

BAB 7

ANALISA TERMAL

1. Analisa Termogravimetrik (TGA)
2. Differential Thermal Analysis (DTA) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC)
3. Aplikasi DTA (DSC) dan TGA
 - a. Umum
 - b. Aplikasi Spesifik
 - Gelas
 - Transisi fasa polimorfik
 - Karakterisasi material
 - Penentuan diagram fasa
 - Jalur dekomposisi
 - Kinetika
 - Pengukuran entalpi dan kapasitas panas

Pertanyaan

Referensi

Analisa termal dapat didefinisikan sebagai pengukuran sifat-sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi dari suhu. Pada prakteknya, istilah analisa termal seringkali digunakan untuk sifat-sifat spesifik tertentu. Misalnya entalpi, kapasitas panas, massa dan koefisien ekspansi termal. Pengukuran koefisien ekspansi termal dari batangan logam merupakan contoh sederhana dari analisa termal. Contoh lainnya adalah pengukuran perubahan berat dari garam-garam oksida dan hidrat pada saat mengalami dekomposisi akibat pemanasan. Dengan menggunakan peralatan modern, sejumlah besar material dapat dipelajari dengan metode ini. Penggunaan analisa termal pada ilmu mengenai zat padat telah demikian luas dan bervariasi, mencakup studi reaksi keadaan padat, dekomposisi termal dan transisi fasa dan penentuan diagram fasa. Kebanyakan padatan bersifat 'aktif secara termal' dan sifat ini menjadi dasar analisa zat padat menggunakan analisa termal.

Dua jenis teknik analisa termal yang utama adalah analisa termogravimetrik (TGA), yang secara otomatis merekam perubahan berat sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu, dan analisa diferensial termal (DTA) yang mengukur perbedaan suhu, ΔT , antara sampel dengan material referen yang inert sebagai fungsi dari suhu. Teknik yang berhubungan dengan DTA adalah diferensial scanning calorimetry (DSC). Pada DSC, peralatan didisain untuk memungkinkan pengukuran kuantitatif perubahan entalpi yang timbul dalam sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu. Analisa termal lainnya adalah dilatometry, dimana perubahan dari dimensi linier suatu sampel sebagai fungsi suhu direkam. Dilatometry telah lama digunakan untuk mengukur koefisien ekspansi termal; baru-baru ini, teknik ini berganti nama menjadi thermomechanical analysis (TMA), dan telah banyak diaplikasikan pada beragam material dan masalah; misalnya kontrol kualitas polimer.

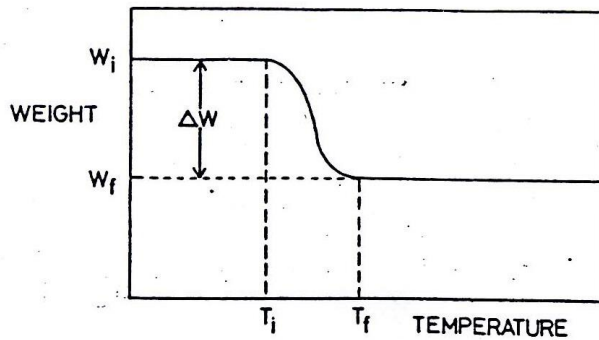
Dengan peralatan analisa termal yang modern dan otomatis, dimungkinkan untuk karakterisasi material dengan TGA, DTA dan DSC menggunakan alat yang sama; dengan beberapa model yang memungkinkan pengukuran TGA dan DTA secara simultan. Peralatan analisa termal agak rumit dan mahal, karena berbagai peristiwa termal dan sifat-sifat fisik dapat dipelajari secara cepat, sensitif dan akurat. Namun demikian, prinsip dasar operasi peralatan ini sebenarnya cukup sederhana.

Pada bab ini, prinsip dasar TGA, DTA, dan DSC dijabarkan berikut aplikasinya; sedangkan deskripsi eksperimentalnya dihilangkan.

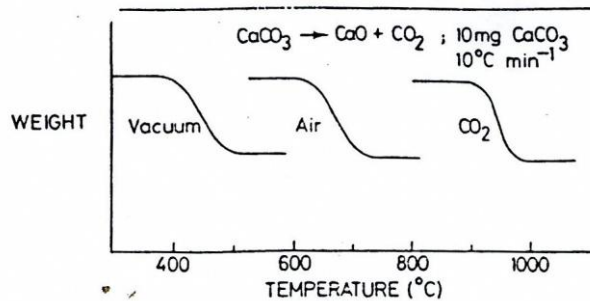
Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Hasilnya biasanya berupa rekaman diagram yang kontinu; reaksi dekomposisi satu tahap yang skematik diperlihatkan pada Gambar 1. sampel yang digunakan, dengan berat beberapa miligram, dipanaskan pada laju konstan, berkisar antara 1 – 20 $^{\circ}\text{C}$ /menit, mempertahankan berat awalnya, W_i , sampai mulai terdekomposisi pada suhu T_i . Pada kondisi pemanasan dinamis, dekomposisi biasanya berlangsung pada range suhu tertentu, $T_i - T_f$, dan daerah konstan kedua teramati pada suhu diatas T_f , yang berhubungan harga berat residu W_f . Berat W_i , W_f , dan ΔW adalah harga-harga yang sangat penting dan dapat digunakan pada perhitungan

kuantitatif dari perubahan komposisinya, dll. Bertolak belakang dengan berat, harga T_i dan T_f , merupakan harga yang bergantung pada beragam variabel, seperti laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya) dan atmosfer di atas sampel. Efek dari atmosfer ini dapat sangat dramatis, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2 untuk dekomposisi CaCO_3 ; pada kondisi vakum, dekomposisi selesai sebelum $\sim 500^\circ\text{C}$, namun dalam CO_2 tekanan atmosfer 1 atm, dekomposisi bahkan belum berlangsung hingga suhu di atas 900°C . Oleh sebab itu, T_i dan T_f merupakan nilai yang sangat bergantung pada kondisi eksperimen, karenanya tidak mewakili suhu-suhu dekomposisi pada equilibrium.



Gambar 1. Skema termogram bagi reaksi dekomposisi satu tahap



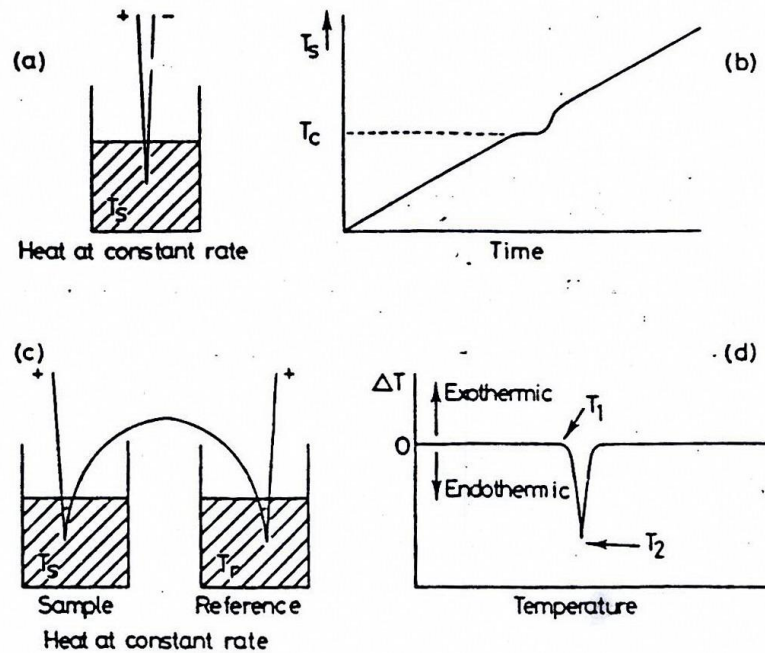
Gambar 2. Dekomposisi CaCO_3 pada atmosfer yang berbeda

Differential thermal analysis (DTA) dan differential scanning calorimetry (DSC)

Analisa termal diferensial adalah teknik dimana suhu dari sample dibandingkan dengan material referen inert selama perubahan suhu terprogram. Suhu sample dan referen akan sama apabila tidak terjadi perubahan, namun pada saat terjadinya beberapa peristiwa termal, seperti pelelehan, dekomposisi atau perubahan struktur kristal pada

sample, suhu dari sample dapat berada di bawah (apabila perubahannya bersifat endotermik) ataupun di atas (apabila perubahan bersifat eksotermik) suhu referen.

Alasan penggunaan sample dan referen secara bersamaan diperlihatkan pada Gambar 3. Pada Gambar (a) sampel mengalami pemanasan pada laju konstan dan suhunya, T_s dimonitor secara kontinu menggunakan termokopel. Suhu dari sample sebagai fungsi dari waktu diperlihatkan pada Gambar 3 (b); plotnya berupa suatu garis linear hingga suatu peristiwa endotermik terjadi pada sampel, misalnya titik leleh T_c . Suhu sample konstan pada T_c sampai peristiwa pelehan berlangsung sempurna; kemudian suhunya meningkat dengan tajam untuk menyesuaikan dengan suhu program. Peristiwa termal pada sample yang berlangsung pada T_c teramati sebagai deviasi yang agak luas dari slop baseline (b). Plot seperti ini tidak sensitif pada efek pemanasan yang kecil karena waktu yang diperlukan bagi proses sejenis ini bisa sangat singkat dan menghasilkan deviasi yang juga kecil. Lebih jauh lagi, beragam variasi tidak diharapkan dari baseline, yang bisa disebabkan oleh fluktuasi laju pemanasan, akan menyerupai peristiwa termal. Karena ketidaksensitivannya, teknik ini memiliki aplikasi yang terbatas; penggunaan utama pada awalnya adalah pada ‘metode kurva pendinginan’ yang digunakan pada penentuan diagram fasa; dimana suhu sample direkam pada proses pendinginan dan bukan pemanasan, karena efek panas yang diasosiasikan dengan solidifikasi dan kristalisasi biasanya cukup besar sehingga dapat dideteksi dengan metode ini.



Gambar 3. Metode DTA. Grafik (b) hasil dari set-up yang diperlihatkan pada (a) dan grafik (d), jejak DTA yang umum, hasil dari pengaturan yang diperlihatkan pada (c)

Pada Gambar 3 (c) diperlihatkan pengaturan yang digunakan pada DTA. Sampel dan referen ditempatkan bersebelahan dalam heating block yang dipanaskan ataupun didinginkan pada laju konstan; termokopel identik ditempatkan pada keduanya dan dikoneksikan. Ketika sampel dan referen berada pada suhu yang sama, output bersih dari pasangan termokopel ini akan sama dengan nol. Pada saat suatu peristiwa termal berlangsung pada sampel, perbedaan suhu, ΔT , timbul antara keduanya yang kemudian terdeteksi dari selisih tegangan dari kedua termokopel. Termokopel ketiga (tidak diperlihatkan pada gambar) digunakan untuk memonitor suhu heating block dan hasilnya diperlihatkan sebagai ΔT versus suhu (Gambar 3 d). Baseline horizontal, menunjukkan $\Delta T=0$, sedangkan penyimpangan dari baseline akan berupa puncak yang tajam sebagai akibat dari berlangsungnya peristiwa termal pada sampel. Suhu puncak yang muncul dapat ditentukan dari suhu dimana deviasi mulai timbul, T_1 , ataupun pada suhu puncak, T_2 . Penggunaan T_1 mungkin saja lebih tepat, namun seringkali kurang jelas kapan puncak bermula, dan karenanya lebih umum digunakan T_2 . Ukuran dari puncak dapat diperbesar sehingga peristiwa termal dengan perubahan entalpi yang kecil dapat terdeteksi. Gambar

3(d) sangat mudah diolah, sehingga cara ini digunakan sebagai cara yang lebih sensitif dan akurat untuk memperoleh data dibandingkan Gambar 3 (b) dan dipakai pada metode umum mempresentasikan hasil DTA.

Instrumen DTA komersial dapat digunakan pada range suhu -190 sampai 1600°C . Ukuran sampel biasanya kecil, beberapa miligram, sehingga mengurangi pemunculan masalah akibat gradien termal dalam sampel yang dapat mengurangi sensitivitas dan akurasi. Laju pemanasan dan pendinginan biasanya berada pada range 1 sampai $50^{\circ}\text{C} / \text{menit}$. Pada penggunaan laju yang lebih lambat, sensitivitas akan berkurang karena ΔT bagi peristiwa termal tertentu akan menurun dengan menurunnya laju pemanasan.

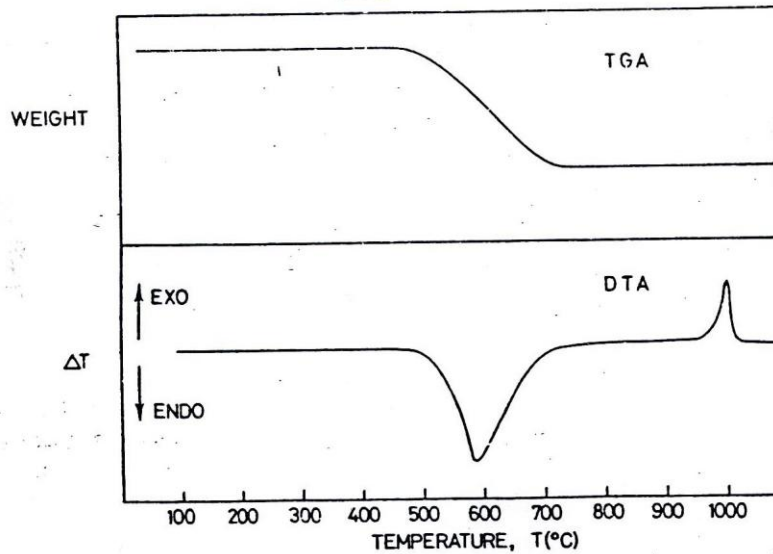
Sel DTA biasanya didisain untuk memaksimalkan sensitivitasnya terhadap perubahan termal, namun hal ini sering berakibat pada kehilangan respon kalorimetrik; sehingga tinggi puncak hanya berhubungan dengan besar perubahan entalpi secara kualitatif saja. Dimungkinkan untuk mengkalibrasi peralatan DTA sehingga harga entalpi yang kuantitatif dapat diperoleh, namun kalibrasi ini cukup rumit. Apabila diperlukan data kalorimetrik, maka lebih mudah untuk memakai DSC sebagai komplementer.

DSC mirip dengan DTA. Sampel dan referen inert juga digunakan pada DSC namun sel-nya didisain secara berbeda. Pada beberapa sel DSC, sampel dan referen dipertahankan pada suhu sama selama program pemanasan. Dalam hal ini, input panas ekstra ke sampel (atau ke referen bila sampel mengalami perubahan eksotermik) yang diperlukan untuk menjaga keseimbangan, akan diukur. Pada sel DSC lain, perubahan suhu antara sampel dan referen diukur, seperti halnya DTA, namun dengan pengaturan tertentu pada desain sel, respon yang dihasilkan adalah kalorimetrik.

Aplikasi DTA(DSC) dan TGA

Penggunaan analisa termal pada ilmu keadaan padat sangat banyak dan bervariasi. Secara umum DTA lebih bermanfaat dibandingkan TGA; TGA mendeteksi efek yang melibatkan hanya perubahan massa saja. DTA juga dapat mendeteksi efek ini, namun juga dapat mendeteksi efek lainnya seperti transisi polimorfik, yang tidak melibatkan perubahan berat. Untuk banyak permasalahan, sangat menguntungkan untuk menggunakan DTA dan TGA karena peristiwa-peristiwa termal yang terdeteksi pada

DTA dapat diklasifikasikan menjadi beragam proses yang melibatkan berat ataupun yang tidak melibatkan berat.



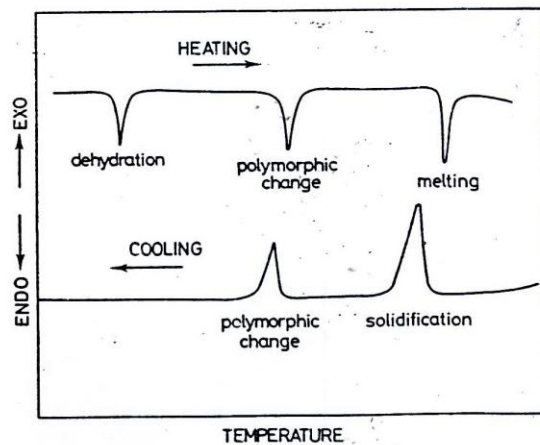
Gambar 4. kurva TGA dan DTA untuk mineral kaolin.

Kurva bervariasi bergantung pada struktur sampel dan komposisi, misalnya kehilangan massa pada TGA dan diasosiasikan dengan endoterm pada DTA yang dapat muncul dimana saja pada range 450 hingga 750 °C

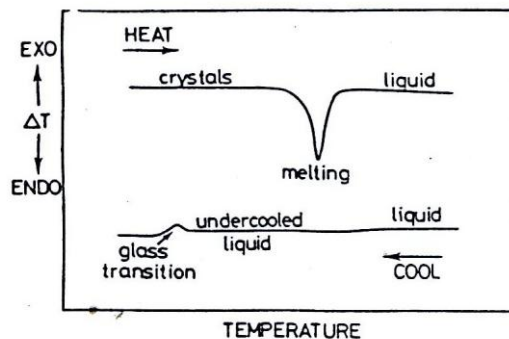
Contohnya pada dekomposisi kaolin, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ (Gambar 4). Menggunakan TGA, perubahan berat yang terjadi pada ~500 sampai 600⁰ C, yang berhubungan dengan dehidrasi sampel; juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses endoterm. Efek kedua terdeteksi pada DTA terjadi pada 950 hingga 980⁰C, yang tidak memiliki padanan pada jejak TGA; berhubungan dengan reaksi rekristalisasi pada kaolin terdehidrasi. Proses ke dua ini bersifat eksotermik, yang mana tidak biasa terjadi; menunjukkan bahwa struktur yang diadopsi antara ~ 600 dan 950 °C bersifat metastabil dan proses eksoterm DTA menandakan penurunan entalpi sampel yang mengindikasikan perubahan ke struktur yang lebih stabil. Informasi detail mengenai perubahan struktur yang terjadi pada transisi ini masih belum sepenuhnya terpecahkan.

Plot lainnya yang juga bermanfaat adalah mengikuti perubahan termal pada pendinginan dan pemanasan. Pada penggunaan keduanya, pemisahan antara proses-proses reversibel, seperti pelelehan/pemadatan, dan proses-proses irreversibel, seperti

reaksi-reaksi dekomposisi, dimungkinkan. Sekuen skematik DTA yang mengilustrasikan perubahan reversibel dan irreversibel diperlihatkan pada Gambar 5. dimulai dengan material terhidrasi, dehidrasi menjadi proses pertama yang terjadi pada pemanasan dan ditunjukkan oleh suatu endoterm. Material terdehidrasi mengalami transisi polimorfik, yang juga endoterm, pada suhu yang lebih tinggi. Akhirnya, sampel meleleh, memberikan endoterm ketiga. Pada pendinginan, lelehan mengkristal, seperti yang ditunjukkan pada puncak eksotermik, dan perubahan polimorfik juga berlangsung, secara eksotermal, namun rehidrasi tidak terjadi. Diagram memperlihatkan dua proses reversibel dan satu proses irreversibel. Harus menjadi catatan penting bahwa, bagi proses sejenis ini, bila pada pemanasan adalah endotermik, maka pada proses kebalikannya, yaitu pendinginan, haruslah eksotermik.



Gambar 5. Skema perubahan reversibel dan irreversibel



Gambar 6. Skema Kurva DTA memperlihatkan pelelehan kristal akibat pemanasan dan hysteresis yang besar pada pendinginan, yang menghasilkan pembentukan gelas.

Pada studi proses-proses reversibel, yang diobservasi saat pemanasan dan pendinginan sampel, sangat umum untuk mengamati hysteresis; misalnya, eksoterm yang tampak pada pendinginan dapat berbeda posisi sehingga muncul pada suhu lebih rendah dari endoterm yang berhubungan yang muncul pada pemanasan. Idealnya, kedua proses ini seharusnya muncul pada suhu yang sama namun hysteresis berkisar antara beberapa derajat hingga beberapa ratus derajat, umum terjadi. Perubahan reversibel yang ditunjukkan pada Gambar 5 memperlihatkan hysteresis yang rendah namun teramati dengan jelas.

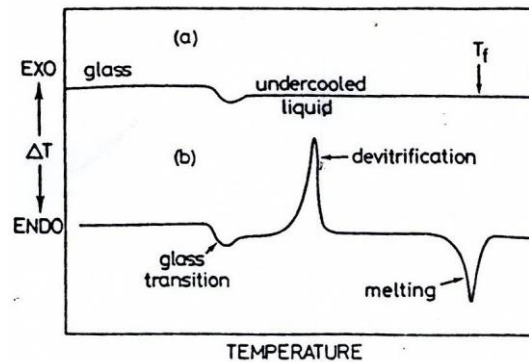
Hysteresis tidak saja bergantung pada sifat material dan perubahan struktur yang terlibat – transisi sulit yang melibatkan pemutusan ikatan kuat berpotensi untuk menghasilkan banyak hysteresis -, tetapi juga bergantung pada kondisi-kondisi eksperimen, seperti laju pemanasan dan pendinginan. Hysteresis terjadi khususnya pada pendinginan dengan laju relatif cepat; di beberapa kasus, apabila laju pendinginan cukup cepat, perubahan dapat tiadakan sepenuhnya. Perubahan ini dapat secara efektif dikategorikan irreversibel pada kondisi eksperimen tertentu. Sebagai contohnya, adalah pembentukan gelas, peristiwa yang amat penting pada industri, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Berawal dari senyawa kristalin, silika, sebuah endoterm muncul saat senyawa meleleh. Pada pendinginan, cairan tidak mengalami rekristalisasi namun menjadi supercooled; seiring dengan menurunnya suhu maka viskositas cairan supercooled meningkat sampai akhirnya menjadi gelas. Artinya, kristalisasi telah sepenuhnya dihilangkan; dengan kata lain, hysteresis yang terjadi sangat besar sehingga kristalisasi tidak berlangsung. Pada kasus SiO_2 , cairan sangat viscous bahkan di atas titik lelehnya $\sim 1700^\circ\text{C}$, kristalisasi sangat lambat, bahkan pada laju pendinginan kecil.

Aplikasi spesifik

Gelas

Bagian sebelumnya telah membahas mengenai hysteresis pada sistem pembentukan gelas. Penggunaan penting dari DTA dan DSC pada gelas adalah untuk mengukur suhu transisi gelas, T_g . Titik ini tidak muncul sebagai puncak yang jelas namun sebagai perluasan anomali dari baseline pada kurva DTA, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6 dan 7; T_g menunjukkan suhu dimana suatu gelas mengalami transformasi dari

padatan yang rigid menjadi cairan supercooled dan sangat viscous. Titik transisi gelas merupakan sifat penting dari gelas karena sifat ini merepresentasikan batas suhu atas dimana suatu gelas dapat digunakan dan juga memberikan suatu parameter yang dapat diukur secara cepat untuk mempelajari gelas. Untuk gelas-gelas yang sangat stabil secara kinetik, seperti gelas silika, titik transisi gelas T_g biasanya merupakan satu-satunya proses termal yang terdeteksi pada DTA karena kristalisasi terlalu lambat untuk dapat berlangsung. (Gambar 7.a). Untuk jenis gelas lainnya, kristalisasi atau devitrifikasi dapat muncul pada temperatur tertentu di atas T_g dan di bawah titik leleh, T_f . Devitrifikasi nampak sebagai suatu proses eksoterm yang diikuti dengan proses endoterm pada suhu yang lebih tinggi yang berkorelasi dengan pelelehan dari kristal-kristal yang sama. (Gambar 7.b.) Contoh dari gelas yang dapat terdevitrifikasi dengan mudah adalah gelas-gelas metal, yang dapat diperparasi sebagai film tipis melalui quenching secara cepat suatu komposisi alloy cair tertentu. Material pembentuk gelas jenis lain adalah polimer-polimer amorf dan semikonduktor chalcogenida amorf.



Gambar 7. DTA pada pemanasan (a) gelas yang tidak mengalami devitrifikasi dan tidak memperlihatkan proses termal lain selain titik transisi gelas dan (b) gelas yang mengalami devitrifikasi diatas T_g

Transisi fasa polimorfik

Studi mengenai transisi fasa polimorfik dapat dilakukan dengan mudah dan akurat menggunakan DTA; karena banyak sifat-sifat fisik dan kimia dari sampel tertentu yang dapat dimodifikasi dan berubah sama sekali sebagai konsekuensi dari suatu transisi fasa. Apabila dibandingkan dengan pencarian dan preparasi material baru, maka akan lebih baik untuk memodifikasi sifat-sifat dari material yang telah ada melalui pembentukan

larutan-larutan padat dengan penambahan aditif tertentu. Suhu transisi fasa sering sangat bervariasi pada komposisi larutan padat sehingga DTA dapat menjadi monitor yang sensitif bagi sifat dan komposisi material.

Contohnya adalah:

1. Feroelektrik BaTiO_3 memiliki suhu Curie $\sim 120^\circ\text{C}$ diperoleh melalui DTA; substitusi ion-ion lain sebagai pengganti Ba^{2+} atau Ti^{4+} menghasilkan suhu Curie yang bervariasi.
2. Pada refraktori, transisi kristobalit kuarsa $\alpha \leftrightarrow \beta$ atau kuarsa $\beta \leftrightarrow \alpha$ memiliki efek yang besar pada refraktori silika karena perubahan volume yang diakibatkan oleh transisi ini akan menurunkan kekuatan mekaniknya. Transisi ini, yang diupayakan untuk dihindari, dapat dimonitor menggunakan DTA.

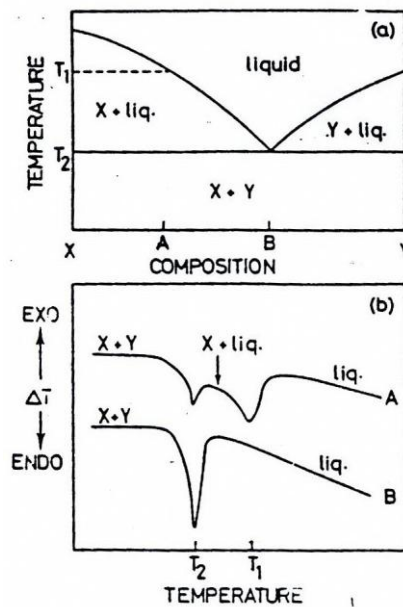
Karakterisasi Material

Keberadaan DTA dapat digunakan sebagai alat kerakterisasi atau analisa material. Pada suatu sampel yang identitasnya tidak diketahui maka penggunaan DTA saja tidak akan banyak membantu pada identifikasinya. Namun DTA dapat menjadi berguna pada perbandingan sekelompok material tertentu, misalnya mineral kaolin yang telah disebutkan sebelumnya. DTA juga dapat digunakan sebagai panduan bagi penentuan kemurnian, misalnya transisi $\alpha-\gamma$ dalam besi sangat sensitif dengan kehadiran impuritas; pada penambahan 0,02 wt% karbon suhu transisi berkurang dari 910 ke 723°C . Titik leleh juga seringkali dipengaruhi oleh impuritas, terutama apabila impuritas ini dapat memunculkan eutektik dengan titik leleh yang lebih rendah. TGA juga dapat digunakan untuk menentukan ketidakmurnian, dengan membandingkan hilangnya massa pada dekomposisi dari senyawa tertentu dan dekomposisi yang diharapkan berlangsung pada senyawa murni secara teoritis.

Penentuan diagram fasa

DTA merupakan metode yang memadai pada penentuan diagram fasa, terutama apabila digabungkan dengan teknik lain, seperti XRD untuk identifikasi fasa kristalin

yang muncul. Kegunaannya diilustrasikan pada Gambar 8(b) bagi dua komposisi sistem eutektik biner sederhana pada Gambar 8 (a). Pada komposisi pemanasan A, pelelehan mulai terjadi pada suhu eutektik, T_2 , dan menghasilkan puncak endotermik. Namun, puncak ini disuperposisi oleh puncak endotermik lainnya yang lebih luas dan berakhir pada suhu sekitar T_1 , hal ini diakibatkan pelelehan yang kontinyu yang muncul pada range suhu T_2 hingga T_1 . Pada komposisi ini, penentuan suhu fasa padat, T_2 , dan fasa cair, T_1 dapat dilakukan. Komposisi B menunjukkan komposisi eutektik. Pada pemanasan, komposisi ini bertransformasi seluruhnya ke fasa cair pada suhu eutektik, T_2 , dan pada kurva DTA dihasilkan puncak endoterm yang tunggal, dan besar pada T_2 .

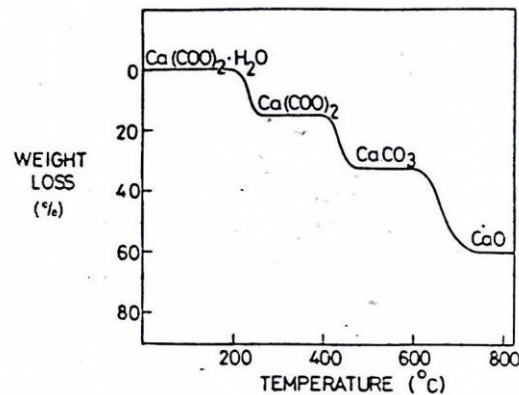


Gambar 8. Penggunaan DTA pada penentuan diagram fasa (a) sistem eutektik biner sederhana; (b) Skema jejak DTA untuk dua komposisi, A dan B, pada pemanasan

Apabila digunakan berbagai komposisi campuran antara X dan Y pada analisis DTA, maka keseluruhannya akan memberikan puncak endoterm pada T_2 , dengan intensitas puncak tergantung dari tingkat pelelehan yang terjadi pada T_2 , dan kedekatan komposisi sampel ke komposisi eutektik, B. Selain itu, semua komposisi, yang jauh dari komposisi B, akan memberikan puncak endoterm lain yang luas pada suhu tertentu di atas T_2 ; hal ini disebabkan pelelehan panjang yang terjadi pada daerah campuran fasa

cair (X + liq. dan Y+liq.). suhu terjadinya puncak ini akan bervariasi dengan variasi dari komposisi.

Kualitas dari baseline yang diperoleh dari trace DTA merupakan faktor yang cukup penting. Idealnya, baseline adalah garis horizontal, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3 sampai 7, namun keadaan ini sulit dicapai pada sistem yang sesungguhnya. Baseline yang diperoleh seringkali memiliki kemiringan, dapat ke atas maupun ke bawah, dan dapat pula berubah seiring dengan perubahan suhu; selain itu baseline juga dapat berbeda di tiap-tiap sisi dari puncak, terlebih lagi bila puncak tersebut merepresentasikan suatu peristiwa penting seperti pelelehan. Seringkali puncak didahului dengan pergeseran kecil baseline (premonitory) sehingga sulit untuk menentukan suhu awal mulai terbentuknya puncak. Fenomena ini dapat disebabkan oleh konsentrasi dari defek kristal, misalnya pada peningkatan ketidakteraturan dan dimulainya transisi, pemisahan sulit untuk terjadi, sehingga pada kurva DTA fenomena premonitory ini akan muncul.



Gambar 9. Skema dekomposisi bertahap dari kalsium oksalat hidrat pada TGA

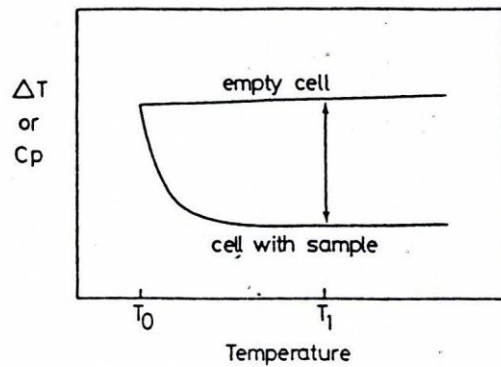
Jalur Dekomposisi

Pada proses dekomposisi bertahap, TGA digunakan secara tunggal atau digabungkan dengan DTA, dapat memisahkan dan menentukan tiap-tiap tahap yang dilewati. Contoh yang sudah sangat dikenal adalah dekomposisi kalsium oksalat monohidrat yang diilustrasikan pada Gambar 9. Pada gambar terlihat bahwa dekomposisi berlangsung melalui tiga tahap, dengan kalsium oksalat anhidrat dan kalsium karbonat sebagai intermediet. Contoh material lain yang mengalami dekomposisi multi-tahap adalah senyawa hidrat, hidroksida, garam oksida, dan mineral.

Kinetika

TGA dan DTA dapat digunakan pada beragam studi kinetika. Metoda TGA yang cepat dan akurat digunakan untuk mempelajari reaksi-reaksi dekomposisi secara isothermal. Furnace TGA diatur pada suhu tertentu dan sampel diinteraksikan langsung dengan suhu ini. Setelah sampel disetimbangkan pada suhu ini selama 2-3 menit, dekomposisi sampel terhadap waktu dapat diikuti. Proses ini dapat diulangi pada suhu lain dan hasilnya dianalisis untuk menentukan mekanisme reaksi, energi aktivasi, dan lain-lain.

Metode lain yang cukup potensial namun memiliki kesulitan pada tahap pengolahan data adalah studi kinetik melewati siklus pemanasan dinamis tunggal menggunakan TGA atau DTA. Metode ini bisa sangat cepat namun analisisnya sulit dilakukan karena ada dua variabel, yaitu suhu dan waktu, yang harus dilibatkan secara simultan. Melalui proses ini, dapat saja diperoleh hukum laju yang independen terhadap suhu dan mendapatkan hasil yang berarti dan reliable, namun tingkat kesalahannya akan lebih tinggi dibandingkan dengan pengukuran secara isothermal.



Gambar 10. Skema pengukuran kapasitas panas pada temperatur T_1 di atas temperatur awal T_0

Entalpi dan pengukuran kapasitas panas

Telah disebutkan sebelumnya bahwa DTA dapat digunakan untuk menentukan harga entalpi reaksi atau transisi fasa secara semikuantitatif, asalkan telah dilakukan kalibrasi instrumen terlebih dahulu. Untuk set instrumen dan kondisi eksperimen tertentu,

dimungkinkan untuk mendapatkan harga entalpi berdasarkan area puncak-puncak yang muncul pada DTA.

Untuk sel DSC maupun DTA yang didisain untuk memberikan respon kalorimetrik, pengukuran ini dapat menjadi lebih akurat dan kapasitas panas dari senyawa atau fasa-fasa telah secara otomatis diukur sebagai fungsi dari suhu. Untuk teknik ini, diperlukan perbandingan antara kurva baseline untuk sel kosong dengan sel yang berisi sampel, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 10. Informasi detil mengenai perhitungan tidak dibahas di sini karena perhitungan akan sangat bergantung pada desain dari instrumen dan disain-disain tertentu yang ada secara komersil.

Soal

1. Jenis jejak DTA dan TGA yang bagaimana yang kamu harapkan pada pemanasan sampel berikut ini sampai mengalami pelelehan: (1) pasir pantai (2) kaca jendela (3) garam (4) logam Ni (5) feroelektrik BaTiO_3 (6) mineral clay (7) garam epsom ?
2. Manakah yang akan memberikan efek reversibel DTA dengan atau tanpa hysteresis (1) lelehan garam (2) dekomposisi CaCO_3 (3) lelehan pasir pantai (4) oksidasi logam Mg (5) dekomposisi Ca(OH)_2 ?
3. Garam sering ditambahkan pada jalanan yang dilapisi es pada musim dingin. Dapatkah DTA digunakan untuk mengkuantisasi efek dari garam pada es? Hasil apa yang kamu harapkan?