

7 Resultados

Os resultados encontrados demonstram que o termopar AuPt construído como mencionado em 5.1 é um instrumento de boa repetitividade e boa homogeneidade termoelétrica, com desempenho um pouco aquém do de um TRPAT, porém sensivelmente melhor que qualquer outro termopar já estudado entre 0°C e 1000°C.

7.1 Análise dos testes

Os testes realizados foram conclusivos e suficientes para a validação deste estudo. Foi comprovada a estabilidade da f.e.m. do termopar AuPt em função de seu uso em alta temperatura, sendo ainda evidenciada a reprodutibilidade do instrumento através de comparação com a calibração de fábrica e com dados obtidos por McLaren & Murdock em [13], mesmo antes da adoção da ITS-90 e por Tavener em [23]. Foi também comprovada a excelente homogeneidade termoelétrica dos fios do termopar, além de ser evidenciada a sua conservação após o uso prolongado em alta temperatura. Além disso, foi quantificada a repetitividade desse tipo de instrumento através da análise da dispersão, fornecendo subsídios para a elaboração de uma planilha de incerteza fundamentada.

7.2 Comparação contra termopar Pt/Pt10%Rh e TRP

Em termos de desempenho, o termopar AuPt pode ser definido como um instrumento intermediário entre o TRPAT e o termopar Pt/PtRh, que é classificado como nobre. Em laboratórios de grande exatidão, a incerteza de medição típica de um TRPAT no ponto da prata é da ordem de ± 10 mK ($K=2$), enquanto que a de um termopar AuPt pode se aproximar de ± 20 mK ($K=2$). Já a do termopar Pt/PtRh não pode ser menor que ± 200 mK ($K=2$), em função do fato de pelo menos um dos seus termoelementos ser formado por liga metálica, que sofre alterações quando submetido a temperaturas próximas à deste ponto, sendo

comprometidas tanto a sua estabilidade quanto a sua homogeneidade termoelétrica. Para ilustrar o efeito da variação da homogeneidade termoelétrica, é apresentado na figura 13 o gráfico da análise da profundidade de imersão no ponto de solidificação da prata de um termopar tipo S, usado como padrão no Later. Neste gráfico, pode ser observada uma variação de cerca de 150 mK na região em que a temperatura é considerada homogênea.

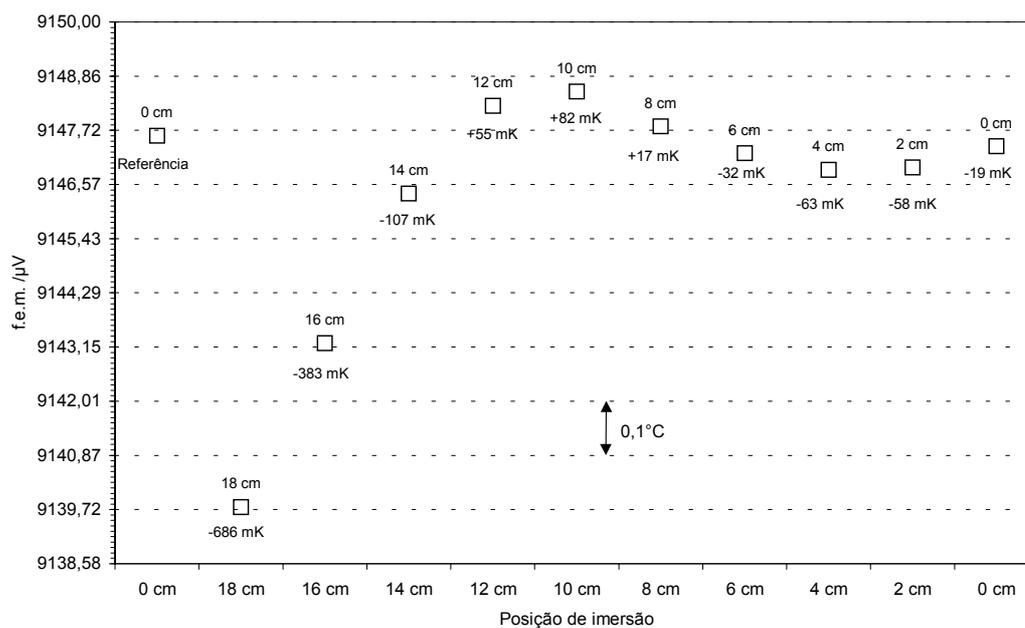


Figura 13 – Gráfico da análise da imersão de um termopar tipo S

O termopar AuPt, mesmo não possuindo o desempenho de um TRP, apresenta algumas vantagens no seu uso, sendo as principais delas a simplicidade na sua operação e o baixo investimento financeiro para a realização de medições de grande exatidão.

Para a realização dessas medições com um TRP, é necessário o emprego de uma boa ponte resistiva e de pelo menos um resistor padrão calibrado, mantido em um meio com temperatura controlada. Na calibração, além das células de pontos fixos das temperaturas desejadas, é ainda necessária uma célula do ponto triplo da água, que serve de referência nas medições de todos os outros pontos, por ser o ponto de maior estabilidade. Durante a medição, deve ser utilizado o método dos quatro fios, para que seja eliminada a resistência dos fios que ligam o sensor resistivo do TRP ao instrumento de leitura. Deve-se ainda realizar a medição com corrente elétrica nos dois sentidos do TRP (positiva e negativa),

tomando-se a média aritmética dos resultados como valor válido, ou alternativamente, realizar medições com corrente elétrica alternada. Esse procedimento visa a eliminar o efeito termoelétrico provocado pelos fios de ligação do TRP, que possuem impurezas em sua composição, gerando f.e.m. termoelétrica espúria. Além disso, é necessário que sejam realizadas medições em pelo menos dois valores diferentes de corrente elétrica, para que se possa extrapolar a função resistência x temperatura para o valor fictício de corrente de 0 mA, eliminando o efeito de auto aquecimento do sensor pelo efeito Joule, que altera a temperatura lida.

É relevante mencionar o fato de que na calibração, o resultado é uma função W x temperatura, onde W é a razão entre a resistência medida no ponto desejado e a resistência no ponto triplo da água, que não pode sofrer variação significativa ao longo da calibração. Uma medição realizada na ponte resistiva tem como resultado uma razão entre as resistências do TRP e do resistor padrão e, como W é a razão entre os resultados de um ponto fixo qualquer e o do ponto triplo da água, deduz-se que W é uma razão de duas razões, mas por eliminação matemática, corresponderá apenas a uma razão de dois valores de resistência, como demonstrado na equação abaixo:

$$W_P = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\frac{R_{P1}}{R_R}}{\frac{R_{PTA}}{R_R}} = \frac{R_{P1}}{R_{PTA}}$$

onde:

- W_P é o valor final de calibração de um ponto fixo P qualquer;
- M_1 é o resultado lido na ponte no ponto fixo P;
- M_2 é o resultado lido na ponte no ponto triplo da água;
- R_{P1} é o valor da resistência do TRP no ponto fixo P;
- R_{PTA} é o valor da resistência do TRP no ponto triplo da água;
- R_R é o valor da resistência do resistor padrão;

A influência dos valores retirados por eliminação matemática não deve porém ser desprezada no cálculo da incerteza.

Para um termopar AuPt, são necessários apenas um voltímetro de boa resolução com boa estabilidade, calibrado com rastreabilidade assegurada e um banho de gelo constituído como descrito na norma ASTM E-563, não sendo

necessárias sucessivas intervenções do pessoal técnico e a aplicação de vários procedimentos peculiares como no caso do TRP.

Essas diferenças nos dispositivos e métodos tornam o investimento financeiro em equipamentos para calibração de TRP com alta exatidão, cerca de 10 vezes maior do que para calibração de termopar, podendo inclusive alcançar o valor de uma centena de milhares de dólares.

Além disso tudo, o bulbo resistivo do TRP (sensor) é formado por um fio fino de platina, que é um metal bastante macio, principalmente em alta temperatura, e que varia sua resistência em função da temperatura. Como a resistência é também função do comprimento e da área da seção reta desse fio, qualquer vibração ou choque mecânico ou até choque térmico, dilatando ou contraindo o fio, pode alterar os parâmetros da calibração. Isso torna o TRP um instrumento excessivamente sensível e delicado no manuseio, o que não ocorre com o termopar.

7.3 Planilha de incerteza

Para a proposição de uma planilha para o cálculo da incerteza de medição do termopar AuPt com base neste estudo, o primeiro passo foi o levantamento das grandezas de influência, sendo a elas atribuídos valores numéricos evidenciados neste estudo ou em referências comprovadas. Para as grandezas de influência que apresentaram valores diferentes para cada ponto fixo medido ou para cada situação, foram computados nos cálculos os valores de pior caso, individualmente e, para o cálculo da incerteza de ajuste neste exemplo foi utilizada a calibração final. A tabela 13 mostra a planilha de incerteza proposta para a calibração final do termopar AuPt 8-1006.

Tabela 13 – Planilha de incerteza de medição proposta

Componente	Valor	Unidade	Coefficiente de sensibilidade	Fator de divisão	Contribuição (mK)
u_{cel}	± 14	mK	1	2	$\pm 7,0$
u_{rep}	$\pm 2,7$	mK	1	1	$\pm 2,7$
u_{jre}	± 5	mK	1	$\sqrt{3}$	$\pm 2,9$
u_{cmu}	$\pm 0,224$	μV	79,371	2	$\pm 8,9$
u_{rmu}	$\pm 0,01$	μV	79,371	$2\sqrt{3}$	$\pm 0,2$
u_{dep}	$\pm 0,01$	μV	79,371	1	$\pm 0,8$
u_{aju}	$\pm 3,5$	mK	1	1	$\pm 3,5$

onde:

- u_{cel} é a componente devida à incerteza da célula de ponto fixo;
- u_{rep} é a componente devida à repetitividade das calibrações do AuPt;
- u_{jre} é a componente devida à junção de referência;
- u_{cmu} é a componente devida à calibração do multímetro;
- u_{rmu} é a componente devida à resolução do multímetro;
- u_{dep} é a componente devida ao desvio padrão das leituras em um ponto;
- u_{aju} é a componente devida à incerteza de ajuste matemático dos pontos.

Com os valores das contribuições, é realizado o cálculo da incerteza padrão combinada [20] através da equação:

$$u_c = \sqrt{u_{cel}^2 + u_{rep}^2 + u_{jre}^2 + u_{cmu}^2 + u_{rmu}^2 + u_{rcm}^2 + u_{dep}^2 + u_{aju}^2}$$

O resultado obtido através deste cálculo é $\pm 12,5$ mK. Para o cálculo da incerteza expandida, multiplica-se u_c por um fator de abrangência K, de acordo com o nível de confiança pretendido [20]. É aqui utilizado $K=2$, para um nível de confiança de 95,45%. Realizando este cálculo, obtém-se:

$$U = K \cdot u_c = 2 \cdot \pm 12,5 \text{ mK} = \pm 25 \text{ mK}$$

7.4

Cálculo do erro normalizado

Para a comparação de dois resultados obtidos em duas calibrações distintas, em relação à incerteza, é conveniente utilizar o método do cálculo do erro normalizado (E_n), que apresentando resultado menor que a unidade, evidencia a compatibilidade dos valores comparados, dentro das suas incertezas. O Erro normalizado é calculado [24] através da equação abaixo:

$$E_n = \frac{|V_1 - V_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}}$$

onde:

- V_1 é o valor medido em um ponto na calibração 1;
- V_2 é o valor medido no mesmo ponto na calibração 2;
- U_1 é a incerteza na calibração 1;
- U_2 é a incerteza na calibração 2.

As incertezas de calibração inicial e final deste estudo calculadas como descrito em 7.3, foram de ± 36 mK ($K=2$) e ± 25 mK ($K=2$), respectivamente e, a incerteza declarada no certificado original de fábrica da Hart Scientific, Inc. [21] foi de ± 20 mK ($K=2$).

Para a análise do erro normalizado em toda a faixa, foram calculadas funções das diferenças (em temperatura) entre as calibrações, combinadas aos pares. Nessas funções foram encontrados os pontos máximos de desvio, sendo esses pontos utilizados como $|V_1 - V_2|$ na equação de cálculo dos valores de E_n . A tabela 14 mostra os desvios máximos entre as calibrações e o E_n calculado para cada caso.

Tabela 14 – Desvios máximos entre as calibrações e E_n

Comparação	Desvio máximo (mK)	Erro normalizado
Final x Inicial	24,1	0,555
Final x Fábrica	21,4	0,668
Inicial x Fábrica	9,0	0,221

Os valores de E_n obtidos evidenciam a compatibilidade entre as três calibrações do termopar AuPt 8-1006, em relação às incertezas declaradas.

7.5 Outras considerações

Durante as medições em pontos fixos de temperatura, foram observados patamares completos tanto nas fusões quanto nas solidificações e, nessas realizações foram notadas pequenas variações em alguns patamares, especialmente nos seus primeiros minutos. Esses efeitos, que causaram alterações nos valores lidos, foram atribuídos à condução de calor por radiação através do quartzo do tubo de proteção do termopar, sendo consequência da inércia térmica do forno, ou seja, do atraso normal no controle de temperatura deste.

De acordo com a literatura [25], o ponto do gelo feito adequadamente pode apresentar incerteza de ± 2 mK ($K=2$), porém medições realizadas no Later com o gelo utilizado para este estudo, levaram a um nível de incerteza de ± 5 mK ($K=2$). Com a intenção de reduzir a incerteza da temperatura da junção de referência, pode ser usado o ponto triplo da água, que possui incerteza de cerca de $\pm 0,5$ mK ($K=2$), mas o tempo de leitura deverá ser reduzido, pois em pouco tempo o ponto

triplo da água será perdido, em virtude da transferência de calor do ambiente para a célula, tanto pela parte externa quanto pela junção de referência no seu poço termométrico. Além disso, deverá ser realizada a correção da temperatura antes da realização do ajuste da função de calibração, pois o ponto triplo da água apresenta temperatura 10 mK acima do ponto do gelo, que é a referência usual para termopares.

Na calibração de fábrica do termopar AuPt 8-1006, realizada no laboratório de metrologia da Hart Scientific, Inc, a incerteza declarada através do certificado de calibração correspondente [21] é de ± 20 mK na faixa de 0°C a 1000°C, não sendo porém declarada nesse documento, a planilha de incerteza ou mesmo a forma como esta foi calculada. Nos resultados apresentados por aquele laboratório, além da função final ajustada, são citados os pontos medidos e os respectivos valores encontrados, o que possibilitou a realização do cálculo da incerteza de ajuste, sendo obtido um valor conflitante com a incerteza final declarada. Esse fato demonstra que no cálculo da incerteza de medição daquele laboratório, a incerteza devida ao ajuste da função de calibração aparentemente não foi considerada. Todavia, mesmo sendo utilizada a incerteza declarada naquele certificado, o erro normalizado calculado em 7.4 entre a calibração de fábrica e as realizadas neste trabalho, assegura a compatibilidade entre os resultados encontrados.

No desenvolvimento deste estudo, destacam-se o longo tempo gasto na análise da estabilidade termoelétrica e o forte apelo comercial do instrumento, que gerou grande interesse por parte da indústria nacional em sua produção e comercialização. Até o presente momento, não há notícia no País de outro estudo dessa natureza com o termopar AuPt e, não há também informações no mundo sobre esse tipo de trabalho com o instrumento em questão, em um tempo superior a 1000 horas.

A execução prática deste trabalho proporcionou o domínio das técnicas de calibração do termopar AuPt, sendo os níveis de incerteza obtidos no Laboratório de Termometria, compatíveis com os declarados pelos laboratórios dos institutos congêneres ao Inmetro, internacionalmente consagrados.