5
Resultados e Incertezas de Medição

5.1.
Introdução

Os resultados de medição obtidos nesta pesquisa mostraram-se bastante satisfatórios, uma vez que os valores experimentais concordam com os valores da literatura, no caso da condutividade térmica, e com os valores de referência obtidos por outros métodos de medição de elevada exatidão, no caso do teor de água no etanol PA e nas soluções aquosas de etanol.

Embora tenham sido executadas medições em uma ampla faixa de potência elétrica, quando do processamento dos dados, buscou-se a região que apresentasse os resultados mais satisfatórios. Como os sensores de esfera quente possuem características construtivas distintas, cada um apresentou uma região de melhor desempenho distinta do outro, o que evidencia a necessidade de calibração de cada sensor individualmente. Os pontos selecionados foram 7,86 mW para o item 01 e 5,67 mW para o item 02. Cabe ressaltar que, uma faixa de potência elétrica poderia ter sido selecionada ao invés de um único ponto.

O resultado de uma medição é só uma estimativa do valor do mensurando. Quando o resultado de medição de uma grandeza física é expresso, é obrigatório que alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado seja dada, de tal forma que a sua confiabilidade possa ser avaliada. Logo, o resultado de uma medição só é completo e fornece informação suficiente quando acompanhado pela incerteza dessa estimativa. A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento do valor exato do mensurando.

De acordo com o VIM (Inmetro, 2012a), a incerteza de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. Na prática, existem muitas fontes possíveis de incerteza em uma medição, tais como: valores inexatos dos padrões de medição e materiais de referência, influência das condições ambientais, realização imperfeita da definição do mensurando, resolução finita do instrumento, erros de leitura, variações na indicação do instrumento sob as mesmas condições e outros.

Reconhecendo a necessidade de um documento de aceitação geral que definisse um procedimento uniforme sobre a expressão da incerteza de medição, o *Bureau International de Poids et Measures* (BIPM) publicou em 1993 a primeira edição do guia *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* com o objetivo de unificar o método de avaliação e declaração da incerteza de medição. Em 2008, o BIPM publicou a primeira edição do guia *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, conhecido como GUM 2008. No Brasil, O Inmetro publicou em 2012 a tradução deste guia como "Avaliação de dados de medição – Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008" (Inmetro, 2012b). Este documento substitui o guia anterior (Guia para a expressão da incerteza de medição, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003) que é uma tradução do documento original do BIPM de 1993. Desde a sua primeira publicação, o guia tem sido aplicado mundialmente por quase todos os prestadores de serviço de calibração, tornando-se uma referência fundamental na metrologia.

De acordo com o GUM 2008 (Inmetro, 2012b), os passos a serem seguidos na avaliação e expressão da incerteza de medição do resultado de uma medição podem ser resumidos da seguinte forma:

1) Expresse, matematicamente, a relação entre o mensurando Y e as grandezas de entrada X_i das quais Y depende: $Y = f(X_1, X_2, ..., X_n)$. A função f deverá conter todas as grandezas, incluindo todas as correções e fatores de correção que possam contribuir com um componente significativo de incerteza para o resultado da medição.

2) Determine x_i, o valor estimado da grandeza de entrada X_i, seja com base em análise estatística de uma série de observações ou por outros meios.

3) Avalie a incerteza-padrão $u(x_i)$ de cada estimativa de entrada X_i.

4) Avalie as covariâncias associadas com quaisquer estimativas de entrada que sejam correlacionadas.

5) Calcule o resultado da medição, isto é, a estimativa y do mensurando Y a partir da relação funcional f, utilizando como grandezas de entrada X_i as estimativas x_i obtidas no passo 2.

6) Determine a incerteza-padrão combinada $u_C(y)$ do resultado da medição y a partir das incertezas-padrão e covariâncias associadas com as estimativas de entrada.

7) Se for necessário fornecer uma incerteza expandida U, multiplique a incerteza-padrão combinada $u_C(y)$ por um fator de abrangência κ, tipicamente na faixa de 2 a 3, para obter U. O valor de κ deve ser selecionado com base no nível da confiança requerido para o intervalo.

8) Relate o resultado da medição y juntamente com sua incerteza-padrão $u_C(y)$ ou incerteza expandida U.

Complementando o acervo de informações para sistematizar o cálculo da incerteza de medição, o órgão *European Cooperation for Accreditation* (EA) desenvolveu dois outros documentos que aplicam os fundamentos do GUM na expressão da incerteza de medição na calibração. No Brasil, estes documentos foram publicados pelo Inmetro em 1999 sob os títulos: Expressão da Incerteza de Medição na Calibração e Expressão da Incerteza de Medição na Calibração: Suplemento 1 – Exemplos (Inmetro, 1999a, b).

Desta forma, todos os resultados e estimativas de incerteza desta pesquisa foram tratados de acordo com as ferramentas estatísticas convencionais e com as regras descritas nos documentos metrológicos citados anteriormente. Os dados e os ajustes de curva foram tratados através de planilhas de cálculo e de programas computacionais comerciais.

5.2. Conceitos sobre Incerteza de Medição

5.2.1. Tipos de Distribuição

Existem diversos tipos de distribuição (triangular, bimodal etc.), porém as mais comumente usadas na estimativa da incerteza de medição são:

→ Normal: Quando há maior probabilidade de que os valores de um conjunto de leituras situem-se próximos à média; e

→ Retangular ou uniforme: Quando os valores de um conjunto de leituras encontram-se uniformemente distribuídos entre os valores máximo e mínimo.

5.2.2. Tipos de Avaliação da Incerteza-Padrão

5.2.2.1. Avaliação do Tipo A

Segundo a definição do GUM 2008 (Inmetro, 2012b), a avaliação do Tipo A é um método de avaliação de incerteza pela análise estatística de séries de observações. Este tipo de avaliação é geralmente assumido como tendo distribuição de probabilidade normal. Quando repetidas leituras (n observações independentes) são tomadas sob as mesmas condições de medição, tanto a média aritmética $\bar{x}$ quanto o desvio-padrão experimental s podem ser calculados. Desta forma, a incerteza-padrão da média $u(\bar{x})$, normalmente chamada de desvio-padrão experimental da média, pode ser estimada por meio das equações (47) e (48).

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{47}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \tag{48}$$

5.2.2.2.
Avaliação do Tipo B

Conforme a definição do GUM 2008 (Inmetro, 2012b), a avaliação do Tipo B é um método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de séries de observações. As informações podem ser obtidas através de diversas fontes, tais como: dados de certificado de calibração, especificações do fabricante, dados de medições prévias e outras.

5.2.3.
Coeficientes de Sensibilidade

Os coeficientes de sensibilidade c_i descrevem como a estimativa de saída y varia com alterações nos valores das estimativas de entrada x_1, x_2, ..., x_n. São obtidos por meio da derivada parcial da função com relação à grandeza de entrada X_i, avaliada na estimativa de entrada x_i, conforme equação (49).

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \left.\frac{\partial f}{\partial X_i}\right|_{X_1 = x_1 \, \ldots \, X_n = x_n} \tag{49}$$

Em vez de serem calculados pela função f, os coeficientes de sensibilidade $\partial f / \partial x_i$ são, por vezes, determinados experimentalmente: mede-se a variação em Y causada por uma variação em um dado X_i, enquanto se mantêm constantes as grandezas de entrada restantes. Neste caso, o conhecimento da função f (ou de parte dela, quando somente alguns coeficientes de sensibilidade são assim determinados) é, de forma correspondente, reduzido a uma expansão empírica de primeira ordem da série de Taylor baseada nos coeficientes de sensibilidade medidos (Inmetro, 2012b).

5.2.4.
Incerteza-Padrão Combinada

É a incerteza-padrão do resultado de uma medição, quando esse resultado é obtido por meio dos valores de várias outras grandezas, sendo igual à raiz quadrada positiva de uma soma de termos, que constituem as variâncias ou covariâncias destas outras grandezas, ponderadas de acordo com o quanto o resultado da medição varia com mudanças nestas grandezas (Inmetro, 2012b).

Quando todas as grandezas de entrada são independentes, a incerteza-padrão combinada é estimada pela equação (50).

$$u_C^2(y) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \tag{50}$$

Quando as grandezas de entrada são correlacionadas, a incerteza-padrão combinada é estimada pela equação (51).

$$u_C^2(y) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=0}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \tag{51}$$

O coeficiente de correlação r_C, calculado conforme a equação (52), caracteriza a o grau de correlação entre x_i e x_j, onde $r_C(x_i, x_j) = r_C(x_j, x_i)$ e $-1 \leq r_C(x_i, x_j) \leq +1$.

$$r_C = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i) u(x_j)} \tag{52}$$

A equação (51) pode ser reescrita conforme a equação (53).

$$u_C^2(y) = \sum_{i=1}^{n} c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} c_i c_j u(x_i) u(x_j) r_C(x_i, x_j) \tag{53}$$

5.2.5. Fator de Abrangência

O fator de abrangência κ é um número maior do que um pelo qual uma incerteza-padrão combinada é multiplicada de modo a se obter uma incerteza expandida.

O valor do fator de abrangência é escolhido com base no nível de confiança requerido para o intervalo $y - U$ a $y + U$. Tipicamente, κ está na faixa de 2 e 3.

Porém, para se calculá-lo, é necessário determinar um número efetivo de graus de liberdade v_{eff} através da equação (54) de Welch-Satterthwaite (Inmetro, 2012b).

$$v_{eff} = \frac{u_C^4}{\sum_{i=1}^{n} \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (54)$$

Onde, u_i é o componente da incerteza-padrão combinada $u_C(y)$ da estimativa de saída y gerado pela incerteza-padrão da estimativa de entrada x_i; e v_i consiste no número de graus de liberdade, ou número efetivo de graus de liberdade, da incerteza-padrão $u(x_i)$ da estimativa de entrada x_i.

5.2.6.
Incerteza Expandida

Segundo o GUM 2008 (Inmetro, 2012b), incerteza expandida é a quantidade que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando. A incerteza expandida U é obtida pela multiplicação da incerteza-padrão combinada u_C por um fator de abrangência κ, conforme a equação (55). No Apêndice B, valores de fator de abrangência podem ser obtidos para vários graus de liberdade e em diversos níveis de confiança.

$$U = \kappa \times u_C(y) \quad (55)$$

5.3.
Validação do Método

De acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2005b), que especifica os requisitos gerais para a competência em realizar ensaios e/ou calibrações, a validação de um método é a confirmação por exame e fornecimento de evidência de que os requisitos específicos para um determinado uso são atendidos. A norma sugere que a técnica utilizada para a determinação do desempenho de um método seja uma das seguintes ou uma combinação destas: (*i*) calibração com o uso de padrões de referência ou materiais de referência; (*ii*) comparações com resultados obtidos por outros métodos; (*iii*) comparações interlaboratoriais; (*iv*) avaliação sistemática dos fatores que influenciam o resultado; (*v*) avaliação da incerteza dos resultados com base no conhecimento científico dos princípios técnicos do método e na experiência prática.

No caso da determinação do teor de água das soluções aquosas de etanol, os resultados obtidos foram comparados com os resultados das medições feitas pelo Labor e apresentados no item 5.10 desta tese.

No caso da medição da condutividade térmica das amostras, como o Inmetro não possui padrões de referência para a medição desta grandeza em líquidos, os resultados foram comparados com valores de condutividade térmica disponíveis na literatura. Porém, como estes apresentam divergências, valores de várias fontes foram considerados, todos a 20 °C. De forma indireta, os valores de condutividade térmica também foram validados pela comparação dos respectivos valores de teor de água com aqueles medidos no Inmetro.

Tabela 8 – Valores de condutividade térmica da água, do etanol e das soluções aquosas de etanol, segundo a literatura (em W/m.°C)

	Amostras (%água)				
	0	**25**	**50**	**75**	**100**
Assael *et al*. (1989b) – Eq. 20	0,162	0,227	0,308	0,425	0,603
Fang *et al*. (1997)	0,164	0,229	0,315	0,445	0,598
Filippov (1968) – Eq. 16	-	0,230	0,322	0,445	-
Reid (Khan, 2004) – Eq. 19	-	0,234	0,321	0,439	-
Melinder (2007)	-	-	0,317	0,438	0,598
KDB (2012) – Eq. 23 e 24	0,169	-	-	-	0,609
IAPWS (2012b)	-	-	-	-	0,598
Ramires *et al*. (1995) – Eq. 21	-	-	-	-	0,598
Vargaftik (Poling *et al*., 2001)	0,168	-	-	-	-
Miller e Yaws (Henke, 2010) – Eq. 18	0,169	-	-	-	-
Toulokian *et al*. (Khan, 2004) – Eq. 17	0,168	-	-	-	-
Média	**0,1666**	**0,2300**	**0,3169**	**0,4384**	**0,6006**
Desvio-padrão experimental da média	**0,0013**	**0,0015**	**0,0025**	**0,0037**	**0,0019**

Em alguns casos, as condutividades térmicas foram obtidas diretamente em tabelas ou interpoladas [Fang *et al*., 1997; Melinder, 2007; Vargaftik (Poling *et al*., 2001)]. No caso da equação (16) (Filippov, 1968), para o cálculo da condutividade térmica das soluções binárias, as condutividades térmicas das substâncias puras se faziam necessárias. Neste caso, os valores do KDB (2012) e da IAPWS (2012) foram utilizados para o etanol e para a água destilada, respectivamente. Para a equação (19), além da adoção do mesmo procedimento da equação (16), foi usada ainda um coeficiente determinado por Khan (2004) para a faixa de -70 °C a 60 °C.

5.4. Incremento de Temperatura da Amostra

Como os resultados desta pesquisa foram tratados no regime permanente, a diferença entre a temperatura do meio antes do início do aquecimento do sensor de esfera quente e aquela durante o regime permanente se fazia necessária. Ambas as temperaturas foram obtidas calculando-se a média aritmética de 5 medições consecutivas. No caso da temperatura no regime permanente, foram selecionadas as 5 últimas medições antes da finalização do aquecimento da esfera, ou seja, do 90° ao 94° segundo. A diferença de temperatura ΔT foi então calculada conforme a equação (56). Cabe ressaltar que, conforme demonstrado no item 4.5.5, o regime permanente é atingido a partir de 22 s para ambos os sensores, o que possibilitaria que a temperatura média final fosse determinada antes de 30 s.

$$\Delta T = \overline{T}^{f} - \overline{T}^{i} \quad (56)$$

Onde, $\overline{T}^{i}$ é a temperatura média inicial (de 0 a 4 s); e $\overline{T}^{f}$ é a temperatura média final (de 90 a 94 s).

Quanto maior a diferença de temperatura ΔT, menor é o seu impacto na incerteza de medição da condutividade térmica e, consequentemente, no teor de água das amostras. Sendo assim, no processamento dos dados, buscou-se utilizar a maior diferença de temperatura dentro da faixa de potência elétrica selecionada.

A Tabela 9 mostra para os dois itens os valores de ΔT para os três ciclos na potência elétrica selecionada.

Tabela 9 – Diferenças de temperatura na potência elétrica selecionada

Item	***P* (mW)**	**Amostras (%água)**				
		100	**75**	**50**	**25**	**0**
		Δ*T* (°C)	**Δ*T* (°C)**	**Δ*T* (°C)**	**Δ*T* (°C)**	**Δ*T* (°C)**
01	7,86	0,810	0,885	1,038	1,222	1,410
		0,811	0,887	1,040	1,219	1,406
		0,813	0,888	1,041	1,222	1,394
02	5,67	0,561	0,650	0,740	0,855	0,994
		0,560	0,647	0,735	0,846	0,990
		0,563	0,647	0,734	0,842	0,993

A Figura 34 mostra as diferenças de temperatura para os dois equipamentos nas amostras analisadas no ponto de potência elétrica selecionado.

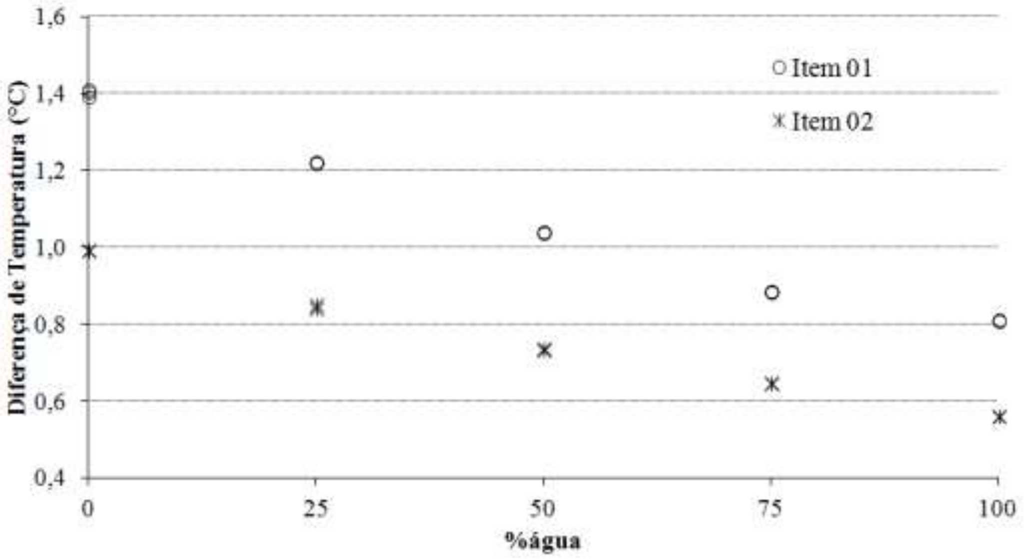

Figura 34 – Diferenças de temperatura nas amostras

Como pôde ser visto na Tabela 9 e na Figura 34, para uma mesma potência elétrica, a diferença de temperatura aumenta quão maior é o teor de etanol da amostra, uma vez que, quanto maior é o teor de etanol, menor é a condutividade térmica do meio.

5.5. Determinação da Condutividade Térmica

5.5.1. Utilizando o Raio Dimensional da Esfera

Os seguintes parâmetros foram obtidos experimentalmente: os raios dos sensores de esfera quente (Tabela 4); as diferenças de temperatura ΔT entre as temperaturas antes e durante o aquecimento do sensor (Tabela 9); e as taxas de transferência de calor (Tabela 9). Consequentemente, a condutividade térmica das amostras pode ser calculada utilizando-se a solução da equação de calor como estabelecida por Carslaw e Jaeger com as hipóteses descritas no Capítulo 3, o que resulta no uso da equação (39). Cabe ressaltar que, a equação (39) considera somente a temperatura do meio T_m, pois a temperatura inicial é zero. Para os casos em que a temperatura inicial é diferente de zero, deve-se utilizar a diferença entre as temperaturas inicial e final do meio.

A Tabela 10 apresenta as condutividades térmicas das amostras calculadas para os três ciclos e a diferença percentual Δ% em relação aos valores da literatura descritos na Tabela 8.

Tabela 10 – Condutividades térmicas das amostras calculadas com o raio dimensional (em W/m.°C)

Item	P (mW)	Amostras (%água)									
		100		75		50		25		0	
		k	Δ%	*k*	Δ%	*k*	Δ%	*k*	Δ%	*k*	Δ%
01	**7,86**	0,665	10,7	0,609	38,9	0,519	63,8	0,441	91,7	0,382	129,3
		0,664	10,6	0,607	38,5	0,518	63,5	0,442	92,2	0,383	129,9
		0,663	10,4	0,607	38,5	0,518	63,5	0,441	91,7	0,387	132,3
02	**5,67**	0,773	28,7	0,668	52,4	0,587	85,2	0,508	120,9	0,437	162,3
		0,775	29,0	0,671	53,1	0,590	86,2	0,513	123,0	0,438	162,9
		0,771	28,4	0,671	53,1	0,592	86,8	0,515	123,9	0,437	162,3

As condutividades térmicas determinadas para as amostras claramente divergem bastante dos valores da literatura. Esta divergência é decorrente do fato de que há outros fenômenos atuando no processo de transferência de calor entre o sensor de esfera quente e o meio que não estão sendo considerados na equação (39). Para compensar os erros causados por estes fenômenos (que serão abordados no item 5.5.3) deve-se então utilizar um raio efetivo, e não o raio dimensional. O raio efetivo, obtido por meio da calibração do sensor de esfera quente em certas substâncias, consiste de um raio fictício que compensa à falta de conhecimento de certos parâmetros envolvidos no processo de medição, de modo a reproduzir com exatidão as condutividades térmicas das substâncias tomadas como referência.

5.5.2. Utilizando o Raio Efetivo da Esfera

A determinação do raio efetivo dos sensores de esfera quente foi feita por meio da calibração dos dispositivos na água destilada, no etanol anidro e nas soluções aquosas de etanol, considerando-se os valores de condutividade térmica da literatura como os valores de referência. Desta forma, utilizando-se os valores de referência (Tabela 8), as diferenças de temperatura ΔT (Tabela 9) e as taxas de transferência de calor (Tabela 9), os raios efetivos puderam ser determinados para três ciclos de medição por meio da equação (39). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 35.

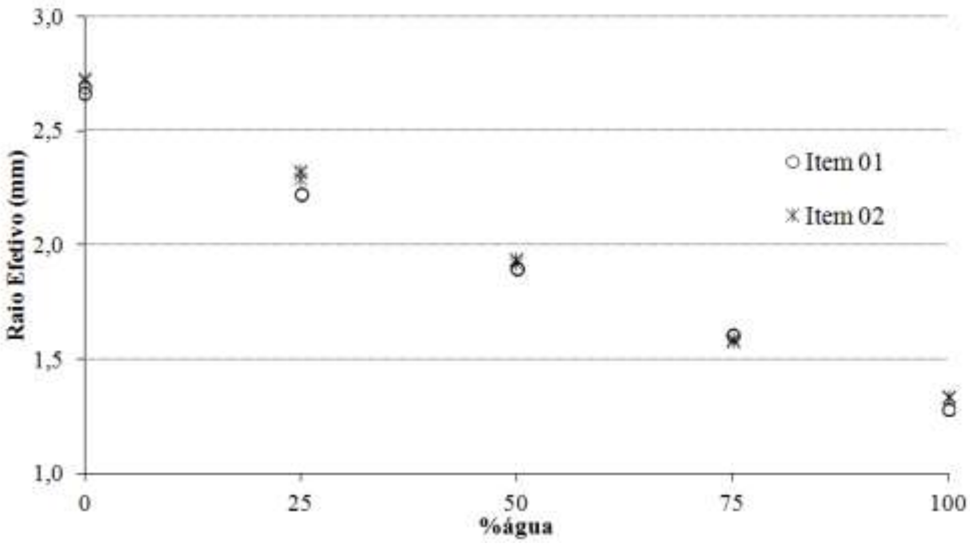

Figura 35 – Raios efetivos dos sensores de esfera quente (água e etanol)

Como pode ser visto na Figura 35, o raio efetivo do sensor de esfera quente aumenta linearmente com o aumento do teor de etanol. Para a água destilada, os sensores dos itens 01 e 02 possuem, respectivamente, os seguintes raios efetivos: 1,28 mm e 1,34 mm. Para o etanol anidro, os sensores dos mesmos itens possuem raios efetivos de 2,67 mm e 2,73 mm, respectivamente. Comparando-se para cada sensor os raios efetivos com o raio dimensional (Tabela 4), observa-se que a diferença entre os raios aumenta de acordo com o aumento do teor de etanol, o que significa diminuição da condutividade térmica. Com o objetivo de verificar se o aumento da diferença entre os raios efetivos e o raio dimensional do sensor é devido à diminuição da condutividade térmica do meio ou a alguma outra propriedade físico-química do etanol, foram realizadas medições com glicerina para a determinação dos raios efetivos. A 20 °C, a glicerina possui condutividade térmica de 0,286 W/m.°C (Incropera *et al*., 2008), que é muito mais próxima do etanol do que da água destilada.

As medições com glicerina bidestilada foram realizadas na temperatura de 20 °C, utilizando-se o mesmo aparato experimental e a mesma montagem usada para as medições com as amostras analisadas neste estudo. Três ciclos de medição também foram efetuados nesta análise para cada potência elétrica. A única diferença ficou por conta do ajuste dos parâmetros de medição. Como a glicerina necessita de um tempo maior para alcance do regime permanente, foi necessário aquecê-la por mais tempo. Foram então realizadas 5 medições de temperatura antes do início do aquecimento da esfera, 215 medições durante o aquecimento e 30 medições após o término do aquecimento, totalizando 250 medições por ciclo. O intervalo entre as medições foi de 8 s, logo cada ciclo teve duração de aproximadamente 33 min. O intervalo entre o início de um ciclo para o outro foi de 1 h. A verificação para que não houvesse influência de um ciclo de medição no ciclo seguinte e a definição do instante a partir do qual o regime permanente é atingido foram feitas conforme realizado para as outras amostras. A diferença de temperatura também foi calculada como sendo a diferença entre as médias das 5 medições iniciais e das 5 medições finais do regime permanente.

A Figura 36 apresenta os raios efetivos dos dois sensores de esfera quente, para três ciclos de medição, no ponto de potência elétrica selecionado.

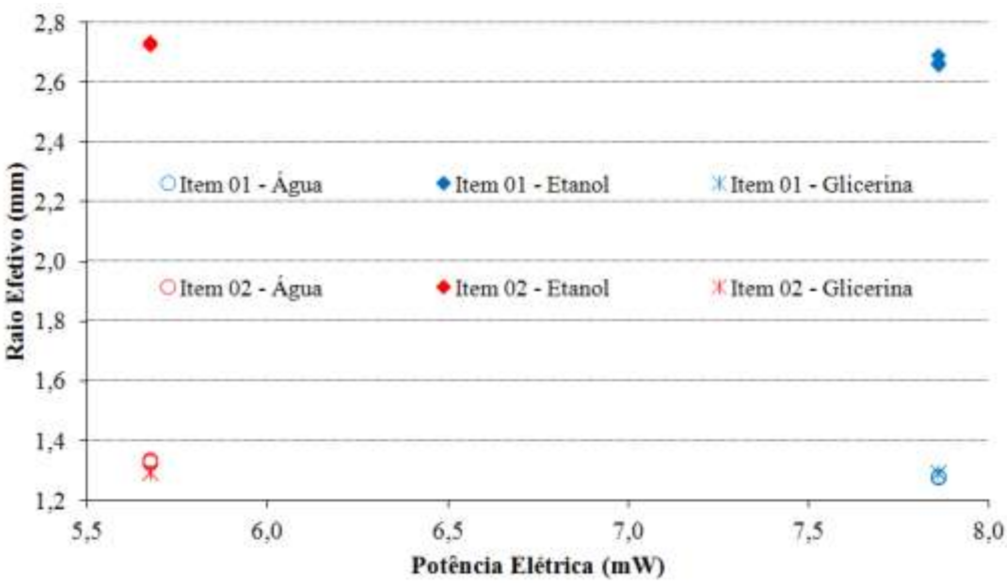

Figura 36 – Raios efetivos dos sensores de esfera quente (água, etanol e glicerina)

Como pode ser observado na Figura 36, os raios efetivos determinados para a glicerina são praticamente os mesmos daqueles determinados para a água. Logo, o aumento da diferença entre os raios efetivos e o raio dimensional do sensor de esfera quente não é devido à diminuição da condutividade térmica do meio, mas sim a alguma outra propriedade físico-química do etanol.

A calibração feita com várias amostras para a determinação do raio efetivo de cada sensor de esfera quente resultou em um conjunto de valores que varia de acordo com o teor de etanol da amostra (Figura 35). Sendo assim, para que o sensor apresente uma medição adequada da condutividade térmica, deve-se utilizar o raio efetivo determinado para aquela substância. Todavia, isto não é factível, pois na prática a substância não é totalmente conhecida; ou seja, o usuário do sensor pode até saber que se trata de uma solução binária de etanol e água, mas desconhece o teor de cada componente individualmente. Desta forma, o uso da média aritmética dos raios efetivos é uma solução.

A Tabela 11 apresenta o raio efetivo médio, as condutividades térmicas das amostras determinadas para os três ciclos e a diferença percentual Δ% em relação aos valores da literatura descritos na Tabela 8.

Tabela 11 – Condutividades térmicas das amostras calculadas com o raio efetivo médio (em W/m.°C)

Item ***r*(mm)** ***P*(mW)**	**Amostras (%água)**									
	100		**75**		**50**		**25**		**0**	
	k	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**
01	0,398	-33,7	0,365	-16,7	0,311	-1,9	0,264	14,8	0,229	37,5
1,937	0,398	-33,7	0,364	-17,0	0,310	-2,2	0,265	15,2	0,229	37,5
7,86	0,397	-33,9	0,363	-17,2	0,310	-2,2	0,264	14,8	0,231	38,7
02	0,406	-32,4	0,350	-20,2	0,308	-2,8	0,267	16,1	0,229	37,5
1,981	0,407	-32,2	0,352	-19,7	0,310	-2,2	0,269	17,0	0,230	38,1
5,67	0,405	-32,6	0,352	-19,7	0,311	-1,9	0,270	17,4	0,229	37,5

Com exceção da amostra de 50% de água destilada e 50% de etanol, as condutividades térmicas determinadas para as demais amostras divergem bastante dos valores da literatura. Obviamente, as condutividades térmicas da amostra intermediária foram satisfatórias, pois foi utilizado um raio efetivo médio, que é bem próximo ao raio efetivo determinado para esta condição.

Na pesquisa em questão, como a utilização de um raio efetivo médio não é adequada e como a utilização de um raio efetivo para cada tipo de amostra não é viável, uma vez que na prática a amostra não é totalmente conhecida, uma nova modelagem se faz necessária.

5.5.3. Modelagem Desenvolvida

A determinação da condutividade térmica das amostras pelos métodos anteriores não foi bem sucedida. Uma das razões é que a equação (39) só deve ser usada em modelos ideais, ou seja, livres de fontes de erros, conforme a Figura 37. Estes erros podem ser compensados por meio da determinação de um raio efetivo através da calibração do sensor em meios de conhecidas propriedades térmicas. Contudo, este método pode ser restritivo ou apresentar limitações.

Em termos de temperatura, as fontes de erro que causam desvios no modelo ideal podem ser provenientes do gradiente térmico no interior do sensor de esfera quente e da resistência térmica de contato entre o sensor e o meio circundante, conforme a Figura 38.

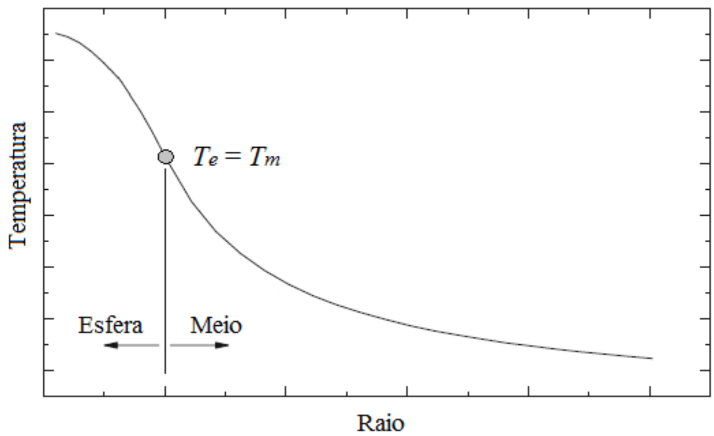

Figura 37 – Modelo ideal do sensor de esfera quente

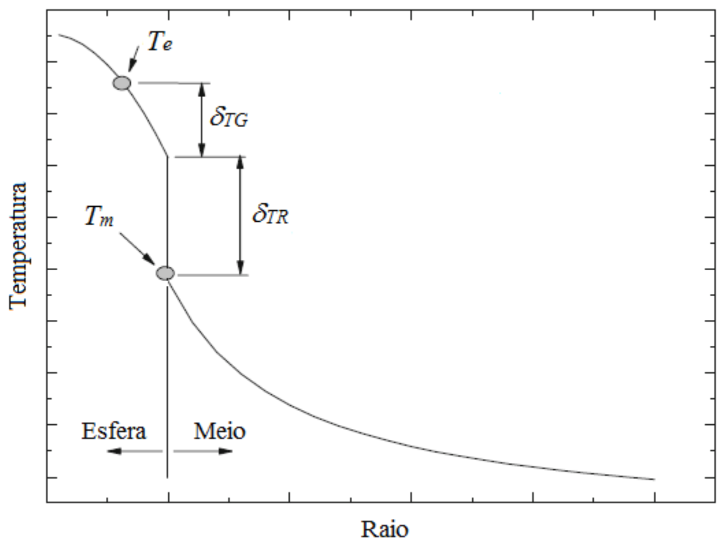

Figura 38 – Modelo do sensor de esfera quente com erros em temperatura (adaptado de Kubicar *et al*., 2008)

Através da Figura 38, a equação (57) é obtida.

$$T_e = T_m + \delta_{TG} + \delta_{TR} \tag{57}$$

Onde, T_e é a temperatura da esfera; T_m é a temperatura do meio; δ_{TG} é o deslocamento de temperatura devido ao gradiente no interior da esfera; e δ_{TR} é o deslocamento de temperatura devido à resistência térmica de contato.

Fazendo $\delta_{TG} + \delta_{TR} = \delta_T$, onde δ_T é o deslocamento de temperatura devido ao gradiente da esfera e à resistência térmica de contato, e utilizando-se a equação (57), a equação (58) é obtida.

$$\delta_T = T_e - T_m \tag{58}$$

Assim, δ_T pode ser deduzido substituindo-se as equações (39) e (43) na equação (58), resultando na equação (59).

$$\delta_T = \frac{\dot{Q}}{4\pi r_e}\left(\frac{1}{2k_e} - \frac{r^2}{2k_e r_e^2} + \frac{1}{r_e H}\right) \tag{59}$$

Substituindo-se a equação (58) na equação (39), de modo a considerar os possíveis erros de temperatura no modelo ideal, obtém-se a equação (60).

$$k = \frac{\dot{Q}}{4\pi r_e (T_e - \delta_T)} \tag{60}$$

Para a determinação da condutividade térmica das amostras, duas grandezas foram determinadas experimentalmente: a taxa de transferência de calor $\dot{Q}$ e a diferença de temperatura ΔT. Logo, a condutividade térmica deve ser expressa em função destas grandezas, ou seja, $k = f(\dot{Q}, \Delta T)$. Cabe ressaltar que, a equação (60) é válida para os casos em que a temperatura inicial é zero. Para os casos em que a temperatura inicial é diferente de zero, deve-se então utilizar a diferença entre as temperaturas inicial e final do meio. Assim, rearranjando-se a equação (60), a equação (61) é obtida.

$$k = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \times \left[\frac{1}{4\pi r_e \left(1 - \frac{\delta_T}{\Delta T}\right)} \right] \tag{61}$$

A equação (61) mostra que a condutividade térmica do meio é determinada através da multiplicação da razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$ por um termo, que será chamado de ξ, que leva em consideração os possíveis erros na medição de temperatura. O termo ξ foi determinado para cada amostra através da calibração dos sensores de esfera quente utilizando-se a equação (62).

$$\xi = \frac{k_L}{\dot{Q}/\Delta T} \tag{62}$$

Onde, k_L é a condutividade térmica média da amostra determinada por meio da literatura e $\dot{Q}/\Delta T$ é um valor médio determinado calculando-se a média das razões experimentais $\dot{Q}/\Delta T$ de todos os ciclos de medição do ponto selecionado.

A Tabela 12 apresenta o valor médio da razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$ para cada amostra, as respectivas condutividades térmicas (Tabela 8) e os termos ξ.

Tabela 12 – Razões experimentais $\dot{Q}/\Delta T$ e ξ de cada amostra

%água	***k_L***	**Item 01**		**Item 02**	
		$\dot{Q}/\Delta T$	ξ	$\dot{Q}/\Delta T$	ξ
	(W/m.°C)	**(W/°C)**	**(m^{-1})**	**(W/°C)**	**(m^{-1})**
0	0,1666	$5{,}598\times10^{-3}$	29,8	$5{,}715\times10^{-3}$	29,2
25	0,2300	$6{,}433\times10^{-3}$	35,8	$6{,}692\times10^{-3}$	34,4
50	0,3169	$7{,}556\times10^{-3}$	41,9	$7{,}704\times10^{-3}$	41,1
75	0,4384	$8{,}859\times10^{-3}$	49,5	$8{,}754\times10^{-3}$	50,1
100	0,6006	$9{,}680\times10^{-3}$	62,0	$10{,}102\times10^{-3}$	59,4

Assim, para cada sensor de esfera quente, pôde-se estabelecer uma relação entre as grandezas $\dot{Q}$ e ΔT, obtidas experimentalmente, e os termos ξ, o que permite a determinação da condutividade térmica da água, do etanol e de qualquer mistura de etanol e água no ponto de potência elétrica pesquisado. Contudo, no caso das soluções binárias de etanol e água, a condutividade térmica não varia de forma linear com o teor de água (como será mostrado no item 5.8). Desta forma, uma função linear não resulta em bons resultados de condutividade térmica. Face ao exposto, optou-se em ajustar uma equação polinomial do terceiro grau para cada equipamento. Os gráficos encontram-se no Apêndice C.

As equações (63) e (64) ajustadas para os sensores de esfera quente 01 e 02, respectivamente, possuem coeficientes de determinação R^2 1,0 e 0,999. O coeficiente de determinação é uma medida da eficiência do ajuste da equação de regressão estimada, onde o valor do ajuste perfeito equivale a 1. Portanto, observa-se que as curvas dos equipamentos foram satisfatoriamente ajustadas.

$$-1{,}877\times10^{-7}\xi^3+2{,}341\times10^{-5}\xi^2-7{,}873\times10^{-4}\xi+\left(1{,}324\times10^{-2}-\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right)=0 \qquad (63)$$

$$1{,}118\times10^{-7}\xi^3-1{,}561\times10^{-5}\xi^2+8{,}441\times10^{-4}\xi-\left(8{,}403\times10^{-3}-\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right)=0 \qquad (64)$$

Desta forma, conhecendo-se a razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$, a condutividade térmica da água, do etanol anidro ou das soluções aquosas de etanol pode ser obtida por meio das equações ajustadas para cada equipamento. Por serem do terceiro grau, as equações fornecem três valores de condutividade térmica (raízes) que podem ser: (*i*) três raízes reais e distintas; (*ii*) três raízes reais, sendo duas iguais; e (*iii*) uma raiz real e duas complexas conjugadas. Sendo assim, para cada ciclo de medição, três valores de condutividade térmica k foram obtidos. Dos três valores obtidos, foi utilizado o valor mais próximo ao da condutividade térmica obtida da literatura k_L para a razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$ medida.

A Tabela 13 apresenta os valores de condutividade térmica das amostras determinadas para os três ciclos de medição e a diferença percentual $\Delta\%$ em relação aos valores da literatura descritos na Tabela 8.

Tabela 13 – Condutividades térmicas das amostras calculadas com o modelo desenvolvido (em W/m.°C)

Item	**Amostras (%água)**									
	100		**75**		**50**		**25**		**0**	
	k	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**	***k***	**Δ%**
01	0,598	-0,4	0,441	0,6	0,318	0,3	0,230	0,0	0,165	-1,0
	0,600	-0,1	0,437	-0,3	0,317	0,0	0,231	0,4	0,166	-0,4
	0,603	0,4	0,437	-0,3	0,317	0,0	0,230	0,0	0,170	2,0
02	0,601	0,1	0,434	-1,0	0,314	-0,9	0,225	-2,2	0,166	-0,4
	0,603	0,4	0,440	0,4	0,319	0,7	0,230	0,0	0,167	0,2
	0,597	-0,6	0,439	0,1	0,321	1,3	0,232	0,9	0,167	0,2

As condutividades térmicas determinadas para as amostras apresentam claramente pequena divergência com os valores da literatura, diferentemente dos casos anteriores (Tabelas 10 e 11), o que evidencia que as equações ajustadas para os equipamentos por meio da calibração são bastante satisfatórias.

Conforme evidenciado pela equação (59), alguns dos erros existentes no processo de medição são provenientes da falta de conhecimento de algumas informações, tais como:

(*i*) a condutividade térmica da esfera;

(*ii*) a localização exata do sensor de temperatura no interior da esfera;

(*ii*) e a resistência térmica entre a esfera e o meio.

Além destes, outros fenômenos podem causar erros no processo de medição, como por exemplo, a influência do cabo do sensor e a possibilidade de ocorrência de efeitos convectivos. Daí a importância da calibração de cada sensor de esfera quente individualmente, de modo a incluir no modelo ideal uma forma de compensação pelos erros desconhecidos.

5.6. Análise de Incerteza da Condutividade Térmica

As fontes de incerteza envolvidas no processo de medição da condutividade térmica das amostras estão descritas na Figura 39.

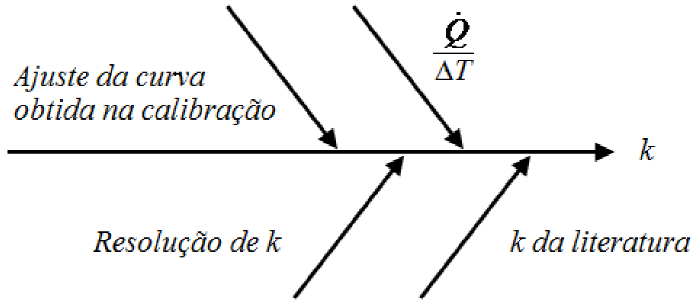

Figura 39 – Diagrama causa-efeito das incertezas-padrão de *k*

5.6.1. Incerteza-Padrão da Resolução do Dispositivo Indicador

Foi adotado como resolução da indicação de condutividade térmica o valor de 0,001 W/m.K, uma vez que a incerteza da medição de temperatura encontra-se nesta ordem de grandeza. Conforme o GUM 2008 (Inmetro, 2012b), a incerteza-padrão de uma indicação digital é estimada conforme a equação (65).

$$u(indicador) = \frac{\frac{resolução}{2}}{\sqrt{3}} \tag{65}$$

Assim,

$$u(indicador) = \frac{\frac{0{,}001}{2}}{\sqrt{3}} = 0{,}000289$$

5.6.2. Incerteza-Padrão dos Valores da Literatura

Os valores de condutividade térmica considerados para as amostras foram determinados por meio da média aritmética de vários valores obtidos da literatura para aquela substância. Assim, a incerteza-padrão do valor médio de k_L de cada amostra foi estimada como sendo o desvio-padrão experimental da média, obtido através da equação (47), dividido por um (distribuição normal), conforme a equação (66).

$$u(k_L) = \frac{desvio\text{-}\ padrão\ experimental\ da\ média}{1} \tag{66}$$

A Tabela 14 apresenta os valores de condutividade térmica média das amostras determinados através da literatura k_L e as respectivas incertezas-padrão $u(k_L)$.

Tabela 14 – Condutividade térmica de cada amostra determinada através da literatura e sua respectiva incerteza-padrão (em W/m.°C)

	Amostras (%água)				
	0	**25**	**50**	**75**	**100**
$\boldsymbol{k_L}$	0,1666	0,2300	0,3169	0,4384	0,6006
$\boldsymbol{u(k_L)}$	0,0013	0,0015	0,0025	0,0037	0,0019

5.6.3. Incerteza-Padrão do Ajuste de Curva

Para cada sensor de esfera quente, uma equação de regressão foi ajustada de modo a relacionar a razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$ e a condutividade térmica k. A incerteza-padrão da equação foi estimada como sendo o erro padrão da estimativa e dividido por um (distribuição normal), conforme as equações (67) e (68).

$$u(ajuste) = \frac{e}{1} \tag{67}$$

$$e = \sqrt{\frac{\sum (V_D - V_A)^2}{n - p'}} \tag{68}$$

Onde, n é o número de observações; V_D é a variável dependente; V_A é o valor estimado da variável dependente (valor ajustado); e p' é a quantidade de parâmetros para estimar a soma dos quadrados devida ao erro $(V_D - V_A)^2$.

A Tabela 15 apresenta para cada equipamento o número de observações n, a quantidade de parâmetros p' para estimar a soma dos quadrados devida ao erro, a soma dos quadrados devida ao erro $(V_D - V_A)^2$ e o erro padrão da estimativa e, que equivale à incerteza-padrão do ajuste de curva da equação de regressão $u(ajuste)$.

Tabela 15 – Incerteza-padrão do ajuste de curva da equação de regressão

	Item 01	**Item 02**
n	5	5
p'	4	4
$(V_D - V_A)^2$ [mW²/°C²]	0,000061	0,000618
***e = u(ajuste)* [mW/°C]**	0,0078	0,0249
***e = u(ajuste)* [W/°C]**	$0{,}0078\times10^{-3}$	$0{,}0249\times10^{-3}$

5.6.4. Incerteza-Padrão da Razão Experimental $\dot{Q}/\Delta T$

A incerteza-padrão combinada da razão experimental $\dot{Q}/\Delta T$ depende das incertezas dos componentes individuais $\dot{Q}$ e ΔT, conforme a equação (69).

$$u_C^2\left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right)=u^2\left(\dot{Q}\right)\left(\frac{\partial \dot{Q}/\Delta T}{\partial \dot{Q}}\right)^2+u_C^2\left(\Delta T\right)\left(\frac{\partial \dot{Q}/\Delta T}{\partial \Delta T}\right)^2 \qquad (69)$$

A incerteza-padrão da taxa de transferência de calor $\dot{Q}$ de cada sensor de esfera quente equivale à incerteza de medição da potência elétrica P estimada quando da caracterização. As incertezas-padrão de ambos os itens estão descritas na Tabela 5.

No caso da diferença de temperatura ΔT, como as grandezas de entrada (temperatura) estão correlacionadas, uma vez que estas são medidas pelo mesmo instrumento, logo a incerteza-padrão combinada é estimada pela equação (70).

$$u_C^2\left(\Delta T\right)=u_C^2\left(\overline{T}^f\right)\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^f}\right)+u_C^2\left(\overline{T}^i\right)\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^i}\right)+2\left[\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^f}\right)\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^i}\right)\left(\frac{U}{\kappa}\right)^f\left(\frac{U}{\kappa}\right)^i r_C\right] \qquad (70)$$

Onde a incerteza-padrão combinada da temperatura média (inicial e final), estimada de acordo com a equação (71), foi obtida combinando-se a incerteza expandida U da calibração do termistor, conforme a Tabela 3, e o desvio-padrão experimental da média.

$$u_C\left(\overline{T}\right)=\sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2+\left(\frac{U}{\kappa}\right)^2} \tag{71}$$

Os coeficientes de sensibilidade de ΔT em relação às temperaturas médias foram obtidos derivando-se a equação (56). Assim,

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^{\,i}}=-1$$

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T}^{\,f}}=1$$

As incertezas-padrão combinadas das temperaturas médias (inicial e final) foram então estimadas para todos os ciclos de medição das amostras medidas. Os valores obtidos em todos os ciclos de medição para ambas as temperaturas médias foram: 0,017 °C (equipamento 01) e 0,018 °C (equipamento 02). As correlações também foram calculadas, por meio da equação (52), para cada ciclo de medição. Consequentemente, a incerteza-padrão combinada da diferença de temperatura pôde ser estimada para cada ciclo de medição; sendo que, para cada amostra, o maior valor foi adotado.

De posse da incerteza-padrão de $\dot{Q}$ e da incerteza-padrão combinada de ΔT, a incerteza-padrão combinada de $\dot{Q}/\Delta T$ pode ser estimada. Os coeficientes de sensibilidade que descrevem como a estimativa de saída varia com alterações nos valores das estimativas de entrada podem ser obtidos por meio das equações (72) e (73).

$$c_i\left(\Delta T\right)=\frac{\partial \dot{Q}/\Delta T}{\partial \Delta T}=\frac{-\dot{Q}}{\Delta T^2} \tag{72}$$

$$c_i\left(\dot{Q}\right)=\frac{\partial \dot{Q}/\Delta T}{\partial \dot{Q}}=\frac{1}{\Delta T} \tag{73}$$

A Tabela 16 apresenta as incertezas-padrão combinadas das diferenças de temperatura $u_C(\Delta T)$, as incertezas-padrão da taxa de geração de calor $u(\dot{Q})$, os coeficientes de sensibilidade c_i e as incertezas-padrão combinadas de $\dot{Q}/\Delta T$, estimadas de acordo com a equação (69).

Tabela 16 – Incerteza-padrão combinada de $\dot{Q}/\Delta T$

Item	**Amostra**	**$u(\dot{Q})$**	**$c_i\ (\dot{Q})$**	**$u_C(\Delta T)$**	**$c_i\ (\Delta T)$**	**$u_C(\dot{Q}/\Delta T)$**
	(%água)	**W**	**1/°C**	**°C**	**W/°C^2**	**W/°C**
01	**0**	$1{,}4 \times 10^{-5}$	0,71	0,009	-0,004	$0{,}39 \times 10^{-4}$
	25		0,82	0,013	-0,005	$0{,}72 \times 10^{-4}$
	50		0,96	0,012	-0,007	$0{,}90 \times 10^{-4}$
	75		1,13	0,008	-0,010	$0{,}80 \times 10^{-4}$
	100		1,23	0,009	-0,012	$1{,}04 \times 10^{-4}$
02	**0**	$1{,}8 \times 10^{-5}$	1,01	0,014	-0,006	$0{,}84 \times 10^{-4}$
	25		1,18	0,009	-0,008	$0{,}73 \times 10^{-4}$
	50		1,36	0,008	-0,010	$0{,}86 \times 10^{-4}$
	75		1,54	0,008	-0,014	$1{,}08 \times 10^{-4}$
	100		1,78	0,008	-0,018	$1{,}51 \times 10^{-4}$

5.6.5.
Incerteza da Condutividade Térmica

A incerteza-padrão combinada da estimativa de condutividade térmica $u(k)$ de cada amostra foi estimada combinando-se as fontes de incerteza descritas na Figura 39, conforme a equação (74).

$$u_C(k) = \sqrt{u^2(resolução) + u^2(k_L) + u^2(ajuste)c_i(ajuste)^2 + u^2\left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right)c_i\left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right)^2} \qquad (74)$$

No caso das incertezas-padrão da resolução de k e dos valores médios de k_L obtidos da literatura, os coeficientes de sensibilidade são 1, pois as grandezas de entrada e saída são as mesmas. No caso da incerteza-padrão do ajuste de curva da equação de regressão e da incerteza-padrão combinada de $\dot{Q}/\Delta T$, os coeficientes de sensibilidade são os mesmos, pois as grandezas de entrada possuem a mesma unidade, ou seja, W/°C. Os coeficientes de sensibilidade para os itens 01 e 02 foram então obtidos por meio da derivação das equações (63) e (64), resultando nas equações (75) e (76), respectivamente. O desenvolvimento matemático encontra-se no Apêndice D.

$$c_i(ajuste) = c_i\left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right) = \xi + \frac{\dot{Q}/\Delta T}{3\left(-1{,}877\times10^{-7}\right)\xi^2 + 2\left(2{,}341\times10^{-5}\right)\xi - 7{,}873\times10^{-4}} \quad (75)$$

$$c_i(ajuste) = c_i\left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T}\right) = \xi + \frac{\dot{Q}/\Delta T}{3\left(1{,}118\times10^{-7}\right)\xi^2 + 2\left(-1{,}561\times10^{-5}\right)\xi + 8{,}441\times10^{-4}} \quad (76)$$

De modo a validar as equações (75) e (76), os coeficientes de sensibilidade também foram determinados experimentalmente medindo-se a variação em *k* causada por uma variação em $\dot{Q}/\Delta T$. Estes valores foram comparados com aqueles obtidos através das equações. Em ambos os casos, foram utilizadas, para cada amostra, a condutividade térmica obtida da literatura e a média dos valores de $\dot{Q}/\Delta T$ obtidos nos três ciclos de medição. Os valores absolutos dos coeficientes de sensibilidade determinados pelos dois modos apresentaram ótima concordância e encontram-se descritos na Tabela 17.

Tabela 17 – Coeficientes de sensibilidade (experimentais e analíticos) de *k* em relação à razão $\dot{Q}/\Delta T$ [em (W/m.°C)/(W/°C)]

Item	**Amostra (%água)**									
	0		**25**		**50**		**75**		**100**	
	Eq.	**Exp.**	**Eq.**	**Exp.**	**Eq.**	**Exp.**	**Eq.**	**Exp.**	**Eq.**	**Exp.**
01	81,9	81,8	74,3	74,3	82,6	82,6	108,3	108,2	132,4	133,5
02	55,3	55,3	74,4	74,1	101,6	101,9	121,9	121,9	117,6	117,6

A incerteza-padrão combinada da condutividade térmica $u_C(k)$ de cada amostra foi então estimada aplicando-se os dados obtidos anteriormente na equação (74). Com isso, a incerteza expandida da condutividade térmica $U(k)$ pôde ser estimada pela multiplicação da incerteza-padrão combinada por um fator de abrangência κ, que por sua vez foi obtido de acordo com o grau de liberdade ν_{eff}, calculado por meio da equação (54), para um nível de confiança de 95,45%. A incerteza expandida percentual de cada amostra também estimada dividindo-se a incerteza expandida pela condutividade térmica da amostra. A Tabela 18 mostra estes valores e o Apêndice E detalha como os mesmos foram obtidos.

Tabela 18 – Incertezas de condutividade térmica das amostras

Item	Amostra (%água)	$u_C(k)$	v_{eff}	κ	$U(k)$	$U(k)$
		W/m.°C	-	-	W/m.°C	%
01	0	0,0035	273	2,0	0,007	4,2
	25	0,0056	594	2,0	0,011	4,8
	50	0,0079	392	2,0	0,016	5,0
	75	0,0095	171	2,0	0,019	4,3
	100	0,0139	15384	2,0	0,028	4,7
02	0	0,0050	1146	2,0	0,010	6,0
	25	0,0060	777	2,0	0,012	5,2
	50	0,0095	827	2,0	0,019	6,0
	75	0,0140	824	2,0	0,028	6,4
	100	0,0181	43756	2,0	0,036	6,0

Cabe lembrar que, a reprodutibilidade de ΔT é devida à reprodutibilidade das medições de temperatura, que foi estimada quando da calibração do termistor, através da repetição de um ponto de calibração (20 °C), e incluída na sua incerteza de medição. A repetibilidade de ΔT foi estimada considerando-se os desvios-padrão experimentais das temperaturas médias (inicial e final). No caso de $\dot{Q}$, a reprodutibilidade consiste em como o equipamento reproduz certa geração de calor. Este parâmetro foi estimado quando da caracterização do equipamento, por meio da repetição de três pontos de potência (1 mW, 7 mW e 14 mW), e incluído na sua incerteza de medição. A repetibilidade de $\dot{Q}$ também foi estimada quando da caracterização do equipamento por meio dos desvios-padrão experimentais das médias das leituras de tensão e corrente, e incluídos na incerteza de medição de $\dot{Q}$.

O valor numérico da incerteza de medição foi fornecido com no máximo dois algarismos significativos e o arredondamento foi feito para cima quando o valor arredondado era igual ou maior que cinco, e quando este diminuía o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5 %, conforme recomendação da Expressão da Incerteza de Medição na Calibração (Inmetro, 1999a).

5.7. Comparação dos Resultados de Condutividade Térmica

De modo a validar os resultados de condutividade térmica obtidos paras as amostras, estes foram comparados aos valores propostos por várias fontes, e que se encontram descritos na Tabela 8. Para cada amostra, foi determinado um valor médio de condutividade térmica por meio dos valores obtidos nos três ciclos de medição, e a diferença deste valor com o da literatura foi determinado. As Figuras 40 e 41 mostram estas diferenças e a incerteza expandida de medição em cada amostra para os itens 01 e 02, respectivamente.

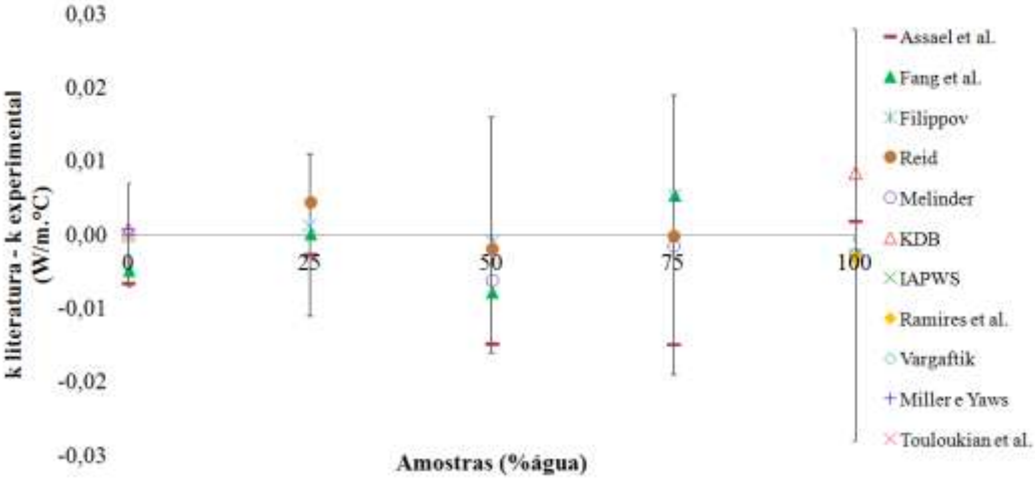

Figura 40 – Diferenças de *k* em relação à literatura para o item 01

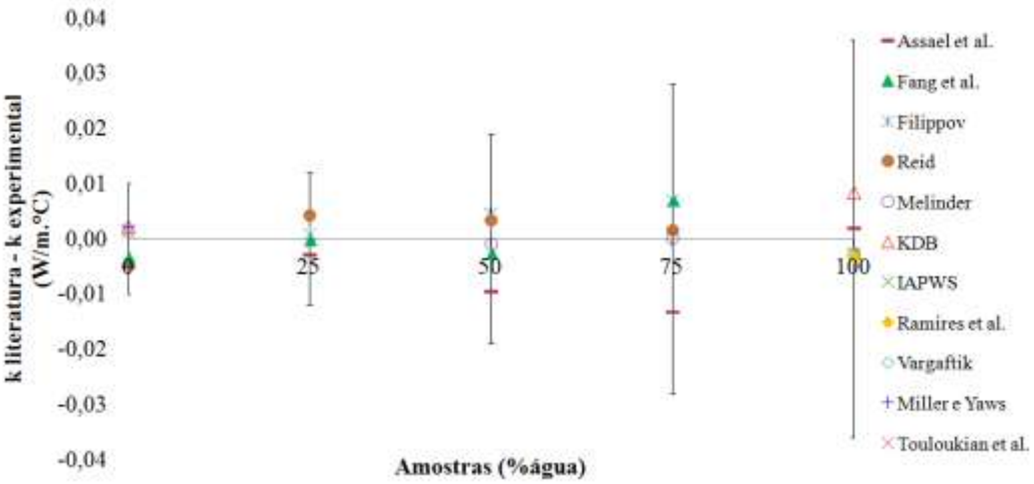

Figura 41 – Diferenças de *k* em relação à literatura para o item 02

Através das Figuras 40 e 41 pode ser observado que, mesmo sem levar em consideração as incertezas dos valores obtidos da literatura, há boa concordância entre as condutividades térmicas medidas para as amostras e aquelas declaradas na literatura, o que valida a aplicabilidade do método para medição da condutividade térmica da água, do etanol anidro e das misturas aquosas de etanol.

5.8. Determinação do Teor de Água

A determinação do teor de água das soluções aquosas de etanol foi feita por meio das medições de condutividade térmica. Utilizando-se os valores médios de condutividade térmica das amostras (água destilada, etanol e soluções aquosas de etanol), obtidos por meio dos valores da literatura e apresentados na Tabela 8, uma equação de regressão foi ajustada correlacionando estes valores ao teor de água, de acordo com a Figura 42. Seguindo o ajuste feito anteriormente para a condutividade térmica, uma equação polinomial do terceiro grau, equação (77), foi ajustada. A equação de regressão possui coeficiente de determinação R^2 igual a 1,0, o que evidencia a eficiência do ajuste da equação estimada.

$$\%água = 719{,}6059k^3 - 1144{,}9714k^2 + 757{,}1352k - 97{,}5994 \quad (77)$$

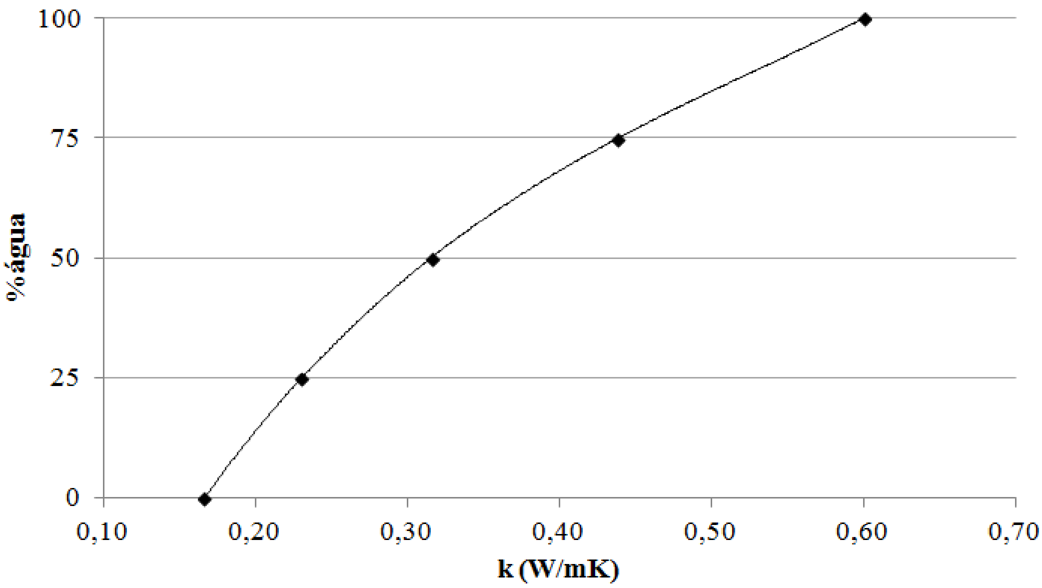

Figura 42 – Condutividade térmica em relação ao teor de água

Em função da incerteza de medição do teor de água, a medição de etanol contendo baixa concentração de água, como é o caso do etanol anidro (em torno de 0,7% de água) não é adequada. Assim, uma amostra de etanol PA (em torno de 5% de água) foi utilizada. Como para a determinação do teor de água da amostra, a medição da condutividade térmica se faz necessária. Esta grandeza foi então medida na amostra de etanol PA, utilizando-se o método descrito anteriormente.

A Tabela 19 apresenta a razão $\dot{Q}/\Delta T$ e os valores de condutividade térmica determinados para três ciclos de medição.

Tabela 19 – Condutividades térmicas do etanol PA

Item	$\dot{Q}/\Delta T$	k
	(W/°C)	(W/m.°C)
01	$5{,}8417\times10^{-3}$	0,186
	$5{,}8461\times10^{-3}$	0,186
	$5{,}8303\times10^{-3}$	0,185
02	$5{,}8400\times10^{-3}$	0,174
	$5{,}8710\times10^{-3}$	0,176
	$5{,}8683\times10^{-3}$	0,175

Os valores do teor de água das soluções aquosas de etanol foram calculados para os três ciclos de medição aplicando-se as medições de condutividade térmica apresentadas nas Tabelas 13 e 19 na equação (77). A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 20 – Teor de água das soluções aquosas de etanol

Item	Amostra (% nominal de água)							
	5		25		50		75	
	k	*%água*	*k*	*%água*	*k*	*%água*	*k*	*%água*
	W/m.°C	-	W/m.°C	-	W/m.°C	-	W/m.°C	-
01	0,186	8,2	0,230	24,6	0,318	50,5	0,441	75,3
	0,186	8,3	0,231	24,9	0,317	50,2	0,437	74,7
	0,185	7,8	0,230	24,6	0,317	50,2	0,437	74,6
02	0,174	3,2	0,225	23,1	0,314	49,5	0,434	74,2
	0,176	3,9	0,230	24,9	0,319	50,7	0,440	75,1
	0,175	3,9	0,232	25,6	0,321	51,2	0,439	75,0

5.9.
Análise de Incerteza do Teor de Água

As fontes de incerteza envolvidas no processo de determinação do teor de água das soluções aquosas de etanol estão descritas na Figura 43.

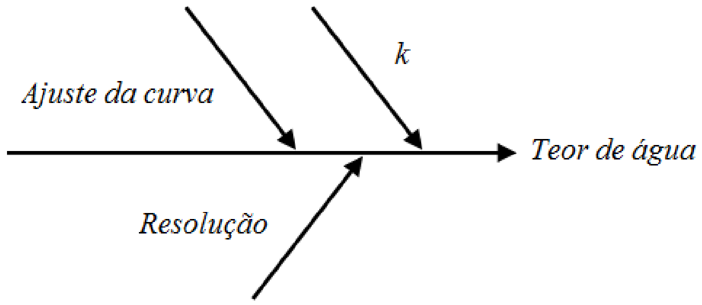

Figura 43 – Diagrama causa-efeito das incertezas-padrão do teor de água

5.9.1. Incerteza-Padrão da Resolução do Dispositivo Indicador

Foi adotado como resolução da indicação do teor de água o valor de 0,1%. Conforme o GUM 2008 (Inmetro, 2012b), a incerteza-padrão de uma indicação digital é estimada conforme a equação (65). Assim,

$$u(indicador) = \frac{\frac{0{,}1}{2}}{\sqrt{3}} = 0{,}0289$$

5.9.2. Incerteza-Padrão do Ajuste de Curva

Uma equação de regressão foi ajustada correlacionando a condutividade térmica das soluções aquosas de etanol ao teor de água. A incerteza-padrão desta equação foi estimada como sendo o erro padrão da estimativa *e* dividido por um (distribuição normal), conforme as equações (67) e (68).

$$u(ajuste) = \frac{e}{1} = \frac{\sqrt{\frac{0{,}1506}{5-4}}}{1} = 0{,}39$$

5.9.3. Incerteza-Padrão da Condutividade Térmica

A incerteza-padrão da medição de condutividade térmica de cada amostra foi apresentada na Tabela 18. No caso da amostra de etanol PA, a incerteza-padrão foi interpolada entre os valores apresentados nesta mesma tabela.

5.9.4. Incerteza do Teor de Água

A incerteza-padrão combinada da estimativa do teor de água *u*(%água) de cada amostra foi estimada combinando-se as fontes de incerteza descritas na Figura 43, conforme a equação (78).

$$u_C(\%água) = \sqrt{u^2(resolução) + u^2(ajuste) + u_C^2(k)\,c_i(k)^2} \qquad (78)$$

No caso das incertezas-padrão da resolução e do ajuste de curva da equação de regressão, os coeficientes de sensibilidade são 1, pois as grandezas de entrada e saída são as mesmas. No caso da incerteza-padrão combinada da condutividade térmica, o coeficiente de sensibilidade foi obtido através da derivação da equação (77), resultando na equação (79).

$$c_i(k) = \frac{\partial \%água}{\partial k} = 2158{,}82k^2 - 2289{,}94k + 757{,}14 \qquad (79)$$

A incerteza-padrão combinada do teor de água u_C(%*água*) de cada amostra foi então estimada aplicando-se os dados obtidos anteriormente na equação (78). Com isso, a incerteza expandida do teor de água *U*(%*água*) pôde ser estimada pela multiplicação da incerteza-padrão combinada por um fator de abrangência κ para um nível de confiança de 95,45%. A Tabela 21 apresenta estes valores e o Apêndice F detalha como estes foram obtidos.

Tabela 21 – Incertezas do teor de água das amostras

Item	**Amostra (%água)**	u_C(%*água*)	κ	*U*(%*água*)
01	**5**	1,63	2,0	3,3
	25	1,93	2,0	3,9
	50	2,02	2,0	4,0
	75	1,63	2,0	3,3
02	**5**	2,36	2,0	4,7
	25	2,07	2,0	4,1
	50	2,35	2,0	4,7
	75	2,52	2,0	5,0

Cabe ressaltar que, tanto a reprodutibilidade quanto a repetibilidade das medições do teor de água são provenientes das medições de condutividade térmica, e foram consideradas na incerteza de medição desta grandeza.

O valor numérico da incerteza de medição foi fornecido com no máximo dois algarismos significativos e o arredondamento foi feito para cima quando o valor arredondado era igual ou maior que cinco, e quando este diminuía o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5 %, conforme recomendação da Expressão da Incerteza de Medição na Calibração (Inmetro, 1999a).

5.10. Comparação dos Resultados de Teor de Água

De modo a validar os resultados de teor de água obtidos paras as amostras, estes foram comparados aos resultados das medições feitas pelo Labor (Inmetro) que se encontram descritos na Tabela 6. Para cada amostra, três ciclos de medição foram realizados. A comparação entre ambos os resultados foi feito através do cálculo do erro normalizado (E_n).

O conceito do erro normalizado é amplamente utilizado na área metrológica para a comparação de resultados. Estes são considerados compatíveis quando os valores absolutos são menores do que um, ou seja, $|E_n| \leq 1$. O valor de E_n foi então obtido através da equação (80) (ISO, 2010).

$$E_n = \frac{\%água - \%água_{ref}}{\sqrt{U(\%água)^2 + U(\%água)_{ref}^2}} \qquad (80)$$

Assim, utilizando como referência os valores de teor de água medidos pelo Labor, os valores de erro normalizado foram calculados para todas as medições e encontram-se descritos nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 – Comparação entre as medições do teor de água das amostras do item 01

% nominal de água	***%água$_{ref}$***	***U(%água)$_{ref}$***	***%água***	***U(%água)***	***E_n***
5	5,368	0,001	8,2	3,3	0,8
			8,3	3,3	0,9
			7,8	3,3	0,7
25	25,5270	0,2143	24,6	3,9	0,2
			24,9	3,9	0,2
			24,6	3,9	0,2
50	50,3596	0,2862	50,5	4,0	0,0
			50,2	4,0	0,0
			50,2	4,0	0,0
75	75,1930	0,1509	75,3	3,3	0,0
			74,7	3,3	0,1
			74,6	3,3	0,2

Tabela 23 – Comparação entre as medições do teor de água das amostras do item 02

% nominal de água	***%água$_{ref}$***	***U(%água)$_{ref}$***	***%água***	***U(%água)***	***E_n***
5	5,368	0,001	3,2	4,7	0,5
			3,9	4,7	0,3
			3,9	4,7	0,3
25	25,5270	0,2143	23,1	4,1	0,6
			24,9	4,1	0,2
			25,6	4,1	0,0
50	50,3596	0,2862	49,5	4,7	0,2
			50,7	4,7	0,1
			51,2	4,7	0,2
75	75,1930	0,1509	74,2	5,0	0,2
			75,1	5,0	0,0
			75,0	5,0	0,0

Como todos os valores de erro normalizado foram menores do que um, para ambos os sensores de esfera quente, logo fica evidenciada a compatibilidade entre as medições do teor de água das soluções aquosas de etanol feitas neste estudo e aquelas realizadas pelo laboratório de referência.