334°C), mas também alterações na modificação podem ser determinadas. A transição da modificação rhombic para a trigonal no caso do nitrato de potássio ocorre a aproximadamente 129°C como um processo endotérmico.
3. A decomposição de compostos complexos a temperaturas relativamente baixas pode ser demonstrada com hexamino-níquel (II) cloreto.

Como mostrado na Fig. 6, a separação da amônia ocorre em três etapas. A amplitude de temperatura de cada uma delas é característica deste composto. O sutil desvio observável na linha base T é devido à tolerância de fabricação dos termopares e a condutividade térmica do óxido de alumínio que é a substância referencial. O grau de aquecimento foi posição 8 e a alimentação de papel 1cm/min neste exemplo experimental.

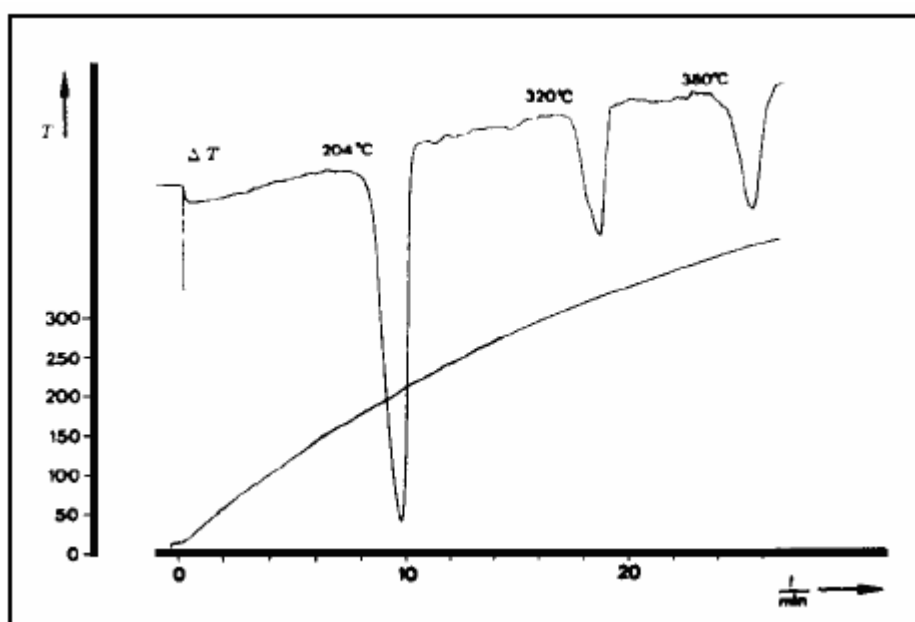


Fig.6: Termograma da separação da amônia do sal complexo hexamino-níquel (II) clorídrico.

4. A hidratação de sais contendo água de cristalização também ocorre em diversas etapas. Quando, por exemplo, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ é submetido à análise térmica com cloreto de sódio como substância referencial, os sinais endotérmicos podem ser explicados desta forma:

- a) À aproximadamente 53°C , $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ funde-se na água de cristalização. Resultam o sólido $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e uma solução aquosa de sal.
- b) Por volta de 108°C a água evapora da solução saturada.

217 – Determinação de Efeitos Térmicos

c) À 150°C, $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ separa-se um equivalente de água, o qual imediatamente evapora.

d) À 185°C, a água remanescente de cristalização separa-se e evapora.

Para este procedimento de separação de água de cristalização, recomendamos que o tubo de fusão utilizado seja diminuído quebrando o tubo por volta de 3cm abaixo da boca.

Caso isto não seja feito, a água em evaporação condensa nas paredes superiores do tubo e escorre de volta à amostra. Os sinais endotérmicos adicionais resultantes de evaporações repetidas complicam a avaliação do termograma.