

**VALIDAÇÃO DE PROGRAMA INFORMÁTICO
PARA CALIBRAÇÃO DE UM CALORIMETRO
DIFERENCIAL DE VARRIMENTO
E INCERTEZA ASSOCIADA
À DETERMINAÇÃO DA
ENTALPIA DE FUSÃO**

Monte da Caparica, 30 de Novembro de 2004

Luís Pimentel Real
Licenciado em Engenharia Química
Investigador Auxiliar do LNEC

Álvaro da Silva Ribeiro
Licenciado em Física Tecnológica
Assistente de Investigação do LNEC

Comunicação apresentada no 1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de
Metrologia, SMET

VALIDAÇÃO DE PROGRAMA INFORMÁTICO PARA CALIBRAÇÃO DE UM CALORIMETRO DIFERENCIAL DE VARRIMENTO E INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FUSÃO

RESUMO

Procurou-se com a presente comunicação, apresentar uma metodologia de validação de um programa informático, desenvolvido no NMPC do LNEC especificamente para a calibração de um calorímetro diferencial de varrimento (DSC) e para calcular a incerteza associada à determinação da entalpia de fusão.

Assim, após uma breve introdução, a presente comunicação expõe a formulação essencial que serviu de suporte ao desenvolvimento do programa informático referido, descreve os elementos que constituem o procedimento de validação do mesmo, apresenta o processo de estimativa da incerteza de medição e os resultados da análise efectuada.

VALIDATING SOFTWARE TO CALIBRATE A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER AND UNCERTAINTY ASSOCIATED WITH THE DETERMINATION OF FUSION ENTHALPY

SUMMARY

The main purpose of this Paper is to present a methodology for validating a software, developed at the NMPC (Plastic Materials and Composite Division) of LNEC, which was specifically designed to calibrate a differential scanning calorimeter (DSC) and to calculate uncertainty associated with the determination of fusion enthalpy.

Therefore, after a brief introduction, this paper presents the essential formulation that served as support to the development of the mentioned software. Furthermore, it describes the elements forming the validation procedure of the software and presents the method to estimate measurement uncertainty and the results of the analysis performed.

**VALIDATION D'UN LOGICIEL POUR CALIBRATION D'UN CALORIMETRE
DIFFERENTIEL DE BALAYAGE ET UNCERTITUDE ASSOCIEE A LA
DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FUSION**

RESUME

L'objectif de cette communication est de présenter une méthodologie de validation d'un logiciel, développé au NMPC (Division de matériaux plastiques et composites) du LNEC, qui a été spécifiquement conçu pour calibrer un calorimètre différentiel de balayage (DSC) et pour calculer l'incertitude associée à la détermination de l'enthalpie de fusion.

Ainsi, après une brève introduction, cette communication présente la formulation essentielle qui a été le support du développement du logiciel mentionné ci-dessus. Cette communication décrit aussi les éléments qui intègrent la méthode de validation de ce logiciel, présente le procédé utilisé pour calculer l'incertitude de mesurage et les résultats de l'analyse effectuée.

VALIDAÇÃO DE PROGRAMA INFORMÁTICO PARA CALIBRAÇÃO DE UM CALORIMETRO DIFERENCIAL DE VARRIMENTO E COMPONENTE DE INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FUSÃO

1 - Sumário

A determinação da entalpia de fusão por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permite obter informações importantes sobre as características dos polímeros e de materiais plásticos em geral, pelo que constitui uma ferramenta de grande utilidade em controle de qualidade e em trabalhos de investigação desenvolvidos no LNEC. Este tipo de equipamento necessita de ser sujeito a uma calibração envolvendo algum grau de complexidade, por incorporar, no seu procedimento, a calibração dos sistemas de medição de temperatura (em regime isotérmico e em regime dinâmico) e da quantidade de calor (ou entalpia) associada aos processos de transformação, física ou química, dos materiais.

O procedimento de calibração de entalpia envolve a determinação de uma curva polinomial de 4ª ordem, cujos coeficientes são determinados recorrendo a processos de tratamento estatístico de amostras de valores, o que conduziu ao desenvolvimento de um programa informático específico para esse efeito. Do seu desenvolvimento interno resultou a necessidade de efectuar a respectiva validação como forma de garantia da sua qualidade no que se refere à concretização dos modelos matemáticos associados.

Por outro lado, sendo este tipo de equipamentos (DSC) utilizado na determinação das quantidades de calor libertadas ou absorvidas nas reacções em estudo, revela-se igualmente importante o conhecimento da estimativa de incerteza de medição associada aos resultados obtidos, considerando que estes resultam da aplicação da referida curva polinomial de calibração através do respectivo programa de cálculo.

2 - Introdução

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é um método no qual se mede directamente a quantidade de energia (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente (análise entálpica), em atmosfera controlada e eventualmente sob pressão. O calorímetro diferencial de varrimento SETARAM DSC 92 existente no LNEC é um aparelho do tipo DSC por fluxo de calor, de grande sensibilidade, e apresenta uma gama de temperatura de trabalho entre [-150, 550°C]. Neste tipo de aparelho as amostras são aquecidas por uma fonte de calor (forno), medindo-se a diferença de temperatura entre os materiais. Como a diferença de calor que flui do forno para aqueles materiais é proporcional à diferença de temperatura medida, obtém-se indirectamente o fluxo de calor entre eles.

A análise da curva térmica obtida e a utilização do sistema de tratamento e processamento de dados, permite obter informações importantes sobre as características dos materiais. Em virtude do limite superior da gama de temperatura de trabalho ser de 550°C, esta técnica é mais adequada à caracterização de materiais orgânicos, sendo aplicada no LNEC fundamentalmente no estudo de materiais de matriz polimérica. A sua elevada sensibilidade possibilita a determinação, nestes materiais, de temperaturas e entalpias de transição, do calor específico, da estabilidade à oxidação e dos graus de cristalinidade e de pureza.

Porém, para assegurar a fiabilidade dos resultados experimentais, este tipo de equipamento necessita de ser sujeito a uma calibração dos sistemas de medição de temperatura e da quantidade de calor (ou entalpia) associada aos processos de transformação, física ou química, dos materiais. Só assim é possível correlacionar o valor medido com o valor verdadeiro da grandeza medida. Para o efeito utilizam-se, de preferência, materiais de referência orgânicos e metálicos certificados, que apresentem entalpias e temperaturas de transição bem conhecidas. Para evitar variações de influência desconhecida, deve manter-se durante a calibração as mesmas condições exteriores que são normalmente usadas durante as medições.

O procedimento de calibração de entalpia é complexo, pois envolve a determinação de uma curva polinomial de 4ª ordem. Os coeficientes da curva são determinados, no LNEC, recorrendo a processos de tratamento estatístico de amostras de valores e utilizando um programa informático em linguagem FORTRAN desenvolvido especificamente para esse efeito, o qual permite ainda estimar a incerteza de medição associada aos resultados obtidos, considerando que estes resultam da aplicação da referida curva polinomial de calibração através do respectivo programa de cálculo

3 - Processo de calibração

A área dum pico DSC (A_p) é proporcional à quantidade de calor ΔQ absorvida ou libertada durante uma transformação (física ou química) dum material, o que se exprime pela expressão seguinte:

$$A_p = K(T) \times \Delta Q \quad (1)$$

em que $K(T)$ é a função de correcção (função da temperatura), característica do aparelho em condições de trabalho pré-definidas (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno e respectiva pressão, sensibilidade do diferencial de temperatura e tipo de cápsula de amostra). Esta função de calibração relaciona-se ainda com a geometria e com a condutividade térmica do bloco de aquecimento [1].

É importante sublinhar que a função de correcção de calor varia, principalmente, com o tipo de cápsula e com o tipo de atmosfera e, sempre que sejam alteradas essas condições, é necessário efectuar uma nova calibração de calor.

A função $K(T)$ determina-se por calibração do sistema com materiais de referência susceptíveis de sofrer uma transição a uma temperatura e com uma entalpia (com exactidão igualmente conhecida). As substâncias padrão utilizadas no LNEC para esse efeito são as seguintes: mercúrio, ciclohexano, bifenil, índio, estanho, chumbo e zinco. Para efeitos de calibração, dispõe-se cerca de 50 mg de amostra do padrão numa cápsula de alumínio aberta, e registam-se as grandezas temperatura e calor durante o processo de transição do material em questão, utilizando uma velocidade de aquecimento lenta (da ordem de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). No caso de se tratar duma amostra metálica, a sua fusão deve realizar-se duas vezes, podendo usar-se no primeiro ciclo de aquecimento uma velocidade mais elevada, de forma a reduzir o tempo de ensaio. Porém, a fase final do aquecimento – correspondendo à aproximação da temperatura de fusão – é efectuada a uma velocidade não superior a $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, aproveitando-se apenas os resultados obtidos neste segundo ciclo.

Na figura 1 ilustra-se o diagrama do programa de aquecimento e de arrefecimento utilizado no DSC durante este processo, usando uma amostra de índio.

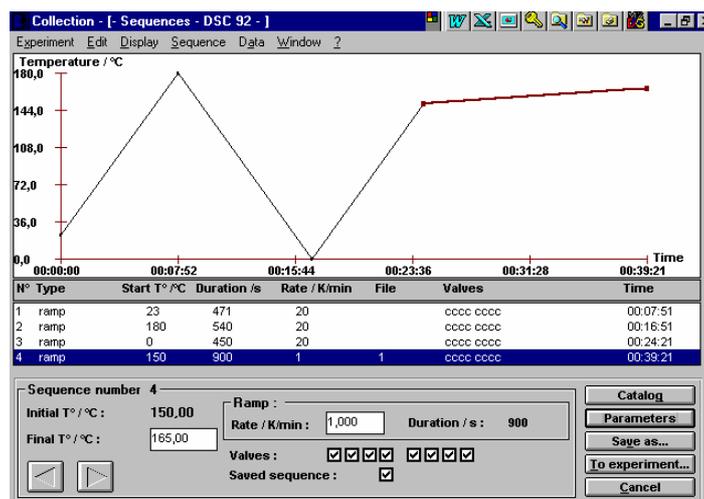


Fig. 1: Interface de programação (temperatura e tempo) dos ciclos de aquecimento, arrefecimento, 2º aquecimento e aquecimento final a velocidade mais lenta

Durante a fusão de um material não há variação da sua temperatura, sendo o calor absorvido utilizado integralmente nesse processo. Em contrapartida, o material inerte que constitui o forno e a célula de referência continua a sofrer um aumento de temperatura, de acordo com a velocidade de aquecimento programada. Após a fusão, o material fundido retoma o aquecimento, até atingir uma temperatura igual à dos materiais inertes (nessa gama de temperatura). A diferença de temperatura medida entre os materiais inerte e em estudo, que ocorre durante o processo de fusão, é proporcional ao fluxo de calor entre eles. Em resultado deste processo, o termograma DSC exhibe um pico endotérmico de fusão (figura 2), cuja integração permite obter a resposta do equipamento, ΔQ_{exp} (em unidades $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{mg}^{-1}$). Assim, efectuando um conjunto de ensaios com materiais de referência, na gama de temperatura de funcionamento do calorímetro, e dividindo este valor pelo valor convencionalmente verdadeiro da entalpia de fusão do respectivo padrão, ΔQ_{ref} (em $\text{mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$), obtém-se a sensibilidade, S (em $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$), do aparelho em diferentes pontos da escala.

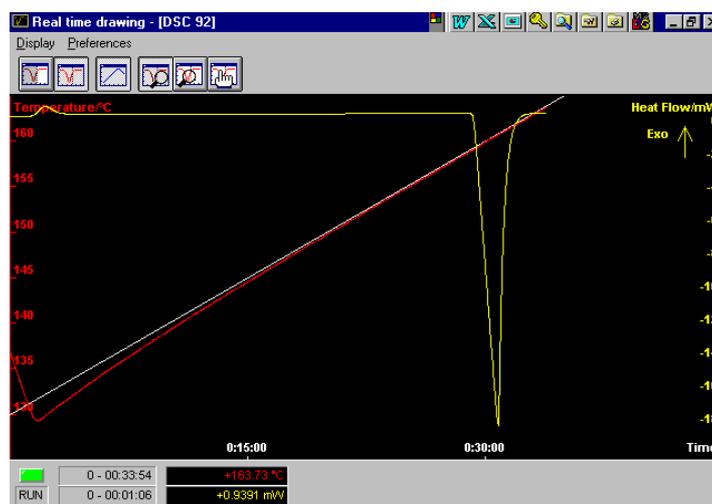


Fig. 2: Interface de ensaio (temperatura, tempo e fluxo de calor) do ciclo de aquecimento final, durante o qual ocorre a fusão do índio.

4 – Determinação da Curva de Calibração de Sensibilidade do Equipamento

O processo descrito na secção anterior permite obter um conjunto de valores de sensibilidade, para os quais, é necessário efectuar o seu ajuste a uma curva de calibração, de modo a concretizar a posterior correcção dos valores de entalpia de transição obtidos a partir de ensaios realizados no calorímetro em outros materiais.

A aproximação admitida pelo equipamento consiste numa curva polinomial de 4ª ordem, i. e., equivalente à expressão (2).

$$S = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (2)$$

em que S representa a sensibilidade (em $\mu\text{V.mW}^{-1}$), T é a temperatura de transição do padrão (em $^\circ\text{C}$) e a_i representam os coeficientes (constantes e em unidades apropriadas) da curva polinomial.

A determinação dos coeficientes pode ser concretizada recorrendo ao método dos mínimos quadrados, com polinómios ortogonais [2], cuja expressão geral é dada por:

$$y = \sum_{p=0}^4 a_p x_i^p = \sum_{p=0}^4 b_p P_p(x_i) \quad (3)$$

o que, neste caso particular, se traduz na expressão (4).

$$S = \sum_{p=0}^4 a_p T^p = \sum_{p=0}^4 b_p P_p(T) \quad (4)$$

Este método incorpora erros quando a curva polinomial não corresponde exactamente aos valores da amostra experimental (o que é o caso desta aplicação), sendo importante conhecer a sua dimensão, de modo a que a sua influência seja avaliada e que possa ser contabilizada uma componente de incerteza associada a esta fonte. Uma das formas de obter uma estimativa desta componente consiste em determinar a dispersão associada à aplicação do método, para a qual se conhece uma expressão [2]:

$$V(T_k) = s^2 \sum_p \left[\frac{P_p^2(T_k)}{\sum_i P_p^2(T_i)} \right] \quad (5)$$

sendo $V(T_k)$ a variância relativa ao valor de temperatura T_k , e s^2 é dado por:

$$s^2 = \frac{\sum D_i^2}{N - 4 - 1} \quad (6)$$

N representa o número de pontos experimentais e o somatório do segundo membro, de acordo com a expressão (7), depende dos valores de sensibilidade S , dos coeficientes B_p determinados no processo de aplicação do método dos polinómios ortogonais e dos próprios polinómios P_p , determinados no decurso da execução do programa.

$$\sum D_i^2 = \sum (S_i - \bar{S})^2 - \sum_{p=1}^4 B_p^2 \sum_i P_p^2(T_i) \quad (7)$$

A tarefa de determinação dos coeficientes da curva polinomial de calibração e da sua dispersão, pelo grau de complexidade associado às expressões envolvidas na determinação dos polinómios ortogonais, tem sido efectuada por um programa informático (designado por "CALIBQ.FOR"), desenvolvido em linguagem FORTRAN [1]. A especificidade das operações de cálculo numérico envolvidas e a necessidade de garantia da qualidade dos resultados obtidos, fundamentam a exigência deste tipo de programas informáticos serem sujeitos a um processo de validação.

Essa exigência é acrescida pelo facto desses valores dos coeficientes da curva de calibração (polinómio do 4º grau), a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 , serem responsáveis pela posterior correcção automática dos valores de entalpia indicados pelo calorímetro diferencial de varrimento. A incerteza da calibração de uma entalpia de transição, determinada pelo calorímetro diferencial de varrimento, obtém-se utilizando o mesmo programa informático, introduzindo numa linha de instrução do ficheiro de dados a temperatura de início da transição correspondente.

5 –Validação do Programa Informático

O procedimento de validação adoptado neste caso concreto, tem como base uma estrutura de análise tipo, desenvolvida no LNEC, que engloba cinco componentes, abreviadamente descritas neste artigo, podendo ser consultadas com maior detalhe em [3].

- Especificação de características funcionais e requisitos do programa informático;
- Análise do risco e determinação do *grau de integridade requerido*;
- Identificação de parâmetros e da estratégia de validação;
- Selecção de técnicas de validação;
- Avaliação global de validação e elaboração de relatório.

No que se refere às características funcionais, o desenvolvimento do programa informático recorre a funções pré-definidas da linguagem de desenvolvimento, envolvendo operações algébricas simples (somas, divisões, etc.), não se observando a existência de requisitos particulares no que refere a aspectos como a *eficiência*, a *manutibilidade* ou a *portabilidade*. Também não se identificam requisitos externos de comunicação, de interface, ou outros, nem especificações particulares de segurança ou operação (para além dos habituais procedimentos adoptados em laboratórios acreditados).

A análise de risco e determinação do *Grau de Integridade Requerido ao Sistema* (GIS) envolve uma avaliação da *criticidade* associada ao contexto em que o programa é utilizado – neste caso, considera-se do nível 3 em 4 possíveis, adoptada para programas informáticos envolvendo risco comercial – complementada pela avaliação da *complexidade de processamento* (moderada, i.e., nível 3 em 4) e da *complexidade de controlo* (simples, i.e., nível 2 em 4). O resultado atribuído ao GIS corresponde ao máximo dos GIS parciais, ou seja, igual a 3.

O passo seguinte consiste em estabelecer uma estratégia para a validação, o que resulta,

por um lado, do conhecimento dos aspectos que envolvem risco na execução do programa e, com base nessa informação, na selecção de técnicas de validação adequadas.

Os aspectos que envolvem maior componente de risco são: *a exactidão da determinação dos coeficientes da curva polinomial e a estabilidade numérica envolvida nas operações de processamento de dados.*

Por outro lado, a determinação do GIS permite um relacionamento com um conjunto de técnicas de validação cuja utilização é recomendada [3], sendo possível, conjugar as duas informações para seleccionar as técnicas a adoptar. Neste caso particular, a opção consistiu em utilizar duas técnicas distintas, cujas definições são [3]:

- Os testes de referência – técnica baseada no desenvolvimento de conjuntos de dados de referência e de resultados, com os quais é efectuada uma comparação objectiva com valores equivalentes de teste (obtidos tratando o programa informático como "caixa-negra"), recorrendo a parâmetros métricos.
- A estabilidade numérica – Técnica baseada na comparação da exactidão pretendida e da exactidão computacional. Resulta da avaliação das variações numéricas dos resultados quando comparados com as alterações (de pequena amplitude) dos dados introduzidos, encontrando-se associada a um efeito directo do tipo de algoritmos utilizados, os quais podem exacerbar os efeitos de problemas naturais do cálculo numérico ou, alternativamente, promover uma estabilidade numérica.

De notar que, no que concerne à determinação dos valores de referência, a aplicação dos testes de referência é efectuada incorporando outras duas técnicas de validação. Com efeito, essa determinação pode ser efectuada quer recorrendo às *especificações matemáticas* (técnica baseada em especificações de natureza matemática que indicam os resultados obtidos como função dos valores de entrada) do problema quer através do recurso a *programas informáticos validados* no que é designado por *avaliação "back-to-back"* (técnica baseada na comparação entre os resultados de saída de dois ou mais sistemas computacionais equivalentes, desde que baseados na mesma especificação, quando sujeitos aos mesmos valores de entrada).

5.1 – Validação Usando Testes de Referência

A realização destes testes pressupõe a adopção de um conjunto de dados de referência, a determinação de resultados de referência e a obtenção de resultados de teste.

O conjunto de dados de referência é constituído pelos valores associados aos materiais de referência certificados utilizados na calibração, com valores convencionalmente verdadeiros conhecidos e incertezas associadas ou estimadas de ΔQ_{ref} , os quais, combinados com os valores experimentais, ΔQ_{exp} , permitem obter um conjunto de valores de sensibilidade – dados de referência. Esse conjunto é apresentado no Quadro I sendo, simultaneamente, o conjunto de dados de teste.

Quadro I: Resultados dos ensaios de calibração

padrão	Temperatura de transição (°C)	Q_{exp} ($\mu V.s/mg$)	Q_t (mJ/mg)	S ($\mu V/mW$)
"borne"	-273,15	----	----	0,00

Mercúrio [4]	$-38,85 \pm 0,03$	101,96	$11,469 \pm 0,008$	8,89
Ciclohexano [5]	7	339,73	31,25	10,53
Bifenil [6]	$69,32 \pm 0,27$	1547,05	$120,41 \pm 0,57$	12,85
Índio [7]	$156,5985 \pm 0,00034$	355,82	$28,51 \pm 0,19$	12,48
Estanho [8]	$231,95 \pm 0,01$	752,13	$60,21 \pm 0,18$	12,49
Chumbo [9, 10]	$327,50 \pm 0,03$	293,58	$23,16 \pm 0,30$	12,68
Zinco [9, 10]	$419,58 \pm 0,03$	1249,00	$112,00 \pm 1,6$	11,15
"borne"	600,00	----	----	5,60

Os resultados que se apresentam no referido quadro, foram obtidos com base em ensaios executados em cápsula de alumínio aberta com atmosfera de ar e utilizando uma velocidade de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Destes, dois deles correspondem a valores não experimentais, indicados pelo fabricante do equipamento (SETARAM) para as temperaturas limite de $-273,15^{\circ}\text{C}$ (zero absoluto) e 600°C , sendo identificados pela designação "borne".

Estes dados permitem, por um lado, utilizando o programa informático a validar, obter os *resultados de teste*, expostos no Quadro II e, por outro lado, determinando os mesmos resultados usando as especificações matemáticas do problema ou usando um programa informático validado de cálculo numérico (os resultados obtidos são coincidentes para o número de algarismos significativos apresentados), obter os *resultados de referência* expostos no Quadro III. Na figura 3 é apresentada a curva polinomial ajustada com base nos coeficientes do Quadro II.

Quadro II: *Coefficientes de calibração de calor determinados pelo programa "CALIBQ.FOR"*

Desvio-padrão	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,68(211)	$1,0388855786 \cdot 10^1$	$2,3748725 \cdot 10^{-2}$	$-5,3033902 \cdot 10^{-5}$	$-4,6077271 \cdot 10^{-10}$	$1,4583943 \cdot 10^{-12}$

Quadro III: *Coefficientes de calibração de calor determinados pelo programa validado*

Desvio-padrão	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,68	$1,038885593 \cdot 10^1$	$2,37487153 \cdot 10^{-2}$	$-5,30339462 \cdot 10^{-5}$	$-4,606698 \cdot 10^{-10}$	$1,458398 \cdot 10^{-12}$

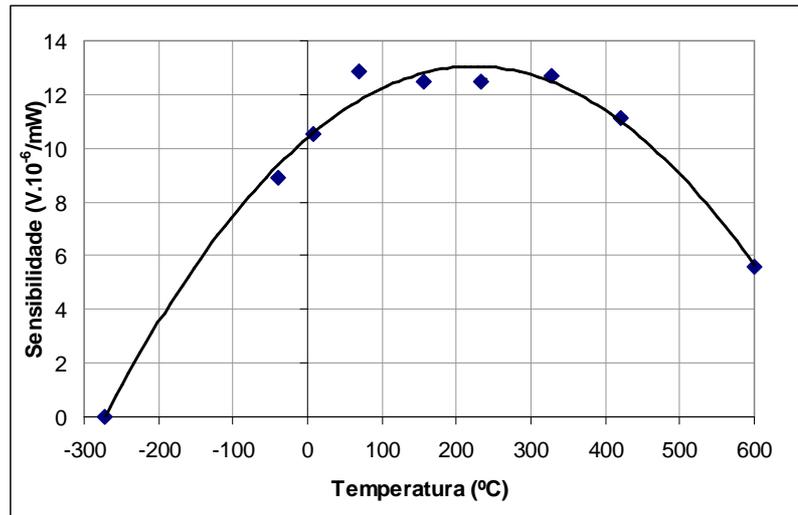


Fig. 3: Polinómio de 4ª ordem ajustado aos pontos experimentais, usando os coeficientes determinados pelo programa “CALIBQ.FOR”

A comparação de desempenho entre o programa informático a validar e os resultados expectáveis, resulta da determinação das diferenças obtidas em diferentes pontos da gama de temperatura considerada. Esses resultados ilustram-se no gráfico da figura 3.

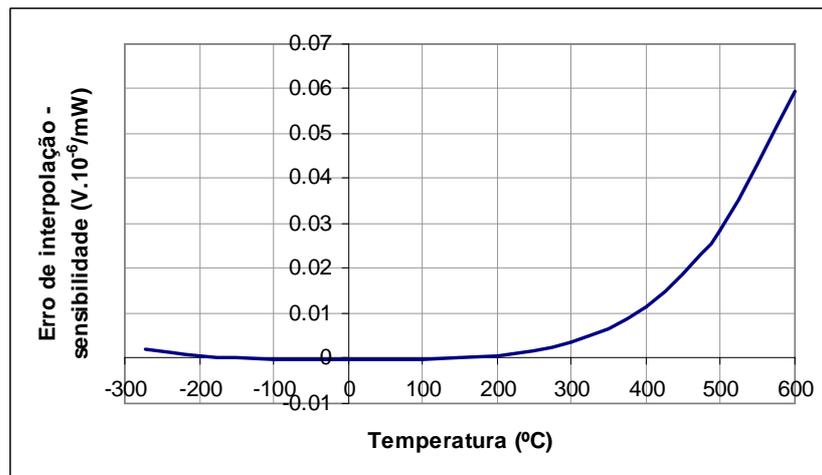


Fig. 4: Curva de erro computacional associado ao programa “CALIBQ.FOR” para uma curva de calibração particular (Quadro II)

Para completar esta etapa da validação, resta indicar a tolerância adoptada como critério, correspondendo a valores extremos admitidos de $\pm 0,05 \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$, contabilizável no cálculo de incertezas de medição, sendo este critério cumprido na gama compreendida entre $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ e cerca de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. O valor estipulado para o critério, resultou de se considerar como aceitável uma componente de incerteza não superior a cerca de 10% do desvio-padrão dos erros residuais que, tipicamente, é da ordem de $0,5 \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$.

O programa informático dispõe da capacidade suplementar de, para além da determinação dos coeficientes da curva polinomial, determinar valores de incerteza para temperaturas pré-especificadas, usando as expressões (4–6). Como tal, é necessário complementar o processo de validação com uma análise destes cálculos.

Assim, recorrendo ao mesmos dados de teste e de referência e determinando, em paralelo, os mesmos resultados por cálculo, obtiveram-se os resultado expostos no Quadro IV, para os quais (de acordo com os algarismos significativos apresentados), não foram detectados desvios. Na figura 5, apresenta-se a variação da incerteza associada à aplicação do método dos polinómios ortogonais, na gama de temperatura considerada.

Quadro IV: Valores de incertezas determinados usando o programa “CALIBQ.FOR”

Temperatura (°C)	Incerteza ($\mu\text{V}/\text{mW}$)	Temperatura (°C)	Incerteza ($\mu\text{V}/\text{mW}$)
- 200	$\pm 0,724$	+ 166	$\pm 0,427$
- 100	$\pm 0,698$	+ 207	$\pm 0,425$
- 48	$\pm 0,547$	+ 289	$\pm 0,387$
+ 5	$\pm 0,400$	+ 375	$\pm 0,481$
+ 63	$\pm 0,594$	+ 452	$\pm 0,636$
+ 112	$\pm 0,388$	+ 550	$\pm 0,594$

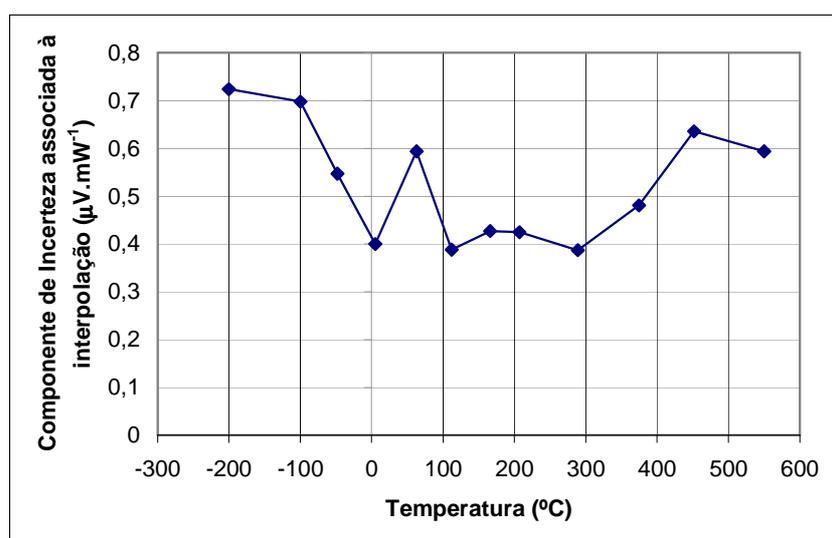


Fig. 5: Componente de incerteza associada à interpolação com curva polinomial de 4ª ordem determinada pelo programa “CALIBQ.FOR”

5.2 – Validação da Estabilidade Numérica

A avaliação da estabilidade numérica como método de validação, tem uma aplicação estrita, neste caso particular, uma vez que a utilização do programa em causa se destina apenas à determinação de um tipo particular de curvas polinomiais – de 4ª ordem – sendo observável que os coeficientes obtidos têm valores característicos, cujos valores são análogos aos apresentados no Quadro I.

Por esta razão, não se detectaram zonas do domínio de aplicação que possam ser consideradas como potenciais geradores de erros de natureza computacional (erros de divisão por zero, truncagem de resultados intermédios ou finais, “overflow”, etc.). Assim, considera-se como útil efectuar apenas uma avaliação do comportamento do programa no que se refere à sua resposta face a modificações mínimas dos dados de entrada (valores de sensibilidade introduzidos em ficheiro de dados) e ao comportamento dos erros nessas condições de fronteira, permitindo validar a sua estabilidade numérica.

Assim, foram efectuadas simulações com ficheiros de dados contendo modificações no que se refere ao valor da sensibilidade experimental obtida com mercúrio (F1 com $S_{Hg}=8,88$ e F2 com $S_{Hg}=8,90$) e ao valor da sensibilidade do Bifenil (F3 com $S_{bifenil}=12,84$ e F4 com $S_{bifenil}=12,86$). A selecção destes valores resultou de se procurar valores de sensibilidade próximos do mínimo e do máximo observados.

Os resultados obtidos, no que se refere aos coeficientes determinados, encontram-se no Quadro V. Na figura 6 apresentam-se as curvas de erro computacional observadas em cada caso.

Quadro V: Coeficientes de calibração de calor obtidos pelo programa "CALIBQ.FOR" para ficheiros de dados distintos

Ficheiro	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
F1	$1,03842179 \cdot 10^1$	$2,37872 \cdot 10^{-2}$	$-5,30124 \cdot 10^{-5}$	$-9,38 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$
F2	$1,03928935 \cdot 10^1$	$2,37104 \cdot 10^{-2}$	$-5,30554 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
F3	$1,03863835 \cdot 10^1$	$2,37384 \cdot 10^{-2}$	$-5,29949 \cdot 10^{-5}$	$-3,56 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$
F4	$1,03907276 \cdot 10^1$	$2,37591 \cdot 10^{-2}$	$-5,30729 \cdot 10^{-5}$	$-5,67 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$

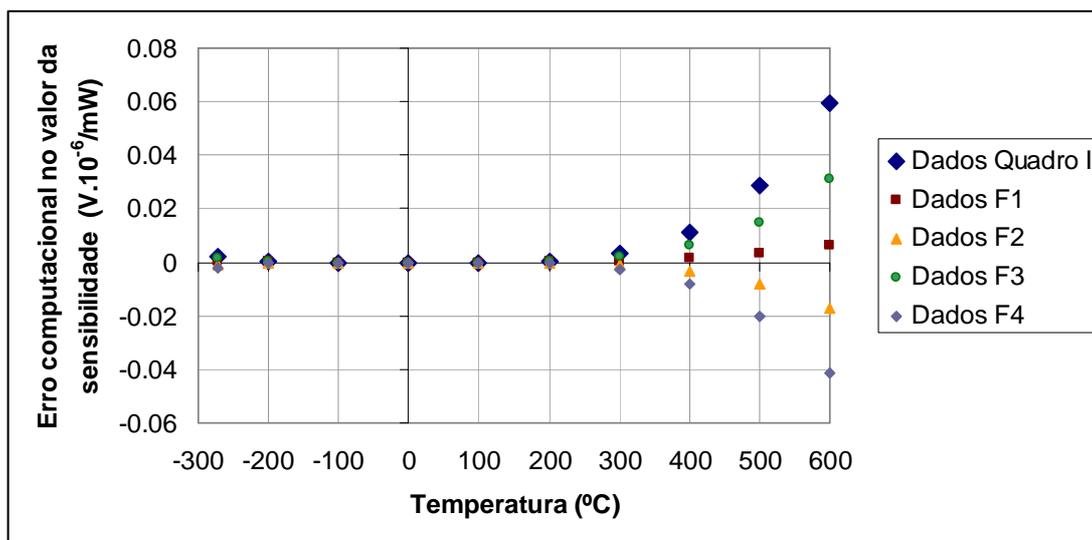


Fig. 6: Componente de incerteza associada à interpolação para 5 curvas polinomiais de 4ª ordem com coeficientes determinados pelo programa "CALIBQ.FOR"

Ainda, em relação aos resultados expostos na figura 6, refira-se que os resultados obtidos na simulação de dados com uma variação mínima relativamente aos valores iniciais (equivalente a $\pm 0,01 \mu\text{V}/\text{mW}$) mostraram um comportamento estável dentro dos limites de erro sendo, em qualquer dos casos de simulação (F1 a F4), inferiores aos obtidos na situação inicial (Quadros I e II).

Foram efectuadas simulações adicionais com dados mais afastados (da ordem de $\pm 0,05 \mu\text{V}/\text{mW}$ e $\pm 0,10 \mu\text{V}/\text{mW}$, afectando 1, 2 ou 3 dos valores de sensibilidade que constituem os dados (Quadro I), tendo-se observado um comportamento equivalente ao exposto na Fig. 5.

Uma nota final para realçar que a incerteza associada aos valores convencionalmente verdadeiros expostos no Quadro I e relativos a Q_t , introduzem variações nos valores determinados de sensibilidade que variam entre $0,01 \mu\text{V}/\text{mW}$ e $0,10 \mu\text{V}/\text{mW}$, justificando a sua utilização nos testes de estabilidade numérica.

6 – Considerações Finais e Conclusões

Como resultado da análise apresentada, considera-se que o programa informático é robusto e pode ser aceite como validado, uma vez que os testes evidenciam que cumpre os requisitos essenciais para a sua utilização, designadamente, o critério de tolerância para a influência computacional na determinação da sensibilidade não ultrapassar $\pm 0,05 \mu\text{V}.\text{mW}^{-1}$ na gama de temperatura de trabalho do calorímetro (de $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ a $550 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para além deste resultado, do estudo efectuado podem obter-se conclusões adicionais de importância para o processo de medição associado à determinação das entalpias. A mais importante das quais, resulta de se poder concluir que a influência computacional é consideravelmente inferior (menor do que 10% até $550 \text{ }^\circ\text{C}$), à influência dos erros residuais determinada, por exemplo, pelo seu desvio-padrão (da ordem de $0,5 \mu\text{V}.\text{mW}^{-1}$), como se observa no gráfico seguinte, onde se representam os erros computacionais e os erros residuais. Consequentemente, conclui-se que este segundo factor de influência é determinante na dimensão dos valores de incerteza, uma vez que ambos possuem uma dimensão similar (Fig. 7).

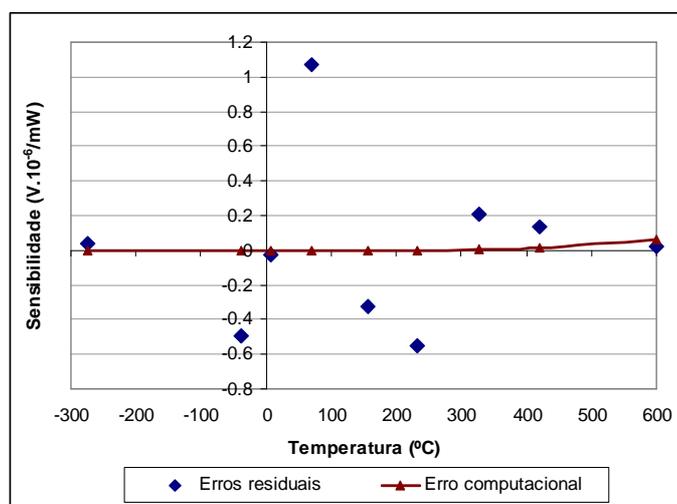


Fig. 7: erros residuais e erros computacionais da sensibilidade em função da temperatura

Finalmente, é de referir que este tipo de análise permite, não só, concretizar o processo de validação como pode suportar uma análise suplementar de avaliação da incerteza associada aos valores de $\square Q_{ref}$, usando curvas polinomiais geradas com valores de referência, afectados dos desvios-padrão inerentes às determinações experimentais replicadas dos valores convencionalmente verdadeiros da entalpia de transição de cada material de referência. Dessa forma, poder-se-á obter um estimador dessa influência a ser contabilizado no cálculo da incerteza de medição da entalpia de transição de outros materiais.

6 – BIBLIOGRAFIA

- [1]: REAL, L. E. P. - *Calibração de Equipamentos de Análise Térmica*. Procº 023/13/10687. Relatório 170/95-NCP, LNEC. Lisboa, 95 páginas, Junho de **1992**.
- [2] GREEN, J.; MARGERISON, D. - *Statistical Treatment of Experimental Data*, Elsevier Scientific Publications Company, Amsterdam, 1978.
- [3]: RIBEIRO, A. - *Validação de Ferramentas Computacionais. Elementos Sobre a Sua Incidência em Metrologia*. Informação Científica e Técnica. LNEC, Lisboa, 2001.
- [4]: *Certificate of Analysis of the Standard Reference Material 2225 (Mercury)*, National Institute of Standards and Technology, 1989.
- [5]: ASTON, J. G. et al. - *Journal of the American Chemical Society*, 65, p.1035, 1943.
- [6]: *Certificate of Analysis of the Standard Reference Material 2222 (Biphenyl)*, National Institute of Standards and Technology, 1989.
- [7]: *Certificate of Analysis of the Standard Reference Material 2232 (Indium)*, National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [8]: *Certificate of Analysis of the Standard Reference Material 2220 (Tin)*, National Institute of Standards and Technology, 1989.
- [9]: ROSSINI, F. O. - *Pure and applied Chemistry*, vol. 22, p. 557, 1972.
- [10]: HULTGREN, R. R. et al. - *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1973.

SLIDES

VALIDAÇÃO DE PROGRAMA INFORMÁTICO PARA CALIBRAÇÃO DE UM CALORIMETRO DIFERENCIAL DE VARRIMENTO E COMPONENTE DE INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FUSÃO

L. E. Pimentel Real e A. Silva Ribeiro

*Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Lisboa, Portugal*

IPQ, 30 de Novembro de 2004



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia



Introdução

Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

*caracterização de polímeros
controle de qualidade
investigação*



Calibração

temperatura (regime isotérmico e dinâmico)
calor (ou entalpia)

*desenvolvimento de um programa informático “CALIBQ.FOR”
(determinação da curva de ajuste e da respectiva incerteza)*

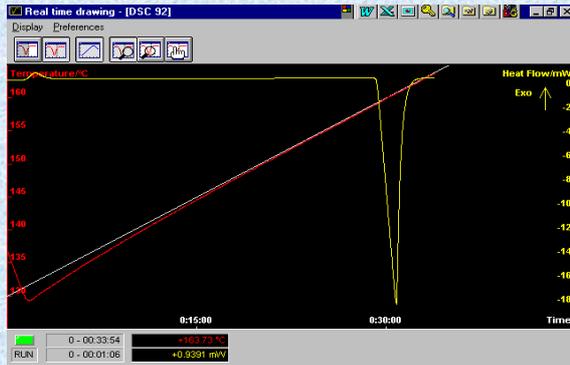
validação



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Introdução

Gama de temperatura: -150 °C a 550 °C
 Ambiente: inerte (He, N₂, Ar) ou oxidante (ar, O₂)



← Ex. Fusão

$$A_p = \psi(T) \times \Delta Q$$

sensibilidade, ψ

$$\psi [\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}] = \Delta Q_{\text{exp}} [\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}] / \Delta Q_{\text{ref}} [\text{mJ} \cdot \text{mg}^{-1}]$$

$$\psi = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Introdução

$$\psi = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$

Método dos mínimos quadrados (com polinómios ortogonais)

$$\psi = \sum_{p=0}^4 a_p T^p = \sum_{p=0}^4 b_p P_p(T)$$

Dispersão (componente da incerteza)

$$V(T_k) = s^2 \sum_p \left[\frac{P_p^2(T_k)}{\sum_i P_p^2(T_i)} \right] \quad s^2 = \frac{\sum D_i^2}{N - 4 - 1}$$

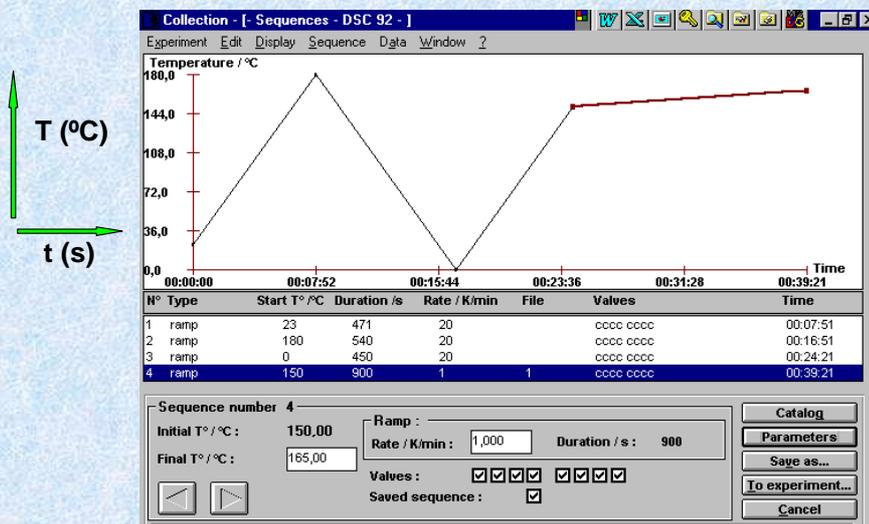
$$\sum D_i^2 = \sum (s_i - \bar{s})^2 - \sum_{p=1}^4 B_p^2 \sum_i P_p^2(T_i)$$



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Ciclo de ensaio experimental

$dQ/dT=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Resultados experimentais

Quadro I: Resultados dos ensaios de calibração

padrão	Temperatura de referência (°C)	ΔQ_{exp} ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)	ΔQ_{ref} (mJ/mg)	ψ ($\mu\text{V}/\text{mW}$)
"borne"	-273,15	----	----	0,00
Mercúrio	-38,85 ± 0,03	101,96	11,469 ± 0,008	8,89
Ciclohexano	7	339,73	31,25	10,53
Bifenil	69,32 ± 0,27	1547,05	120,41 ± 0,57	12,85
Índio	156,5985 ± 0,00034	355,82	28,51 ± 0,19	12,48
Estanho	231,95 ± 0,01	752,13	60,21 ± 0,18	12,49
Chumbo	327,50 ± 0,03	293,58	23,16 ± 0,30	12,68
Zinco	419,58 ± 0,03	1249,00	112,00 ± 1,6	11,15
"borne"	600,00	----	----	5,60

$$\psi = \Delta Q_{\text{exp}} / \Delta Q_{\text{ref}}$$

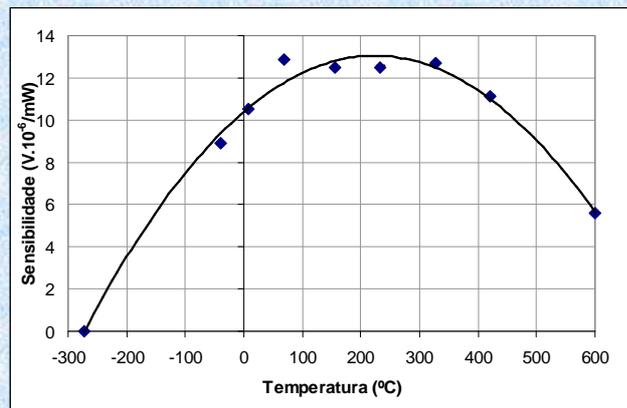


1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Resultados experimentais

Quadro II: Coeficientes de calibração de calor determinados pelo programa "CALIBQ.FOR"

Desvio padrão	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,68(211)	$1,038885579 \cdot 10^1$	$2,3748725 \cdot 10^{-2}$	$-5,3033902 \cdot 10^{-5}$	$-4,6077271 \cdot 10^{-10}$	$1,4583943 \cdot 10^{-12}$



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Validação do programa: Procedimento

Procedimento do Lab. de Apoio Metrológico do LNEC

1. Especificações funcionais e requisitos;
2. Quantificação do grau de integridade do sistema (GIS) baseada numa análise do risco com as seguintes componentes:
 - Criticidade;
 - Complexidade de processamento;
 - Complexidade de controlo.
3. Identificação de parâmetros de avaliação e selecção de técnicas de validação a adoptar;
4. Definição de critérios, execução de testes, comparação de resultados e conclusão (validação);
5. Elaboração de relatório conclusivo.



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Validação do programa: Selecção de técnicas

1. Especificações matemáticas:

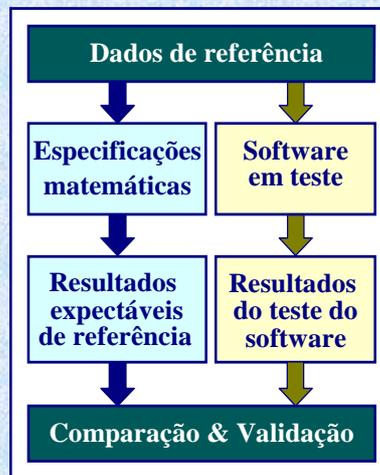
Técnica baseada em especificações de natureza matemática que indicam os resultados como função dos valores de entrada.

1. Testes de referência:

Técnica baseada no desenvolvimento de conjuntos de dados de referência e de resultados, com os quais é efectuada uma comparação objectiva com valores equivalentes de teste, recorrendo a parâmetros métricos.

2. Estabilidade numérica:

Técnica baseada na comparação da exactidão pretendida e da exactidão computacional. Resulta da avaliação das variações numéricas dos resultados quando comparados com as alterações (de pequena amplitude) dos dados introduzidos.

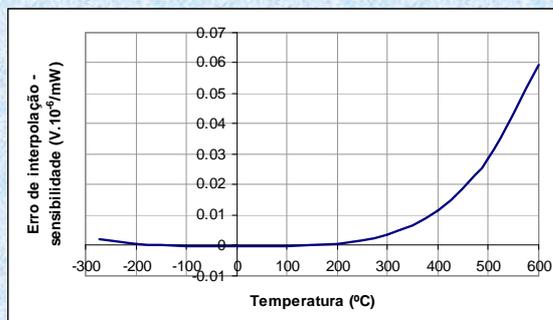


1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Validação por testes de referência combinados com especificações matemáticas

Quadro III: Coeficientes de calibração de calor determinados por programas de referência

Desvio-padrão	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,68	$1,038885593 \cdot 10^1$	$2,37487153 \cdot 10^{-2}$	$-5,30339462 \cdot 10^{-5}$	$-4,606698 \cdot 10^{-10}$	$1,458398 \cdot 10^{-12}$



Curva de erro computacional associado ao programa "CALIBQ.FOR"

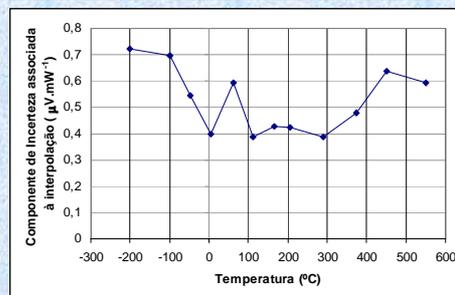


1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Resultados experimentais: Incertezas associadas à mensuranda

Quadro IV: Valores de incertezas determinados usando o programa "CALIBQ.FOR"

Temperatura (°C)	Incerteza ($\mu\text{V}/\text{mW}$)	Temperatura (°C)	Incerteza ($\mu\text{V}/\text{mW}$)
- 200	$\pm 0,724$	+ 166	$\pm 0,427$
- 100	$\pm 0,698$	+ 207	$\pm 0,425$
- 48	$\pm 0,547$	+ 289	$\pm 0,387$
+ 5	$\pm 0,400$	+ 375	$\pm 0,481$
+ 63	$\pm 0,594$	+ 452	$\pm 0,636$
+ 112	$\pm 0,388$	+ 550	$\pm 0,594$

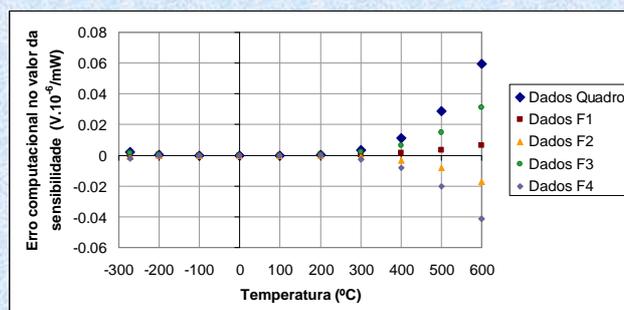


1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Validação da estabilidade numérica

Quadro V: Coeficientes de calibração de calor obtidos pelo programa "CALIBQ.FOR" para ficheiros de dados distintos

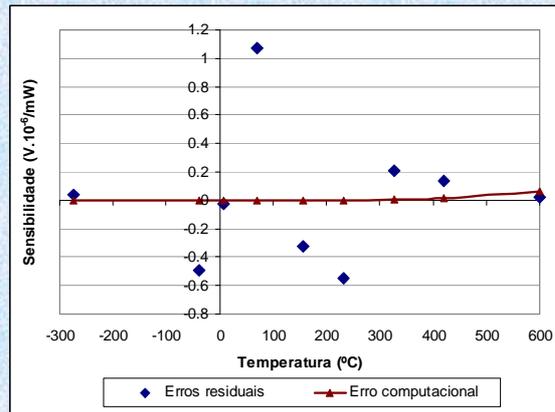
Séries de dados de calibração	Coeficientes de correcção de calor				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
F1	$1,03842179.10^1$	$2,37872.10^{-2}$	$-5,30124.10^{-5}$	$-9,38.10^{-10}$	2.10^{-12}
F2	$1,03928935.10^1$	$2,37104.10^{-2}$	$-5,30554.10^{-5}$	$1,5.10^{-11}$	1.10^{-12}
F3	$1,03863835.10^1$	$2,37384.10^{-2}$	$-5,29949.10^{-5}$	$-3,56.10^{-10}$	1.10^{-12}
F4	$1,03907276.10^1$	$2,37591.10^{-2}$	$-5,30729.10^{-5}$	$-5,67.10^{-10}$	2.10^{-12}



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Conclusões

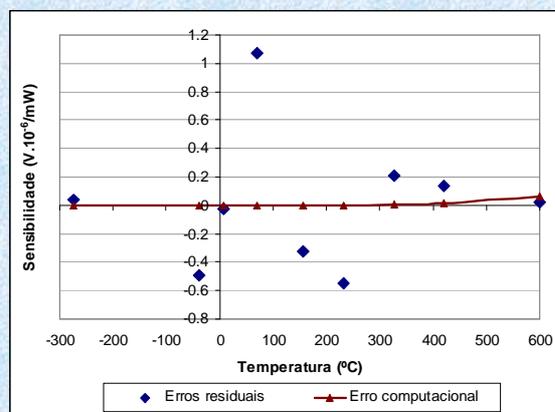
- programa informático robusto
- pode ser aceite como validado (cumpre o critério de tolerância estabelecido com base nas suas aplicações)
- influência computacional: $\Psi < \pm 0,05 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$)
- dimensão do erro computacional \ll dimensão dos erros residuais



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia

Conclusões

Este tipo de análise permite concretizar o processo de validação assim como suportar uma análise suplementar de avaliação da incerteza associada aos valores de ΔQ_{ref} e ΔQ_{exp} .



1º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia