



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

CENTRO DE INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA
Núcleo de Qualidade Metrológica

Proc. 1104/532/00660

CARACTERIZAÇÃO METROLÓGICA E AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS NO LABORATÓRIO DE ENSAIOS DE REACÇÃO AO FOGO (LNEC/LERF)

Ensaio de determinação do poder calorífico

Estudo realizado por solicitação do Departamento
de Edifícios do LNEC

Lisboa • Maio de 2008

I&D INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO 168/2008 – NQM

Caracterização Metrológica e Avaliação de Incertezas no Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo (LNEC/LERF): Ensaio de Determinação do Poder Calorífico

Resumo

Este relatório apresenta a caracterização metrológica e a avaliação de incertezas de medição do Ensaio de Determinação do Poder Calorífico realizado no Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC/LERF). O presente documento contém uma descrição do ensaio em estudo no que se refere à metodologia de ensaio, montagem experimental, ensaios e operações preliminares, procedimento de ensaio e descreve o processo de avaliação de incertezas de medição baseado na metodologia de Monte Carlo.

Metrological Characterization and Uncertainty Evaluation in the Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo (LNEC/LERF): Heat of Combustion Determination Test

Abstract

This report presents the metrological characterization and the measurement uncertainty evaluation related with the Heat of Combustion Determination Test carried out by the Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo of the Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC/LERF). The following report includes a description of the studied test in terms of its methodology, experimental apparatus, preliminary tests and operations, test procedure and describes the measurement uncertainty evaluation based on the Monte Carlo method.

Caractérisation Métrologique et Évaluation des Incertitudes dans le Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo (LNEC/LERF): Essai de Détermination de la Chaleur de Combustion

Résumé

Ce rapport présente la caractérisation métrologique et l'évaluation des incertitudes de mesurage de l'Essai de Détermination de la Chaleur de Combustion réalisé par le Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo du Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC/LERF). Le présent document contient une description de l'essai en étude en ce qui concerne la méthodologie d'essai, le montage expérimental, les opérations et essais préliminaires, la mode opératoire et décrit le procès d'évaluation des incertitudes de mesurage basé dans la méthode de Monte Carlo.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Metodologia de ensaio.....	3
2.3 Montagem experimental.....	7
2.4 Ensaio e operações preliminares.....	10
2.5 Procedimento de ensaio.....	11
3 AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO.....	13
3.1 Introdução.....	13
3.2 Componentes de incerteza.....	14
3.2.1 Variação da temperatura da água no reservatório amovível.....	14
3.2.2 Capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba.....	15
3.2.3 Quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico.....	16
3.2.4 Quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição.	16
3.2.5 Poder calorífico superior do ácido benzóico.....	16
3.2.6 Deriva de longo prazo.....	17
3.2.7 Massa.....	18
3.2.8 Síntese das componentes de incerteza.....	18
3.3 Avaliação de incertezas pelo método de Monte Carlo.....	19
3.4 Resultados obtidos.....	21
4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
ANEXO 1 – CORRECÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM CALORIMETRIA ISOTÉRMICA.....	31

1 INTRODUÇÃO

No Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) coexistem diversos laboratórios que desenvolvem uma significativa actividade experimental incorporando, nos ensaios desenvolvidos, a medição de grandezas mensuráveis e, conseqüentemente, requisitos de qualidade para a expressão dos resultados dessa medição (as suas estimativas e as respectivas incertezas associadas).

Estes ensaios têm, frequentemente, um elevado grau de complexidade resultante da diversidade de grandezas envolvidas e da natureza das relações funcionais que se estabelecem entre estas grandezas.

O Núcleo de Qualidade Metrológica (NQM), inserido no Centro de Instrumentação Científica, é um sector do LNEC com competências apropriadas para promover estudos de caracterização metrológica, quer relacionados com a calibração de instrumentação científica, quer com o desempenho de sistemas de medição.

No que respeita aos ensaios desenvolvidos por outros sectores do LNEC, a colaboração entre o NQM e esses sectores pode traduzir-se na concretização de estudos de caracterização metrológica onde se insere, com particular destaque, a avaliação das incertezas de medição associadas às grandezas de saída. Este estudo, relacionado com os ensaios desenvolvidos pelo Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo (LNEC/LERF), foi realizado por solicitação do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios.

Atendendo a que este laboratório se encontra integrado no Sistema de Gestão da Qualidade do LNEC, este estudo permite, também, cumprir um requisito normativo importante que decorre da aplicação da norma de referência NP EN ISO/IEC 17025 [1], que indica o conjunto de requisitos gerais de competência que os laboratórios de calibração e de ensaio devem cumprir.

Em particular, a declaração da incerteza de medição constitui um dos requisitos normativos aplicáveis aos ensaios laboratoriais, correspondendo a um elemento de quantificação da qualidade das medições realizadas. Faz-se notar que este parâmetro adquire uma importância particular ao permitir a comparação entre medições obtidas em ensaios laboratoriais realizados por outras entidades.

Neste documento efectua-se a caracterização metrológica e a avaliação das incertezas de medição associadas à realização do **Ensaio de Determinação do Poder Calorífico**

fundamentada na actividade laboratorial desenvolvida no LNEC/LERF, aplicando-se o método de Monte Carlo (MMC).

No que respeita ao seu conteúdo refira-se que, no capítulo 2 se efectua uma descrição da metodologia de ensaio de determinação do poder calorífico, da montagem experimental, dos ensaios e operações preliminares e do procedimento de ensaio.

No capítulo 3 encontram-se descritas as duas fases da avaliação de incertezas realizada: a fase de formulação, na qual são apresentadas as componentes de incerteza das diversas grandezas de entrada envolvidas no ensaio em estudo; e a fase de cálculo, onde é exposto sumariamente o processo de cálculo numérico de incertezas de acordo com o MMC. Por último, referem-se os resultados obtidos para a mensuranda de interesse.

Finalmente, no capítulo 4, procede-se à elaboração das conclusões obtidas com a realização deste estudo.

2 DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

2.1 Introdução

O presente ensaio tem por objectivo a medição, por via indirecta, da grandeza *poder calorífico* – em particular, da grandeza *poder calorífico superior* – associada a um determinado material de construção, no âmbito da sua classificação de reacção ao fogo de acordo com a norma EN 13501-1 [2].

No que se refere ao método de ensaio aplicado, esta norma especifica a realização do ensaio de determinação do poder calorífico de acordo com as condições expostas na norma EN ISO 1716 [3], segundo a qual, uma amostra do material que se pretende avaliar, é sujeita a um processo de combustão completa num volume constante contendo oxigénio sob pressão com um elevado grau de pureza. A ocorrência de combustão traduz-se num aumento de temperatura, cuja medição possibilita a determinação da grandeza poder calorífico.

Nas secções seguintes, procede-se à descrição dos elementos relacionados com a metodologia de ensaio, com a montagem experimental, com os ensaios e operações preliminares e com o procedimento de ensaio de determinação de poder calorífico do LNEC/LERF.

2.2 Metodologia de ensaio

A medição da grandeza poder calorífico tem como objectivo caracterizar uma determinada substância no que respeita à quantidade de calor que esta liberta por unidade de massa quando sujeita a um processo de combustão completa.

Sob uma perspectiva termodinâmica, esta grandeza é definida numericamente como o valor absoluto da entalpia mássica de combustão associada a um determinado sistema reactivo, obtido mediante o estabelecimento das seguintes condições:

- as trocas de energia sob a forma de trabalho são nulas;
- as variações de energia cinética e potencial são desprezáveis;
- os reagentes e produtos de combustão encontram-se num estado de referência (a sua temperatura corresponde a 25 °C e a pressão é igual 1013,25 mbar).

Neste contexto, na definição da grandeza poder calorífico podem-se assumir duas situações distintas: a grandeza poder calorífico superior, na qual se assume que o processo de combustão origina água no estado líquido; e a grandeza poder calorífico inferior, em que a

água resultante do processo de combustão encontra-se unicamente no estado gasoso. Note-se que a diferença numérica existente entre ambas é contabilizada pela energia necessária para a vaporização da água originada pela reacção de combustão. No que se refere à classificação de um material de construção, a norma EN 13501-1 [2] especifica a grandeza poder calorífico superior como suporte do critério classificativo.

Atendendo que a maioria dos materiais ensaiados apresenta uma composição química indeterminada, resultante da coexistência de diversas substâncias, a via analítica mencionada anteriormente revela-se complexa e inadequada. Perante esta limitação, é necessário proceder à medição experimental da grandeza poder calorífico superior com base em metodologias calorimétricas.

A norma de ensaio possibilita o recurso a duas metodologias – a calorimetria adiabática e a calorimetria isotérmica – ambas concretizadas sob a forma de calorímetros. No presente ensaio recorre-se a um calorímetro do tipo bomba calorimétrica de oxigénio, no qual a combustão da amostra ocorre num meio contendo, essencialmente, oxigénio sob pressão com elevado grau de pureza (superior a 99,5 %). Neste calorímetro, é possível reconhecer dois componentes principais (*vide* figura 2, página 8): uma bomba calorimétrica submersa em água num reservatório amovível; e um reservatório envolvente no interior do qual circula água a uma temperatura controlada.

A metodologia de calorimetria adiabática é caracterizada pelo facto de promover continuamente o ajuste da temperatura do reservatório envolvente de forma a igualar a temperatura do reservatório amovível, originando uma diferença de temperatura nula entre ambos evitando, deste modo, a ocorrência do fenómeno de transferência de calor. A adopção desta metodologia de ensaio elimina, assim, a necessidade de realização de correcções de temperatura no reservatório amovível. Contudo, torna-se necessário recorrer a um calorímetro dotado de um sistema avançado de controlo térmico ao nível do seu reservatório envolvente, que possibilite a inexistência de trocas térmicas entre ambos os reservatórios [4].

Por sua vez, a metodologia de calorimetria isotérmica distingue-se da metodologia adiabática pelo facto de controlar e manter a temperatura do reservatório envolvente constante, pelo que eventuais transferências de calor existentes entre ambos os reservatórios, são contabilizadas na avaliação do aumento de temperatura registado no reservatório amovível após a ocorrência da combustão [4].

Comparativamente com a metodologia de calorimetria adiabática, a concretização da

metodologia de calorimetria isotérmica possui menores exigências ao nível do controlo térmico do reservatório envolvente, sendo caracterizada por uma maior rapidez na realização dos ensaios. A principal desvantagem apontada na adopção desta metodologia consiste na necessidade de realização de correcções relacionada com a existência de trocas térmicas entre os reservatórios do calorímetro. Actualmente, a existência de calorímetros que incorporam sistemas computadorizados de controlo permite ultrapassar esta desvantagem, visto que nestes se processa a realização automática das referidas correcções de temperatura. Apesar das diferenças mencionadas, ambas as metodologias calorimétricas permitem alcançar níveis de exactidão similares [4].

A metodologia de calorimetria isotérmica corresponde à metodologia de ensaio adoptada pelo LNEC/LERF na determinação da grandeza poder calorífico superior, obtida com base nas seguintes mensurandas: a *variação de temperatura* da água no reservatório amovível após a ocorrência do processo de combustão; a *capacidade térmica* do conjunto de elementos onde se incluem o reservatório amovível, a água e a bomba; e a *massa* da amostra ensaiada.

Adicionalmente, é necessário proceder à realização de correcções resultantes, por um lado, das trocas de calor existentes entre ambos os reservatórios e, por outro lado, das reacções que ocorrem paralelamente à combustão da amostra, nomeadamente:

- a formação de ácido nítrico – apesar de se promover o enchimento da bomba calorimétrica com oxigénio, verifica-se o aprisionamento de ar no seu interior, designadamente, do azoto enquanto componente gasoso do ar; atendendo às elevadas temperaturas do processo de combustão, o azoto existente no interior da bomba calorimétrica conduz à ocorrência de uma reacção química exotérmica, da qual resulta a formação de ácido nítrico [4];
- a formação de ácido sulfúrico – a existência de enxofre em quantidades significativas, conjugada com as elevadas temperaturas originadas pelo processo de combustão, conduz a um conjunto de reacções químicas exotérmicas, do qual resulta a formação de ácido sulfúrico [4]; atendendo à composição química típica dos materiais de construção ensaiados pelo LNEC/LERF verifica-se que, a presença de enxofre nas amostras ensaiadas se pode considerar residual, motivo pelo qual esta correcção é considerada desprezável;
- a combustão do fio de ignição – o processo de ignição da amostra sujeita a ensaio

recorre à passagem de uma corrente eléctrica num fio condutor, o que se traduz, simultaneamente, na combustão parcial do próprio fio de ignição, da qual resulta uma determinada quantidade de calor [4];

- a combustão de papel de filtro – a eventual utilização de papel de filtro no ensaio (*vide* secção 2.5) conduz à introdução desta correcção, a qual é determinada experimentalmente mediante a realização de ensaios de determinação do poder calorífico superior com recurso à montagem experimental existente no LNEC/LERF [5];
- a combustão da substância auxiliar de combustão – a utilização de uma substância auxiliar de combustão visa promover a combustão completa de amostras cuja ignitabilidade é reduzida; em regra geral, promove-se à utilização de ácido benzóico (C_6H_5COOH) como substância auxiliar de combustão em virtude da sua combustão completa com o oxigénio e pelo facto de não constituir uma substância com propriedades higroscópicas, estando disponível em estados de elevada pureza (superior a 99,5 %).

O modelo matemático que representa a grandeza poder calorífico superior é dado pela expressão

$$PCS = \frac{C \cdot \Delta T - Q_{HNO_3} - Q_{fio} - PCS_{\text{ácido benzóico}} \cdot m_{\text{ácido benzóico}} - PCS_{\text{papel}} \cdot m_{\text{papel}}}{m_{\text{amostra}}}, \quad (1)$$

em que:

- PCS – poder calorífico superior da amostra ensaiada ($J \cdot g^{-1}$);
- C – capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba ($J \cdot K^{-1}$);
- ΔT – variação da temperatura da água no reservatório amovível (K);
- Q_{HNO_3} – quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico (J);
- Q_{fio} – quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição (J);
- $PCS_{\text{ácido benzóico}}$ – poder calorífico superior do ácido benzóico ($J \cdot g^{-1}$);
- $m_{\text{ácido benzóico}}$ – massa do ácido benzóico (g);
- PCS_{papel} – poder calorífico superior do papel de filtro ($J \cdot g^{-1}$);
- m_{papel} – massa do papel de filtro (g);

- m_{amostra} – massa da amostra ensaiada (g).

Salienta-se que, a grandeza de entrada variação da temperatura corresponde à diferença máxima de temperatura da água no reservatório amovível registada no período principal do ensaio, caracterizado por uma variação não-linear da temperatura da água em resultado da ocorrência de combustão no interior da bomba calorimétrica.

De facto, no presente ensaio é possível distinguir três intervalos de tempo distintos, de acordo com a evolução da temperatura da água no reservatório amovível, conforme é possível observar na figura 1.

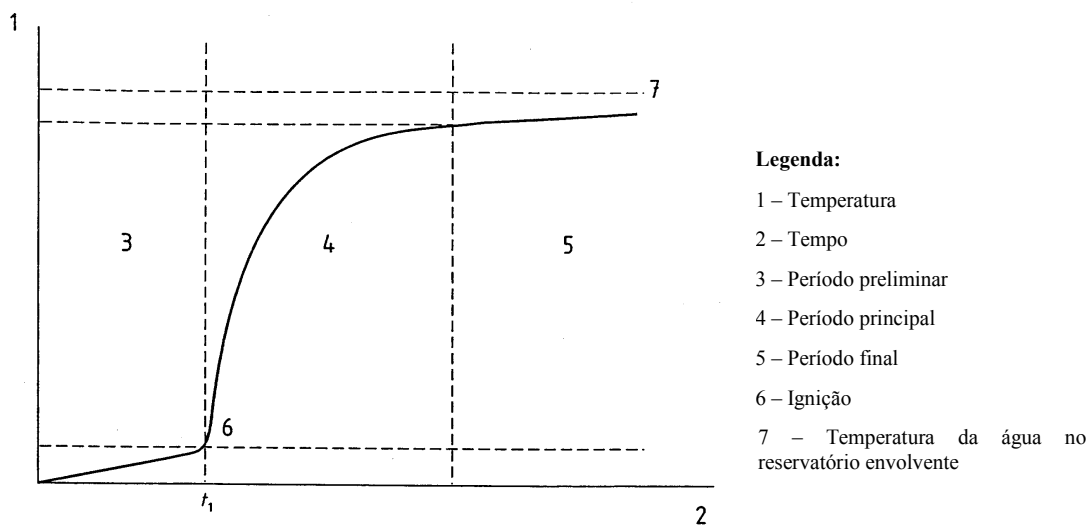


Figura 1: Evolução temporal da temperatura da água no reservatório amovível ao longo do ensaio [3].

No caso do LNEC/LERF, a medição da grandeza variação de temperatura no período principal de ensaio é efectuada de forma automática mediante o sistema de controlo do calorímetro isotérmico utilizado o qual determina, complementarmente, a correcção de temperatura a aplicar em virtude da existência de trocas térmicas estabelecidas entre ambos os reservatórios.

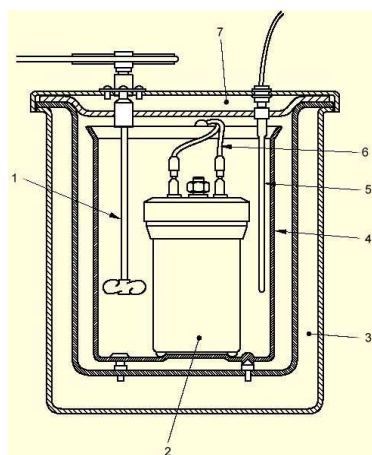
No anexo 1, apresenta-se uma descrição do cálculo da correcção da variação da temperatura em calorímetros isotérmicos, conforme exposto na norma de ensaio [3].

2.3 Montagem experimental

No LNEC/LERF, a realização do ensaio de determinação do poder calorífico superior de uma substância centra-se na utilização de um calorímetro isotérmico – *Parr Instrument Company*, modelo 1266 – cujos principais componentes são descritos, em detalhe, na tabela 1 sendo a sua constituição esquemática exposta na figura 2.

Tabela 1: Elementos constituintes do calorímetro isotérmico utilizado.

Componente	Descrição
Agitador mecânico	Elemento de homogeneização da temperatura da água contida no reservatório amovível.
Bomba calorimétrica	Reservatório onde é realizada a combustão das amostras numa atmosfera de oxigénio sob pressão que inclui: uma válvula de admissão de oxigénio; uma válvula de escape dos gases de combustão; um par de eléctrodos de ignição.
Reservatório amovível	Reservatório que contém um volume de água conhecido, no qual são submersos os seguintes elementos: bomba calorimétrica, agitador mecânico e o termómetro.
Reservatório envolvente	Reservatório que constitui um escudo térmico do reservatório amovível, minimizando os efeitos de ventilação, radiação e mudança da temperatura ambiente sob este último. Possui um circuito hidráulico que possibilita o controlo e a manutenção da sua temperatura constante, mediante a actuação controlada de uma resistência eléctrica submersa ou a admissão de água fria. Possui, também, um termómetro para a medição da temperatura da água.
Termómetro	Termómetro para a medição da temperatura da água existente no reservatório amovível e no reservatório envolvente, constituído por um termistor com bainha metálica, cuja gama de medição está compreendida entre 20 °C e 40 °C, indicando uma resolução de 0,000 1 °C.
Eléctrodos de ignição	Elementos eléctricos aos quais é efectuada a ligação do fio condutor em contacto com a amostra de ensaio. O estabelecimento de uma tensão eléctrica entre os dois eléctrodos permite a passagem de uma corrente eléctrica no fio condutor, a qual origina uma libertação de calor por efeito de Joule, suficientemente elevada para constituir uma fonte de ignição e, conseqüentemente, iniciar ao fenómeno de combustão.



Legenda:

- 1 – Agitador mecânico.
- 2 – Bomba calorimétrica.
- 3 – Reservatório envolvente.
- 4 – Reservatório amovível.
- 5 – Termómetro.
- 6 – Eléctrodos de ignição.
- 7 – Cobertura do reservatório envolvente.

Figura 2: Constituição esquemática do calorímetro utilizado [4].

O calorímetro utilizado pelo LNEC/LERF no âmbito da sua actividade laboratorial incorpora adicionalmente os seguintes sistemas:

- sistema computarizado de controlo – elemento constituinte do calorímetro que permite a automatização do procedimento de ensaio, assegurando o controlo e a manutenção da temperatura do reservatório envolvente, o registo das temperaturas

em ambos os reservatórios, a medição do tempo de ensaio, a actuação do agitador mecânico, a ignição no interior da bomba calorimétrica e o processamento dos dados experimentais;

- sistema de abastecimento de oxigénio – possibilita o enchimento da bomba calorimétrica com oxigénio a uma pressão conhecida (compreendida entre 3,0 MPa e 3,5 MPa);
- sistema de abastecimento de água destilada ou desmineralizada (*Parr Instrument Company*, modelo 1563) – permite o enchimento do reservatório amovível com um volume de água que se pretende constante nos diversos ensaios realizados e com uma temperatura controlada, sendo também responsável pelo fornecimento de água ao circuito hidráulico do reservatório envolvente;
- sistema de refrigeração (*Parr Instrument Company*, modelo 1552) – tem por função o fornecimento de água a uma temperatura inferior a 10 °C quer ao calorímetro quer ao sistema de abastecimento de água, assegurando a remoção de calor excessivo nestes elementos contribuindo, deste modo, para o necessário controlo de temperatura.

Na figura seguinte podemos observar os principais elementos constituintes da montagem experimental existente no LNEC/LERF.



Sistema de abastecimento de água Sistema de refrigeração Calorímetro isotérmico

Figura 3: Principais elementos constituintes da montagem experimental existente no LNEC/LERF.

Por último, salienta-se o recurso a uma balança digital utilizada na determinação da massa da amostra ensaiada e, ainda, da massa de ácido benzóico e de papel de filtro quando aplicável.

2.4 Ensaios e operações preliminares

No ensaio de determinação de poder calorífico destacam-se, como ensaios preliminares: a determinação da capacidade térmica do conjunto formado pelo reservatório amovível, água e bomba calorimétrica; e a determinação da quantidade de calor libertada pela combustão do papel de filtro, eventualmente utilizado no ensaio principal.

No que se refere à grandeza capacidade térmica (definida formalmente como a quantidade de energia necessária para originar um aumento unitário de temperatura de um dado sistema), a sua determinação efectua-se pela via experimental, utilizando-se para esse efeito, a montagem experimental mencionada anteriormente e recorrendo à utilização de um material de referência – ácido benzóico – cujo poder calorífico superior tem um valor convencionalmente verdadeiro que é conhecido. A mensuranda em causa é definida de acordo com o modelo matemático seguinte:

$$C = \frac{PCS_{\text{ácido benzóico}} \cdot m_{\text{ácido benzóico}} + Q_{\text{HNO}_3} + Q_{\text{fio}}}{\Delta T} \quad (2)$$

A aplicação da norma de ensaio [3] traduz-se na realização de cinco ensaios consecutivos, sendo a grandeza capacidade térmica estimada mediante o cálculo da média aritmética dos resultados obtidos. Segundo indicação desta norma, o desvio de cada valor individual em relação à melhor estimativa desta grandeza não deverá ser superior a 0,2 %. Como regra geral, este ensaio preliminar deve ser realizado com uma periodicidade máxima bimestral podendo, no entanto, ser antecipada por motivo de substituição do reservatório amovível ou da bomba calorimétrica.

Por sua vez, a determinação da quantidade de calor libertado pela combustão do papel de filtro é também obtida com recurso à montagem experimental existente no LNEC/LERF, sendo realizada após a aquisição de um novo lote de papel de filtro. Neste caso, deve-se promover a realização de cinco ensaios de determinação do poder calorífico superior em que a substância ensaiada corresponde a uma amostra do papel de filtro, o que se traduz no modelo matemático seguinte:

$$PCS_{\text{papel}} = \frac{C \cdot \Delta T - Q_{\text{HNO}_3} - Q_{\text{fio}}}{m_{\text{papel}}} \quad (3)$$

Do conjunto de operações preliminares que antecedem a realização do ensaio de determinação do poder calorífico superior, destaca-se a preparação das amostras a ensaiar. Uma dessas operações consiste na recolha de amostras representativas do material o qual, de

acordo com a sua composição, pode ser classificado como homogéneo ou heterogéneo. Neste último caso, são recolhidas amostras de cada uma das suas substâncias constituintes.

Estas amostras são reduzidas preferencialmente a pó fino (em alternativa, nalguns casos, são reduzidas a pequenos grânulos), procedendo-se à preparação de três amostras para ensaio, às quais se poderá adicionar outras duas quando os três ensaios anteriores não permitirem cumprir os requisitos normativos de validação.

Salienta-se que, todas as amostras ensaiadas estão sujeitas a um condicionamento ambiental e à avaliação da estabilização da sua massa antes da realização do ensaio.

2.5 Procedimento de ensaio

A realização do ensaio de determinação do poder calorífico superior pressupõe a colocação da amostra no interior da bomba calorimétrica mediante a utilização de um cadinho e de uma estrutura de apoio adequada. Caso a amostra de ensaio se apresente sob a forma de um pó fino, esta é colocada directamente no cadinho, promovendo-se em seguida o seu contacto com o fio de ignição devidamente ligado aos respectivos eléctrodos. Caso a amostra esteja sob a forma de pequenos grânulos, é efectuado um processo de moldagem em que esta é envolvida pelo papel de filtro e atravessada pelo fio de ignição, sendo posteriormente colocada no cadinho e efectuada a ligação do fio aos eléctrodos de ignição [5].

Após o posicionamento correcto da amostra no interior da bomba calorimétrica, procede-se ao seu encerramento e ao enchimento com oxigénio sob pressão, ao que se segue a sua imersão no reservatório amovível contendo um volume conhecido de água destilada ou desmineralizada a uma temperatura controlada.

A ignição ocorre no interior da bomba calorimétrica após se atingirem condições de equilíbrio térmico – variação linear da temperatura da água – no reservatório amovível do calorímetro. A ocorrência de combustão no interior da bomba calorimétrica conduz a uma variação não-linear da temperatura da água no reservatório amovível observando-se novamente, após um determinado período de tempo, uma variação linear desta grandeza (*vide* figura 1, página 7).

O ensaio é concluído com a verificação da ocorrência de combustão completa mediante a constatação de que não existe qualquer tipo de depósito no interior da bomba calorimétrica ou vestígios de carbono no cadinho. Caso se verifique a ocorrência de

combustão incompleta, a norma de ensaio determina a realização de um novo ensaio.

Por último, de acordo com o procedimento de ensaio [5] adoptado, é determinado o comprimento de fio de ignição eliminado pela ocorrência de combustão efectuando-se, posteriormente, a sua conversão em quantidade de calor libertado.

3 AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO

3.1 Introdução

Um processo de avaliação da incerteza de medição associada a uma determinada grandeza pode ser dividida em duas fases:

- a fase de formulação, onde se promove a identificação e a caracterização probabilística das diversas grandezas de entrada associadas ao modelo matemático da medição;
- a fase de cálculo, a qual traduz-se na quantificação da incerteza de medição associada à estimativa da grandeza de saída, com base nas distribuições de probabilidade das grandezas de entrada definidas na fase anterior.

Em virtude de se desconhecer o efeito da não-linearidade dos modelos matemáticos que traduzem o ensaio de determinação de poder calorífico, recorre-se à metodologia de Monte Carlo (MMC) para a concretização da fase de cálculo.

De facto, do conjunto de metodologias disponíveis para este efeito, a MMC revela-se a mais adequada ao contexto do ensaio em estudo, permitindo obter soluções tendencialmente exactas quando aplicada a sistemas de medição não-lineares ou de linearidade reduzida [6], contrariamente ao que se verifica, por exemplo, com a metodologia GUM [7].

Por outro lado, salienta-se que, comparativamente com a metodologia GUM, o recurso à MMC revela uma maior simplicidade (conjugada com um desempenho computacional robusto) quando aplicada a sistemas de medição complexos, como é o caso do presente estudo.

A MMC consiste, genericamente, na simulação numérica de fenómenos de natureza estocástica, permitindo a obtenção de informação probabilística relacionada com uma dada grandeza de saída, mediante o conhecimento da informação probabilística das grandezas de entrada e da respectiva relação funcional. Este processo de simulação traduz-se na convolução das distribuições de probabilidade das grandezas de entrada, de acordo com o modelo matemático em estudo, obtendo-se como resultado a função de distribuição de probabilidade da grandeza de saída (*vide* a figura 4).

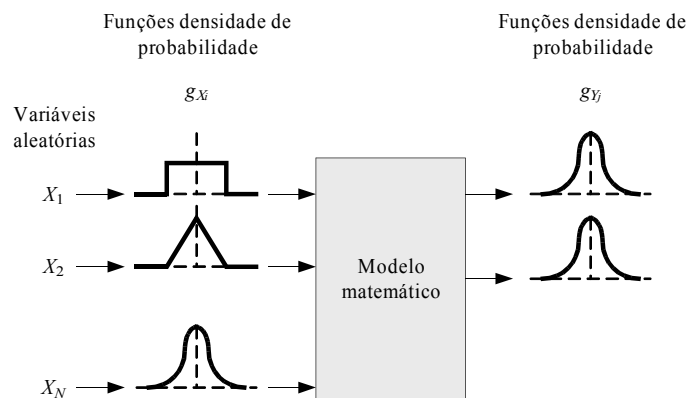


Figura 4: Conversão da informação de entrada em informação de saída através do modelo matemático representativo da medição [6].

A figura seguinte apresenta o conjunto de grandezas e respectivas relações funcionais envolvidas na medição, por via indirecta, da mensuranda de interesse neste estudo: o poder calorífico superior.

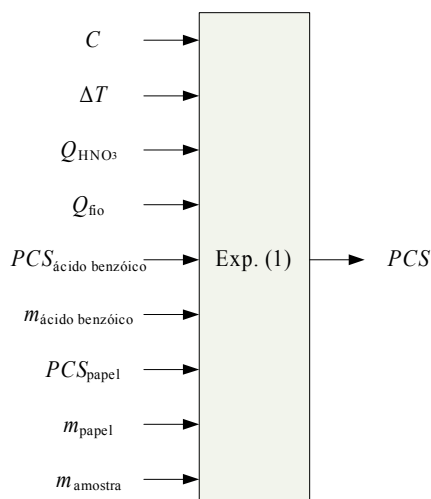


Figura 5: Diagrama funcional do ensaio de determinação de poder calorífico.

Na secção seguinte, concretiza-se a fase de formulação com a enumeração e descrição das componentes de incerteza no ensaio em estudo, mencionando-se as respectivas fontes de incerteza, as funções densidade de probabilidade e as parametrizações adoptadas.

3.2 Componentes de incerteza

3.2.1 Variação da temperatura da água no reservatório amovível

A caracterização da dispersão de valores que podem ser atribuídos à mensuranda variação da temperatura da água no reservatório amovível foi obtida mediante a realização de um conjunto de ensaios experimentais nos quais se promoveu a combustão de amostras de materiais com valores significativamente distintos de poder calorífico superior.

A tabela seguinte resume o conjunto de observações repetidas e independentes relativas à mensuranda de interesse nesta secção.

Tabela 2: Observações da variação da temperatura da água no reservatório amovível.

Material ensaiado	Resina R192	Tinta plástica	Lã de rocha
Variação da temperatura (K)	2,762	0,810	1,345
	2,765	0,783	1,364
	2,785	0,792	-----
Média (K)	2,770	0,795	1,354
Desvio-padrão experimental da média (K)	0,009	0,010	0,013
Desvio-padrão experimental da amostra (K)	0,012	0,013	0,013

Atendendo à concordância obtida entre os valores de desvio-padrão das amostras apresentados na tabela anterior e considerando a realização de um processo de amostragem independente, assume-se como incerteza-padrão da mensuranda de interesse o valor majorado de $\pm 0,015$ K, associado a uma distribuição de probabilidade *t de Student* com sete graus de liberdade baseado na dimensão total das amostras consideradas neste estudo.

3.2.2 Capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba

No que se refere à grandeza capacidade térmica, a informação do fabricante do calorímetro menciona que as suas estimativas – obtidas experimentalmente pela realização de um ensaio próprio (*vide* a secção 2.4) – estão, em regra, compreendidas no intervalo (10048 ± 63) J·K⁻¹ [8]. De facto, nos ensaios realizados pelo LNEC/LERF, verificou-se que as estimativas obtidas para esta grandeza estão compreendidas no intervalo citado, conforme é possível observar na figura 6.

Adopta-se para esta componente de incerteza uma distribuição normal com um intervalo de confiança de 99 % definido pelos limites de dispersão que constam da informação do fabricante do calorímetro.

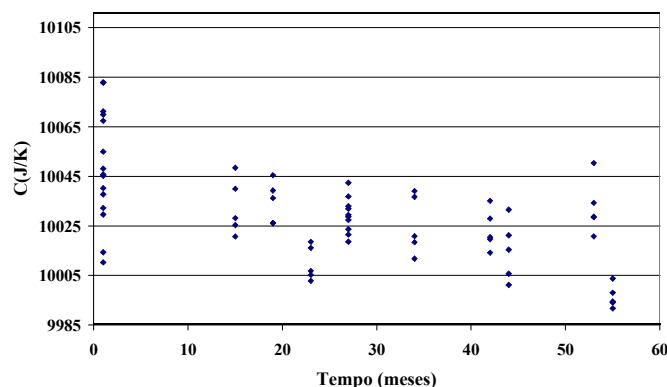


Figura 6: Registo histórico do LNEC/LERF relativo às estimativas da grandeza capacidade térmica.

3.2.3 Quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico

De acordo com o procedimento de ensaio [5], é adoptada uma estimativa da quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico igual a 42 J, conforme informação do fabricante do calorímetro [8], a qual refere, também, que o *erro total* associado a esta correcção corresponde a ± 13 J. Neste caso, considera-se que uma função densidade de probabilidade normal centrada é uma representação adequada da dispersão da estimativa mencionada com um intervalo de confiança de 99 % definido pelo *erro total*.

3.2.4 Quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição

O procedimento de ensaio [5] define o conjunto de instruções necessárias para a obtenção da estimativa da quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição. Não obstante, considera-se que, para efeito de avaliação de incertezas de medição, a estimativa indicada pelo fabricante do calorímetro [8] é apropriada, sendo correspondente a 63 J, bem como a estimativa do respectivo *erro total* associado, correspondente a ± 21 J, traduzindo-se na adopção de uma função densidade de probabilidade normal centrada para representação da dispersão da grandeza mencionada (sendo o intervalo de confiança de 99 % definido pelo *erro total*).

3.2.5 Poder calorífico superior do ácido benzóico

O recurso à utilização de ácido benzóico com um grau de pureza de 99,5 % em alguns ensaios de determinação do poder calorífico superior no LNEC/LERF, implica a contabilização de uma componente de incerteza associada à estimativa do poder calorífico superior desta substância auxiliar de combustão.

A sua quantificação resultou da realização de um conjunto de ensaios experimentais visando avaliar a dispersão de valores de poder calorífico superior de amostras de ácido benzóico de referência, $s(PCS)_{\text{ácido benzóico } 100\%}$ e de trabalho, $s(PCS)_{\text{ácido benzóico } 99,5\%}$, ensaiadas com recurso à montagem experimental existente no LNEC/LERF.

De acordo com a Lei da Propagação de Incertezas [7], a componente de incerteza de interesse, $u(PCS)_{\text{grau de pureza}}$, é dada por

$$u^2(PCS)_{\text{grau de pureza}} = s^2(PCS)_{\text{ácido benzóico } 99,5\%} - u^2(PCS)_{\text{método + instrumentação}}, \quad (4)$$

o que implica o conhecimento da incerteza atribuída ao método e instrumentação de ensaio.

No presente estudo assume-se que esta componente é, aproximadamente, igual à sua congénere obtida nos ensaios de determinação de poder calorífico de um ácido benzóico de referência, ou seja,

$$u^2(PCS)_{\text{método+instrumentação}} = s^2(PCS)_{\text{ácido benzóico 100\%}} - u^2(PCS)_{\text{material referência}}, \quad (5)$$

em que $u(PCS)_{\text{material referência}}$ corresponde à incerteza-padrão do poder calorífico superior declarada para o material de referência. O ácido benzóico utilizado como material de referência possui um poder calorífico superior cujo valor é igual a $(26\,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ e um grau de pureza de 99,9996 %, conforme mencionado em [9].

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos com a realização dos ensaios experimentais conduzidos pelo LNEC/LERF.

Tabela 3: Resultados dos ensaios experimentais comparativos de combustão de ácido benzóico de referência e de trabalho.

Grau de pureza nominal	99,9996 %	99,5 %
Número de observações	5	5
Observações do poder calorífico superior ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	26 354	26 469
	26 168	26 512
	26 290	26 394
	26 225	26 183
	26 174	26 370
Média ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	26 242	26 386
Desvio-padrão experimental da média ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	± 35	± 57
Desvio-padrão experimental da amostra ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	± 79	± 127

Com recurso às expressões (4) e (5) e aos resultados dos desvios-padrão experimentais das amostras, expressos na tabela 3, conclui-se que a incerteza-padrão relativa ao grau de pureza do ácido benzóico corresponde a $\pm 100 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Neste caso, tendo em conta o processo envolvido na obtenção da estimativa apresentada, considera-se apropriada a representação da distribuição de probabilidade como uma distribuição normal.

3.2.6 Deriva de longo prazo

O registo histórico disponível de ensaios de determinação do poder calorífico (*vide* figura 7) com recurso a amostras de material de referência, embora reduzido, permite concretizar uma estimativa inicial da componente de incerteza associada à deriva de longo prazo, quantificável como a diferença absoluta entre os valores inicial e final da recta de

regressão linear efectuada mediante o método dos mínimos quadrados. No caso exposto, a deriva obtida com base no registo histórico do LNEC/LERF corresponde a $249 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. A distribuição de probabilidade adoptada corresponde a uma distribuição triangular centrada, uma vez que se considera que os valores centrais têm uma probabilidade mais elevada de ocorrência (característica habitual deste tipo de componente de incerteza).

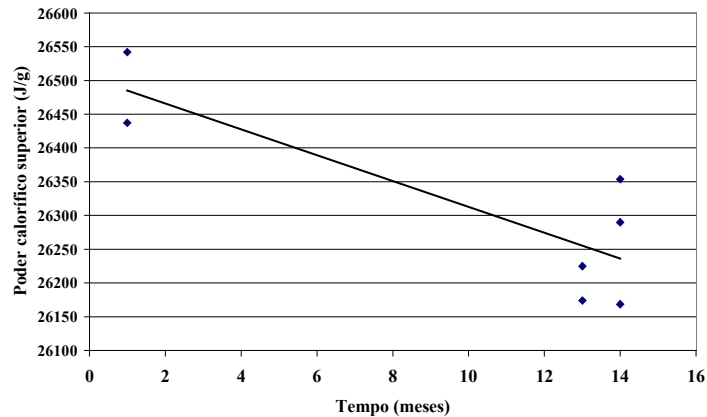


Figura 7: Valores do LNEC/LERF relativos aos ensaios de determinação de poder calorífico superior de amostras de material de referência.

3.2.7 Massa

Na medição da grandeza massa – massa da amostra ensaiada, massa de ácido benzóico ou massa do papel de filtro – identificam-se as componentes de incerteza com base nas características metrológicas do instrumento de pesagem e nos resultados da sua calibração: a repetibilidade; a linearidade; a resolução; a calibração; a excentricidade; e a reversibilidade.

As distribuições de probabilidade adoptadas são, em regra, rectangulares centradas, uma vez que os resultados de calibração indicam valores limite dos desvios, não sendo possível dispor de informação mais detalhada acerca da sua variabilidade. A excepção ocorre no que se refere à componente de incerteza associada à calibração, a qual resulta da aplicação da Lei de Propagação de Incertezas, aplicando-se o Teorema do Limite Central, o que permite considerar que a distribuição de probabilidade aplicável é normal.

3.2.8 Síntese das componentes de incerteza

As componentes de incerteza descritas anteriormente são apresentadas, em síntese, na tabela 4. Nesta, indicam-se as respectivas fontes de incerteza, as funções de densidade de probabilidade e as parametrizações consideradas na avaliação da incerteza associada à medição do poder calorífico superior.

Tabela 4: Componentes de incerteza no ensaio de determinação de poder calorífico no LNEC/LERF.

Componente de incerteza	Fonte de incerteza	FdP*	Parametrização
$\delta \Delta T$	Varição da temperatura da água no reservatório amovível	S	$\pm 0,015$ K $\nu=7$
δC	Capacidade térmica	N	(10048 ± 21) J·K ⁻¹
δQ_{HNO_3}	Quantidade de calor libertado pela formação de ácido nítrico	N	(42 ± 4) J
δQ_{fio}	Quantidade de calor libertado pela combustão do fio de ignição	N	(63 ± 7) J
$\delta PCS_{\text{ácido benzóico}}$	Poder calorífico do ácido benzóico	N	$(26\ 386 \pm 100)$ J·g ⁻¹
$\delta PCS_{\text{deriva}}$	Deriva a longo prazo	T	(125 ± 125) J·g ⁻¹
δm	Repetibilidade	R	$\pm (7 \times 10^{-5})$ g
	Linearidade	R	$\pm (1 \times 10^{-4})$ g
	Resolução	R	$\pm (5 \times 10^{-5})$ g
	Calibração	N	$\pm (7 \times 10^{-5})$ g
	Excentricidade	R	$\pm (1 \times 10^{-4})$ g
	Reversibilidade	R	$\pm (5 \times 10^{-5})$ g

* Siglas relativas a funções densidade de probabilidade: N – Normal; R – Rectangular/Uniforme; T – Triangular; U – Arco seno; P – Trapezoidal; S – t de Student.

3.3 Avaliação de incertezas pelo Método de Monte Carlo

O conhecimento da dependência matemática das diversas mensurandas relativamente às grandezas de entrada presentes no ensaio de determinação de poder calorífico, cuja caracterização metrológica consta nas secções anteriores, permite que se proceda à fase de simulação numérica visando a determinação da incerteza de medição da grandeza de saída.

Para esse efeito, adoptou-se um procedimento de avaliação de incertezas baseado no MMC, cuja aplicação requer um conjunto de recursos algorítmicos para a concretização das diferentes etapas que o constituem, conforme é possível observar na figura 8. Nesta figura, destacam-se as seguintes etapas genéricas do MMC:

- a geração de sequências de números pseudo-aleatórios, com distribuição de probabilidade uniforme;
- a conversão das sequências geradas para outras funções de distribuição de probabilidade de acordo com as especificidades próprias de cada grandeza de entrada;
- a combinação das sequências geradas de acordo com o modelo matemático, originando as sequências associadas às grandezas de saída;
- a ordenação de cada sequência de saída;

- a obtenção dos percentis e o do nível de exactidão das simulações realizadas.

Em concreto, recorreu-se neste estudo ao gerador de números pseudo-aleatórios Mersenne Twister [10] para a obtenção de seqüências numéricas com uma dimensão típica de 10^6 , tendo sido utilizados algoritmos de conversão e ordenação descritos em [11]. O nível de exactidão das simulações numéricas efectuadas foi obtido de acordo com o algoritmo descrito por Cox [12].

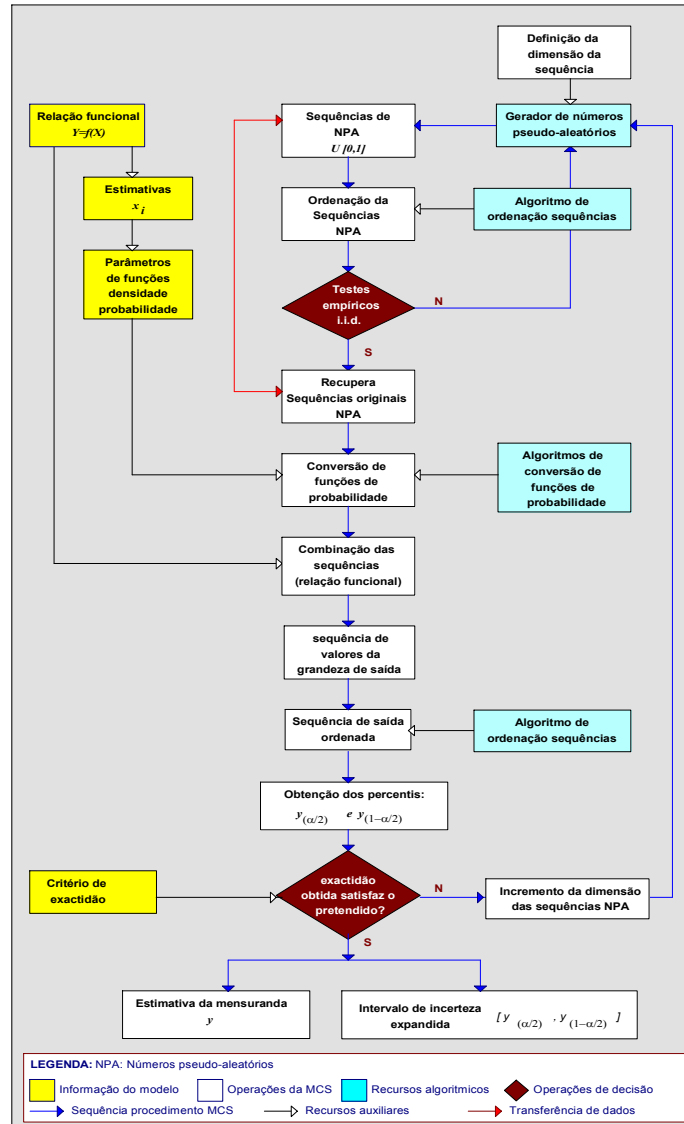


Figura 8: Diagrama ilustrativo do processo de simulação pelo MMC [6].

As simulações efectuadas permitiram abranger a gama de medição nominal da grandeza poder calorífico superior no LNEC/LERF, compreendida entre $0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Com efeito, promoveu-se a recolha de informação relativa ao ensaio de materiais com valores de poder calorífico superior distintos tais como, a resina R192, a tinta plástica e a lã de rocha.

A eventual presença de papel de filtro na amostra ensaiada – conforme discutido na secção 2.5 – determinou a realização de um processo de simulação numérica visando avaliar a incerteza de medição da sua estimativa de poder calorífico superior, a qual deverá necessariamente ser contabilizada caso a amostra ensaiada contenha este material.

Salienta-se que, no conjunto de materiais considerados, o ensaio de combustão de lã de rocha é o único que é efectuado com recurso à substância auxiliar de combustão – ácido benzóico – pelo que a comparação de incertezas de medição entre ensaios de materiais distintos deverá ter em conta este aspecto.

A tabela seguinte apresenta os dados de entrada utilizados no âmbito das simulações numéricas desenvolvidas para a mensuranda de interesse.

Tabela 5: Dados de entrada relativos aos processos de simulação numérica da grandeza *PCS*.

Material ensaiado	Resina R192	Tinta plástica	Lã de rocha	Papel de filtro
C ($J \cdot K^{-1}$)	10 048	10 048	10 048	10 048
ΔT (K)	2,762	0,810	1,345	0,315
Q_{HNO_3} (J)	42	42	42	42
Q_{fio} (J)	63	63	63	63
$PCS_{\text{ácido benzóico}}$ ($J \cdot g^{-1}$)	-----	-----	26 386	-----
$m_{\text{ácido benzóico}}$ (g)	-----	-----	0,4646	-----
m_{amostra} (g)	1,0021	1,0029	0,5093	0,1913

3.4 Resultados obtidos

Nesta secção promove-se a apresentação dos resultados obtidos visando a determinação das incertezas de medição da grandeza poder calorífico superior, para os diversos materiais ensaiados, mediante a realização de simulações numéricas desenvolvidas no âmbito da aplicação do MMC.

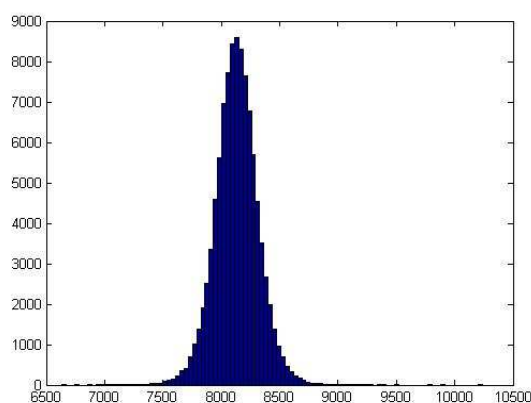
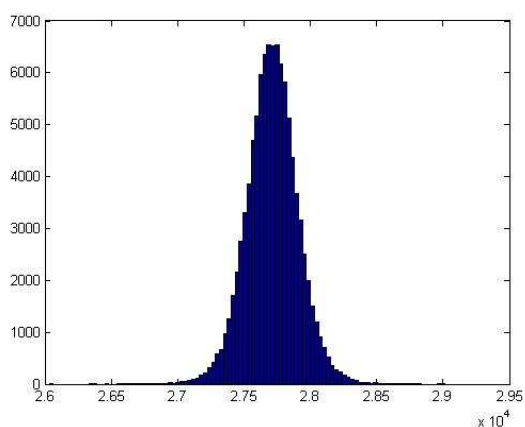
Nas tabelas 6 a 9, encontram-se descritas as estimativas, as incertezas-padrão e as incertezas expandidas (relativas a um intervalo de confiança de 95 %) das grandezas de entrada e da grandeza de saída assim como os respectivos níveis de exactidão requeridos e das simulações realizadas. As figuras 9 a 12 ilustram os histogramas obtidos para a grandeza poder calorífico superior em cada um dos casos práticos expostos.

Tabela 6: Resultados obtidos para o poder calorífico superior da resina R192.

Grandeza	Estimativa	Incerteza-padrão	Incerteza expandida (95 %)	Nível de exactidão requerida	Nível de exactidão da simulação
C ($J \cdot K^{-1}$)	10 048	± 21	± 41	5	1
ΔT (K)	2,762	$\pm 0,018$	$\pm 0,036$	0,005	8×10^{-4}
Q_{HNO_3} (J)	42	± 4	± 8	0,5	0,2
Q_{fio} (J)	63	± 7	± 14	0,5	0,3
$m_{amostra}$ (g)	1,0021	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$	$\pm 2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	4×10^{-6}
PCS_{deriva} ($J \cdot g^{-1}$)	125	± 49	± 97	5	1
PCS ($MJ \cdot kg^{-1}$)	27,7	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	0,05	0,01

Tabela 7: Resultados obtidos para o poder calorífico superior da tinta plástica.

Grandeza	Estimativa	Incerteza-padrão	Incerteza expandida (95 %)	Nível de exactidão requerida	Nível de exactidão da simulação
C ($J \cdot K^{-1}$)	10 048	± 21	± 41	5	1
ΔT (K)	0,810	$\pm 0,018$	$\pm 0,035$	0,005	8×10^{-4}
Q_{HNO_3} (J)	42	± 4	± 8	0,5	0,1
Q_{fio} (J)	63	± 7	± 14	0,5	0,2
$m_{amostra}$ (g)	1,0029	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$	$\pm 2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	4×10^{-6}
PCS_{deriva} ($J \cdot g^{-1}$)	125	± 49	± 97	5	1
PCS ($MJ \cdot kg^{-1}$)	8,1	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	0,05	0,01



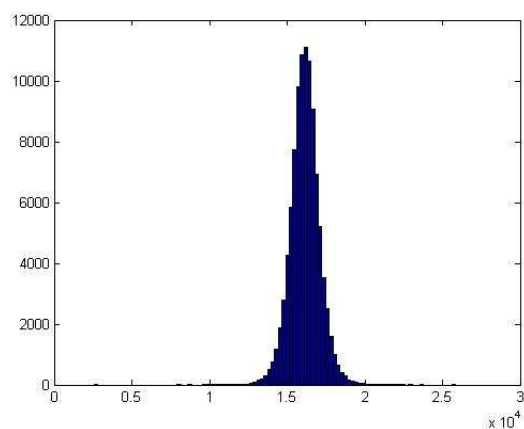
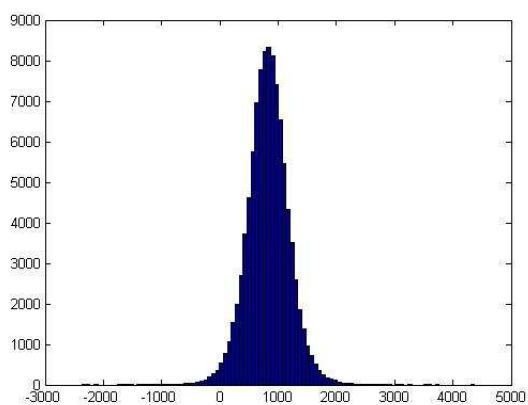
Figuras 9 e 10: Histogramas da grandeza PCS da resina R192 e da tinta plástica.

Tabela 8: Resultados obtidos para o poder calorífico superior da lâ de rocha.

Grandeza	Estimativa	Incerteza-padrão	Incerteza expandida (95 %)	Nível de exactidão requerida	Nível de exactidão da simulação
C ($J \cdot K^{-1}$)	10 048	± 21	± 41	5	1
ΔT (K)	1,345	$\pm 0,018$	$\pm 0,035$	0,005	8×10^{-4}
Q_{HNO_3} (J)	42	± 4	± 8	0,5	0,1
Q_{fio} (J)	63	± 7	± 14	0,5	0,2
$PCS_{\text{ácido benzóico}}$ ($J \cdot g^{-1}$)	26386	± 98	± 195	5	3
$m_{\text{ácido benzóico}}$ (g)	0,4946	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$	$\pm 2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	4×10^{-6}
m_{amostra} (g)	0,5093	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$	$\pm 2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	4×10^{-6}
PCS_{deriva} ($J \cdot g^{-1}$)	125	± 49	± 97	5	1
PCS ($MJ \cdot kg^{-1}$)	0,8	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	0,05	0,02

Tabela 9: Resultados obtidos para o poder calorífico superior do papel de filtro.

Grandeza	Estimativa	Incerteza-padrão	Incerteza expandida (95 %)	Nível de exactidão requerida	Nível de exactidão da simulação
C ($J \cdot K^{-1}$)	10 048	± 21	± 41	5	1
ΔT (K)	0,315	$\pm 0,018$	$\pm 0,035$	0,005	8×10^{-4}
Q_{HNO_3} (J)	42	± 4	± 8	0,5	0,1
Q_{fio} (J)	63	± 7	± 14	0,5	0,2
m_{amostra} (g)	0,1913	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$	$\pm 2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	4×10^{-6}
PCS_{deriva} ($J \cdot g^{-1}$)	125	± 49	± 97	5	1
PCS ($MJ \cdot kg^{-1}$)	16,1	$\pm 1,0$	$\pm 1,9$	0,05	0,01



Figuras 11 e 12: Histogramas da grandeza PCS da lâ de rocha e do papel de filtro.

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo permitiu realizar a caracterização metrológica das diversas grandezas incorporadas no ensaio de determinação do poder calorífico e com base nesta, parametrizar as distribuições de probabilidade aplicáveis na avaliação de incertezas de medição da grandeza poder calorífico que, por sua vez, contribui para uma classificação dos materiais de construção relativamente ao seu comportamento de reacção ao fogo.

A tabela seguinte resume os resultados obtidos para o conjunto de materiais analisados, assim como para o papel de filtro, elemento cuja presença na amostra ensaiada requer o conhecimento do seu poder calorífico e da respectiva incerteza de medição, sendo esta informação requerida para o balanço da incerteza de medição de poder calorífico do material em análise.

Tabela 10: Incertezas de medição da grandeza poder calorífico superior.

Material	Estimativa (MJ·kg⁻¹)	Incerteza-padrão (MJ·kg⁻¹)	Incerteza-padrão relativa (%)	Incerteza expandida 95 % (MJ·kg⁻¹)
Resina R192	27,7	± 0,2	± 1	± 0,4
Tinta plástica	8,1	± 0,2	± 3	± 0,4
Lã de rocha	0,8	± 0,4	± 50	± 0,7
Papel de filtro	16,1	± 1,0	± 6	± 1,9

Da tabela anterior salienta-se a equivalência dos valores das incertezas-padrão obtidos para a resina R192 e para a tinta plástica, apesar das suas estimativas de poder calorífico superior apresentarem valores significativamente distintos. Por sua vez, a incerteza-padrão do poder calorífico superior associado ao ensaio de lã de rocha revela-se superior aos casos expostos anteriormente, traduzindo o aumento da incerteza resultante da utilização de ácido benzóico (com um grau de pureza de 99,5 %) como substância auxiliar de combustão.

A contabilização da incerteza associada ao poder calorífico superior e à massa de papel de filtro na avaliação de incertezas da mensuranda de interesse para os materiais estudados, revelou um efeito sobre a incerteza de medição obtida que pode ser considerado desprezável.

De acordo com a norma de ensaio, as estimativas obtidas em cada um dos três ensaios efectuados, para um dado material, devem cumprir um critério de validação definido como a diferença entre os valores extremos de poder calorífico superior, o qual determina que esta deverá ser igual ou inferior a 0,2 MJ·kg⁻¹ para uma gama de medição compreendida entre 0 MJ·kg⁻¹ e 3,2 MJ·kg⁻¹. Note-se que este critério de validação se refere apenas às estimativas

obtidas, não devendo ser aplicado às incertezas de medição declaradas anteriormente.

Por último, refira-se que a aplicação do método de Monte Carlo na avaliação de incertezas se revelou adequada, com resultados que permitem cumprir os requisitos de exactidão previamente estabelecidos, designadamente a estimativa da grandeza de saída e a respectiva incerteza, informação que é determinante para a classificação do material ensaiado.

VISTOS

O Director do CIC,



Francisco Carvalho
Investigador Coordenador

AUTORIA



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



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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NP EN ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração, 2ª edição – Lisboa (Portugal): Instituto Português da Qualidade (IPQ), Dezembro de 2005.
- [2] NP EN 13501-1:2004 – Classificação do desempenho face ao fogo de produtos e de elementos de construção – Parte 1: classificação utilizando resultados de ensaios de reacção ao fogo – Lisboa (Portugal): Instituto Português da Qualidade (IPQ), Dezembro de 2004.
- [3] EN ISO 1716:2002 – Reaction to fire tests for building products – Determination of the heat of combustion – Bruxelas (Bélgica): Comité Européen de Normalisation (CEN), Fevereiro de 2002.
- [4] *Introduction to Bomb Calorimetry*, Moline (EUA): Parr Instrument Company, 2007.
- [5] *ES 2 – Determinação do Poder Calorífico – Procedimentos Gerais (versão 1)*, Lisboa (Portugal): Laboratório Nacional de Engenharia Civil – Laboratório de Ensaios de Reacção ao Fogo (LNEC-LERF), Janeiro de 2007.
- [6] Ribeiro, A. S. – *Avaliação de Incertezas de Medição em Sistemas Complexos Lineares e Não-Lineares – Teses e Programas de Investigação LNEC*, Lisboa (Portugal): Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2007.
- [7] *Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*, Genève (Suiça): International Organization for Standardization (ISO), 1993, re-editado em 1995.
- [8] *Operating Instruction Manual – 1266 Isoperibol Bomb Calorimeter – No. 367M*, Moline (EUA): Parr Instrument Company, 1999.
- [9] *Certificate of Analysis – Standard Reference Material 39j – Benzoic Acid Calorimetric Standard*, Gaithersburg (EUA): National Institute of Standards and Technology (NIST), Dezembro de 2004.
- [10] Matsumoto, M. and Nishimura, T. – Mersenne Twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator, In *AC Trans. On Model. And Comp. Sim.* **8**, 1, 3-30, 1998.
- [11] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. and Vetterling, W. T., *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press (EUA), 1986.
- [12] Cox, M. G., Dainton, M. P. and Harris, P. M., *Software Specifications for Uncertainty Calculation and Associated Statistical Analysis*, National Physical Laboratory (NPL) Report CMSC 10/01, Teddington Middlesex (Reino Unido): Ed. Crown, 2001.

- [13] Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 5th Edition, New York (EUA): John Wiley & Sons, 2002.

ANEXO 1 – CORRECÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

A realização de um ensaio de determinação do poder calorífico de um determinado material segundo a metodologia de calorimetria isotérmica, determina a contabilização da transferência de calor existente entre ambos os reservatórios do calorímetro na avaliação do aumento de temperatura da água observado no reservatório amovível após a ocorrência da combustão.

A variação de temperatura da água no reservatório amovível, ΔT , durante o período principal de ensaio (*vide* figura 1, página 7) resulta, maioritariamente, da ocorrência de combustão no interior da bomba calorimétrica e, adicionalmente, da existência de trocas térmicas entre os reservatórios a diferentes temperatura, ou seja,

$$\Delta T = \Delta T_{\text{combustão}} + \Delta T_{\text{trocas}} \quad (6)$$

O fenómeno de transferência de calor mencionado decorre, essencialmente, de um modo convectivo, pelo que, de acordo com a Lei de Newton do Arrefecimento [13], a quantidade de calor transferida, dQ num intervalo de tempo infinitesimal, dt , corresponde a

$$dQ = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) \cdot dt \quad (7)$$

onde h é o coeficiente de convecção, A é a área através da qual se processa a transferência de calor, T_s é a temperatura da superfície de transferência de calor e T_∞ é a temperatura do fluido em redor dessa superfície.

Considerando o caso das trocas térmicas existentes ao nível de um calorímetro isotérmico, a quantidade de calor transferida do reservatório envolvente (com uma temperatura próxima de 35,5 °C) para o reservatório amovível (apresenta uma temperatura compreendida, em regra, entre 25 °C e 30 °C) pode ser expressa como

$$dQ = C \cdot dT_{\text{trocas}} \quad (8)$$

em que C corresponde à capacidade térmica do reservatório amovível, água e bomba calorimétrica, enquanto que dT_{trocas} corresponde à variação infinitesimal da temperatura da água contida no reservatório amovível originada pelas trocas térmicas.

Atendendo às expressões (7) e (8), a correcção da variação da temperatura da água no reservatório amovível, ΔT_{trocas} , que traduz as trocas térmicas entre os reservatórios, é dada

por

$$dT_{\text{trocas}} = \frac{h \cdot A}{C} (T - T_0) \cdot dt \quad , \quad (9)$$

ou seja,

$$\Delta T_{\text{trocas}} = \int_{\text{período principal}} dT_{\text{trocas}} = \int_{\text{período principal}} \frac{h \cdot A}{C} (T - T_0) \cdot dt \quad , \quad (10)$$

onde T representa a temperatura da água no reservatório amovível e T_0 corresponde à temperatura do ar existente entre ambos os reservatórios. Definindo uma variável α como

$$\alpha = \frac{h \cdot A}{C} \quad , \quad (11)$$

a expressão (10) é escrita como

$$\Delta T_{\text{trocas}} = \int_{\text{período principal}} \alpha \cdot (T - T_0) \cdot dt \quad . \quad (12)$$

A obtenção da solução desta equação implica a determinação das incógnitas α e T_0 . Observando a variação típica da temperatura da água no reservatório amovível ao longo do ensaio em estudo (*vide* figura 1, página 7) observa-se uma variação linear desta grandeza durante o período preliminar e o período final do ensaio, o que permite definir o sistema de equações

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt_1} = \alpha \cdot (T_1 - T_0) \\ \frac{dT}{dt_2} = \alpha \cdot (T_2 - T_0) \end{cases} \quad , \quad (13)$$

onde $\frac{dT}{dt_1}$ e $\frac{dT}{dt_2}$ correspondem às variações de temperatura no final do período preliminar e do período final, respectivamente, e T_1 e T_2 são as temperaturas da água no reservatório amovível no instante final dos períodos citados.

Este sistema tem como solução as seguintes expressões:

$$\alpha = \frac{\frac{dT}{dt_1}}{T_1 - T_0} \quad ; \quad (14)$$

$$T_0 = \frac{T_2 \frac{dT}{dt_1} - T_1 \frac{dT}{dt_2}}{\frac{dT}{dt_1} - \frac{dT}{dt_2}} . \quad (15)$$

No caso do calorímetro isotérmico utilizado pelo LNEC/LERF, o procedimento de cálculo apresentado é realizado automaticamente estando implícita, na medição da variação de temperatura, a correcção apresentada nesta secção. Por este motivo, na avaliação de incertezas realizada, considerou-se que a incerteza-padrão declarada para a estimativa da variação de temperatura (*vide* secção 3.2.1) inclui, intrinsecamente, a incerteza-padrão da correcção de temperatura por trocas térmicas.

