

4 Termometria termoelétrica

4.1 Fenômeno termoelétrico

Um termopar é um transdutor formado simplesmente por dois pedaços de fios de diferentes metais ou ligas, unidos eletricamente apenas em suas extremidades formando duas junções, que apresenta uma corrente elétrica no circuito termoelétrico formado, quando essas junções são submetidas a diferentes temperaturas. Uma dessas junções é denominada junção de medição e é submetida à temperatura que se deseja medir. A outra é denominada junção de referência e é aplicada a uma temperatura conhecida (temperatura de referência), normalmente um banho de gelo [9].

A força eletromotriz que gera a corrente elétrica, é função da diferença entre as temperaturas das junções e é chamada força eletromotriz térmica ou simplesmente f.e.m. térmica e, para que essa f.e.m. térmica seja medida, o circuito termoelétrico deve ser aberto em algum ponto, onde um voltímetro é introduzido. Para que sejam evitados possíveis erros causados por efeitos decorrentes da lei das temperaturas sucessivas ou intermediárias (4.7), convencionou-se que o ponto de abertura do circuito seria a própria junção de referência, onde fios de cobre seriam ligados para que esses pontos fossem conectados ao voltímetro. Como descrito pela lei dos metais homogêneos (4.5), a presença desses fios de cobre não altera a f.e.m. térmica lida no voltímetro.

O termopar é, portanto, diferente da maioria dos sensores de temperatura uma vez que sua resposta está diretamente relacionada à diferença de temperatura entre as junções de medição e de referência.

Os princípios ou teorias fundamentais dos efeitos termoelétricos não foram estabelecidos por um único cientista e nem em uma única época, mas por vários deles, trabalhando por muitos anos. A termoeletricidade tem a sua origem em Alessandro Volta (1800) que concluiu que a eletricidade causadora dos espasmos nas pernas de sapo estudadas por Luigi Galvani (1780) era devida a um contato entre dois metais dissimilares [10]. Essa conclusão foi a precursora do princípio do termopar.

Após a descoberta de Volta, outros cientistas passaram a pesquisar os

efeitos termoelétricos, dos quais podem ser destacados Thomas Seebeck (1821), Jean Peltier (1834) e William Thomson – Lorde Kelvin (1848-1854), que deram origem às denominações dos três efeitos básicos da termometria termoelétrica, diferentes, mas relacionados entre si. Esses efeitos são conhecidos como efeitos termoelétricos e recebem essa denominação porque envolvem tanto calor quanto eletricidade. Os três efeitos termoelétricos são o efeito *Seebeck*, que é o relevante para os termopares, e os efeitos *Peltier* e *Thomson*, que descrevem o transporte de calor por uma corrente elétrica.

4.2 Efeito Seebeck

Seebeck descobriu a existência de correntes termoelétricas enquanto observava efeitos eletromagnéticos associados com circuitos de bismuto/cobre e bismuto/antimônio [11]. Seus experimentos mostraram que, quando as junções de dois metais dessemelhantes formando um circuito fechado são expostas a temperaturas diferentes, uma força eletromotriz (f.e.m.) térmica é gerada, induzindo o aparecimento de uma corrente elétrica contínua nessa malha.

O efeito Seebeck está relacionado à conversão de energia térmica em energia elétrica com o aparecimento de uma corrente elétrica na malha. A tensão Seebeck se refere à f.e.m. térmica em uma condição na qual a corrente elétrica seja nula, ou em outras palavras, que o circuito esteja em malha aberta. A polaridade e a magnitude da tensão Seebeck, E_S , dependem tanto das temperaturas das junções quanto dos metais com os quais o termopar é construído. Para uma combinação de dois supostos metais A e B, em uma pequena diferença de temperatura entre as junções:

$$dE_S = \alpha_{A,B} dT$$

onde $\alpha_{A,B}$ é o coeficiente de proporcionalidade chamado de coeficiente Seebeck ou potência termoelétrica, sendo obtido por duas formas:

- Como a diferença entre os coeficientes Seebeck relativos $\alpha_{A,R}$ e $\alpha_{B,R}$, onde para uma dada diferença e a um dado valor de temperatura, a f.e.m. de cada um dos metais A e B é obtida em relação a um material de referência arbitrário, R.
- Por uma diferenciação numérica de valores tabelados de E_S versus T

para uma determinada temperatura de referência, conforme a relação:

$$E_S = \int_{T_R}^T \alpha_{A,B} dT$$

De qualquer forma, o coeficiente Seebeck representa, para uma determinada combinação de materiais, a razão entre a variação na f.e.m. térmica de uma malha e a variação na temperatura, ou seja:

$$\alpha_{A,B} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_S}{\Delta T} = \frac{dE_S}{dT}$$

Deste modo, se uma função $E = aT + \frac{1}{2}bT^2$ é determinada através de uma calibração, tem-se que:

$$\alpha = \frac{dE}{dT} = a + bT$$

Pode-se então afirmar que para uma determinada combinação de metais, o coeficiente de Seebeck é função apenas da temperatura.

4.3 Efeito Peltier

Peltier descobriu efeitos termoelétricos peculiares quando introduziu pequenas correntes elétricas externas em um termopar de bismuto-antimônio de Seebeck [11]. Seus experimentos mostraram que, quando uma pequena corrente elétrica atravessa a junção de dois metais diferentes em uma direção, a junção se resfria, absorvendo calor do meio em que se encontra. Quando a direção da corrente é revertida, a junção se aquece, aquecendo o meio em que se encontra.

O efeito Peltier está relacionado à emissão ou absorção de calor reversível que normalmente está presente quando uma corrente elétrica atravessa a junção entre dois metais diferentes. Esse efeito está presente tanto quando a corrente é introduzida por um circuito externo, quanto quando é gerada pelo próprio termopar. Acreditava-se que o calor gerado fosse proporcional à corrente elétrica, sendo escrito como:

$$dQ_p = \pi idt$$

onde π representa o coeficiente de proporcionalidade conhecido como coeficiente Peltier ou tensão Peltier. É importante ressaltar que π representa o calor reversível que é absorvido ou emitido pela junção, na unidade de corrente elétrica e na

unidade de tempo e, é definido na unidade de tensão elétrica. A polaridade e a magnitude da tensão Peltier depende da temperatura da junção e dos materiais usados na sua construção, entretanto π em uma junção é independente da temperatura da outra junção.

Aquecimento ou resfriamento externo da junção provoca o efeito contrário ao efeito Peltier. Mesmo na ausência de todos os outros efeitos termoelétricos, quando a temperatura de uma junção (a junção de referência) é mantida constante e a temperatura da outra junção é aumentada por calor externo, uma corrente elétrica será induzida na malha em uma direção. Se a temperatura desta última for reduzida abaixo da primeira por resfriamento externo, a direção da corrente elétrica será revertida. Portanto, o efeito Peltier está intimamente relacionado ao efeito Seebeck. Peltier posteriormente observou que, para uma determinada corrente elétrica, a taxa de absorção ou liberação de calor em uma junção termoelétrica é dependente do coeficiente de Seebeck, α , dos dois materiais.

4.4 Efeito Thomson

Coube a Thomson tentar provar que α e π estão relacionados através da temperatura absoluta. Thomson chegou à notável conclusão que uma corrente elétrica produz diferentes efeitos térmicos, dependendo da direção de sua passagem do ponto quente para o ponto frio ou do frio para o quente, em um mesmo metal. Aplicando os então novos princípios da termodinâmica aos termopares e desprezando os irrevogáveis i^2R e os processos de transferência de calor, Thomson concluiu que, se uma corrente elétrica produz somente os efeitos Peltier de aquecimento, então a tensão Peltier na malha seria igual à tensão Seebeck e seria proporcional à diferença de temperatura das junções do termopar.

Este raciocínio induz a um desacordo com as características observadas, isto é, $dE_S / dT \neq \text{constante}$. Por essa razão, Thomson concluiu que a tensão Peltier na malha não seria a única tensão gerada em um circuito termopar, mas que um único condutor por si só, quando exposto a um gradiente de temperatura longitudinal, seria também uma fonte de tensão.

O efeito Thomson se refere à emissão ou absorção reversível de calor que ocorre quando uma corrente elétrica atravessa um material condutor homogêneo,

através do qual um gradiente de temperatura é mantido, não importando se a corrente está sendo introduzida externamente ou induzida pelo próprio termopar. O calor gerado ou absorvido em um condutor é proporcional à diferença de temperatura e à corrente elétrica [11], ou seja:

$$dQ_T = \pm \sigma T i dT$$

onde σ é o coeficiente de proporcionalidade chamado coeficiente Thomson. Devido a uma aparente analogia entre σ e o usual calor específico, c , da termodinâmica, Thomson se referiu a σ como o calor específico de eletricidade. É importante ressaltar que σ representa a taxa de absorção ou emissão de calor por unidade de gradiente de temperatura por unidade de corrente ao passo que c representa o calor transferido por unidade de gradiente de temperatura por unidade de massa. O coeficiente Thomson é visto também como uma representação de f.e.m. por unidade de diferença de temperatura. Portanto, a tensão Thomson total gerada em um condutor pode ser expressa como:

$$E_T = \int_{T_1}^{T_2} \sigma dT$$

onde a sua polaridade e magnitude dependem do valor da temperatura, da diferença de temperatura e do material. Deve-se notar que a tensão Thomson não pode manter uma corrente em apenas um condutor homogêneo formando um circuito fechado, pois duas forças eletromotrizes iguais e opostas serão geradas nos dois sentidos entre as partes quente e fria.

Mais tarde Thomson conseguiu demonstrar indiretamente a existência da tensão Thomson. Ele aplicou uma corrente elétrica externa em um circuito fechado, formado por um único condutor homogêneo, submetido a um gradiente de temperatura e percebeu que o calor produzido por i^2R aumentava ou diminuía levemente por causa do calor reversível Thomson nos sentidos de quente para frio ou de frio para quente, dependendo do sentido da corrente e do metal do condutor.

4.5 Lei dos metais homogêneos

Uma corrente termoelétrica não pode ser mantida em um circuito de apenas um condutor homogêneo, mesmo variando-se a sua seção reta, pela aplicação simplesmente de calor [11].

Uma consequência dessa lei é que dois materiais diferentes são necessários para qualquer circuito termopar.

4.6 Lei dos metais intermediários

A soma algébrica das forças eletromotrizes térmicas em um circuito formado de qualquer número de condutores diferentes é igual a zero se todo o circuito estiver em uma temperatura uniforme [11].

A consequência dessa lei é que um terceiro material homogêneo pode ser adicionado ao circuito sem efeito na f.e.m. da malha, desde que suas extremidades estejam na mesma temperatura. Portanto, é evidente que um dispositivo para medição da f.e.m. térmica pode ser introduzido em qualquer ponto do circuito, sem que seja alterada a f.e.m. resultante, desde que todas as junções que forem inseridas em virtude da introdução desse dispositivo estejam em uma mesma temperatura. Isso também significa que qualquer junção, na qual a temperatura seja uniforme e que o contato elétrico seja bom, não afeta a f.e.m. do circuito termoelétrico, independentemente do método empregado na construção dessa junção. Isso é mostrado na figura 2.

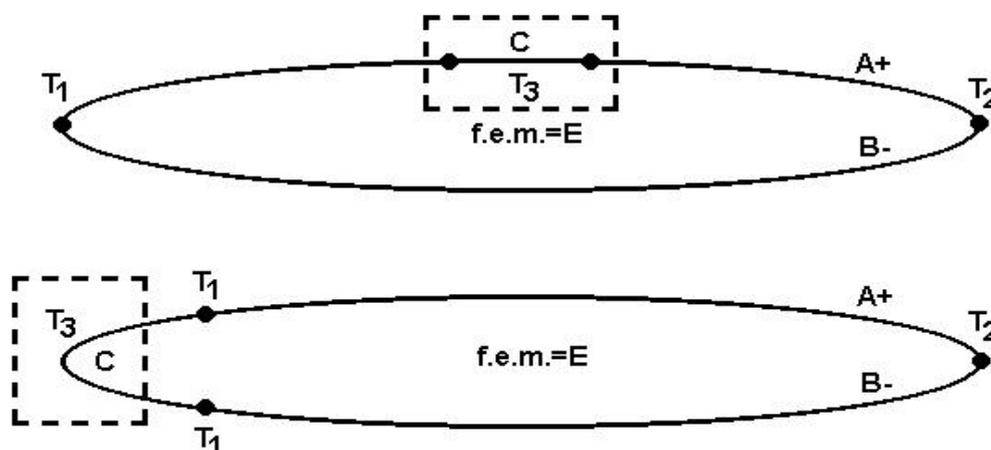


Figura 2 – A f.e.m. não sofre alteração com um terceiro metal

Uma outra consequência dessa lei é que, se duas f.e.m. de dois metais quaisquer são conhecidas em relação a um terceiro metal, então a f.e.m. da combinação desses dois metais é a diferença das f.e.m. em relação ao terceiro, obviamente, observando-se a polaridade. A figura 3 mostra a representação dessa afirmação.

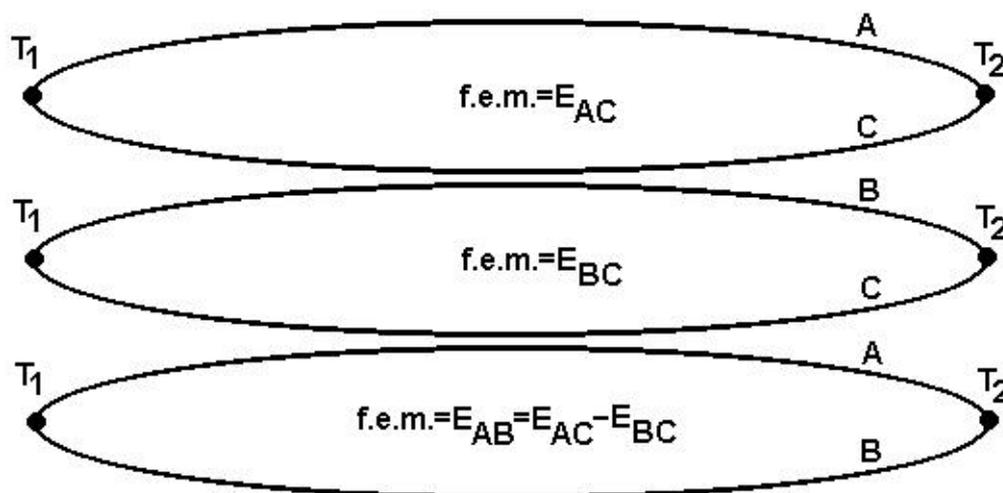


Figura 3 – Diferença das f.e.m. em relação a um terceiro metal

4.7

Lei das temperaturas sucessivas ou intermediárias

Se dois metais homogêneos diferentes produzem uma f.e.m. térmica E_1 , quando suas junções estão em temperaturas T_1 e T_2 , e uma f.e.m. térmica E_2 , quando suas junções estão em temperaturas T_2 e T_3 , a f.e.m. gerada quando as junções estiverem em T_1 e T_3 , será $E_1 + E_2$ [11].

Essa lei permite que um termopar calibrado em uma determinada referência de temperatura, seja usado com qualquer outra referência de temperatura, aplicando-se a correção adequada. A figura 4 ilustra essa lei.

Uma outra consequência dessa lei é que fios ou cabos de extensão, que tenham as mesmas características termoelétricas dos fios do termopar, podem ser ligados a ele sem que a f.e.m. térmica da malha seja modificada. Isso é aplicado principalmente em termopares nobres, em virtude do custo dos termoelementos.

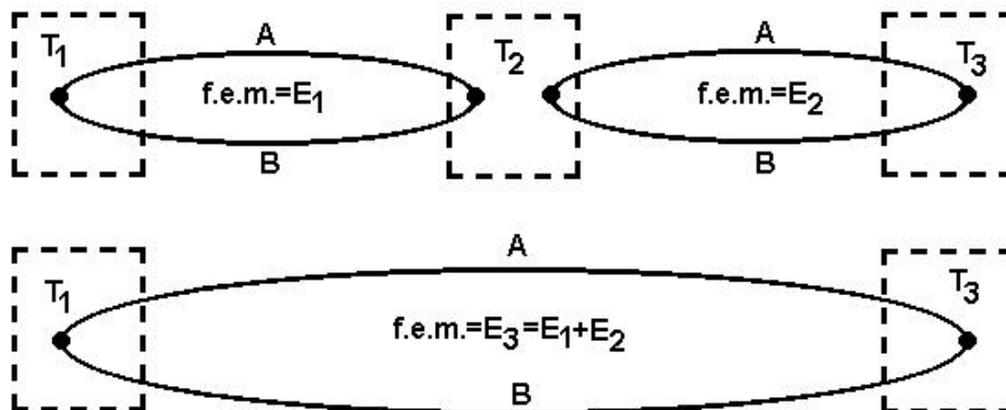


Figura 4 – Temperaturas sucessivas ou intermediárias

4.8 Tipos usuais de termopares

Vários tipos de pares termoelétricos foram historicamente estudados e, de acordo com a aplicação, alguns foram padronizados. Os tipos mais comuns de termopares são identificados através de letras (T, J, K, E, N, R, S, B), originalmente atribuídas pela *Instrument Society of America* (ISA). A aplicação de cada um deles depende de vários fatores, sendo a atmosfera (ambiente) e a faixa de temperatura, os principais. As características [11] de cada um deles são:

- O tipo T (Cu/Cu45%Ni) é resistente à corrosão em ambientes úmidos e é excelente para aplicações em temperaturas abaixo de 0°C. Seu limite superior de temperatura é de 400°C e pode ser usado em vácuo ou atmosferas oxidante, redutora ou inerte.
- O tipo J (Fe/Cu45%Ni) é apropriado para uso em vácuo ou atmosferas oxidante, redutora ou inerte até 760°C. A taxa de oxidação do termoelemento Fe é alta acima de 530°C, portanto o uso de fios de maiores diâmetros é recomendado se houver necessidade de uso prolongado em alta temperatura. Termopares tipo J de fio nu não devem ser usados em ambientes sulfurosos acima de 530°C. Pode ser usado em temperaturas abaixo de 0°C, mas a possibilidade de oxidação do fio de Fe sob essas condições torna o seu uso menos interessante que o do tipo T em baixas temperaturas.
- O tipo K (Ni10%Cr/Ni5%Al,Si) é recomendado para uso contínuo em atmosferas oxidante e inerte até 1372°C. Em virtude da sua característica de resistência à oxidação ser superior à dos outros termopares básicos, ele tem grande aplicação em temperaturas acima de 530°C. O tipo K também pode ser usado em temperatura negativa até -270°C, mas não pode ser aplicado em:
 - a) atmosferas redutoras ou que estejam alternando entre redução e oxidação, sem um tubo de proteção apropriado;
 - b) atmosferas sulfurosas, sem um tubo de proteção adequado;
 - c) vácuo, exceto por curto período de tempo, pois a vaporização preferencial do cromo irá alterar a calibração;
 - d) atmosferas que promovem a deterioração esverdeada (“*green-rot*”)

do termoelemento positivo. Essa corrosão ocorre devido à oxidação preferencial do cromo quando o ambiente em torno do termopar tem baixo percentual de oxigênio em uma determinada faixa de temperatura. Normalmente é notada quando o termopar é usado em tubo de proteção longo e de diâmetro reduzido.

- O tipo E (Ni10%Cr/Cu45%Ni) é recomendado para aplicações e uso na faixa de -250°C a 870°C em atmosferas oxidante ou inerte. Em atmosferas redutora, alternando-se entre redutora e oxidante, pouco oxidante ou vácuo, o tipo E está sujeito às mesmas limitações do tipo K.
- O tipo N (Ni14%Cr1,5%Si/Ni4,5%Si0,1%Mg) foi construído como uma alternativa ao tipo K e sua faixa de operação está entre -270°C e 1300°C . Em comparação com tipo K, possui uma menor potência termoeétrica, um coeficiente de Seebeck bastante similar, porém uma maior estabilidade no tempo ao longo do seu uso. Assim como o tipo K, não deve ser usado em vácuo.
- O tipo R (Pt13%Rh/Pt) e o tipo S (Pt10%Rh/Pt) são recomendados para aplicações de uso contínuo em ambientes oxidante e inerte, em uma faixa de temperatura de -50°C a 1768°C . Não devem ser usados em atmosferas redutoras ou que contenham vapores metálicos ou não metálicos, a menos que seja utilizado um tubo de proteção não metálico. Podem ser usados em vácuo por curto período de tempo. Seu uso contínuo em alta temperatura provoca um excessivo crescimento de grãos, que pode resultar na quebra do elemento platina.
- O tipo B (Pt30%Rh/Pt6%Rh) é recomendado para uso contínuo em atmosferas oxidante e inerte em temperaturas até 1820°C . Pode ser usado em vácuo por curto período de tempo em alta temperatura, mas, assim como os tipos R e S, não deve ser aplicado em atmosferas redutoras ou que contenham vapores metálicos ou não metálicos, a menos que seja utilizado um tubo de proteção não metálico. Se for usado um tubo de proteção metálico, esse termopar não deve ser inserido diretamente nele. Quando em alta temperatura, o tipo B apresenta menor crescimento de grãos que os tipos R e S.

Dos termopares acima, os que são formados por platina, são conhecidos

como *termopares nobres* (R, S e B) e os demais são chamados de *termopares básicos* ou *termopares de metal comum*.

Outros tipos de termopares foram criados para aplicações específicas, sendo chamados *termopares especiais* e não receberam denominação por letras.

4.9

Modelo de medição

Para se realizar a medição de uma temperatura usando um termopar, é necessário o emprego de um instrumento de indicação, uma vez que o termopar é um transdutor que apenas transforma a energia térmica em energia elétrica. O circuito do termopar deve ser aberto em algum ponto para que a f.e.m. gerada seja medida, sendo um voltímetro conectado a esse ponto. Não deve ser introduzido um amperímetro no circuito, no intuito de se medir a corrente gerada pela f.e.m. térmica, principalmente pelos seguintes motivos:

- De acordo com a teoria sobre o efeito Thomson, a diferença de temperatura gera uma tensão elétrica em um condutor e, a corrente elétrica é só um resultado dessa tensão, quando o circuito está fechado;
- Os fios do termopar não são ideais, logo têm resistência, que é diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional à área de sua seção reta. Em virtude desse fato, a corrente elétrica seria dependente das características dimensionais do fio;
- O instrumento de indicação (amperímetro) seria mais uma resistência no circuito, modificando a corrente elétrica quando inserido. Como a impedância de entrada de um amperímetro depende de detalhes construtivos, a corrente elétrica dependeria do instrumento de leitura;
- Como mencionado em 4.3, uma corrente elétrica passando por um circuito termopar provocaria aquecimento em uma das junções e/ou resfriamento na outra (efeito Peltier), modificando a temperatura do meio térmico em questão;
- Além do efeito Peltier, haveria dissipação de calor na passagem da corrente elétrica pelo condutor, que tem resistência elétrica, também modificando a temperatura (i^2R).

Como o termopar é um instrumento que gera uma f.e.m. que é função de

uma diferença entre duas temperaturas, está perfeitamente claro que, para que uma das temperaturas seja medida, a outra precisa ser conhecida. Essa temperatura conhecida é denominada *temperatura de referência* e convencionada ao valor de 0°C, que é um ponto de temperatura obtido facilmente através de um banho de gelo, altamente reprodutível e que tem ótima estabilidade térmica. Para medições de maior incerteza (menor exatidão), podem ser utilizados outros métodos de geração da temperatura de referência, tais como junta eletrônica ou compensação eletrônica, por exemplo. Maiores detalhes acerca da preparação e uso da junção de referência podem ser obtidos na norma ABNT NBR 13863.

Por uma questão de lógica, convencionou-se que o ponto do circuito a ser aberto para medição da f.e.m. seria exatamente a junção de referência, pois facilitaria tanto o aspecto construtivo quanto o prático, uma vez que a temperatura desse ponto é conhecida e estável. Nas duas extremidades livres da junção de referência são conectados dois fios de cobre, que são ligados ao voltímetro. Pelo descrito na Lei dos metais intermediários em 4.6, esses fios de cobre não terão influência na f.e.m. do circuito termoeletrico. A figura 5 ilustra o modelo usual de medição com um termopar.

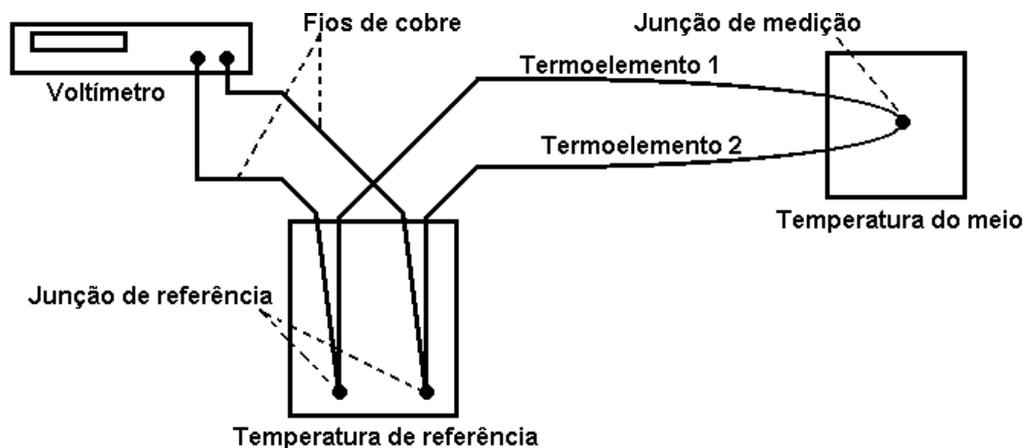


Figura 5 – Modelo usual de medição com termopar

É importante notar que de acordo com a Lei das temperaturas sucessivas ou intermediárias (4.7), a f.e.m. gerada será função da diferença entre as temperaturas do meio e de referência, não importando a temperatura do ambiente.

Para que seja garantida a temperatura adequada na junção de referência, é necessário que esta esteja completamente imersa em um meio isotérmico e que não sofra conseqüências da temperatura do meio externo. É recomendada uma imersão mínima de 10 vezes o valor do diâmetro do tubo de proteção dessa junção

ou 120 mm, o que for maior [9].

4.10 Aplicação

Devido à sua simplicidade de construção, facilidade de utilização e ampla faixa de operação, o termopar é sem dúvida o termômetro mais utilizado, dentro da indústria nacional e até internacional, encontrando aplicação nos mais variados processos envolvendo medição e controle de temperatura.

Além disso, o termopar é utilizado em alguns casos como padrão de trabalho em laboratórios de termometria, quando o nível de exatidão assim o permite. Normalmente os termopares aceitos como padrões são os chamados nobres, formados de Pt e liga PtRh.

4.11 Funções de referência

Nas normas ASTM E-1751 e ASTM E-230 estão estabelecidas as funções de referência E x t dos termopares normalizados. Para esse estudo, só há interesse na função E x t do termopar AuPt mostrada a seguir, cujos coeficientes são descritos na tabela 2:

$$E = \sum_{i=0}^9 c_i t^i$$

onde E é a força eletromotriz térmica em microvolts, c_i são os coeficientes da função e t é a temperatura em graus Celsius lida.

Tabela 2 – Coeficientes da tabela de referência do termopar AuPt

c_0	0,00000000E+00
c_1	6,03619861E+00
c_2	1,93672974E-02
c_3	-2,22998614E-05
c_4	3,28711859E-08
c_5	-4,24206193E-11
c_6	4,56927038E-14
c_7	-3,39430259E-17
c_8	1,42981590E-20
c_9	-2,51672787E-24

Esses coeficientes são relevantes no ajuste da curva de calibração, assunto que será tratado em 5.4.