

Relatório da comparação interlaboratorial com termopar de isolamento mineral tipo K

Organizada pela CT 11

Paulo R. da F. Santos (Inmetro), Slavoljub G. Petkovic (Inmetro) *et al*

2005 - 2006

1. INTRODUÇÃO

Esta comparação interlaboratorial foi planejada pela Comissão Técnica de Temperatura e Umidade (CT 11) da Divisão de Credenciamento de Laboratórios (Dicla) do Inmetro e foi realizada de 2005 a 2006. O objetivo desta comparação na grandeza temperatura foi avaliar o desempenho dos laboratórios participantes quanto à sua melhor capacidade de medição e investigar particularidades no serviço de calibração termopar de metal básico. A escolha do artefato recaiu sobre o termopar tipo K, Cromel (NiCr)-Alumel (NiAl), de isolamento mineral por ser este um sensor que abrange uma ampla faixa de medição, ser o mais empregado na indústria [1, 2] e apresentar um comportamento instável quando submetido a temperaturas acima de 300 °C. O termopar tipo K também pode apresentar um erro de até 10 °C no termoelemento positivo (níquel-cromo), particularmente quando o sensor é recozido ou usado em temperaturas próximas de 400 °C [2]. A não-homogeneidade nos fios também motivou sua escolha para a realização desta intercomparação. Embora a faixa de trabalho do termopar K se estenda de -200 °C a 1200 °C, foi decidido avaliar a calibração dos termopares na faixa de 0 °C a 1000 °C.

A Comissão estabeleceu os procedimentos da comparação e confirmou a participação de 18 laboratórios: IOPE, ECIL, IPT, VISOMES, CONSISTEC, SALCAS, CST, USIMINAS, CONTEMP, LABELO, CIENTEC, MEC-Q, LABOMI, IFM, STAVALE, FEI*, HERAEUS E PRESERTEC. O laboratório piloto da comparação foi o Laboratório de Termometria (LATER), do Inmetro, perfazendo um total de 19 inscritos e 18 participantes.

* O Laboratório da FEI acabou não participando da comparação.

2. OS ARTEFATOS E SUAS CARACTERÍSTICAS

Para a realização da comparação foram produzidos 21 artefatos. Foi solicitado ao fabricante que todos os termopares fossem fabricados com fios com isolamento mineral de um mesmo rolo, de modo a se obter termopares os mais homogêneos possíveis. Também foi pedido que os cabos de extensão fossem feitos de um mesmo rolo de fio flexível. Estes artefatos foram fabricados pela empresa ECIL e doados pela empresa IOPE.

Foram construídos termopares de bainha metálica com diâmetro externo de 3 mm: 18 termopares com 600 mm de comprimento e 3 termopares com 700 mm de comprimento, perfazendo um comprimento total de 5400 mm de fio com isolamento mineral com 3 mm de diâmetro externo.

Para que o valor de referência fosse representativo para todos os termopares fabricados, foi solicitado que os 3 termopares com 700 mm, destinados ao laboratório piloto, fossem manufaturados com pedaços de fios retirados do início, do meio e do fim da extensão de 5400 mm. Dos outros 18 termopares, cada um com 600 mm de comprimento, nove foram fabricados com o fio entre o primeiro e o segundo termopar de 700 mm de comprimento e os outros nove termopares foram fabricados com o fio entre o segundo e o terceiro termopar de 700 mm.

Em cada termopar foi acrescentado um rabicho (extensão) de 2000 mm de comprimento conectados aos fios rígidos do termopar dentro de um cabeçote isolado com resina, para levar a junção de referência.

Os termopares foram enviados aos participantes, sem a necessidade de devolução ao laboratório coordenador nem ao fabricante. Cada laboratório recebeu o seu termopar através da IOPE.

3. METODOLOGIA DAS CALIBRAÇÕES DOS PARTICIPANTES

Foi determinado que cada laboratório participante usasse seu próprio procedimento de calibração por comparação. Qualquer mudança no procedimento normal do laboratório deveria constar do relatório.

Foram acordados os seguintes pontos de calibração: 0 °C; 29,7646 °C; 156,5985 °C; 231,928 °C; 419,527 °C; 660,323 °C; 961,78 °C e 0 °C.

Também foi acordado que os valores das fems medidas deveriam ser ajustados pelos laboratórios participantes às temperaturas dos pontos de calibração correspondentes aos valores das temperaturas dos pontos fixos acima.

4. DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE REFERÊNCIA - CALIBRAÇÕES NO INMETRO

Os termopares de bainha metálica com 700 mm de comprimento, designados internamente no Inmetro como I-01, I-02 e I-03, foram calibrados no Inmetro em pontos fixos de temperatura. Os valores de referência foram determinados a partir destas calibrações. Em alguns pontos fixos foi realizada calibração no ponto de fusão e logo em seguida no ponto de solidificação, de modo que o número de realizações de cada ponto fixo não é igual em todas as temperaturas. Apenas o ponto do gálio sempre foi medido durante o processo de fusão. O número de realizações de cada ponto fixo está definido na tabela 1.

Após as calibrações em pontos fixos, os termopares foram calibrados por comparação contra um termômetro de resistência de platina, em banhos termostáticos, na faixa da temperatura ambiente até 420 °C. Estas calibrações foram realizadas para a avaliação da homogeneidade dos termopares e dos resultados entre os dois métodos de calibração.

Os três termopares com 700 mm de comprimento foram calibrados pelo método de pontos fixos no Inmetro no modo ascendente e descendente. O primeiro termopar, I-01, foi calibrado da temperatura mais alta para a mais baixa (sentido descendente) e depois da mais baixa para a mais alta (ascendente). Os dois outros artefatos, I-02 e I-03, foram calibrados primeiro no sentido ascendente e depois no descendente. Em todas as calibrações foram realizadas medições no ponto do gelo antes do primeiro ponto e depois da realização do último ponto fixo, independente do sentido de medição ser ascendente ou descendente.

Em cada ponto de calibração, o valor de referência foi definido pela média aritmética das fem determinadas nas diferentes corridas de calibração nos pontos fixos.

4.1 Resultados do Inmetro

Nas figuras de 1 a 8 são mostrados os gráficos dos resultados obtidos no Inmetro. Neles estão assinalados o valor de referência com a barra de incerteza e os valores medidos em cada realização dos pontos fixos em 2005. Nos gráficos o valor de referência corresponde a média dos valores de todas as medições realizadas num mesmo ponto fixo, salvo o ponto do alumínio. Pode-se observar nos gráficos que, exceto no ponto do alumínio, as barras de incerteza cobrem todos os resultados.

Em função disto, para o ponto do alumínio, foram realizados os testes estatísticos de Grubbs e Chauvenet¹. O resultado do teste de Grubbs indicou que o valor 27513,3 μV para a primeira realização do ponto alumínio com termopar I-03 era correto, enquanto que o teste de Chauvenet indicou que este resultado deveria ser rejeitado. A partir desses resultados, este valor foi eliminado do cálculo do valor de referência.

Na tabela 1 são apresentados as temperaturas dos pontos de calibração, o valor de referência, o número de realizações e a incerteza do valor de referência.

As figuras 1 e 2 apresentam os gráficos com os valores medidos no ponto do gelo no início e no final de cada corrida.

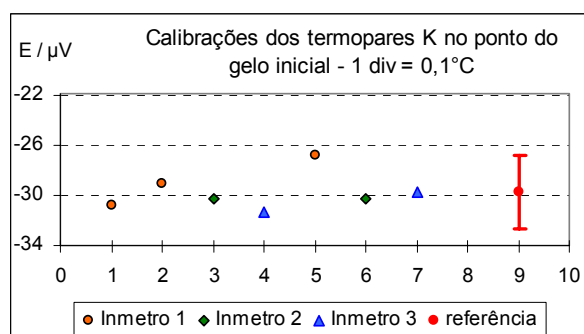


Fig. 1 – Resultados no ponto do gelo inicial

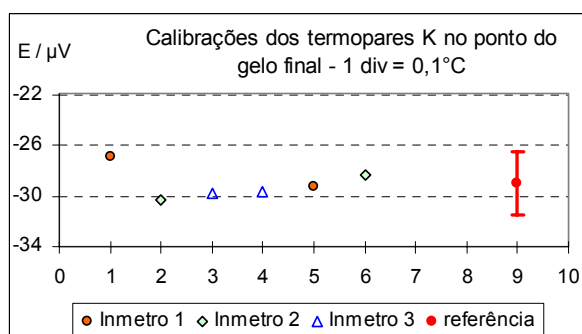


Fig. 2 – Resultados no ponto do gelo final

As figuras 3 a 8 apresentam os gráficos com os valores medidos em cada ponto de calibração.

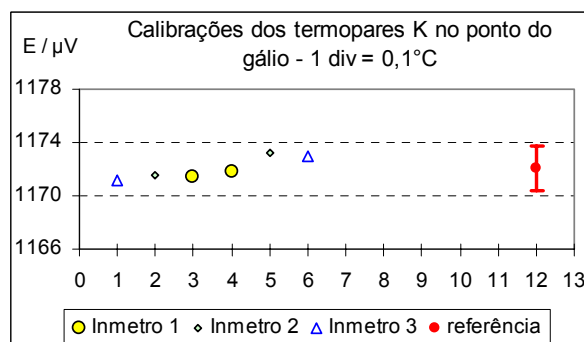


Fig. 3 – Resultados no ponto do gálio

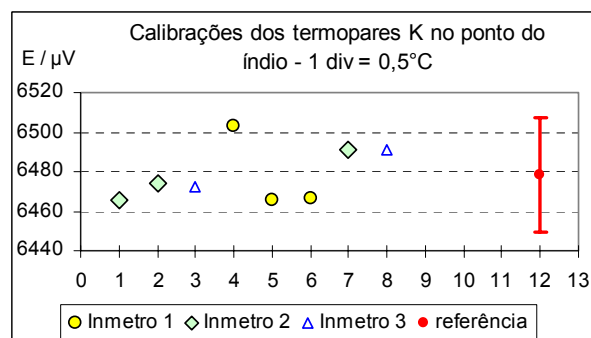


Fig. 4 – Resultados no ponto do índio

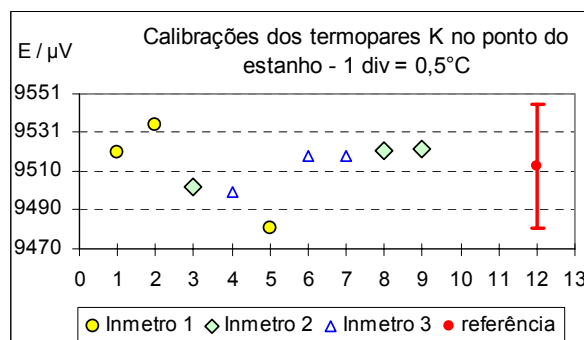


Fig. 5 – Resultados no ponto do estanho

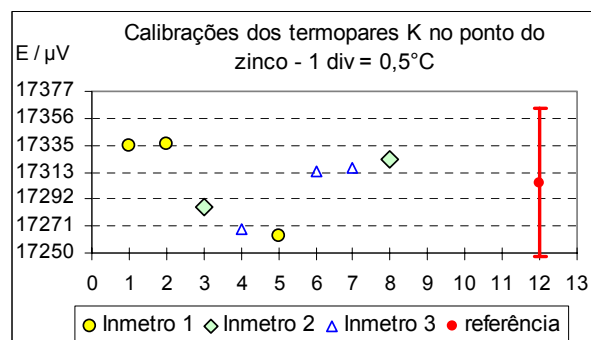


Fig. 6 – Resultados no ponto do zinco

¹ O teste de Grubbs foi realizado de acordo com a norma ISO 5725-2:1994(E). O teste de Chauvenet foi realizado de acordo com o documento da internet www.fem.unicamp.br/~instmed/Criterio_Chauvenet.doc, acessado em 05/05/07.

Comparação interlaboratorial realizada pela CT 11 em 2005 - 2006
Artefato: termopar de isolamento mineral tipo K

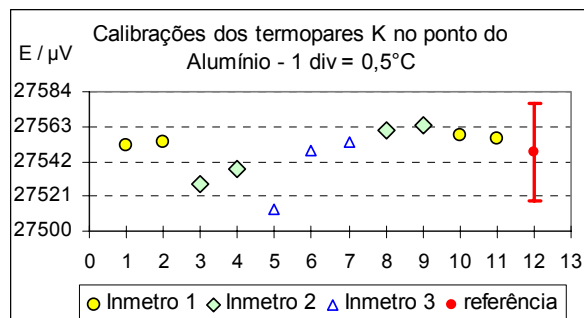


Fig. 7 – Resultados no ponto do alumínio

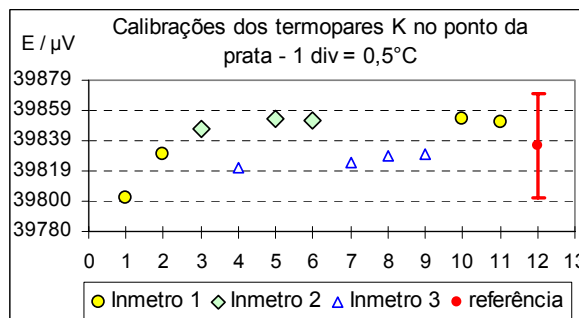


Fig. 8 – Resultados no ponto da prata

4.2 Incertezas dos valores de referência – incerteza da Calibração

A incerteza da calibração num dado ponto é normalmente calculada pela combinação de fatores que influenciam os resultados da medição [3]. Esses fatores decorrem do método e neste caso, calibração de termopares por pontos fixos pode ser: a contribuição devida a incerteza da realização do ponto fixo, a contribuição devida a junção de referência, a contribuição devida ao instrumento de leitura, a contribuição devida a deriva do instrumento de leitura, a contribuição devida a resolução do instrumento de leitura, a contribuição devida ao desvio padrão das leituras na realização do ponto fixo (repetibilidade), etc.

Os valores de todas as contribuições acima são pequenos em comparação com a reprodutibilidade dos valores. As figuras acima mostram que em cada ponto fixo a amplitude dos valores medidos é maior do que a incerteza de calibração calculada como sugerido no parágrafo acima. A causa para tal espalhamento é atribuída a dois fatores: (i) a instabilidade da liga do termopar K como indica a literatura [2]; (ii) a pouca homogeneidade dos fios dos termopares como será abordado adiante.

Uma vez observado que a reprodutibilidade das calibrações em cada ponto fixo é o fator dominante para o cálculo da incerteza, a incerteza de calibração do valor de referência de cada temperatura da comparação foi obtida considerando-se apenas o desvio padrão dos valores obtidos nas corridas para cada ponto fixo. A incerteza expandida para um nível de confiança de 95% foi calculada multiplicando-se o desvio padrão pelo fator $k = 2$.

A tabela 1 apresenta os pontos de calibração, o valor das temperaturas destes pontos, o valor de referência de cada temperatura, o número de realizações de cada ponto fixo e a incerteza do valor de referência de cada ponto de calibração.

Tabela 1: Incertezas expandidas ($k=2$) das fems médias dos termopares determinadas pelo Inmetro.

Ponto fixo	t / °C	E ref / μ V	Nº de realizações	Incerteza ($k=2$) / °C
Gelo início	0,00	-29,81	6	0,074
Ga	29,7646	1172,2	6	0,042
In	156,5985	6478,5	8	0,72
Sn	231,928	9513,1	9	0,80
Zn	419,527	17305,5	8	1,4
Al	660,323	27549,7	10*	0,70
Ag	961,78	39835,7	11	0,86
Gelo fim	0,00	-29,09	6	0,063

* Na tabela constam 10 realizações, diferentemente do gráfico da figura 7 onde constam 11, porque este foi o número de valores usados para a determinação do valor de referência.

A tabela 2 apresenta os resultados do cálculo do erro normalizado (EN), obtidos com os valores das fem de cada termopar separadamente em relação aos valores de referência. A

incerteza das fem dos valores máximo e mínimo foi assumida como sendo a incerteza da média. O E_n foi calculado pela equação:

$$E_n = \frac{|E_{I-0X} - E_{ref}|}{\sqrt{I_{I-0X}^2 + I_{ref}^2}}$$

Tabela 2: Análise dos resultados da calibração de cada termopar usado para definir o valor de referência.

referência			Termopar I 01			Termopar I 02			Termopar I 03		
t	fem	inc	fem	inc	En	fem	inc	En	fem	inc	En
°C	µV	°C	µV	°C		µV	°C		µV	°C	
0,00	-29,8	0,074	-29,0	0,10	0,2	-30,3	0,0021	0,2	-30,6	0,055	0,2
29,7646	1172,1	0,042	1171,7	0,014	0,2	1172,5	0,055	0,1	1172,2	0,064	0,01
156,5985	6478,5	0,72	6478,1	1,1	0,01	6477,0	0,65	0,04	6481,5	0,66	0,08
231,928	9513,1	0,80	9511,9	1,4	0,02	9515,3	0,55	0,06	9512,0	0,54	0,03
419,527	17305,4	1,4	17311,4	1,9	0,06	17305,0	1,3	0,01	17299,7	1,3	0,07
660,323	27551,3	0,70	27554,7	0,13	0,1	27554,3	0,70	0,1	27538,5	1,0	0,2
961,78	39835,8	0,86	39834,2	1,2	0,03	39850,5	0,18	0,4	39826,4	0,19	0,3
0,00	-29,1	0,063	-28,1	0,084	0,2	-29,4	0,07	0,1	-29,8	0,001	0,3

4.3 Determinação da não homogeneidade dos termopares

Em 2006, os três termopares de 700 mm foram novamente calibrados no Inmetro por comparação em banhos termostáticos em temperaturas próximas às temperaturas dos pontos do gálio, do índio, do estanho e do zinco. Foi usado um banho Tamson modelo TXVMB70 com água na temperatura próxima ao ponto do gálio; um banho Hart modelo 6022 com óleo de silicone na temperatura próxima do ponto do índio e um banho Hart modelo 6055 com sal nas temperaturas próximas aos pontos do estanho e do zinco. A temperatura do banho foi determinada com um termômetro de resistência de platina de 25 ohms acoplado a um termômetro digital Hart modelo 1575. O valor medido com o termopar foi ajustado para o valor exato da temperatura do ponto de calibração, para que se pudesse comparar os resultados da calibração por comparação e por pontos fixos. Na temperatura próxima ao ponto do zinco, o estudo só foi realizado com dois termopares I-01 e I-02.

Este estudo teve dois objetivos:

- (i) verificar a distribuição das não homogeneidades dos fios ao longo das imersões utilizadas pelos laboratório avaliados, ou seja, de 70 mm a 430 mm, e;
- (ii) verificar se o três termopares apresentavam resultados cobertos pelas incertezas declaradas ao longo de todas as imersões testadas.

Nas figuras de 9 a 12 são mostrados os gráficos das calibrações dos termopares por comparação. Os gráficos apresentam os valores medidos por comparação em banho na imersão de 70 mm e os valores máximos e mínimos encontrados em cada ponto de calibração independente de sua imersão. Nas figuras foram adicionados o valor de referência com a barra de incerteza, determinados pelas calibrações em pontos fixos.

O estudo da não homogeneidade dos termopares tipo K foi feito através de testes de imersão. Em cada ponto de calibração os termopares foram medidos com imersão variando de 70 mm a 430 mm em intervalos de 30 mm. A não homogeneidade de cada termopar foi determinada pela diferença entre o valor de fem máximo e o valor de fem mínimo indicado pelo termopar em qualquer das imersões entre 70 mm e 430 mm. Esta variação na fem do termopar é gerada pela não homogeneidade dos fios e pelo gradiente de temperatura experimentado pelos fios. Como a temperatura dos banhos é muito estável, o valor do gradiente de temperatura é determinado pela diferença entre a temperatura do banho e a temperatura ambiente fora do

Comparação interlaboratorial realizada pela CT 11 em 2005 - 2006
Artefato: termopar de isolamento mineral tipo K

banho, cerca de 20 °C, o que explica o deslocamento no eixo x em relação a temperatura do ponto de calibração.

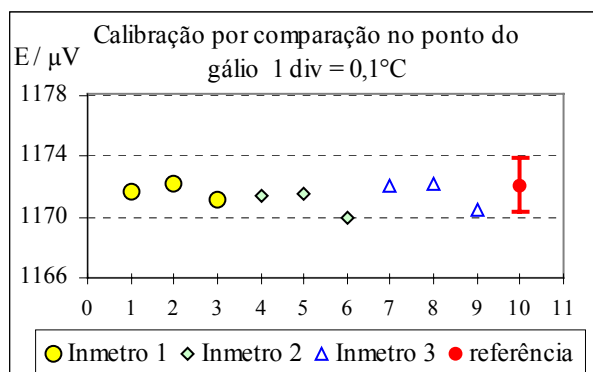


Fig. 9 – Resultados no ponto do gálio em 2006

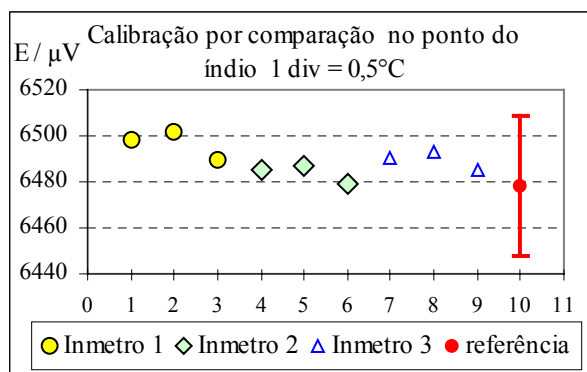


Fig. 10 – Resultados no ponto do índio em 2006

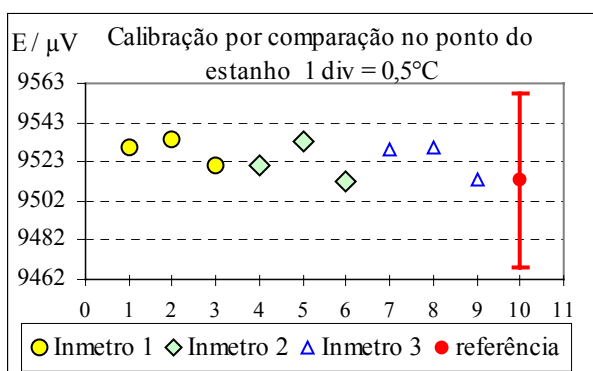


Fig. 11 – Resultados no ponto do estanho em 2006

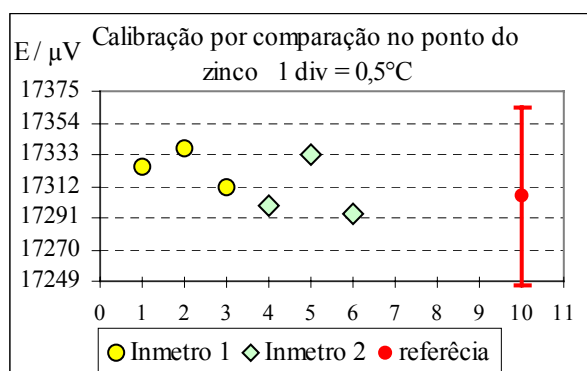


Fig. 12 – Resultados no ponto do zinco em 2006

A partir dos dados amplitude e gradiente de temperatura, nas temperaturas do ponto do gálio e do estanho, foi feita uma regressão linear para a determinação da não homogeneidade dos termopares da forma.

$$y = a \cdot (t - t_{\text{ambiente}})$$

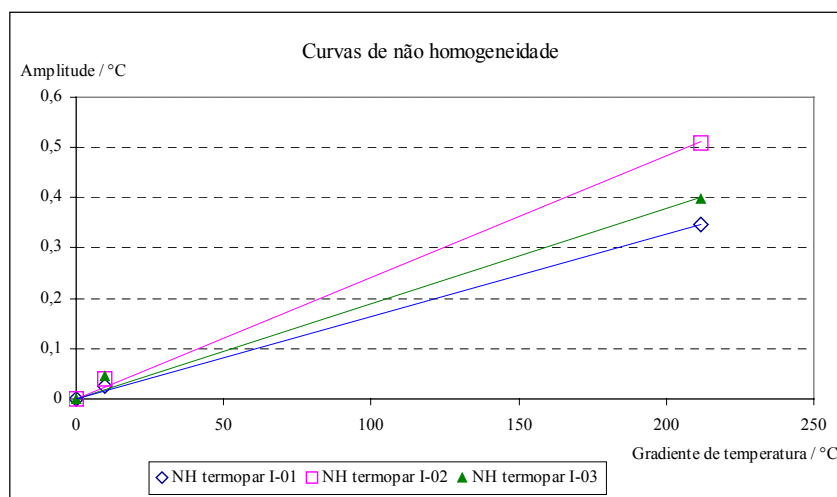


Fig. 13: Curvas de não homogeneidade dos termopares levantada a partir das temperaturas 30 °C e 232 °C

As retas de regressão foram forçadas a passar pela origem uma vez que quando todo o termopar está na mesma temperatura, pela lei dos metais intermediários, não aparece o

fenômeno da não homogeneidade dos fios; é como se medíssemos um curto nos terminais do indicador da fem.

As retas e coeficiente de correlação de cada termopar são:

- NH do termopar I-01: $y = 0,001636*(t - 20)$, $r = 0,999$
- NH do termopar I-02: $y = 0,002412*(t - 20)$, $r = 0,999$
- NH do termopar I-03: $y = 0,001888*(t - 20)$, $r = 0,993$

A tabela 3 apresenta os valores de não homogeneidade dos termopares calculados a partir das curvas nos gráficos 13 e 14.

Tabela 3: Valores da não homogeneidade dos termopares de acordo com as curvas do gráfico da figura 13

t / °C	termopar I-01	termopar I-02	termopar I-03
20	0,00	0,00	0,00
30	0,02	0,02	0,02
157	0,22	0,33	0,26
232	0,35	0,51	0,40
420	0,65	0,96	0,76
660	1,05	1,54	1,21
962	1,54	2,27	1,78

Os resultados contidos na tabela 3 evidenciam que os termopares apresentam não homogeneidades que variam ao longo do comprimento do rolo de fio a partir o do qual os artefatos foram fabricados.

5. RESULTADOS DA COMPARAÇÃO PARA OS LABORATÓRIOS

Dos 18 laboratórios inicialmente inscritos, somente a FEI não participou da comparação. Sendo assim, foram realizadas 123 medições nos 17 termopares utilizados pelos laboratórios avaliados. Desse total, 42 resultados tiveram $En > 1$. Na tabela 4 são mostrados os resultados obtidos em todos os pontos e os respectivos comentários.

Tabela 4: Número total de resultados com $En > 1$ dividido por número total de resultados por ponto.

t / °C	Resultados com $ En > 1$	total de Resultados	Comentários
0,00 (inicial)	7	15	Laboratórios 1, 4, 5, 6, 9, 14 e 17 obtiveram $En > 1$ e os laboratórios 7 e 16 não mediram esse ponto.
29,7646	8	16	Laboratórios 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, e 17 obtiveram $En > 1$ e o laboratório 16 não mediu esse ponto.
156,5985	6	17	Laboratórios 6, 8, 10, 11, 13 e 15 obtiveram $En > 1$.
231,928	7	17	Laboratórios 6, 8, 9, 10, 11, 13 e 17 obtiveram $En > 1$.
419,527	2	17	Laboratório 8 e 17 obteve $En > 1$.
660,323	5	16	Laboratórios 2, 4, 13, 14 e 15 obtiveram $En > 1$ e o laboratório 17 não mediu esse ponto.
961,78	2	16	Laboratórios 14 e 15 obtiveram $En > 1$ e o laboratório 17 não mediu esse ponto.
0,00 (final)	5	9	Laboratórios 1, 6, 9, 11 e 14 obtiveram $En > 1$ e os laboratórios 4, 5, 7, 8, 10, 12, 16 e 17 não mediram esse ponto.
Total	42	123	

5.1 Comparação dos Resultados

Nas figuras 14 a 21 são mostrados os resultados dos laboratórios nos pontos da prata, alumínio, zinco, estanho, índio, gálio e gelo comparados com o valor de referência do Inmetro (correspondente a média das calibrações dos 3 artefatos).

Comparação interlaboratorial realizada pela CT 11 em 2005 - 2006
Artefato: termopar de isolamento mineral tipo K

Como o ponto do gelo foi o ponto com maior número de laboratórios que se abstiveram de realizá-lo, não foram construídos gráficos de análise desse ponto.

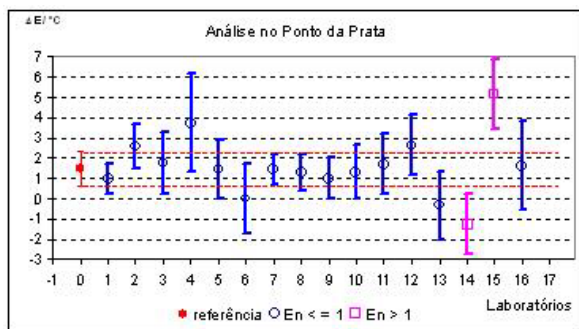


Fig. 14 – Análise dos resultados no ponto da prata

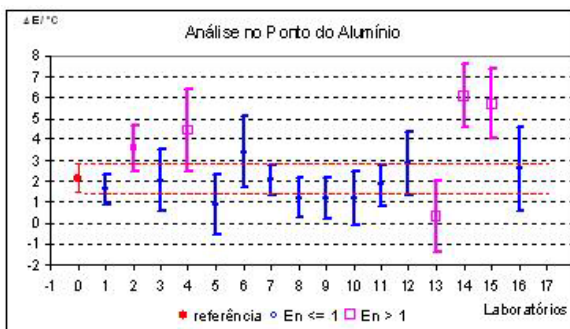


Fig. 15 – Análise dos resultados no ponto do alumínio

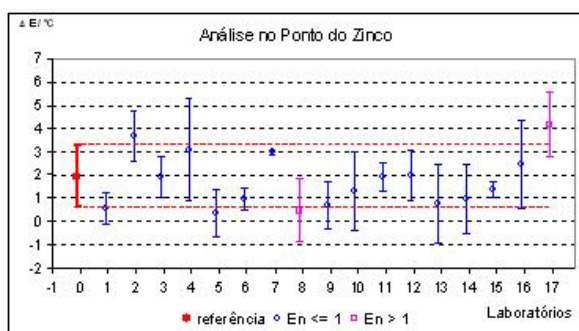


Fig. 16 – Análise dos resultados no ponto do zinco

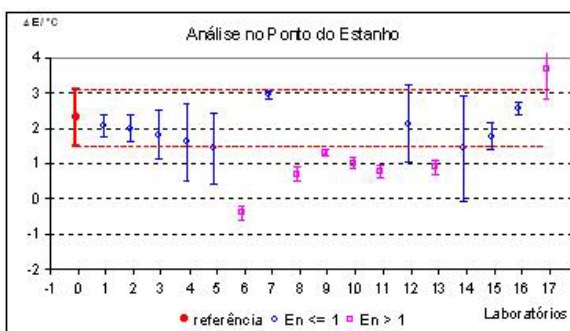


Fig. 17 – Análise dos resultados no ponto do estanho

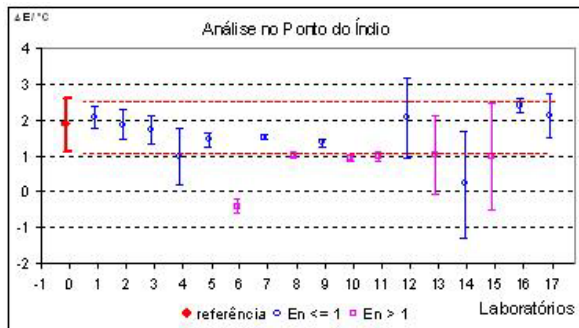


Fig. 18 – Análise dos resultados no ponto do índio

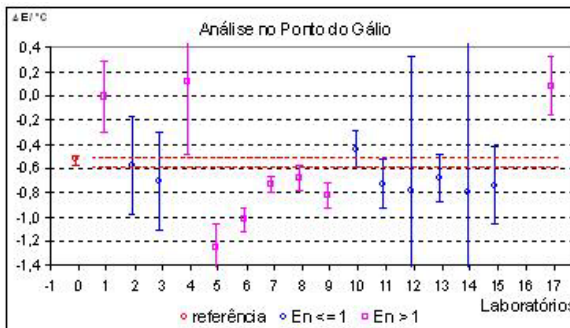


Fig. 19 – Análise dos resultados no ponto do gálio

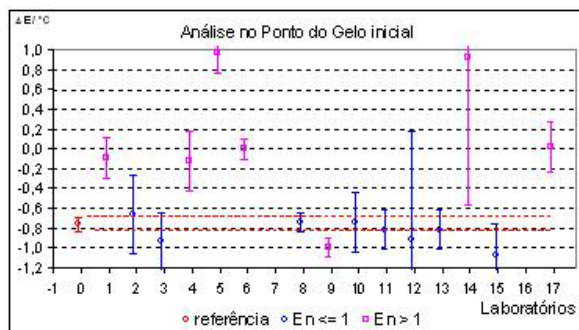


Fig. 20 – Análise dos resultados no ponto do gelo início

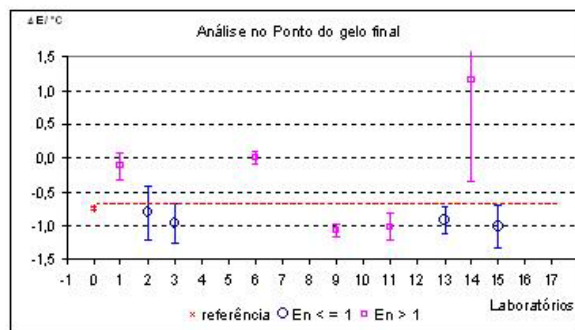


Fig. 21 – Análise dos resultados no ponto do gelo final

Podemos observar que onde houve a maior incidência de laboratórios com $En > 1$ foram nas temperaturas correspondente aos pontos do gálio e do gelo inicial.

6. DISCUSSÃO

As tabelas seguintes mostram os valores do erro normalizado em função da imersão, da incerteza e do desvio para a função de referência para os 17 laboratórios participantes da comparação em cada ponto de calibração. Após as tabelas de cada ponto de calibração é apresentada uma análise dos resultados discutindo prováveis vinculações dessas características de calibração com os valores de E_n .

6.1 Ponto da Prata

No ponto da prata, 16 laboratórios participantes trabalharam com imersões entre 80 mm e 400 mm. A tabela 5 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $E_n \leq 1$ e $E_n > 1$. A tabela 6 apresenta o resultado do desvio, incerteza, E_n e imersão de cada laboratório.

Tabela 5: E_n em função da imersão no ponto de calibração 961,78°C

Imersão	Laboratórios com $E_n \leq 1$	Laboratórios com $E_n > 1$
Não declarada	7	
80 mm	5	
150 mm	8, 13	14
170 mm	10	
180 mm	1, 11	
200 mm	4, 6, 12	
270 mm	3	
300 mm	16	15
400 mm	2, 9	

Tabela 6: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, E_n e imersão no ponto 961,78°C

Laboratório	$\Delta = E - E_{tab}$	incerteza	E_n	Imersão
* = referência	°C	°C		mm
0*	1,5	0,9	-	400
1	1,0	0,7	0,4	180
2	2,6	1,1	0,8	400
3	2,8	1,5	0,2	270
4	3,0	2,4	0,9	200
5	1,4	1,5	0,0	80
6	0,0	1,7	0,8	200
7	1,4	0,7	0,0	nd
8	1,3	0,9	0,1	150
9	1,0	1,0	0,4	400
10	0,0	1,3	0,1	170
11	1,7	1,5	0,1	180
12	2,7	1,5	0,7	200
13	-0,3	1,7	0,9	150
14	-1,2	1,5	1,6	150
15	5,2	1,7	1,9	300
16	1,6	2,2	0,1	300

Discussão dos resultados, quanto aos valores de E_n , incertezas e imersão.

1) **E_n** : Os laboratórios 14 e 15 obtiveram $E_n > 1$ no ponto da prata, o que representa 12,5% do total (100% = 16);

2) **Incertezas:** Os laboratórios 14 e 15 com $En > 1$ apresentaram valores de incerteza maiores do que a incerteza do valor de referência ($1,1^{\circ}\text{C}$). Os laboratórios 1 e 7, com incertezas de $0,7^{\circ}\text{C}$ e os laboratórios 8 e 9, com incertezas de $0,9^{\circ}\text{C}$ e $1,0^{\circ}\text{C}$, obtiveram $En \leq 0,4$;

3) **Imersão:** A imersão de 150 mm para os laboratórios 14 coincide com a do laboratório 8 ($inc = 0,9^{\circ}\text{C}$ e $En = 0,1$) e a imersão de 300 mm para o laboratório 15 coincide com a do laboratório 16 ($inc = 2,2^{\circ}\text{C}$ e $En = 0,1$). Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios 14 e 15 não tem origem na imersão.

6.2 Ponto do Alumínio

No ponto do alumínio, 16 laboratórios participantes trabalharam com imersões de 80 mm a 400 mm. A tabela 7 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $En \leq 1$ e $En > 1$. A tabela 8 apresenta o resultado do desvio, incerteza, En e imersão de cada laboratório.

Tabela 7: En em função da imersão no ponto de calibração $660,323^{\circ}\text{C}$

Imersão	Laboratórios com $En \leq 1$	Laboratórios com $En > 1$
Não declarada	7	
80 mm	5	
150 mm	8	13, 14
170 mm	10	
180 mm	1, 11	2
200 mm	6, 12	4
270 mm	3	
300 mm	16	15
400 mm	9	2

Tabela 8: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, En e imersão no ponto $660,323^{\circ}\text{C}$

Laboratório	$\Delta = E - E_{\text{tab}}$	incerteza	EN	Imersão
* = referência	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$		mm
0*	2,1	0,7	-	400
1	1,6	0,7	0,5	180
2	3,6	1,1	1,1	400
3	2,6	1,5	0,1	270
4	4,4	2,0	1,1	200
5	0,9	1,5	0,8	80
6	3,4	1,7	0,7	200
7	2,1	0,7	0,1	nd
8	1,2	0,9	0,8	150
9	1,2	1,0	0,8	400
10	-0,02	1,3	0,7	170
11	1,8	1,0	0,3	180
12	2,9	1,5	0,4	200
13	0,3	1,7	1,01	150
14	6,1	1,5	2,4	150
15	5,7	1,7	1,9	300
16	2,6	2,0	0,2	300

Discussão dos resultados, quanto aos valores de En , incertezas e imersão.

1) **En:** Os laboratórios 2, 4, 13, 14 e 15 apresentaram $En > 1$ no ponto do alumínio, o que representa 31% do total ($100\% = 16$);

2) **Incertezas:** Os laboratórios com $En > 1$ apresentaram valores de incerteza superiores à incerteza do valor de referência ($0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto os laboratórios 1 e 7, com incertezas de $0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, e os laboratórios 8 e 9, com incertezas de $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtiveram $En \leq 0,4$.

3) **Imersão:** As imersões dos laboratórios com $En > 1$ coincidem ou estão próximas com as imersões de outros laboratórios que obtiveram $En \leq 1$. Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios não tem origem na imersão.

6.3 Ponto do Zinco

No ponto do zinco, 17 laboratórios participantes trabalharam com imersões de 120 mm a 400 mm. A tabela 9 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $En \leq 1$ e $En > 1$. A tabela 10 apresenta o resultado do desvio, incerteza, En e imersão de cada laboratório.

Tabela 9: En em função da imersão no ponto de calibração 419,527°C

Imersão	Laboratórios com $En \leq 1$	Laboratórios com $En > 1$
Não declarada	7	
120 mm		17
150 mm	5, 13, 14	
170 mm	10	
180 mm	1, 11	
200 mm	4, 6, 12	
270 mm	3	
300 mm	16	8
400 mm	2, 9, 15	

Tabela 10: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, En e imersão no ponto 419,527°C.

Laboratório	$\Delta = E - E_{\text{tab}}$	Incerteza	En	Imersão
* = referência	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$		mm
0*	1,9	1,4		400
1	0,6	0,7	0,9	180
2	3,7	1,1	0,98	400
3	2,9	0,9	0,0	270
4	2,2	2,2	0,4	200
5	0,4	1,0	0,9	150
6	1,0	0,5	0,7	200
7	3,0	0,1	0,7	nd
8	0,5	0,5	1,01	300
9	0,7	1,0	0,7	400
10	-0,1	1,7	0,3	170
11	1,9	0,6	0,0	180
12	2,0	1,1	0,0	200
13	0,7	1,7	0,6	150
14	1,0	1,5	0,5	150
15	1,4	0,4	0,4	400
16	2,5	1,9	0,2	300
17	4,2	1,7	1,02	120

Discussão dos resultados, quanto aos valores de En , incertezas e imersão.

1) **En:** Os laboratórios 8 e 17 apresentaram $En > 1$ no ponto do zinco, o que representa aproximadamente 12 % do total ($100\% = 17$);

2) **Incertezas:** Os laboratórios 8 e 17, obtiveram $En > 1$, sendo que o laboratório 17 apresentou valor de incerteza de $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor superior ao do valor de referência ($1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$);

3) **Imersão:** As imersões de 120 mm a 300 mm estão dentro da média praticada pelos outros laboratórios. Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios não tem origem na imersão.

6.4 Ponto do Estanho

No ponto do estanho, 17 laboratórios participantes trabalharam com imersões de 120 mm a 400 mm. A tabela 11 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $En \leq 1$ e $En > 1$. A tabela 12 apresenta o resultado do desvio, incerteza, En e imersão de cada laboratório.

Tabela 11: En em função da imersão no ponto de calibração 231,928°C

Imersão	Laboratórios com $En \leq 1$	Laboratórios com $En > 1$
Não declarada	7	
120 mm		17
150 mm	5, 14	13
170 mm		10
180 mm	1, 2	11
190 mm	3	
200 mm	4, 12	6
210 mm		9
250 mm		8
300 mm	16	
400 mm	15	

Tabela 12: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, En e imersão no ponto 231,928°C

Laboratório	$\Delta = E - E_{tab}$	incerteza	En	imersão
* = referência	°C	°C		mm
0*	2,3	0,8		
1	2,1	0,3	0,3	180
2	2,0	0,4	0,3	180
3	3,6	0,7	0,4	190
4	2,2	1,1	0,5	200
5	1,4	1,0	0,7	150
6	-0,4	0,2	3,3	200
7	3,0	0,1	0,8	nd
8	0,7	0,2	1,9	250
9	1,3	0,1	1,2	210
10	0,0	0,2	1,6	170
11	0,8	0,2	1,8	180
12	2,1	1,1	0,1	200
13	0,9	0,2	1,7	150
14	1,4	1,5	0,5	150
15	1,8	0,4	0,6	400
16	2,6	0,2	0,3	300
17	3,7	0,9	1,2	120

Discussão dos resultados, quanto aos valores de En , incertezas e imersão.

1) **EN:** 7 laboratórios apresentaram $En > 1$ no ponto do estanho, o que representa aproximadamente 41 % do total (100% = 17);

2) **Incertezas:** Apenas o laboratório 17 dos 7 laboratórios com $En > 1$ apresentou incerteza maior do que a do valor de referência (0,8 °C);

3) **Imersão:** As imersões entre 120 mm a 250 mm, dos laboratórios com $En > 1$, estão dentro da média praticada pelos outros laboratórios. Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios não tem origem na imersão.

6.5 Ponto do Índio

No ponto do índio, 17 laboratórios participantes trabalharam com imersões de 120 mm a 300 mm. A tabela 13 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $En \leq 1$ e $En > 1$. A tabela 14 apresenta o resultado do desvio, incerteza, En e imersão de cada laboratório.

Tabela 13: En em função da imersão no ponto de calibração 156,5985°C

Imersão	Laboratórios com $En \leq 1$	Laboratórios com $En > 1$
Não declarada	7	
120 mm	17	
150 mm	5, 14	13
170 mm		10
180 mm	1, 2	11
190 mm	3	
200 mm	4, 12	6
210 mm	9	
250 mm		8, 15
300 mm	16	

Tabela 14: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, En e imersão no ponto 156,5985°C

Laboratório	$\Delta = E - E_{tab}$	incerteza	En	Imersão
* = referência	°C	°C		mm
0*	1,9	0,7		400
1	2,1	0,3	0,3	180
2	1,9	0,4	0,0	180
3	0,9	0,4	0,2	190
4	1,8	0,8	0,8	200
5	1,4	0,2	0,6	150
6	-0,4	0,2	3,0	200
7	1,5	0,1	0,5	nd
8	1,0	0,1	1,2	250
9	1,4	0,1	0,7	210
10	0,01	0,2	1,3	170
11	1,0	0,2	1,2	180
12	2,1	1,1	0,2	200
13	1,1	0,2	1,1	150
14	0,2	1,5	1,0	150
15	1,0	0,3	1,1	250
16	2,4	0,2	0,7	300
17	2,1	0,6	0,2	120

Discussão dos resultados, quanto aos valores de En , incertezas e imersão.

- 1) **En:** 6 laboratórios apresentaram $En > 1$ no ponto do índio, o que representa aproximadamente 35 % do total (100% = 17);
- 2) **Incertezas:** Os laboratórios com $En > 1$ apresentaram valores de incerteza entre 0,1° C e 0,3° C, valores inferiores ao do valor de referência (0,7 °C);

3) **Imersão:** As imersões de 150 mm a 250 mm, dos laboratórios com $En > 1$, estão dentro da média praticada pelos outros laboratórios. Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios não tem origem na imersão.

6.6 Ponto do Gálio

No ponto do gálio, 16 laboratórios participantes trabalharam com imersões de 120 mm a 250 mm. A tabela 15 mostra a distribuição dos laboratórios em função da imersão em ordem crescente, classificando aqueles que obtiveram $En \leq 1$ e $En > 1$. A tabela 16 apresenta o resultado do desvio, incerteza, En e imersão de cada laboratório.

Tabela 15: En em função da imersão no ponto de calibração 29,7646°C

Imersão	Laboratórios com $En \leq 1$	Laboratórios com $En > 1$
Não declarada	7	
120 mm		17
150 mm	13, 14	5
170 mm	10	
180 mm	2, 11	1
190 mm	3	
200 mm	12	4, 6
210 mm		9
250 mm	15	8

Tabela 16: Desvio (D) para a fem de referência, incerteza, En e imersão no ponto 29,7646°C

Laboratório	$\Delta = E - E_{tab}$	incerteza	En	Imersão
* = referência	°C	°C		Mm
0*	-0,5	0,04		
1	0,0	0,3	1,7	180
2	-0,6	0,4	0,1	180
3	-0,7	0,4	0,4	190
4	0,3	0,6	1,1	200
5	-1,3	0,2	3,5	150
6	-1,0	0,1	4,6	200
7	-0,7	0,1	2,4	Nd
8	-0,7	0,1	1,4	250
9	-0,8	0,1	2,7	210
10	0,0	0,2	0,6	170
11	-0,7	0,2	1,0	180
12	-0,8	1,1	0,2	200
13	-0,7	0,2	0,7	150
14	-0,8	1,5	0,2	150
15	-0,7	0,3	0,6	250
16				
17	0,1	0,2	2,5	120

Discussão dos resultados, quanto aos valores de En , incertezas e imersão.

1) **En:** 8 laboratórios apresentaram $En > 1$ no ponto do gálio, o que representa 50 % do total (100% = 16);

2) **Incertezas:** Desses 8 laboratórios com $En > 1$, todos apresentaram incertezas maiores que a do valor de referência (0,04 °C). Dentre esses, mesmo os 2 laboratórios que apresentaram incertezas 10 e 15 vezes maiores do que a do valor de referência obtiveram $En > 1$.

3) **Imersão:** As imersões entre 120 mm a 250 mm para os laboratórios com $En > 1$ são semelhantes as imersões praticadas pelos outros laboratórios com $En \leq 1$. Isto evidencia que a incompatibilidade dos resultados dos laboratórios não tem origem na imersão.

7. CONCLUSÕES

As incertezas das calibrações realizadas no Inmetro nos pontos 231,928 °C e 419,527 °C foram elevadas. A causa poderia ser o efeito de magnetização que ocorre no termopar tipo K nestas temperaturas ou a instabilidade do termopar.

Para avaliar se a calibração no modo ascendente ou descendente influencia os resultados, o termopar I-01 foi calibrado primeiro no sentido descendente e depois no ascendente e os termopares I-02 e I-03 foram calibrados em sentidos opostos ao primeiro (ascendente → descendente).

Nos gráficos que contêm os resultados do ponto do gelo ao ponto da prata (figuras de número 1 a 8) são mostrados os resultados dos três termopares calibrados no Inmetro nos modos ascendente e descendente. Nos pontos 0 °C, 156,5985 °C, 231,928 °C, 419,527 °C e 961,78 °C as maiores variações de fem foram encontradas para o termopar I-01. Nos pontos 29,7646 °C e 660,323 °C a maior variação foi encontrada para o termopar I-03. Logo, pode-se concluir que no modo de calibração ascendente → descendente obteve-se melhores resultados. Porém, há na literatura recomendação de que antes da calibração seja feito um recozimento a 905 °C por 10 minutos [4], o que não foi recomendado nesse trabalho. Assim, uma conclusão definitiva só poderá ocorrer quando forem realizadas calibrações nos dois sentidos após o recozimento recomendado.

Os 42 resultados com $En > 1$ representam 34% do total. Desses 42 resultados, 33 ou 79% dos resultados estão concentrados nos pontos de temperatura até o estanho (232 °C), onde os laboratórios têm incerteza mais baixa. Na tabela 5 os laboratórios estão agrupados em três intervalos de incertezas e nela é apresentada a distribuição dos En pelos intervalos.

Tabela 17: Distribuição dos En com o intervalo das incertezas

t / °C	I ≥ 1°C	Nº Labs En >1	Nº Labs 1 > I ≥ 0,5 °C	Nº Labs En > 1	I < 0,5°C	Nº Labs En > 1	Nº Labs	Nº Labs En > 1
0	2	1	0	0	13	6	15	7
30	2	0	1	1	13	7	16	8
157	2	0	2	0	13	6	17	6
232	4	0	2	1	11	6	17	7
420	10	1	5	1	2	0	17	2
660	13	5	3	0	0	0	16	5
962	13	2	3	0	0	0	16	2
0	1	1	0	0	8	4	9	5

Os resultados apresentados na tabela 17 evidenciam a necessidade dos laboratórios revisarem seus procedimentos para a determinação da incerteza de calibração de termopares de metais básicos em temperaturas abaixo de 250 °C.

A tabela 3 evidencia que a não homogeneidade é um fator variável dentre os vários termopares de um mesmo lote. Assim, a sua contribuição para a incerteza não poderia deixar de ser avaliada e incluída como componente do cálculo. Infelizmente não há um método padronizado para isto e, portanto, esta componente não foi considerada como componente no cálculo da incerteza, estimada apenas pela reprodutibilidade dos 3 termopares.

O alto número de $En > 1$ em temperaturas abaixo de 250 °C se deve, principalmente, às incertezas reduzidas dos laboratórios, considerando apenas as contribuições empregadas nas suas planilhas de incerteza sem levar em consideração a estabilidade do sensor quando este é submetido a temperaturas de 1000 °C.

Somente três laboratórios conseguiram obter $En < 1$ em todos os pontos, os laboratórios de número 3, 12 e 16. No entanto o laboratório 12 não reportou o ponto $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ no final e o laboratório 16 deixou de reportar os pontos $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $29,7646\text{ }^{\circ}\text{C}$.

REFERÊNCIAS

1. Cesar Leopoldo de Souza, Avaliação metrológica da estabilidade termoelétrica do termopar tipo K, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, Programa de Pós-graduação em Metrologia, para a Qualidade Industrial, PUC RJ, Junho de 2003, pág. 24.
2. R.E. Bedford et al, Techniques for approximating the ITS-90, BIPM Working Group 2, 1990, pp148-149.
3. Guia para a Expressão de Incerteza de Medição.
4. Temperature measurement errors with type K (Cromel vs Alumel) thermocouples due to short-ranged ordering in Cromel , T.G. Kollie *et al*, Rev. Sci. Instrum. Vol. 46 N° 11, pp 1447-1461.