

## 5

### Termopar ouro/platina

O termopar AuPt utilizado neste trabalho foi fabricado pela Hart Scientific, sendo de modelo 5629 e número de identificação 8-1006. Esse instrumento foi construído com fios de ouro e platina de pureza superior a 99,999% [12].

Pesquisas de McLaren & Murdock [13] demonstram que o termopar AuPt possui excelente estabilidade e ótima homogeneidade termoelétrica, sendo o seu desempenho muito superior ao do termopar tipo S, que foi o instrumento de interpolação da IPTS-68 entre 630°C e o ponto do ouro e que foi substituído pelo TRPAT, até o ponto da prata, e pelo termômetro de radiação, acima desse valor na adoção da ITS-90.

Com um termopar tipo S, a melhor incerteza possível é de aproximadamente  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  ( $K=2$ ), mas com um AuPt, pode ser obtido um nível de incerteza da ordem de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  [12]. O maior problema do termopar tipo S está no seu termoelemento de liga Pt10%Rh que, em virtude da oxidação preferencial do ródio em cerca de 500°C, apresenta diminuição da concentração desse metal na liga e, em razão disso a f.e.m. térmica tem o seu valor alterado e a homogeneidade do fio diminui.

No caso do AuPt, os dois termoelementos são formados de metal puro e por isso esse problema não ocorre. O ouro e a platina são os metais de maior estabilidade em atmosfera inerte até 1000°C [12], logo a combinação desses dois metais em um termopar produz um termômetro de referência de alta exatidão até 1000°C, exatidão essa que se aproxima da de um TRPAT, usado na ITS-90 até o ponto da prata.

Para que se obtenha resultados com alto nível de exatidão em uma medição com um TRPAT, é necessário o uso de equipamentos extremamente sofisticados e pessoal altamente qualificado, o que torna bastante alto o investimento financeiro na implantação de um laboratório. Já com o uso de um termopar AuPt, não é necessário nada além de um voltímetro de boa resolução e boa estabilidade, e pessoal com alguma qualificação, bem menor que no caso anterior. Além disso, o termopar AuPt apresenta outras vantagens em relação ao TRPAT, como por exemplo ser menos suscetível a variações ou avarias causadas por choques mecânicos e por contaminação por íons metálicos, e não precisar de pré aquecimento para uso em alta temperatura [12].

## 5.1

### Detalhes construtivos

O termopar 8-1006 foi construído com fios de ouro e platina com pureza superior a 99,999%, de 1200 mm de comprimento, 0,5 mm de diâmetro, tendo fios de cobre ligados às extremidades livres na junção de referência, que é protegida por um tubo de aço inoxidável de 5 mm de diâmetro e 230 mm de comprimento. Na parte sensora, que tem diâmetro de 7 mm e comprimento de 630 mm, o isolamento entre os termoelementos é feito por um tubo de alumina de dois furos e, o tubo de proteção externo é feito de quartzo, tendo recebido tratamento por jato de areia em sua região central.

Antes da construção do termopar AuPt, foi feito um tratamento térmico nos fios, sendo o de ouro recozido em 1000°C e o de platina recozido em 1300°C por 10 horas, como descrevem McLaren & Murdock em [13].

Devido à significativa diferença entre os coeficientes de dilatação desses dois metais, foi introduzida uma pequena mola de quatro elos de 1 mm de diâmetro feita um fio de platina de 0,2 mm de diâmetro, na junção de medição, entre os dois termoelementos. Esse dispositivo minimizou o trabalho mecânico nessa junção, evitando problemas de estabilidade na f.e.m. térmica do termopar. Estes detalhes podem ser observados na figura 6, que mostra os detalhes construtivos e as dimensões do instrumento analisado.

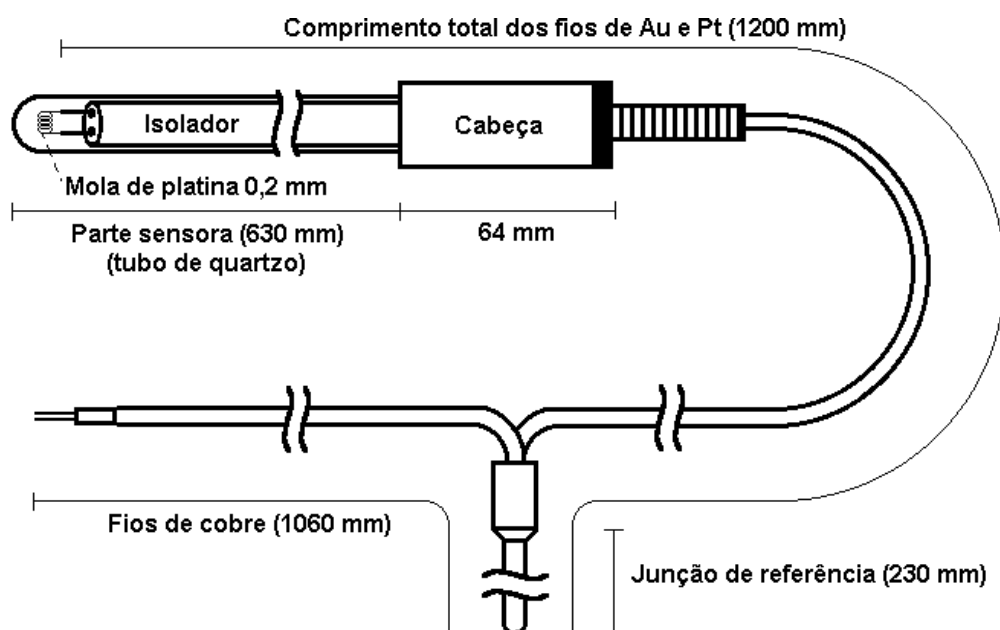


Figura 6 – Detalhes construtivos e dimensões do termopar AuPt

## 5.2

### Operação/utilização

Na utilização do termopar AuPt, devem ser observados alguns pontos:

- a) o termopar AuPt não deve ser submetido a uma temperatura superior a 1000°C sob qualquer hipótese, pois o fio de ouro fica excessivamente macio em temperatura próxima ao seu ponto de fusão (1064,18°C), havendo extremo risco de dano ao instrumento nessa situação;
- b) a profundidade de imersão da junção de medição deve ser adequada. A propagação de calor pela haste pode provocar erros nos valores lidos, caso o termopar esteja em uma profundidade de imersão inadequada. Esses erros ocorrem devido à perda de calor por radiação, através do quartzo, da junção de medição para o suporte (cabeça) do termopar. Esse efeito é minimizado através de aplicação de jato de areia no corpo do tubo de proteção de quartzo [12];
- c) a junção de referência deve ser mantida em uma temperatura de referência com estabilidade melhor que 0,01°C. É recomendado o uso de banho de gelo [9], onde a imersão mínima deve ser 220 mm;
- d) dentro da faixa de 450°C a 1000°C, o termopar só pode ser aquecido ou resfriado a uma taxa máxima de 2°C/minuto. Caso isso não seja possível, este deve ser submetido a um recozimento em 450°C por uma noite para que sejam removidas tensões mecânicas;
- e) o tubo de proteção de quartzo deve estar permanentemente limpo de gorduras (para a limpeza usa-se etanol ou acetona) para evitar o início do processo de devitrificação, que é irreversível.

## 5.3

### Calibração pelo método dos pontos fixos de temperatura

Para a calibração pelo método dos pontos fixos de temperatura, foram escolhidos quatro pontos fixos de definição da ITS-90, dentro da faixa de operação do termopar AuPt, que é de 0°C a 1000°C. Esses pontos são realizados como descrito nos procedimentos específicos do Later e correspondem às temperaturas nas quais as fases sólida e líquida dos metais estanho (231,928°C) [14], zinco (419,527°C) [15], alumínio (660,323°C) [16] e prata (961,78°C) [17]

permanecem em equilíbrio, à pressão de 101325 Pa. A junção de referência é mantida em um banho de gelo [9] e os dados são obtidos através de um multímetro de 7½ dígitos com o auxílio de um computador e um programa específico (comentado em 5.5), sendo os pontos, ajustados como descrito em 5.4. A figura 7 mostra a configuração para a medição em um ponto fixo de temperatura.

É recomendado que a calibração sempre seja iniciada pelo ponto de mais alta temperatura, sendo realizada em ordem decrescente, até o ponto de menor temperatura.

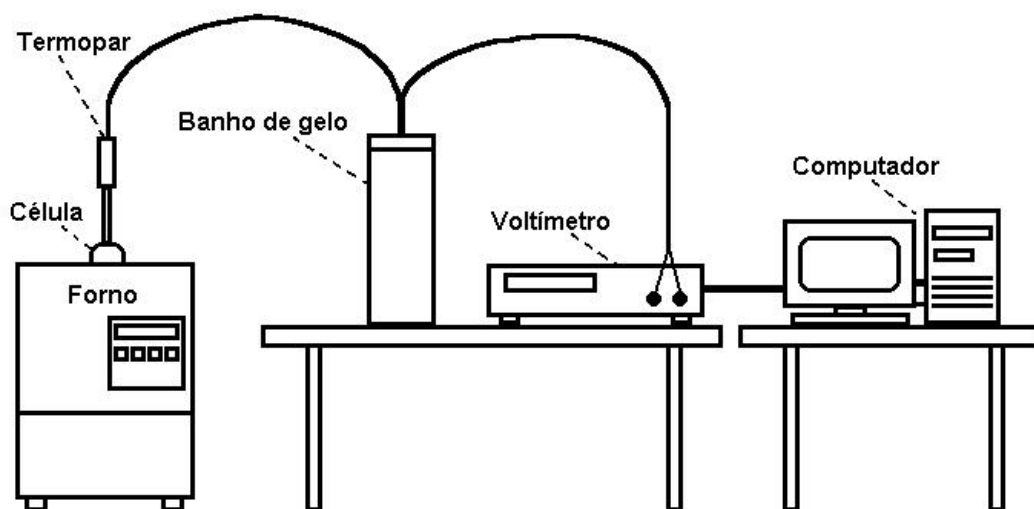


Figura 7 – Configuração para medição em um ponto fixo

## 5.4

### Ajuste matemático dos dados e cálculo da incerteza de ajuste

O resultado da calibração de um termopar AuPt é uma tabela de pares de dados  $E \times t$ . Através desses dados, deve ser ajustada uma função  $E \times t$  que descreva o comportamento de um determinado termopar, de onde será gerada a tabela de calibração daquele instrumento, com pontos interpolados e extrapolados, quando for o caso.

Para a realização desse ajuste, alguns fatores devem ser observados:

- para o termopar AuPt, apenas uma função deve ser ajustada para toda a faixa [18];
- a função ajustada não passa necessariamente por todos os pontos medidos;
- não há descontinuidade na função, dentro da faixa de ajuste;

- d) o comportamento da função deve ter coerência com a função de referência, ou seja, deve ter aspecto suave e contínuo;
- e) a função ajustada passa pelo ponto (0,0), pois de acordo com o efeito Seebeck (4.2), a f.e.m. térmica é nula se as junções estiverem em temperaturas iguais.

Matematicamente, poderia ser ajustada uma função que passasse por todos os pontos medidos, porém essa função provavelmente não representaria bem o comportamento físico do termopar. Por outro lado, poderia ser ajustada uma função de grau bem menor que a função de referência, mas uma eventual extrapolação ou interpolação poderia estar induzindo erros significativos de ajuste. Optou-se por realizar um ajuste das diferenças entre os pontos medidos e seus correspondentes na tabela de referência ( $\Delta E$ ), e as temperaturas medidas ( $t$ ). Esse ajuste [19] pode ter um grau reduzido e conseqüentemente um número menor de pontos, sendo a função obtida (função delta) combinada com a função de referência através da soma dos coeficientes dos termos de mesma ordem. Para a função delta, o segundo grau atende aos objetivos, sendo esta ajustada pelo método dos mínimos quadrados, de acordo com os passos a seguir [12]:

- 1) Através da função de referência devem ser calculados os valores das f.e.m. tabeladas para os pontos de temperatura medidos;
- 2) Com os dados da calibração são calculados os valores de  $\Delta E_i = E_i - ER_i$ , como mostrado na tabela 3;

Tabela 3 – Cálculo dos valores de  $\delta_i$

Temperatura (°C)	f.e.m. lida ( $\mu V$ )	f.e.m. tabelada ( $\mu V$ )	$\Delta E$ ( $\mu V$ )
$t_1$	$E_1$	$ER_1$	$\delta_1$
$t_2$	$E_2$	$ER_2$	$\delta_2$
$t_3$	$E_3$	$ER_3$	$\delta_3$
...	...	...	...
$t_n$	$E_n$	$ER_n$	$\delta_n$

- 3) A função delta ajustada deve ser um polinômio do segundo grau que passa pela origem (o coeficiente do termo de grau 0 é nulo), ou seja:

$$\delta_i = a_1 t_i + a_2 t_i^2$$

- 4) Como o objetivo é encontrar os valores dos coeficientes  $a_1$  e  $a_2$  de uma função que mais se aproxime de todos os pontos, tem-se que:

$$\begin{bmatrix} t_1 & t_1^2 \\ t_2 & t_2^2 \\ t_3 & t_3^2 \\ \dots & \dots \\ t_n & t_n^2 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \dots \\ \delta_n \end{bmatrix}$$

5) Multiplicando tudo pela matriz transposta da matriz das temperaturas, será mantida a igualdade e o resultado será um sistema de duas incógnitas e duas equações, que pode ser resolvido, ou seja:

$$\begin{bmatrix} t_1 & t_2 & t_3 & \dots & t_n \\ t_1^2 & t_2^2 & t_3^2 & \dots & t_n^2 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} t_1 & t_1^2 \\ t_2 & t_2^2 \\ t_3 & t_3^2 \\ \dots & \dots \\ t_n & t_n^2 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_1 & t_2 & t_3 & \dots & t_n \\ t_1^2 & t_2^2 & t_3^2 & \dots & t_n^2 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \dots \\ \delta_n \end{bmatrix}$$

de onde vem:

$$\begin{bmatrix} \sum t_i^2 & \sum t_i^3 \\ \sum t_i^3 & \sum t_i^4 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum t_i \delta_i \\ \sum t_i^2 \delta_i \end{bmatrix}$$

6) Através da resolução desse sistema de equações, são obtidos os valores dos coeficientes  $a_1$  e  $a_2$ , que devem ser combinados com os coeficientes  $c_1$  e  $c_2$  da função de referência (4.11) para que seja conhecida a função geradora da tabela de calibração. Esse passo é mostrado a seguir:

$$E_c = c_0 + (c_1 + a_1)t + (c_2 + a_2)t^2 + c_3t^3 + c_4t^4 + \dots + c_9t^9$$

Para o cálculo da incerteza de ajuste [20], devem ser computados os resíduos do ajuste, que são as diferenças entre os valores lidos e os valores calculados pela função ajustada, nos valores dos pontos de temperatura medidos.

Antes de realizar o cálculo da incerteza de ajuste, os valores dos resíduos em f.e.m. devem ser convertidos para valores de temperatura, através da sua divisão pelo coeficiente de Seebeck correspondente ao ponto. É importante ressaltar que o coeficiente de Seebeck é a primeira derivada da função de calibração, e que varia em função da temperatura. O cálculo do coeficiente de Seebeck é mostrado a seguir:

$$\alpha_t = \frac{dE_t}{dt} = c_1 + a_1 + 2(c_2 + a_2)t + 3c_3t^2 + 4c_4t^3 + \dots + 9c_9t^8$$

Com os valores de resíduo já em temperatura, o cálculo deve ser o seguinte:

$$u_{aju} = \sqrt{\frac{\sum r_i^2}{n - m - 1}}$$

onde  $u_{aju}$  é a incerteza de ajuste,  $r_i$  são os resíduos,  $n$  é o número de pontos medidos e  $m$  é o grau da função ajustada (nesse caso, 2).

## 5.5

### Automatização do processo e dos cálculos matemáticos

Para a aquisição de dados de calibração e para a realização dos cálculos de ajuste e da incerteza de ajuste, foram desenvolvidos dois programas de computador exclusivamente para essas finalidades. A linguagem utilizada foi Visual Basic e os programas desenvolvidos receberam os nomes de “Pontos Fixos” e “Ajuste de Termopares”.

O programa Pontos Fixos realiza aquisição de dados de um multímetro HP3457A, através do protocolo IEEE-488 (GPIB) e tem como resposta, um gráfico E x t em tempo real, com escala variável em potências de 10, além de um arquivo contendo os dados de interesse, que pode ser aberto por um editor gráfico, como o Excel por exemplo.

O programa Ajuste de Termopares realiza ajuste de função de vários tipos de termopares, com opção de cálculo da função delta tanto pelo segundo grau quanto pelo terceiro. Os gráficos dessas duas situações são apresentados ao usuário, possibilitando a escolha entre elas. A incerteza de ajuste é calculada tanto em valores de f.e.m. quanto em valores de temperatura. O programa fornece como resposta a tabela de coeficientes e os valores de incerteza de ajuste na tela e, essas mesmas informações juntamente com os valores calculados nos pontos fixos da ITS-90 (dentro da faixa de operação) e valores calculados em múltiplos de 100°C, em toda a faixa de operação, em um arquivo de formato similar ao do programa Pontos Fixos. Um exemplo desse arquivo, já em forma de relatório, é mostrado no apêndice 3 deste trabalho.

A partir dos dados desse arquivo, é gerada uma tabela E x t, de 0°C a 1000°C com intervalo de 1°C. Os valores de múltiplos de 100°C calculados pelo programa são comparados com os seus respectivos na tabela gerada pelo usuário, apenas para verificação da mesma.