



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

CENTRO DE INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA
Núcleo de Qualidade Metrológica

Proc. 1104/11/16134

AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO ASSOCIADAS AO ENSAIO METROLÓGICO DE CALORÍMETROS SEMI-ADIABÁTICOS DE LANGAVANT NO LCAM/LNEC

Estudo realizado no âmbito do Projecto de Investigação
"Reforço das Capacidades Metrológicas nos Domínios das
Grandezas Comprimento,

Lisboa • Abril de 2008

I&D INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO 161/2008 – NQM

Avaliação de Incertezas de Medição Associadas ao Ensaio Metrológico de Calorímetros Semi-adiabáticos de Langavant no LCAM/LNEC

Resumo

Este relatório apresenta a avaliação de incertezas de medição associadas ao ensaio metrológico de calorímetros semi-adiabáticos de Langavant efectuado pelo LCAM/LNEC. Neste contexto, o presente relatório contém uma descrição do instrumento de medição em estudo e uma análise das metodologias disponíveis para a avaliação pretendida, atendendo aos modelos matemáticos aplicados neste ensaio metrológico. Em particular, recorre-se à metodologia probabilística de determinação da matriz de variância-covariância e à metodologia do Guia ISO de avaliação de incertezas de medição (GUM) aplicada numa regressão linear. Por último, procede-se à exposição de um estudo experimental.

Measurement Uncertainty Evaluation in Semi-adiabatic Langavant Calorimeters Metrological Test at LCAM/LNEC

Abstract

This report presents the measurement uncertainty evaluation related to the metrological test of semi-adiabatic Langavant calorimeters carried out by LCAM/LNEC. In this context, the following report contains the description of the studied measurement instrument and the analysis of the available methods for the desired evaluation, taking into account the mathematical models applied on the metrological test. In particular, the use of the variance-covariance matrix probabilistic method and the ISO Guide for the evaluation of measurement uncertainty (GUM) method applied to a linear regression. Finally, an experimental study is presented.

Évaluation des Incertitudes de Mesurage Associées au Essai Métrologique de Calorimètres Semi-adiabatiques de Langavant au LCAM/LNEC

Résumé

Ce rapport présente l'évaluation des incertitudes de mesurage associées au essai métrologique de calorimètres semi-adiabatiques de Langavant effectué par LCAM/LNEC. Dans ce contexte, le présent rapport contient une description de l'instrument de mesurage en étude et une analyse des méthodologies disponibles pour l'évaluation prétendue, étant donné les modèles mathématiques appliqués dans l'essai métrologique. En particulier, on recourt à la méthodologie probabiliste de détermination de la matrice variance-covariance et à la méthodologie du Guide ISO d'évaluation des incertitudes de mesurage (GUM) appliquée dans une régression linéaire. En dernier, on procède à l'exposition d'une étude expérimentale.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO SEMI-ADIABÁTICO DE LANGAVANT.....	3
3	AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO.....	7
	3.1 Breve análise comparativa das metodologias disponíveis.....	7
	3.2 Modelos matemáticos aplicados no ensaio metrológico de um calorímetro semi-adiabático de Langavant.....	8
	3.3 Selecção das metodologias e avaliação de incertezas de medição.....	9
	3.4 Avaliação de incertezas associadas à aplicação de uma regressão linear na medição.....	11
	3.5 Exposição de um estudo experimental	11
4	CONCLUSÕES.....	17
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21

1 INTRODUÇÃO

O Núcleo de Qualidade Metrológica (NQM) do Centro de Instrumentação Científica tem, entre outras funções, a elaboração de estudos no contexto da Metrologia aplicada, onde se inserem competências no desenvolvimento e aplicação de metodologias de calibração e ensaio metrológico de instrumentação científica e na avaliação de incertezas inerente a esses processos.

O presente estudo, visando a *avaliação de incertezas de medição associadas ao ensaio metrológico de calorímetros semi-adiabáticos de Langavant no LCAM/LNEC*, insere-se no âmbito do processo “Reforço das capacidades metrológicas nos domínios das grandezas comprimento, massa, pressão e temperatura”, traduzindo uma nova aplicação metrológica e alargando a sua intervenção no domínio das grandezas e unidades de calor.

Deve-se realçar, também, que o presente estudo resulta de uma solicitação do Núcleo de Betões inserido no Departamento de Materiais do LNEC, reflectindo a colaboração que tem sido estabelecida entre o NQM e outras unidades orgânicas, procurando soluções para responder a necessidades de âmbito metrológico que, necessariamente, resultam da sua actividade experimental.

Finalmente, destaca-se o interesse na divulgação deste tipo de estudos por permitir uma disseminação de conhecimento considerado relevante para a actividade experimental e, simultaneamente, por constituir um elemento documental de evidência da metodologia aplicada de cálculo de incertezas de medição, em auditorias realizadas aos laboratórios de ensaio acreditados ou em vias de acreditação no âmbito do Sistema Português da Qualidade para os quais se desenvolveu, quer o presente estudo, quer a sua tradução prática no ensaio metrológico de calorímetros semi-adiabáticos de Langavant.

No capítulo 2 do presente relatório descreve-se o calorímetro semi-adiabático de Langavant no que se refere à sua constituição interna e à sua utilização no ensaio de medição de calor de hidratação de cimentos, destacando-se a relevância das suas propriedades físicas – coeficiente de dissipação e capacidade térmica – no modelo matemático da grandeza calor de hidratação e cuja quantificação é obtida mediante a realização dum ensaio metrológico.

No capítulo 3 promove-se uma análise comparativa das metodologias disponíveis no âmbito da avaliação de incertezas de medição com vista à selecção da metodologia mais apropriada ao ensaio metrológico em estudo, atendendo aos modelos matemáticos utilizados.

Concretiza-se a análise efectuada com a exposição de um estudo experimental.

Por último, no capítulo 4 são enumeradas as conclusões obtidas com a realização do presente estudo.

2 DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO SEMI-ADIABÁTICO DE LANGAVANT

O calorímetro semi-adiabático de Langavant desempenha um papel fundamental no ensaio de medição de calor de hidratação de cimentos, realizado de acordo com as indicações presentes na norma NP EN 196-9 [1].

Neste ensaio, uma amostra de argamassa fresca é introduzida no calorímetro, pretendendo-se determinar a quantidade de calor libertada em função do aumento de temperatura verificado no seu interior relativamente ao ambiente envolvente. Este aumento de temperatura é avaliado com recurso a um termómetro de resistência de platina colocado no interior do calorímetro de ensaio, sendo a temperatura ambiente medida, de forma idêntica, num calorímetro auxiliar colocado numa região próxima do calorímetro de ensaio.

No que se refere aos seus elementos constituintes, o calorímetro auxiliar é idêntico ao calorímetro de ensaio, diferenciando-se apenas pelo facto de conter, no seu interior, uma amostra de argamassa inerte (com pelo menos 12 meses de idade), onde o fenómeno de libertação de calor tem um efeito que é considerado desprezável.

Na tabela seguinte, é possível evidenciar os diversos elementos constituintes de ambos os calorímetros assim como as suas características mais relevantes.

Tabela 1: Componentes do calorímetro semi-adiabático de Langavant [1].

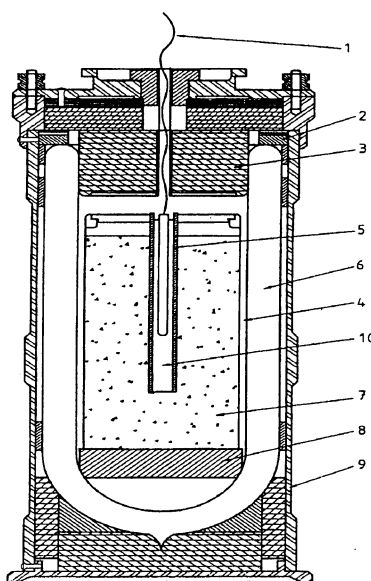
Designação	Função	Material	Dimensões
Frasco isotérmico	Isolamento térmico	Vidro borosilicato revestido a prata	Diâmetro interno: 95 mm Diâmetro externo: 120 mm Profundidade: 280 mm
Disco	Apoio e distribuição uniforme de carga	Borracha	Diâmetro: 85 mm Espessura: 20 mm
Contentor	Suporte e alojamento	Duralumínio	Espessura: 3 mm
Apoio	Apoio e isolamento térmico	Poliestireno expandido	Espessura: 40 mm a 50 mm
Junta	Posicionamento e estanquidade	Borracha	Espessura: 5 mm
Rolha inferior	Isolamento térmico	Poliestireno expandido	Diâmetro: 95 mm Espessura: 50 mm
Rolha central	Isolamento térmico e estanquidade	Espuma de borracha	Diâmetro: 120 mm
Rolha superior	Posicionamento e estanquidade	Duralumínio	----

Dos restantes elementos necessários à realização do ensaio, destacam-se:

- termómetros de resistência de platina e respectiva ponte de medição associada, com uma gama de medição mínima compreendida entre 20 °C e 60 °C e uma potência térmica dissipada inferior a 3 mW;

- recipiente cilíndrico com um volume aproximado de 800 cm³, preparado para receber a amostra de argamassa ensaiada;
- bainha de separação entre a amostra e o termómetro de resistência de platina;
- óleo mineral fluído, para melhoria da uniformidade térmica entre a amostra ensaiada e o termómetro de resistência de platina.

Na figura seguinte ilustra-se, de forma esquemática, a montagem experimental associada à realização do ensaio de hidratação de cimentos, nomeadamente, os elementos mencionados anteriormente.



Legenda:

1 – Termómetro de resistência de platina	6 – Frasco isotérmico
2 – Junta	7 – Amostra de argamassa
3 – Rolha	8 – Disco
4 – Recipiente	9 – Contentor
5 – Bainha	10 – Óleo

Figura 1: Constituição esquemática do calorímetro de ensaio [1].

Num regime estacionário, o calor de hidratação do cimento presente na amostra é equivalente à soma da quantidade de calor acumulada no calorímetro de ensaio com a quantidade de calor dissipada para o meio envolvente durante o período de ensaio. O correspondente aumento de temperatura depende, essencialmente, das características físico-químicas do cimento estando, em regra, compreendido entre 10 K e 50 K.

Deste modo, o ensaio traduz-se matematicamente na determinação da grandeza calor de hidratação, q , expressa em joule por grama de cimento, dada pela expressão

$$q = \frac{C}{m_c} \Delta \theta_i + \frac{1}{m_c} \sum_{i=0}^n \bar{\alpha}_i \cdot \overline{\Delta \theta}_i \cdot \Delta t_i \quad , \quad (1)$$

onde:

- C – capacidade térmica total do conjunto formado por calorímetro de ensaio, recipiente e amostra ensaiada ($J \cdot K^{-1}$);
- m_c – massa de cimento presente na amostra ensaiada (g);
- $\Delta \theta_i$ – diferença de temperatura entre o calorímetro de ensaio e o calorímetro auxiliar no instante t_i de realização do ensaio (K);
- $\bar{\alpha}_i$ – coeficiente de dissipação térmica médio relativo ao período de tempo de realização do ensaio compreendido entre t_i e t_{i-1} ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$);
- $\overline{\Delta \theta}_i$ – diferença de temperatura média para o período de tempo de realização do ensaio compreendido entre t_i e t_{i-1} (K);
- Δt_i – intervalo de tempo compreendido entre os instantes t_i e t_{i-1} do ensaio (h).

Note-se que, a primeira parcela da expressão (1) corresponde à quantidade de calor acumulada no calorímetro de ensaio enquanto que a segunda parcela se refere à quantidade de calor dissipada para o meio envolvente.

Da expressão (1) salienta-se, a grandeza capacidade térmica total determinada pelo somatório das capacidades térmicas dos elementos presentes na realização do ensaio (calorímetro, recipiente e amostra ensaiada), traduzida matematicamente por

$$C = c_{c+s} \cdot (m_c + m_s) + c_w \cdot m_w + c_r \cdot m_r + C_{cal} \quad , \quad (2)$$

onde:

- c_{c+s} – capacidade térmica mássica do cimento e da areia ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$);
- m_c – massa de cimento presente na amostra (g);
- m_s – massa de areia presente na amostra (g);
- c_w – capacidade térmica mássica da água ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$);
- m_w – massa de água presente na amostra (g);
- c_r – capacidade térmica mássica do recipiente ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$);

- m_r – massa do recipiente (g);
- C_{cal} – capacidade térmica do calorímetro ($J \cdot K^{-1}$).

No que se refere ao coeficiente de dissipação térmica médio, este é obtido com base num modelo matemático linear

$$\bar{\alpha}_i = a + b \cdot \overline{\Delta\theta}_i, \quad (3)$$

em que a e b representam os parâmetros da regressão linear $\alpha = f(\Delta\theta)$ expressos, respectivamente, em ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$) e ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-2}$).

Atendendo ao conjunto de grandezas mencionadas anteriormente destacam-se, pela sua associação intrínseca ao calorímetro semi-adiabático de Langavant, as grandezas **capacidade térmica do calorímetro e coeficiente de dissipação térmica**. Dada a sua relevância, a norma de ensaio [1] prevê a realização de um ensaio metrológico próprio visando a determinação de estimativas destas grandezas, posteriormente utilizadas na determinação, por via indirecta, da grandeza calor de hidratação de acordo as expressões (1) e (2).

Sob uma perspectiva metrológica, o nível de exactidão destas estimativas é avaliado com base na determinação das suas incertezas de medição, as quais resultam da sua caracterização metrológica, incluindo os efeitos associados à metodologia e à instrumentação utilizadas na concretização do respectivo ensaio.

3 AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO

3.1 Breve análise comparativa das metodologias disponíveis

A avaliação de incertezas de medição aplicada a um processo descrito por um modelo matemático do tipo,

$$y = f(x_1, \dots, x_N) \quad , \quad (4)$$

em que x_i representa as estimativas das grandezas de entrada e y a estimativa da grandeza de saída, pode ser interpretada, na perspectiva da abordagem probabilística da medição, como a determinação da distribuição de valores da grandeza de saída como consequência da distribuição de valores das grandezas de entrada.

Esta análise pode ser concretizada recorrendo a diferentes abordagens suportadas em métodos com maior ou menor grau de complexidade e com diferentes campos de aplicação, destacando-se as seguintes:

- método analítico (convolução de funções de probabilidade);
- método probabilístico de determinação da matriz de variância-covariância;
- método GUM baseado na aproximação por expansão em série de Taylor (de 1ª ordem ou de 2ª ordem);
- métodos de simulação numérica (por exemplo, o método de Monte Carlo).

Em face de um problema concreto, uma dificuldade inerente à actividade metrológica consiste na selecção de uma das opções anteriores que permita um equilíbrio entre o grau de dificuldade e esforço associados à aplicação de cada método e o grau de exactidão que cada qual permite atingir.

Em regra, o método analítico produz as soluções exactas mas envolve um grau de complexidade que o torna pouco atractivo ou até exequível para grande parte dos problemas.

Por sua vez, o método probabilístico citado tem uma aplicação de natureza analítica e, como tal, possui a vantagem da exactidão das soluções obtidas, estando dependente de se encontrarem soluções viáveis para a determinação dos parâmetros em causa com base na axiomática desenvolvida no âmbito da Teoria das Probabilidades.

O método GUM possui vantagens e limitações bem conhecidas, conduzindo a soluções exactas no caso de modelos matemáticos lineares com amostragens adequadas das grandezas de entrada, tendo desvantagens quando aplicado a modelos significativamente não-lineares e

quando a sua aplicação envolve aproximações baseadas em critérios subjectivos relacionadas com grandezas predominantes, entre outras.

Por último, o método de Monte Carlo constitui a metodologia mais abrangente, cobrindo uma larga variedade de modelos matemáticos e possuindo um desempenho robusto e eficaz desde que se utilizem ferramentas numéricas devidamente validadas. É, no entanto, um método aproximado e, como tal, a sua aplicação deve ser ponderada quando, face a um problema concreto, se dispõe de métodos exactos e de fácil aplicação.

No presente caso, atendendo aos modelos matemáticos envolvidos na realização do ensaio metrológico, são conhecidas as soluções analíticas – exactas – para exprimir as incertezas de medição associadas às estimativas das mensurandas de interesse, com base no recurso à via probabilística de determinação da matriz de variância-covariância e à metodologia GUM.

3.2 Modelos matemáticos aplicados no ensaio metrológico de um calorímetro semi-adiabático de Langavant

O ensaio metrológico de um calorímetro semi-adiabático de Langavant traduz-se na determinação das seguintes grandezas:

- capacidade térmica do calorímetro, C_{cal} ;
- coeficiente de dissipação térmica, α , mediante a obtenção dos parâmetros a e b da relação linear da grandeza de entrada diferença de temperatura entre o calorímetro de ensaio e o calorímetro auxiliar com a grandeza de saída coeficiente de dissipação térmica.

No primeiro caso, o modelo matemático associado à grandeza capacidade térmica do calorímetro corresponde à média aritmética resultante da realização de um conjunto de n medições:

$$\hat{C}_{cal} = \overline{C}_{cal} = \sum_{i=1}^n C_{cal_i} . \quad (5)$$

No segundo caso, os modelos matemáticos aplicados resultam da utilização do método dos mínimos quadrados visando a determinação dos parâmetros a e b mediante a utilização das seguintes relações:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i - \bar{y} \sum_{i=1}^n x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2} , \quad (6)$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} . \quad (7)$$

Refira-se que a expressão (6) dispõe de uma forma alternativa computacionalmente mais robusta (evitando a ocorrência de situações de eliminação computacional de valores atribuídos a variáveis, geradora de potenciais incorrecções):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}) \cdot (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} . \quad (8)$$

No caso em estudo, as expressões aplicadas são, portanto,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha}) \cdot (\Delta \theta_i - \bar{\Delta \theta})}{\sum_{i=1}^n (\Delta \theta_i - \bar{\Delta \theta})^2} , \quad (9)$$

$$a = \bar{\alpha} - b \cdot \bar{\Delta \theta} . \quad (10)$$

3.3 Selecção das metodologias e avaliação de incertezas de medição

Na sequência do exposto na secção anterior, existem duas grandezas em avaliação e, conseqüentemente, duas análises distintas visando a estimativa da incerteza de medição.

No primeiro caso, em que a estimativa da grandeza capacidade térmica do calorímetro é determinada como uma média de n observações, a estimativa da incerteza associada resulta da determinação do desvio-padrão experimental da média, quantificado como a raiz quadrada da variância experimental da média, cuja expressão é a seguinte:

$$s^2(\bar{C}_{\text{cal}}) = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{cal},i} - \bar{C}_{\text{cal}})^2}{n \cdot (n-1)} . \quad (11)$$

No segundo caso, associado à aplicação do método dos mínimos quadrados e à conseqüente determinação de dois parâmetros de uma regressão linear, resultam três componentes de incerteza, duas delas associadas às variâncias dos parâmetros obtidos, a e

b e a terceira associada à covariância relacionada com a correlação destes parâmetros.

Neste contexto, a aplicação do método probabilístico de determinação das variâncias e covariâncias, por possuir soluções exactas conhecidas, revela-se como a mais apropriada para a determinação da pretendida matriz de variância-covariância.

As soluções analíticas conhecidas [2], aplicadas concretamente ao presente caso, são as seguintes:

$$\text{var}(a) = \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\overline{\Delta\theta}^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2} \right], \quad (12)$$

$$\text{var}(b) = \frac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2}, \quad (13)$$

$$\text{cov}(a, b) = \frac{-\sigma^2 \cdot \overline{\Delta\theta}}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2}, \quad (14)$$

sendo $\sigma^2 = \text{var}(\epsilon_i)$, em que ϵ_i representa os erros residuais.

As expressões apresentadas permitem construir a matriz de variância-covariância,

$$\begin{bmatrix} \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\overline{\Delta\theta}^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2} \right] & \frac{-\sigma^2 \cdot \overline{\Delta\theta}}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2} \\ \frac{-\sigma^2 \cdot \overline{\Delta\theta}}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2} & \frac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta\theta_i - \overline{\Delta\theta})^2} \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Esta matriz constitui o resultado final do processo de avaliação de incertezas de medição associadas aos parâmetros da regressão linear, aplicáveis no subsequente processo de medição desenvolvido nos ensaios laboratoriais.

3.4 Avaliação de incertezas associadas à aplicação de uma regressão linear na medição

A propagação de incertezas resultante da presença de componentes paramétricas de uma regressão linear implica o recurso a uma metodologia apropriada. Tratando-se de um modelo linear, a aplicação da metodologia GUM [3] revela-se como adequada a esse efeito, uma vez que se enquadra no tipo de modelo para o qual esta conduz a soluções exactas. Assim, admitindo que a expressão da regressão linear tem a forma apresentada em (3), i.e.,

$$\alpha = a + b \cdot \Delta \theta \quad , \quad (16)$$

a Lei de Propagação de Incertezas pode escrever-se como:

$$u^2(\alpha) = \left(\frac{\delta \alpha}{\delta a}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{\delta \alpha}{\delta b}\right)^2 \cdot u^2(b) + \left(\frac{\delta \alpha}{\delta \Delta \theta}\right)^2 \cdot u^2(\Delta \theta) + 2 \cdot \left(\frac{\delta \alpha}{\delta a}\right) \cdot \left(\frac{\delta \alpha}{\delta b}\right) \cdot u(a) \cdot u(b) \cdot r(a, b) \quad (17)$$

ou, ainda,

$$u^2(\alpha) = u^2(a) + (\Delta \theta)^2 \cdot u^2(b) + b^2 \cdot u^2(\Delta \theta) + 2 \cdot (\Delta \theta) \cdot u(a) \cdot u(b) \cdot r(a, b) \quad (18)$$

notando-se que o último termo, onde se encontra o coeficiente de correlação, r , pode ser obtido a partir do valor da covariância mediante a utilização da relação

$$u(a) \cdot u(b) \cdot r(a, b) = \text{cov}(a, b) \quad . \quad (19)$$

3.5 Exposição de um estudo experimental

O ensaio metrológico visando a obtenção das mensurandas de interesse – capacidade térmica do calorímetro e coeficiente de dissipação – é realizado de acordo com a metodologia expressa na norma NP EN 196-9 [1].

Esta metodologia de ensaio consiste no estabelecimento de diversos regimes estacionários de temperatura no interior do calorímetro de ensaio, pressupondo a utilização de um cilindro normalizado de alumínio, cujas dimensões são idênticas às do recipiente utilizado em ensaios de determinação de calor de hidratação de cimentos.

Este cilindro possui embebida uma resistência eléctrica que permite a libertação de energia, por efeito de Joule, mediante a aplicação de uma tensão eléctrica aos seus terminais. Deste modo, atingido um regime estacionário, o coeficiente de dissipação térmica pode ser determinado com base na potência térmica libertada, P , e na diferença de temperatura entre o calorímetro de ensaio e o calorímetro auxiliar, i.e.,

$$P = \frac{V^2}{R} = \alpha \cdot \Delta\theta \quad , \quad (20)$$

em que V corresponde à tensão eléctrica expressa em volt e R é a resistência eléctrica em ohm.

A expressão anterior pode ser escrita em ordem ao coeficiente de dissipação térmica (expresso em $\text{J}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):

$$\alpha = 3600 \frac{V^2}{R \cdot \Delta\theta} \quad . \quad (21)$$

Na tabela seguinte, procede-se à exposição de um estudo experimental, apresentado-se os dados recolhidos nos diversos regimes estacionários estabelecidos (de forma a abranger toda a gama de medição da diferença de temperatura) e os correspondentes valores do coeficiente de dissipação térmica obtidos mediante a expressão (21). Na figura 2, promove-se a representação gráfica da relação experimental obtida entre a diferença de temperatura e o coeficiente de dissipação térmica.

Tabela 2: Dados experimentais para a determinação da relação linear entre a diferença de temperatura e o coeficiente de dissipação térmica.

Temperatura do calorímetro de ensaio (°C)	Temperatura do calorímetro auxiliar (°C)	Tensão eléctrica (V)	Resistência eléctrica (Ω)	Diferença de temperatura (K)	Coeficiente de dissipação térmica ($\text{J}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
28,73	20,48	20,011	2073,7	8,25	84,26
32,93	20,33	25,009	2073,6	12,60	86,18
37,01	20,22	29,012	2073,5	16,79	87,04
43,99	20,02	35,003	2073,3	23,97	88,75
55,02	20,08	42,997	2073,0	34,94	91,89

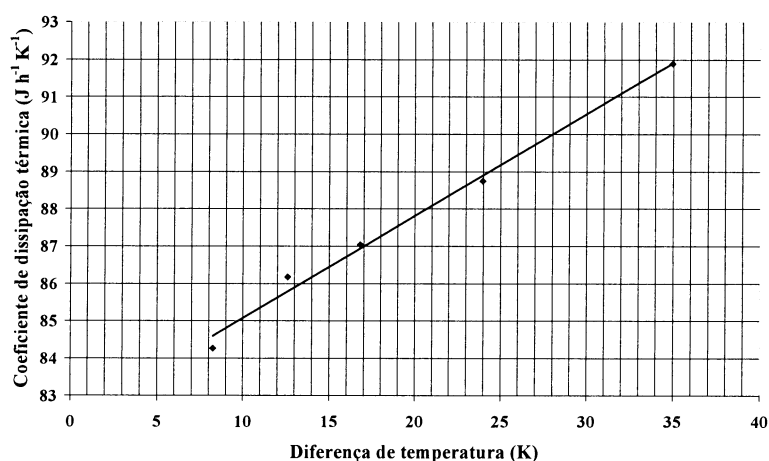


Figura 2: Relação experimental entre a diferença de temperatura e o coeficiente de dissipação térmica.

A tabela seguinte indica os parâmetros da regressão linear pretendida entre a diferença de temperatura e o coeficiente de dissipação térmica.

Tabela 3: Parametrização da regressão linear.

Parâmetro	Estimativa	Incerteza-padrão
a ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$)	82,3	$\pm 0,3$
b ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-2}$)	0,273	$\pm 0,015$
Covariância (a,b)		
-0,004		

Neste caso, a matriz de variância-covariância exprime-se por

$$\begin{bmatrix} 0,09 & -0,004 \\ -0,004 & 2,25 \times 10^{-4} \end{bmatrix} \cdot \quad (22)$$

Atendendo aos resultados obtidos e à incerteza-padrão da medição da diferença de temperatura ($\pm 0,3$ K) conforme citada em [1], apresentam-se na tabela seguinte, as diferentes estimativas e incertezas de medição do coeficiente de dissipação térmica ao longo da gama de medição de diferença de temperatura típica para os ensaios de determinação de calor de hidratação de cimentos.

Tabela 4: Coeficiente de dissipação térmica e respectivas incertezas de medição.

Diferença de temperatura (K)	Coeficiente de dissipação térmica ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$)	Incerteza-padrão ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$)	Incerteza expandida (95 %) ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$)
10	85,1	$\pm 0,2$	$\pm 0,7$
15	86,4	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$
20	87,8	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$
25	89,2	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$
30	90,5	$\pm 0,2$	$\pm 0,7$
35	91,9	$\pm 0,3$	$\pm 0,9$
40	93,3	$\pm 0,4$	$\pm 1,1$

A incerteza expandida declarada para um intervalo de confiança de 95 %, é obtida com base numa distribuição de probabilidade *t-Student*, considerando um número de graus de liberdade (associado à regressão linear) igual a $n-2$, em que n corresponde ao número de observações realizadas, neste caso, cinco observações.

Após a finalização do último regime estacionário, no qual a diferença de temperatura entre os dois calorímetros é mais elevada, promove-se a determinação da outra mensuranda

de interesse: a capacidade térmica do calorímetro.

Nesta fase do ensaio metrológico, termina-se a aplicação da tensão eléctrica aos terminais da resistência do cilindro e promove-se o registo, em intervalos de tempo regulares, da temperatura em ambos os calorímetros durante o conseqüente arrefecimento.

A troca de calor existente entre o calorímetro de ensaio e o meio envolvente traduz-se matematicamente por

$$-C_t \cdot d \Delta \theta = (a + b \cdot \Delta \theta) \cdot \Delta \theta \cdot dt \quad , \quad (23)$$

em que C_t corresponde à capacidade térmica total do conjunto formado pelo calorímetro e cilindro de alumínio.

Do desenvolvimento da expressão anterior obtém-se

$$C_t = \frac{a \cdot t_d}{\ln \left[\frac{(a + b \cdot \Delta \theta_i) \cdot \Delta \theta_0}{(a + b \cdot \Delta \theta_0) \cdot \Delta \theta_t} \right]} \quad , \quad (24)$$

onde t_d corresponde ao tempo decorrido desde o momento em que se desligou a alimentação eléctrica (expresso em horas), $\Delta \theta_0$ é a diferença de temperatura entre os calorímetros no momento em que se desligou alimentação eléctrica e $\Delta \theta_t$ é a diferença de temperatura entre os calorímetros no instante t_d .

Com efeito, a capacidade térmica do calorímetro utilizado no ensaio de determinação de calor de hidratação de cimentos é dada por

$$C_{\text{cal}} = C_t - C_c \quad , \quad (25)$$

em que C_c corresponde à capacidade térmica do cilindro de alumínio utilizado no ensaio metrológico e cujo valor nominal corresponde a $1851 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ conforme citado em [1].

Na tabela 5, apresentam-se os resultados relativos ao estudo experimental em análise. Faz-se notar que, a incerteza expandida declarada para um intervalo de confiança de 95 %, é obtida, novamente, com base numa distribuição de probabilidade *t-Student*, considerando um número de graus de liberdade igual a $n-1$.

Complementarmente, a figura 3 permite observar a dispersão das estimativas da grandeza capacidade térmica do calorímetro durante a realização do referido ensaio metrológico.

Tabela 5: Evolução temporal das temperaturas observadas, capacidade térmica do calorímetro e respectiva incerteza de medição.

Tempo (h)	Temperatura no calorímetro de ensaio (°C)	Temperatura no calorímetro auxiliar (°C)	$\Delta \theta$ (K)	C_t (J·K ⁻¹)	C_c (J·K ⁻¹)	C_{cal} (J·K ⁻¹)
0	55,02	20,08	34,94	-----	-----	-----
24,0	34,98	20,01	14,97	2511,7	1851	660,7
24,5	34,72	20,01	14,71	2510,8	1851	659,8
25,0	34,47	20,01	14,46	2510,9	1851	659,9
25,5	34,23	20,01	14,22	2512,1	1851	661,1
26,0	33,99	20,00	13,99	2514,5	1851	663,5
26,5	33,75	20,00	13,75	2514,0	1851	663,0
27,0	33,50	20,00	13,50	2510,6	1851	659,9
27,5	33,27	20,00	13,27	2510,4	1851	659,4
28,0	33,05	20,00	13,05	2511,4	1851	660,4
28,5	32,83	19,99	12,84	2513,7	1851	662,7
29,0	32,62	19,99	12,63	2515,1	1851	664,1
29,5	32,41	19,99	12,42	2515,8	1851	664,8
30,0	32,20	19,99	12,21	2515,7	1851	664,7
Média (J·K ⁻¹)						661,8
Incerteza-padrão (J·K ⁻¹)						± 0,6
Número de observações						13
Graus de liberdade						12
Factor de expansão						2,18
Incerteza expandida (95 %) (J·K ⁻¹)						± 1,2

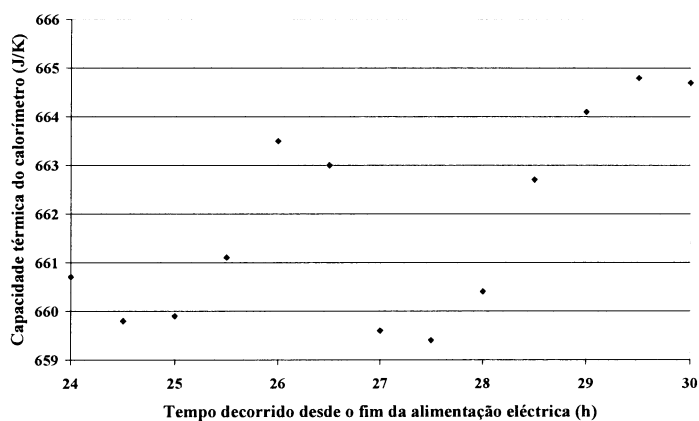


Figura 3: Dispersão das estimativas da grandeza capacidade térmica do calorímetro.

4 CONCLUSÕES

O presente estudo apresenta a abordagem metrológica adoptada visando a determinação do nível de exactidão das estimativas das grandezas coeficiente de dissipação e capacidade térmica associadas ao calorímetro semi-adiabático de Langavant, expresso nas respectivas incertezas de medição.

Os resultados apresentados permitem evidenciar a qualidade das medições destas duas grandezas, mediante a realização de um ensaio metrológico próprio e, conseqüentemente, avaliar a adequação da sua posterior utilização na determinação da grandeza calor de hidratação de cimentos, por via indirecta, essencial no contexto da acreditação de laboratórios do LNEC no Sistema Português da Qualidade.

No processo de avaliação das incertezas de medição foram utilizadas duas metodologias distintas, cada uma das quais permitindo, no contexto particular da sua utilização, a obtenção de soluções exactas. A aplicação de metodologias consoante o caso em estudo, de acordo com as suas características particulares, constitui uma das potencialidades decorrente do conhecimento científico de índole metrológica desenvolvido no Centro de Instrumentação Científica do LNEC.

Destaca-se, em particular, a aplicação das soluções analíticas associadas ao método probabilístico da matriz de variância-covariância. Este método permite a obtenção das incertezas de medição associadas às estimativas dos parâmetros relacionados com o método dos mínimos quadrados, sabendo que este possui uma vasta aplicação em diversos domínios da Ciência.

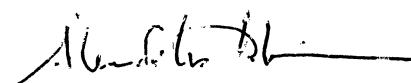
VISTOS

O Director do CIC,

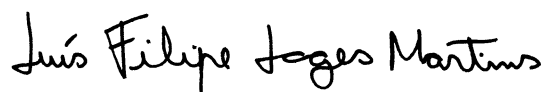


Francisco Carvalhal
Investigador Coordenador

AUTORIA



Álvaro Silva Ribeiro
Lic.º Física Tecnológica, Doutor
Investigador Auxiliar, Chefe do NQM



Luís Filipe Lages Martins
Eng.º Mecânico
Bolsheiro de Iniciação à Investigação Científica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NP EN 196-9:2006 – Métodos de ensaio de cimentos. Parte 9: Calor de hidratação. Método semi-adiabático – Lisboa (Portugal): Instituto Português da Qualidade (IPQ), Outubro de 2006.
- [2] Mood, A. *et al.*, – *Introduction to the theory of statistics*. 3rd edition. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1974.
- [3] *Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Genève (Suiça): International Organization for Standardization (ISO), 1993, re-editado em 1995.

