

CARACTERIZAÇÃO DE UMA CÉLULA DO PONTO DE FUSÃO DO GÁLIO PARA RASTREABILIDADE NA MEDIÇÃO DE TEMPERATURA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Johnatan da Silva e Silva¹; Amaury Rotger²

¹Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Laboratório de Termometria; Bolsista PFRH do convênio Inmetro/Petrobras - jssilva@inmetro.gov.br

²Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Divisão de Metrologia Química - arotger@inmetro.gov.br

RESUMO

A temperatura é uma das grandezas mais monitoradas em processos industriais, necessitando de um rigoroso controle nas suas medições. Um dos pontos fixos que definem a Escala Internacional de Temperatura aprovada em 1990, a ITS-90, utilizados para calibração de sensores de temperatura, é o ponto de fusão do gálio (29,7646 °C), que atualmente é reproduzido com uma incerteza de $\pm 0,07 \times 10^{-3}$ °C. Dada a importância do seu valor de temperatura, o ponto de fusão do gálio é bastante utilizado para calibração de termômetros destinados à medição do meio ambiente, em refinarias, na indústria do petróleo e em diversas outras áreas cujo processo exija elevada exatidão. Este trabalho, portanto, consiste da caracterização de uma célula do gálio, a fim de avaliar a mesma. Para isso, foram efetuadas medições utilizando a célula em estudo e os resultados foram comparados com os valores obtidos por uma célula de referência, padrão de trabalho do Laboratório de Termometria (Later). Os resultados demonstraram que o valor do ponto de fusão da célula foi bastante próximo ao valor obtido pela célula de referência. Através dessas medições foi possível constatar também que o valor da pureza da mesma era condizente com o valor nominal fornecido pelo fabricante. Esse estudo constatou que a célula em análise se comportou relativamente bem e permitirá estabelecer as diretrizes para o desenvolvimento de uma nova célula do gálio no Inmetro.

Palavras-chaves: gálio, ITS-90, ponto fixo, calibração primária, termometria.

1. INTRODUÇÃO

A temperatura é uma das grandezas mais monitoradas em processos industriais. O ponto de fusão do gálio ($29,7646 \pm 0,07 \times 10^{-3}$) °C, $k=2$, faz parte dos pontos fixos que definem a Escala Internacional de Temperatura de 1990, a ITS-90.

O gálio, descoberto em 1875 por Paul Emile Lecoq de Boisbaudran (França) é o trigésimo segundo metal mais abundante no planeta. Ele não é obtido diretamente de seu mineral, mas do refugo de outros processamentos, em geral como subproduto

da purificação de alumínio ou de zinco não porque haja grandes dificuldades tecnológicas, mas porque ele é um metal raro em seu minério, a gallita. O ponto de fusão do gálio é muitíssimo baixo comparado aos metais em geral e permanece líquido até a incrível temperatura de 2403 °C. Outra característica interessante é que na solidificação ele aumenta seu volume em torno de 3,0 %, propriedade essa que é bastante similar à da água. A densidade do gálio no estado sólido é de 5,91 g/cm³ e

possui número atômico 31, massa atômica de 69,72, baixa toxicidade, baixa pressão de vapor e é sujeito somente a oxidação superficial. O ponto de solidificação não é utilizado como ponto fixo de temperatura porque o gálio apresenta um super-resfriamento de até um intervalo de 70 °C. [ROTGER, 2015]

O Later dispõe de uma célula e um sistema de realização do ponto de fusão do gálio que foram importados e que são normalmente utilizados em calibrações primárias. O Later também possui outras células do gálio, mas que estão fora de uso.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar uma dessas células e compará-la com a célula de trabalho.

Após as medições foi possível realizar sua avaliação e obter diretrizes para o desenvolvimento de uma nova célula do ponto de fusão do gálio no Inmetro.

Seu desenvolvimento será estratégico para a metrologia brasileira e causará importante e positivo impacto na termometria voltada ao meio ambiente, na termometria clínica, no controle de temperatura em refinarias, na indústria do petróleo, na avaliação de estresse térmico de trabalhadores e em todas as áreas que demandem, em torno desse ponto, medição de temperatura com baixíssimas incertezas.

2. METODOLOGIA

A metodologia foi realizar uma revisão bibliográfica, estudar o procedimento interno de realização do ponto do gálio, escolher sensores adequados para as medições e projetar um arranjo para os experimentos.

Foi realizada uma medição com o padrão do laboratório, denominada célula 2, e avaliada a célula do fabricante Engelhard – Pyro Controle, denominada de célula 1. Para todos os experimentos os sensores utilizados foram previamente calibrados.

Após a avaliação da célula 1, foi realizada uma comparação com a célula 2.

2.1. Arranjo experimental

Para a medição do ponto que é padrão do Laboratório, a célula 2 foi utilizada juntamente com o sistema de realização do fabricante Fluke. Esse equipamento trabalha automaticamente bastando ajustar suas configurações para a realização do ponto. Para medir a temperatura da célula 2 foi utilizado um termômetro de resistência de platina (SPRT), um resistor padrão de referência de 100 Ω e uma ponte ASL “Ratio Test Unit” modelo F18 RTU, que mede a razão das resistências entre o resistor padrão e a resistência do SPRT. Os dados do experimento foram adquiridos por meio de um programa de computador para posterior análise. O arranjo experimental para a

medição da célula 2 está representado na figura 1.



Figura 1: Arranjo experimental da célula 2.

O arranjo experimental para a célula 1 está na figura 2, ele é composto por um banho termométrico de água, pela célula montada dentro do banho, que é protegida por um tubo de vidro, por um termômetro de resistência e por um indicador de temperatura (Fluke 1595A) que possui um sistema de aquisição de dados.



Figura 2: Arranjo experimental para avaliação da célula 1.

Para as medições de temperatura com o termômetro de resistência SPRT deve ser calculada a razão de resistência $W (Ga)$ de

acordo com a equação 1. A razão deve ser $\geq 1,11807 \Omega$ para que o sensor utilizado esteja dentro dos critérios estabelecidos pela ITS-90. [STROUSE, 2004]

$$W (Ga) = \frac{R (Ga)}{R (0,01 \text{ } ^\circ\text{C})}$$

[1]

Onde:

$W (Ga)$ = Razão da resistência;

$R (Ga)$ = Resistência medida no ponto de fusão do gálio;

$R (0,01 \text{ } ^\circ\text{C})$ = Resistência medida no ponto triplo da água.

Os resultados obtidos através dos cálculos estão na tabela 1.

Tabela 1: Valor da razão da resistência.

W (Ga) nominal	Resistência em 0,01 °C (Ω)	W (Ga) medido
$\geq 1,11087$	100,18731	1,11812

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depois de realizados os experimentos, foram obtidos os resultados indicados nos gráficos 1 e 2.

No gráfico 1 é observado que o patamar fica estável durante 15 h e à temperatura de 29,761 °C. Apesar de ser um longo patamar ele é inferior quando



comparado com as células padrão da ITS-90 cujo patamar podem durar dias.

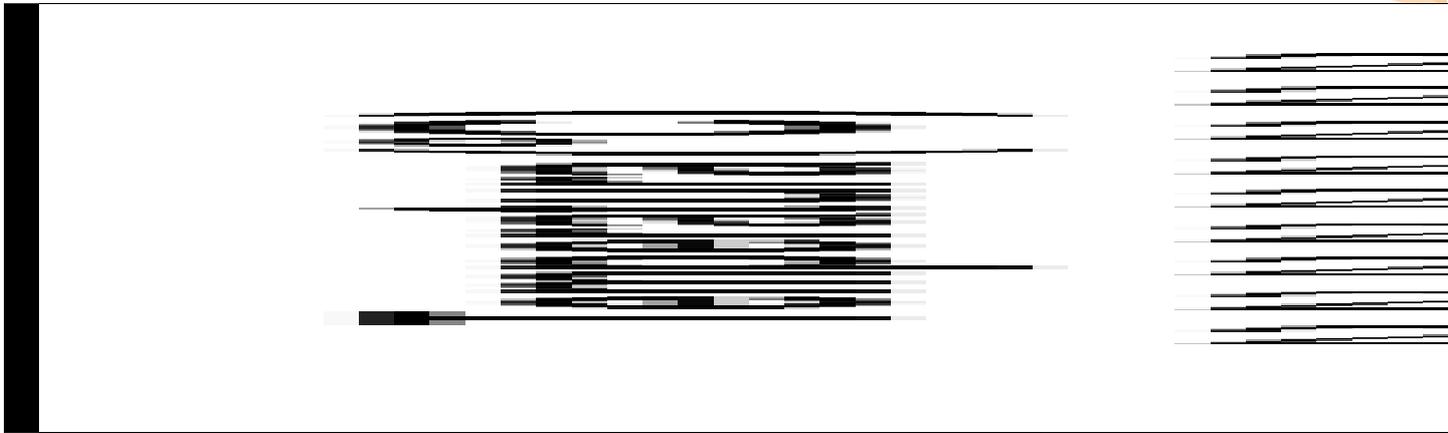


Gráfico 1: Ponto de fusão da célula 1 do gálio realizado no banho de água.

Somente por essa análise térmica pode-se concluir que a célula 1 está danificada ou contaminada apresentando um patamar inferior no tempo de fusão e com temperatura nominal inferior ao ponto do gálio em $3,6 \times 10^{-3}$ °C. As diferenças observadas podem ser causadas pelo vazamento do gás argônio de dentro da célula, causando assim uma diferença de pressão da qual ela deveria estar, ou até mesmo sua contaminação, pois sempre que uma substância pura sofre contaminação, seu ponto de fusão (ou solidificação) é rebaixado.

Uma das principais características que de uma célula do gálio é a pureza de seu material. Em geral é ela que determina as principais características termométricas de um ponto fixo ou de um sensor como o termopar Au-Pt, por exemplo. No caso do gálio sua pureza deve ser de 99,99999 %, em massa.

Por meio da equação 2, foi determinada a porcentagem de impureza de dessa célula do gálio, calculando a fração molar de impurezas contidas. [STROUSE, 2004]

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{x_2}{A}$$

[2]

Onde:

T_0 = Temperatura do ponto de fusão do gálio estabelecido pela ITS-90;

T = Temperatura medida do ponto de fusão da célula;

X_2 = Fração molar das impurezas;

A = Constante crioscópica do Ga = 0,00732.

Após os cálculos da porcentagem de impureza da célula, foram obtidos os resultados conforme a tabela 2.

Tabela 2: Resultados cálculos de impureza.

Constante Ga	Fração molar de impureza (%)	Pureza (%)
0,00732	$2,38243 \times 10^{-5}$	99,99998

Esse resultado experimental é igual ao valor nominal de pureza estabelecido pelo fabricante da célula 1.

No Gráfico 2 temos os resultados da medição da célula 2, padrão. Seus resultados são apresentados em resistência elétrica e não foram convertidos para temperatura. A célula apresentou um ótimo patamar e grande estabilidade, pois a variação de resistência do SPRT é diretamente proporcional à variação de temperatura.

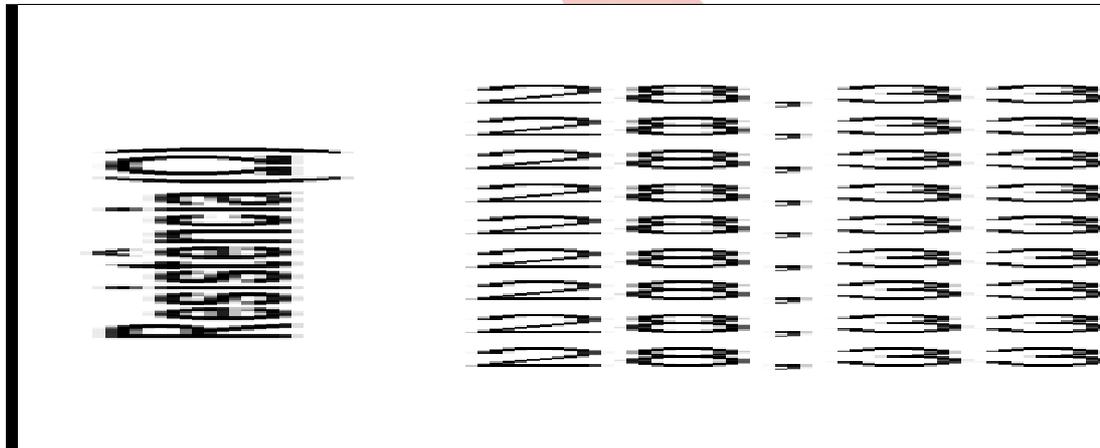


Gráfico 2: Ponto de fusão do gálio da célula padrão de trabalho do Later.

Após a análise dos gráficos foi realizada uma análise de incerteza das duas células para sua comparação. Foram calculadas as incertezas do tipo A e depois combinando-as, por meio da equação 3, com as incertezas do tipo B, provenientes dos certificados de calibração dos sensores e instrumentos utilizados para as análises. [CERTIFICADOS 2112/2015 e 1263/2015]

[3]

Onde:

U_c = Incerteza combinada;

u_r = Incerteza da resolução;

u_{rep} = Incerteza da repetibilidade;

u_{SPRT} = Incerteza do SPRT utilizado;

u_{ST} = Incerteza do Super Termômetro;

As fontes de incertezas utilizadas para o cálculo da incerteza combinada e seus respectivos valores encontram-se na tabela 3.

$$U_c = \sqrt{\left(\frac{u_r}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{u_{rep}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{SPRT}}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{ST}}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

Tabela 3: Fontes de incerteza e seus respectivos valores

Incerteza da repetibilidade (°C)	Incerteza super termômetro (°C)
0,0000012	0,000028
Incerteza da resolução (°C)	Incerteza SPRT (°C)
0,000001	0,00075

Com o cálculo da incerteza combinada, foi calculada a incerteza expandida multiplicando pelo fator de abrangência ($k=2$).

Os resultados das medições e suas respectivas incertezas combinadas e expandidas encontram-se na tabela 4.

Tabela 4: Resultados das medições e incertezas

Célula	Média aritmética (°C)	Incerteza combinada U_c (°C)	Incerteza expandida U (°C)	Fator de abrangência k
Célula 1	29,7613	$0,53 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$	2
Célula 2	29,7646	$0,06 \times 10^{-3}$	$0,12 \times 10^{-3}$	2

Como é observado, a célula 1 se comportou relativamente bem, mas apresentou resultados não muito satisfatórios, com patamar de pouca estabilidade e durabilidade, assim como uma incerteza relativamente alta quando comparada à célula padrão ITS-90 que é $(29,7646 \pm 0,07 \times 10^{-3})$ °C, apesar de possuir exatidão em centésimos de °C.

Já a célula 2 mostrou-se superior à célula 1, pois apresentou excelente patamar,

assim como uma incerteza expandida bem baixa, o que era de se esperar de uma célula de ponto fixo da ITS-90, e utilizada como padrão de trabalho do laboratório.

4. CONCLUSÕES

Foi realizada uma caracterização de uma célula do ponto de fusão do gálio existente no Inmetro e comparada com outra célula utilizada como referência.

Os resultados demonstraram que a célula 1 possui um patamar de cerca de 15 h e ponto de fusão de $(29,7613 \pm 1,06 \times 10^{-3})$ °C com $k=2$. O cálculo de sua pureza foi igual ao valor nominal estabelecido pelo fabricante, 99,9999 % (6N).

A célula 2 apresentou um comportamento relativamente superior à célula 1, pois seu patamar de fusão é maior no tempo, assim como sua incerteza expandida é menor. Seu resultado foi de $(29,7646 \pm 0,12 \times 10^{-3})$ °C com $k=2$. O que era de se esperar de uma célula de ponto fixo da ITS-90 e utilizada como padrão de trabalho no Inmetro.

Essa caracterização foi importante para o projeto de uma nova célula de ponto fixo do gálio no Inmetro.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço à Petrobras, pela bolsa recebida por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos (PFRH) e cedida por meio do convênio entre o Inmetro, Petrobras e ANP.

Agradeço também aos colegas de Laboratório: Pedro Henrique Diniz, André Gomes Torres e seu chefe Klaus Natorf Quelhas pela ajuda e apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DIMCI, *Certificado de calibração, Termômetro de resistência de platina*, 2112/2015, Inmetro, 2015.

DIMCI, *Certificado de calibração, Super termômetro*, 1263/2015, Inmetro, 2015.

ROTGER, A. *Ponto de Fusão do Gálio, uma Revisão*. Relatório Técnico, Inmetro, p. 3-4, 2015.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br

