

## DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA DO PONTO FIXO DO ZINCO PARA CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA

M.A.P. Castanho<sup>1,2</sup>; V.J. Trava-Aioldi<sup>3</sup>; J.R. Moro<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo;

<sup>2</sup> PPGSS em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade São Francisco;

<sup>3</sup> Laboratório Associado de Sensores e Materiais – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Recebido: 30 de julho, 2003 ; Revisado: 13 de julho, 2004

Palavras-chave: Célula de ponto fixo do zinco, Calibração, Sensores de temperatura.

### RESUMO

*Os sensores de temperatura podem ser calibrados utilizando-se dois métodos: calibração por comparação com sensor padrão ou calibração por pontos fixos de temperatura (pontos de fusão, solidificação ou pontos triplos de substâncias quimicamente puras). Estes pontos fixos estão definidos na Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) e a principal vantagem desse método é a de apresentar um menor nível de incerteza. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de uma célula de ponto fixo do zinco. Os objetivos principais foram dominar a técnica de construção e operação de uma célula de ponto fixo e calibrar padrões de referência de temperatura, utilizando-se o método de calibração por pontos fixos. A célula desenvolvida caracteriza-se por ser mais robusta do que as células convencionais, permitindo a sua utilização para calibração ou verificação de padrões, tanto em laboratórios de nível secundário como de nível industrial.*

### ABSTRACT

*The temperature sensors can be calibrated using two methods: calibration by comparison with a sensor standard or calibration by fixed points of temperature (melting, freezing or triple points of pure substances). These fixed points are defined in the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) and the main advantage of this method is to present a lower level of uncertainty. In this work we present the development of a zinc fixed point cell. The main objectives had been to dominate the technique of construction and operation of a fixed point cell and to calibrate reference temperature standards, using the fixed point calibration method. The developed cell is characterized by being more robust than the conventional cells, allowing her use for calibration or verification of standards, so much in laboratories of secondary level as of industrial level.*

### 1. INTRODUÇÃO

Temperatura é uma das grandezas físicas mais importantes, sendo uma das sete grandezas que compõe as unidades de base do Sistema Internacional de Unidades (SI) [1-2].

Em diversos setores tais como a indústria, o comércio, o meio científico e tecnológico ou até mesmo a área da saúde, a medição ou o controle da temperatura é de fundamental importância para que a qualidade desejada de um produto, serviço ou processo, seja alcançada. Pode-se ainda afirmar que são poucos os processos de controle ou propriedades físicas e químicas dos materiais, que não dependam da temperatura.

É importante ressaltar a necessidade da calibração dos sistemas de medição de temperatura, particularmente os sensores, que influenciam o processo que está sendo estudado, de forma a obter-se rastreabilidade, medir com a exatidão requerida e com incerteza conhecida [3-4]. A utilização de um instrumento calibrado é, portanto, fundamental para a confiabilidade dos resultados obtidos.

#### 1.1 Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90)

A adoção de uma escala internacional de temperatura que seja exata, prática de realizar e reprodutível, é importante para atender às exigências do meio científico, tecnológico, à indústria e é também indispensável para as relações comerciais internacionais. Esta escala deve ter como base a escala termodinâmica que é normalmente realizada em Laboratórios Nacionais ou Laboratórios Primários.

A EIT-90 foi adotada pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas no encontro de 1989, de acordo com o estabelecido na Resolução 7 da 18ª Conferência Geral de Pesos e Medidas de 1987. Esta escala passou a vigorar a partir de 01 de janeiro de 1990 e substituiu as escalas anteriores.

Na EIT-90, temperatura é definida em termos de estados de fase de equilíbrio de substâncias puras (são 17 pontos fixos de definição que compreendem a faixa de  $-270,15$  °C a  $1084,62$  °C), instrumentos de interpolação, e equações que relacionam as propriedades medidas dos instrumentos à  $T_{90}$  [5].

#### 1.2 Pontos Fixos de Temperatura

Ponto fixo é definido como um fenômeno físico ou químico, que ocorre reproduzindo-se à mesma temperatura. Um padrão termométrico de elevada exatidão deve realizar um estado de temperatura único, com reprodutibilidade que é

\* joao.moro@saofrancisco.edu.br

comparável com a estabilidade intrínseca do sensor de temperatura e seu sistema de medição.

Para que se consiga um alto grau de exatidão na realização de um ponto fixo, algumas precauções devem ser tomadas. As técnicas para alcançar a exatidão pretendida, bem como melhorá-la, dependem dos novos instrumentos disponíveis, da melhoria dos sensores de temperatura e também das novas informações sobre o comportamento dos diversos pontos fixos.

Exceto os pontos de temperatura de pressão de vapor do hélio e do hidrogênio em equilíbrio, os demais pontos fixos da EIT-90 são pontos de solidificação, de fusão ou pontos tripos. Os materiais utilizados na realização desses pontos fixos devem ser de alta pureza e manipulados de forma adequada. As temperaturas dos pontos de solidificação (pontos de equilíbrio das fases líquido-sólido ou líquido-sólido-vapor) de substâncias, são geralmente abaixadas devido à presença de impurezas.

## 2. CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA

Infelizmente, nem todos os sensores ou instrumentos de medição de temperatura, se comportam conforme as especificações ou níveis de tolerância admissíveis pelas normas técnicas [6]. A experiência da maioria dos laboratórios de calibração revela que cerca de 15% de todos os instrumentos, incluindo termômetros, estão fora das especificações dos fabricantes [7]. Além disso, as normas que se aplicam aos sistemas da qualidade, como, por exemplo, a NBR ISO/IEC 17025 [8], exigem que todo instrumento que tenha influência nos resultados de uma medição sejam calibrados. Portanto, a utilização correta de um instrumento calibrado, proporciona segurança, economia, qualidade e rastreabilidade, atendendo assim às exigências de normas internacionais.

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) [4], o termo calibração tem a seguinte definição: “*Conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição ou valores representados por uma medida materializada ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidas por padrões.*”

Pode-se considerar que, para atender a esta definição, um laboratório de calibração de instrumentos/sensores de temperatura, deve proporcionar um meio de relatar os resultados das indicações de um termômetro à escala de temperatura EIT-90, apresentar a incerteza dos resultados também relacionados à EIT-90 e informar as condições em que o instrumento foi calibrado. Para assegurar a validade dos resultados da calibração, o usuário do instrumento deve ser capaz de manipulá-lo adequadamente.

No que se refere à área temperatura, existem dois métodos possíveis de se efetuar a calibração de sensores. Um dos métodos é a calibração por comparação do sensor em teste com um sensor padrão e o outro é a calibração em pontos fixos de temperatura [9 – 15]. Cada método tem as suas vantagens e desvantagens, como por exemplo, o custo e os níveis de incerteza obtidos.

### 2.1 Calibração por Pontos Fixos

O método de calibração por pontos fixos não é tão simples de realizar como o método por comparação. Para realizar a calibração em pontos fixos é necessário possuir outros aparatos além da célula. De acordo com o tipo de célula, um banho ou um forno é recomendado. Estes equipamentos deverão possuir ainda, estabilidade e uniformidade de temperatura, características construtivas e sistema de controle, compatíveis com o tipo de aplicação [10].

Os instrumentos de medição recomendados para esta aplicação, tais como multímetros e pontes de resistência, também devem ser de elevada exatidão e com níveis de incerteza adequados à medição a ser efetuada [12-14]. O método de calibração de sensores de temperatura por ponto fixo é bem mais oneroso, porém possui vantagens como erro de exatidão e níveis de incerteza mais reduzidos.

Quando utilizamos uma célula de ponto fixo para calibrar um sensor, não há necessidade de compará-lo com um outro sensor, pois a referência é a própria célula (desde que tenha sido feito um teste de qualificação da mesma) [16]. Os sensores podem ser calibrados em uma variedade de pontos fixos, portanto várias células, de acordo com a faixa de temperatura a serem utilizados. Os valores dos pontos fixos de temperatura já estão definidos na EIT-90.

A técnica de calibração por ponto fixo depende muito da célula de ponto fixo que está sendo utilizada, ou seja, da pureza do metal, se a mesma é aberta ou selada e se a medição será efetuada na fusão ou solidificação [14]. O meio térmico deve também ser estudado quanto a uniformidade e estabilidade de temperatura, de forma que o lingote da célula fique situado em uma região homogênea, na qual o gradiente de temperatura, se houver, não afete o desempenho da célula. É importante que o sistema de controle do meio térmico seja regulado com rampas de aquecimento e resfriamento, adequadas para que se consiga patamares de fusão e solidificação o mais longos possíveis.

A figura 1 apresenta um esquema de calibração de um termopar por ponto fixo [17].

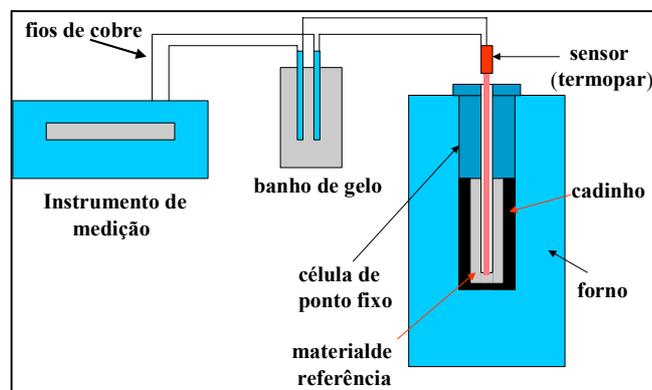


Figure 1 - Representação da calibração de sensor de temperatura pelo método do ponto fixo [6]

## 2.2 Células de Ponto Fixo

As células de ponto fixo são compostas basicamente por pontos triplos, pontos de fusão e de solidificação. Alguns exemplos de células de ponto fixo são a célula do ponto triplo da água e do mercúrio, célula do ponto de fusão do gálio e célula do ponto de solidificação do estanho. A pureza dos materiais utilizados é fundamental na construção das células. Uma célula de ponto fixo primária (convencional) de solidificação ou fusão de um metal é constituída basicamente por: um cadinho de grafite, metal puro que é colocado dentro do cadinho, um invólucro de quartzo onde o cadinho será inserido, material isolante e um tubo central que permite a inserção do termômetro a ser calibrado [11]. A figura 2 mostra, em corte, o desenho da célula de ponto fixo desenvolvida neste trabalho.

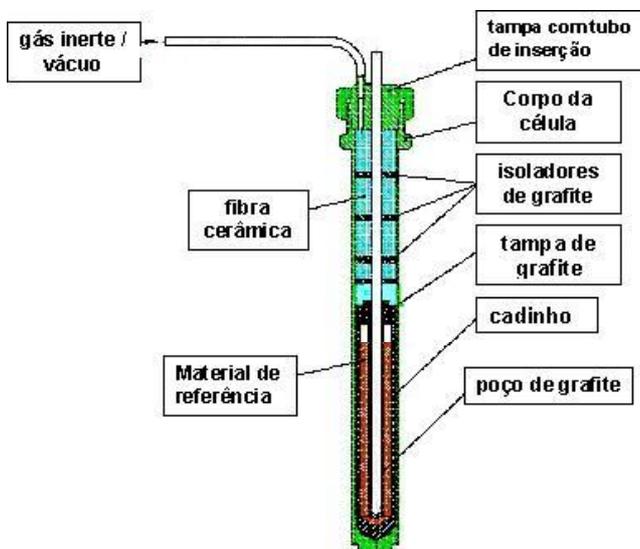


Figure 2 - Desenho da célula de ponto fixo desenvolvida

As células podem ser abertas ou seladas. A diferença entre elas é que na célula selada o cadinho de grafite fica completamente encapsulado no tubo de quartzo. Após ser evacuado a célula é preenchida com gás inerte, assumindo a pressão de 101325 Pa no ponto de solidificação do metal. São desta forma, mais protegidas contra possíveis contaminações e influências da pressão ambiente. As células abertas devem prover um meio para a entrada de gás inerte, com a pureza necessária, de forma a evitar contaminação do metal [10-16].

O elemento sensor de temperatura deve estar totalmente imerso na célula e completamente envolto pela interface líquido-sólido cuja temperatura está sendo medida [18]. Em experimentos de solidificação, uma camada de sólido é primeiramente formada na parede do cadinho, então uma fina camada de sólido é induzida no poço do termômetro inserindo tubos de resfriamento. De acordo com o avanço da solidificação, a interface externa aproxima-se da interface interna até que todo o material se solidifique. No caso de experimentos de fusão, uma camada de líquido é primeiramente formada próximo do cadinho, então uma fina camada de

líquido é formada próximo ao poço do termômetro inserindo um tubo aquecido ou uma resistência suficientemente longa. Conforme a fusão vai se desenvolvendo, a interface externa líquido-sólido aproxima-se da interface interna [5].

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1 Projeto e Fabricação de Célula de Ponto Fixo do Zinco

A célula de ponto fixo desenvolvida é composta basicamente por um invólucro de aço inoxidável, que contém um cadinho de grafite preenchido com um material de referência certificado (zinco, SRM 43h) [19]. A célula possui um tubo central, também de aço, com 6mm de diâmetro interno, por onde o sensor é inserido para ser calibrado. Após a montagem da célula, a mesma foi evacuada e preenchida com o gás argônio com pureza mínima de 99,999%, sendo então fechada. A pressão interna da célula foi ajustada para 101325 Pa, utilizando um Barômetro digital, marca Desgranges & Huot Instruments, modelo RPM1, com certificado de calibração do INMETRO, no ponto de solidificação do material de referência (MR). A profundidade de imersão do sensor no cadinho é de 165 mm e no MR aproximadamente 145mm.

A célula desenvolvida caracteriza-se por ser mais robusta do que as células convencionais, permitindo a sua utilização para calibração ou verificação de padrões, tanto em laboratórios de nível secundário como de nível industrial. A figura 3 apresenta a célula de ponto fixo fabricada, antes da montagem final.

### 3.2 Procedimento de Calibração

O meio térmico escolhido para instalar a célula e realizar as fusões e solidificações do MR foi um banho de sal. O banho de sal, que é constituído por uma mistura de sais de sódio e potássio ( $\text{NaNO}_2$  e  $\text{KNO}_3$ ), que se fundem a cerca de  $170^\circ\text{C}$ , caracteriza-se por ser estável e ter uniformidade na temperatura. Este banho também é utilizado para calibrações pelo método de comparação. A célula foi então introduzida em um poço de aço inoxidável instalado no banho de sal. O controlador do banho foi regulado para atingir a temperatura de cerca de  $4^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}$  acima do ponto de fusão do MR, que no caso do zinco é  $419,527^\circ\text{C}$ .



Figure 3 - Partes da célula de ponto fixo projetada e construída, antes da montagem final.

Nesta fase foi possível obter-se a curva de fusão da célula, que foi medida com termopares de platina do tipo S. A temperatura do banho foi constantemente monitorada por outro termopar de platina tipo S, colocado em um poço de aço inoxidável ao lado da célula. Após a fusão do MR, ajustou-se o banho para 1°C abaixo do seu ponto de fusão e aguardou-se o início do processo de solidificação. Foram efetuadas medições tanto na fusão como na solidificação do MR.

De forma a evitar que haja alteração significativa da temperatura no interior da célula, toda vez que um sensor é inserido na mesma deve ser pré-aquecido próximo ao ponto de fusão ou solidificação do MR. No momento em que a célula atinge o patamar de fusão ou solidificação do metal, mede-se o valor indicado pelo sensor. Obteremos assim o valor indicado pelo sensor em calibração, para uma temperatura previamente conhecida, determinada pela célula de ponto fixo rastreada à EIT-90. A figura 4 mostra a célula instalada no meio térmico (banho de sal) com os termopares.

### 3.3 Aquisição de Dados

As medições são efetuadas utilizando-se um multímetro digital de 7 ½ dígitos, ao qual os termopares são interligados, acoplado a um microcomputador por meio de uma interface HP-IB (IEEE 488). Os termopares tiveram as junções de referência mantidas a 0°C, utilizando-se um banho de gelo feito a partir de água destilada e deionizada. A aquisição de dados foi feita automaticamente por um programa que também realiza a supervisão de todo o ensaio. O programa permite, por exemplo, configurar o multímetro, definir parâmetros de estabilização do sistema (parâmetros que indicam quando as medições devem ser iniciadas), selecionar o tempo entre medições e o número total de medições a serem efetuadas. Ao ser iniciado, o programa gera dois arquivos onde são armazenados todos os dados do ensaio. Posteriormente, estes arquivos são recuperados e os dados são tratados em planilhas eletrônicas. O programa foi desenvolvido utilizando-se a linguagem HPVEE



Figure 4 - Fotografia do conjunto da célula instalada no meio térmico para calibração dos sensores.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados vários ciclos de fusões e solidificações da célula desenvolvida, utilizando dois termopares de platina tipo S para medição das curvas e patamares. Os dados apresentados a seguir referem-se ao termopar padrão TP 242381 com medições efetuadas em 3 ciclos de fusões e 4 ciclos de solidificações. Na tabela 1 são mostrados os valores médios obtidos na fusão e solidificação, para cada teste realizado [20]. A incerteza apresentada foi calculada com fator de abrangência  $k=2$ . A figura 5 apresenta uma das curvas de fusão e a figura 6 apresenta uma das curvas de solidificação obtidas com a célula de ponto fixo e medidas com o termopar TP 242381.

Após a realização das medições na célula desenvolvida o termopar TP 242381 foi enviado ao INMETRO para calibração. É também mostrado na tabela 1 o resultado da calibração do INMETRO do TP 242381, no ponto fixo do zinco, em célula de ponto fixo primária (convencional).

Verificamos que o tempo de duração dos patamares de fusão e solidificação são muito influenciados pelo ajuste da rampa de aquecimento ou resfriamento do meio térmico.

Na tabela 1 são apresentados ainda, os cálculos do erro normalizado ( $E_n$ ), que é um método utilizado para avaliar a qualidade do resultado de uma medição, em relação à incerteza. Valores de  $E_n < 1$  indicam que a medição é compatível. Para o cálculo do  $E_n$  foram adotados como referência, os valores da calibração do termopar TP 242381 realizada pelo INMETRO.

O cálculo da incerteza das medições levou em consideração os seguintes componentes: amplitude das medições nos patamares de fusão / solidificação, incerteza do multímetro, resolução do multímetro, junção de referência do termopar, deriva do multímetro, reprodutibilidade do termopar, incerteza da célula (material de referência certificado).

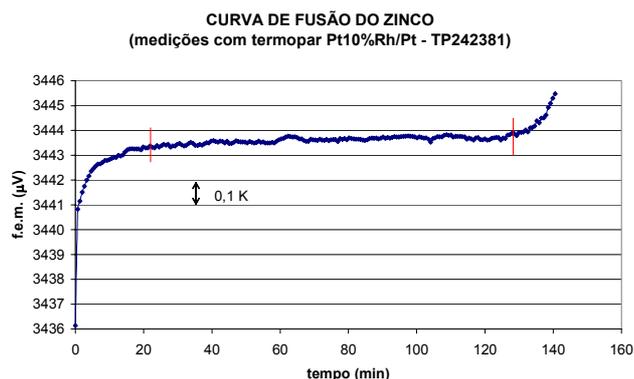
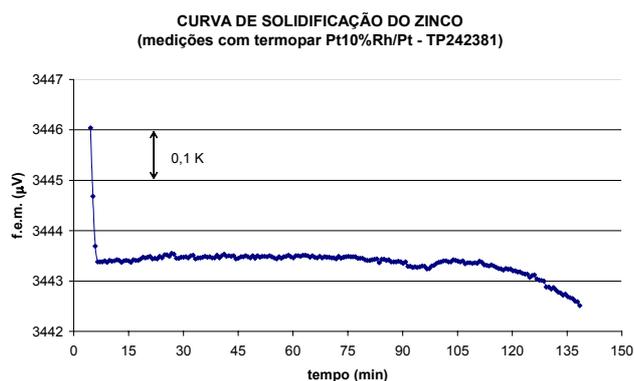


Figure 5 - Curva de fusão da célula, medida com TP 242381 (medição n°2)

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos podem ser considerados muito bons, levando-se em conta o objetivo deste trabalho, que foi o de construir uma célula de ponto fixo e avaliá-la com termopares padrões de referência.



**Figure 6 - Curva de solidificação da célula, medida com TP 242381 (medição n° 3)**

Constatamos a repetitividade da célula analisando os resultados das medições nos pontos de fusão e solidificação com o termopar TP 242381.

Verificamos a compatibilidade dos resultados obtidos comparando-os com valores de referência, obtidos do certificado

de calibração emitido pelo INMETRO, utilizando-se o método do erro normalizado. Podemos observar que os valores do En ficaram muito inferiores a 1, mostrando que os resultados foram muito bons.

Pretende-se continuar avaliando a célula usando, em uma próxima etapa, termômetros de resistência de platina, que apresentam um maior nível de exatidão e sensibilidade. A finalidade é avaliar a célula quanto a exatidão e nível de incerteza, caracterizando-a como um ponto de referência para a verificação de padrões de referência e calibração de sensores de temperatura.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IPT pelo apoio financeiro, técnico e laboratorial e aos técnicos que colaboraram na execução deste trabalho, desde a concepção do projeto, a fabricação e avaliação do aparato. Agradecemos especialmente ao técnico Antônio Carlos Marques Garcia que muito colaborou para a execução deste trabalho.

**Tabela 1 – Resultados das medições realizadas com TP 242381**

Calibração por pontos fixos do termopar TP 242381					
Valor de referência (INMETRO)		Valores medidos na célula desenvolvida			En (*)
valor (µV)	incerteza (µV)	medição N°	valor (µV)	incerteza (µV)	
3443,51	2,89	1	3443,63	3,5	0,03
		2	3443,68	3,28	0,04
		3	3443,71	3,32	0,05
		4	3443,88	3,35	0,08
		5	3443,49	3,47	0,00
		6	3443,52	3,29	0,00
		7	3443,78	3,28	0,06

(\*) Erro normalizado

## 7. BIBLIOGRAFIA

- TAYLOR, B.N. *Guide for the Use of the International System of units (SI) – NIST Special Publication 811 – 1995 Edition*. NIST, 1995. 74p.
- INMETRO / BNM *Padrões e Unidades de Medida – Referências Metrológicas da França e do Brasil*. Trad. Maria Cândida Burnier da Silveira. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1999. p. 75-81.
- LINK, W. *Metrologia Mecânica – Expressão da Incerteza da Medição*. 2ª ed. INMETRO / IPT / Mitutoyo, 1997. 174p.
- INMETRO - *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM)*. Rio de Janeiro: INMETRO, 1995. 52p.
- FURUKAWA, G.T.; MANGUM, B.W. *Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990 - (ITS-90) - NIST Technical Note 1265*. Washington: NIST, 1990. 190p.
- CASTANHO, M. A. P.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MORO, J. R. *Calibração de Sensores de Temperatura Utilizando Célula de Ponto Fixo - II Congresso Internacional de Automação, Sistemas e Instrumentação*. São Paulo, 2002.
- NICHOLAS, J.V.; WHITE, D.R. *Traceable Temperatures*. England: John Wiley & Sons, 1995. 358p.
- Norma técnica *NBR ISO/IEC 17025 Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração*. ABNT, 2001. 26p.
- PRESTON-THOMAS, H.; QUINN, T.J. *Techniques for Approximating The International Temperature Scale of 1990*. Sèvres: BIPM, 1990. 205p.
- QUINN, T.J. *Temperature*. 2ª ed. London: Academic Press, 1990. 494p.
- NICHOLAS, J.V.; WHITE, D.R. *Traceable Temperatures*. England: John Wiley & Sons, 1995. 358p.
- National Physical Laboratory - *A Course on Techniques of Temperature Measurement*. Teddington: NPL, 1992. 134p.
- Norma técnica *NBR 13770 Termopar – Calibração por comparação com termorresistência de referência*. ABNT, 1997. 8p.

14. SCHOOLEY, J.F. *Thermometry*. Florida: CRC Press, 1986. 245p.
15. Norma técnica *NBR 14610 Indicador de temperatura com sensor – Calibração por comparação com instrumento padrão*. ABNT, 2000. 5p.
16. Norma técnica *ASTM E1502 Standard Guide for Use of Freezing-Point Cells for Reference Temperatures*. ASTM, 1998. 10p.
17. BURNS, G.W.; SCROGER, M. G. *The Calibration of Thermocouples and Thermocouple Materials – NIST SP 250-35* - Washington: NIST, 1989. 188p.
18. PRESTON-THOMAS, H.; QUINN, T.J. *Supplementary Information for The International Temperature Scale of 1990*. Sèvres: BIPM, 1990. 177p.
19. CASTANHO, M.A.P.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; MORO, J.R. *Apparatus for Temperature Sensors Calibration – Design and Fabrication – XXII CBRAVIC*. Guaratinguetá: UNESP, 2001.
20. CASTANHO, M.A.P. *Desenvolvimento e Avaliação de uma Célula do Ponto Fixo do Zinco para Calibração de Sensores de Temperatura*; 2003 90 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco.