

O USO DE TERMISTORES NA INSTRUMENTAÇÃO QUÍMICA

Walace A. de Oliveira

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cxa. Postal 1170

Campinas, SP – Brasil

(Recebido em 09/05/78)

1. INTRODUÇÃO

Termistores são resistores que apresentam grande variação da resistência em virtude de variações da temperatura. São fabricados a partir de material semicondutor cerâmico, obtido através da mistura de vários óxidos metálicos.

Embora o interesse em usar-se material semicondutor como sensor de temperatura seja tão antigo quanto o trabalho de Faraday¹, somente nos últimos trinta anos é que a tecnologia de fabricação de termistores desenvolveu-se suficientemente para permitir a produção comercial de componentes com grande estabilidade e aceitável reprodutibilidade. Atualmente, existe um grande número de fabricantes de termistores, produzindo componentes de várias formas e tamanhos, com resistência variando desde uns poucos ohms até a faixa de megaohms, com especificações as mais variadas.

A quase totalidade dos termistores usados em instrumentação possui coeficiente de temperatura negativo (termistores NTC). Entretanto, unidades com coeficiente de temperatura positivo (termistores PTC) têm sido desenvolvidas mais recentemente². Apesar de estes termistores PTC apresentarem potencialmente maior sensibilidade, seus coeficientes de temperatura variam irregularmente com a faixa de temperatura das medidas.

Os termistores têm sido adotados universalmente como os sensores de temperatura de um grande número de técnicas e métodos. Esta aceitação universal decorre do fato deles apresentarem as seguintes características favoráveis: possuem tamanho pequeno e razoável resistência mecânica; têm pequena capacidade calorífica e acusam rápida resposta a mudanças de temperatura; possuem boa estabilidade, baixo custo e elevada sensibilidade. A introdução dos termistores em algumas técnicas instrumentais (como, por exemplo, nas titulações termométricas) foi o passo decisivo para o desenvolvimento e para a aplicabilidade da técnica.

O campo de aplicação de termistores é, atualmente, muito extenso e inclui usos específicos em equipamentos médicos, industriais, elétricos e eletrônicos. A discussão apresentada a seguir limita-se às aplicações dos termistores NTC na instrumentação química.

2. CARACTERÍSTICAS DOS TERMISTORES

Para o uso adequado de termistores é necessário conhecer suas características, potencialidades e limitações. As características e os parâmetros mais importantes são a grande variação da resistência com a temperatura, o coeficiente de temperatura, a variação da tensão com a corrente, a estabilidade e o tempo de resposta.

3. VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA COM A TEMPERATURA

Cerca de meia dúzia de equações já foram propostas^{3,4} para expressar analiticamente o comportamento dos termistores. A equação mais usada pelas pessoas que trabalham com estes sensores,

$$R = R_0 e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (1)$$

permite calcular a resistência R , em ohms, à temperatura T , em graus Kelvin, a partir da resistência R_0 à uma temperatura padrão T_0 (por exemplo, 298,15 K), usando-se a constante de material, B . Valores típicos de B estão na faixa de 3000 a 5000 K. A equação (1) é considerada uma simplificação e só fornece resultados de boa exatidão quando apenas uma pequena faixa de temperatura é considerada.

A curva de resistência versus temperatura pode ser ajustada com maior exatidão usando-se a equação

$$R = A e^{\left(\frac{B}{T} + C \ln T\right)} \quad (2)$$

onde A , B e C são parâmetros, cujos valores são obtidos por meio do ajuste da curva aos dados experimentais.

4. COEFICIENTE DE TEMPERATURA

O coeficiente de temperatura, α , expressa a sensibilidade térmica do termistor e é definido como

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (3)$$

Usando-se a equação (2) para representar o comportamento do termistor, têm-se que

$$\alpha = - \frac{(B - CT)}{T^2} \quad (4)$$

Como se verifica por meio desta equação, a sensibilidade do termistor depende da temperatura das medidas. Valores típicos de α , a 25°C, encontram-se na faixa de -3 a -5%, por grau. Assim, os termistores possuem coeficiente de temperatura cerca de dez vezes maior do que o de termômetros de platina, que apresentam α igual a 0,4%/°C. Uma comparação destes valores com os de termopilhas, que são sensores de temperatura também bastante usados, revela que para se obter sensibilidade igual à de termistores é preciso ter-se uma termopilha de cerca de duas mil junções⁵.

O elevado coeficiente de temperatura dos termistores tem permitido medições com confiabilidade cada vez maior. Precisoções da ordem de até 6×10^{-7} °C já foram alcançadas⁶.

5. TENSÃO VERSUS CORRENTE

Consideremos um termistor suspenso em um ambiente com ar estático. Aplicando-se uma tensão ao termistor, uma corrente irá fluir, conforme mostra a Fig. 1. Quando a tensão é pequena, a circulação de corrente é baixa e não gera calor suficiente para elevar a temperatura do termistor apreciavelmente acima da temperatura do ambiente. Nestas condições a lei de Ohm é seguida e a corrente é proporcional à tensão aplicada. Em todas as aplicações termométricas, os termistores operam nessas condições. De fato, as equações apresentadas para descrever o comportamento do termistor somente são aplicáveis em situações nas quais o auto-aquecimento é desprezível.

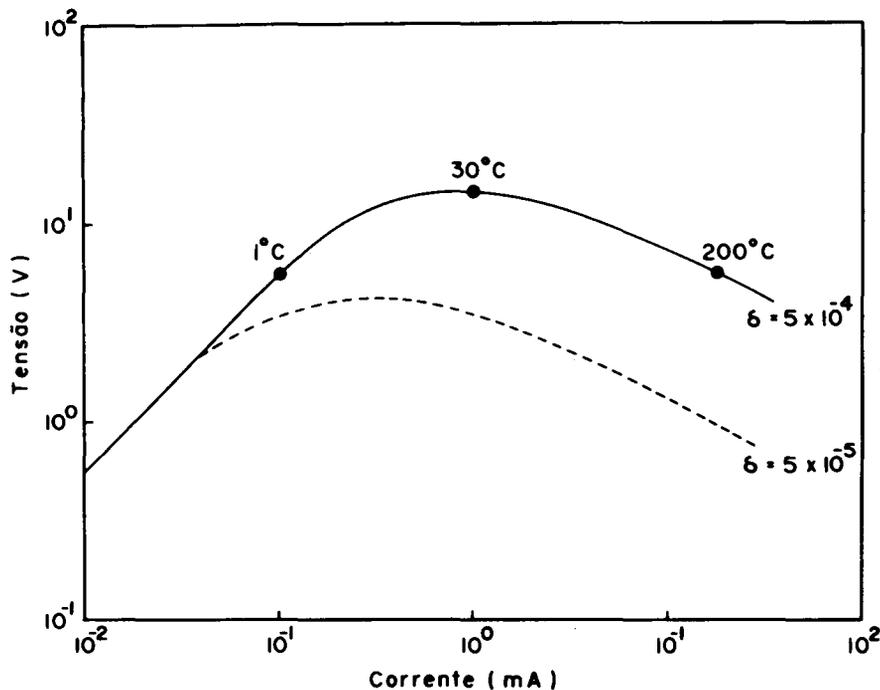


Fig. 1 - Característica tensão versus corrente.

Aumentando-se o potencial de entrada, a corrente aumenta e o calor gerado faz com que a temperatura interna do termistor se torne maior do que a temperatura do ambiente. A resistência do termistor vai diminuindo e mais corrente fluirá através dele. Atinge-se uma região na qual há um equilíbrio entre a temperatura ambiente e aquela produzida devido à passagem de corrente, atingindo-se um máximo de tensão. À medida que a temperatura interna do termistor se torna cada vez maior do que a do ambiente, a corrente aumenta, enquanto a tensão diminui. A Fig. 1 mostra as diferenças entre as temperaturas do termistor e do ambiente.

A constante de dissipação, δ , é definida como sendo a quantidade de potência dissipada, W , necessária para elevar a temperatura interna do termistor, T_{in} , de um grau acima da temperatura do ambiente, T . Ou seja,

$$\delta = \frac{W}{(T_{in} - T)}$$

A constante de dissipação varia com o tipo e o arranjo do termistor e, especialmente, com a natureza e a velocidade do fluido no qual o termistor está imerso. Nesta propriedade baseia-se o uso dos termistores em manômetros, anemômetros e analisadores de gases.

6. ESTABILIDADE E TEMPO DE RESPOSTA

Logo em seguida à produção comercial de termistores, muito se debateu sobre sua estabilidade⁷. Entretanto, com o desenvolvimento da tecnologia de fabricação destes componentes e a introdução de técnicas especiais, como por exemplo, o pré-envelhecimento⁸, tornou-se possível fabricar unidades de boa estabilidade a longo prazo. Atualmente, pode-se obter termistores com estabilidade, garantida pelo fabricante⁹, de 0,005°C por ano. Trabalhos que discutem as causas de instabilidade⁴ e investigam as variações a longo prazo nos parâmetros de termistores¹⁰, já foram realizados. Para se obter maior estabilidade recomenda-se, em geral, manter sempre uma pequena corrente fluindo através do termistor e evitar expô-lo a amplas flutuações de temperatura.

O tempo de resposta é definido⁷ como sendo o tempo necessário para que o termistor registre 63% da variação da resistência provocada por uma brusca mudança de temperatura. O tempo de resposta varia com a natureza e a agitação do fluido no qual o termistor está imerso, e aumenta à medida que a capacidade calorífica e a constante de dissipação aumentam. Os termistores do tipo termométrico possuem tempo de resposta rápido, da ordem de um segundo, ou menor, quando imersos em água estacionária. Termistores com apreciável massa apresentam tempo de resposta longo, que pode acarretar erros em medições cinéticas, analíticas ou termodinâmicas.

7. ÁREAS DE APLICAÇÃO NA INSTRUMENTAÇÃO QUÍMICA

A Tabela 1 contém um resumo dos principais campos de aplicação de termistores na instrumentação química — indicando uma referência bibliográfica específica que deve ser consultada pelo leitor interessado.

Tabela 1
Os Principais Usos de Termistores na Instrumentação Química

Técnica	Bibliografia
Análise de Gases	11
Análise Entalpimétrica	12
Calorimetria	13
Crioscopia	14
Cromatografia de Fase Gasosa	15
Ebuliometria	16
Medidas de Pressão	17
Termometria	18
Termostatização	19
Titulação Crioscópica	20
Titulação Termométrica	21

Em algumas técnicas, como nas titulações termométricas e na análise entalpimétrica, os termistores são quase que os únicos sensores de temperatura usados atualmente. Em outros campos o uso está crescendo, como, por exemplo, na termometria e na termostatização. Em algumas áreas, entretanto, o uso de termistores é ainda bastante restrito como acontece, por exemplo, na análise térmica diferencial²² e em outras técnicas, que por esta razão não foram incluídas na Tabela 1.

Em geral, o uso está limitado à faixa de temperatura de cerca de -50 até 300°C. Em virtude de sua alta sensibilidade, os termistores são os sensores mais recomendados quando se trata de medir, com elevada precisão, pequenas diferenças de temperatura.

O tipo de termistor mais usado na instrumentação química (conhecido como termométrico) consiste de uma pequena esfera de material semicondutor, de cerca de 1 mm de diâmetro, ligada a dois fios metálicos e envolvida hermeticamente por um invólucro de vidro (mais comumente) ou de teflon. A Fig. 2 mostra um termistor termométrico típico. Na maioria das técnicas, o termistor é colocado dentro de um pequeno tubo de vidro, com a ponta imersa em óleo mineral ou mercúrio e este arranjo é então colocado em contato com o líquido ou com o ambiente que está sendo observado. Os fios do termistor são conectados a uma ponte de Wheatstone, ou outro circuito semelhante, para se avaliar as variações da resistência do termistor. Em alguns usos, é vantajoso usar-se dois termistores (como dois braços da ponte), mantendo-se um deles como referência. Neste caso encontram-se as aplicações na ebuliometria, na calorimetria diferencial e em outras técnicas.

8. UM EXEMPLO DA APLICAÇÃO: TITULADOR ENTALPIMÉTRICO

A Fig. 3 mostra o esquema de um titulador entalpimétrico bastante simples, fácil de ser construído e que fornece bons resultados. Pode-se construir o circuito usando-se, por exemplo, $E = 1,4 \text{ V}$, $R_T = R_1 = R_2 = 2,2 \text{ k}\Omega$ e fazendo-se R_3 igual a um resistor fixo de $2,0 \text{ k}\Omega$ em série com potenciômetros de 500 e de 50Ω .

Para se usar o titulador, deve-se colocar a solução a ser titulada no frasco de Dewar e o titulante, estequiometricamente em excesso, na seringa. Após obter-se equilíbrio térmico entre estas duas soluções, balanceia-se a ponte, variando R_3 , e, então, adiciona-se, de uma só vez, toda a solução titulante contida na seringa.

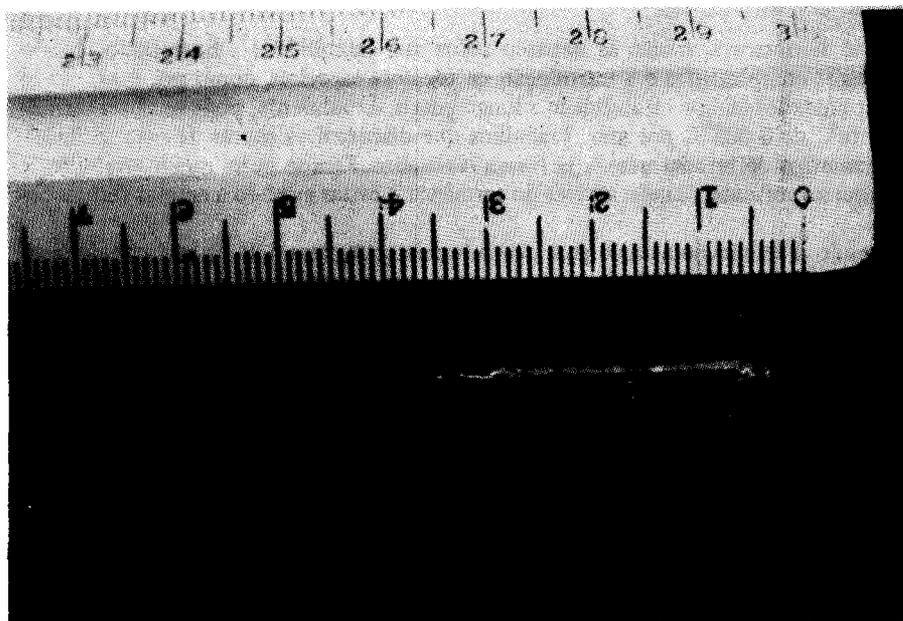


Fig. 2 - Termistor termométrico (IBRA-PE, catálogo nº 627-11222), ao lado de uma escala em centímetros.

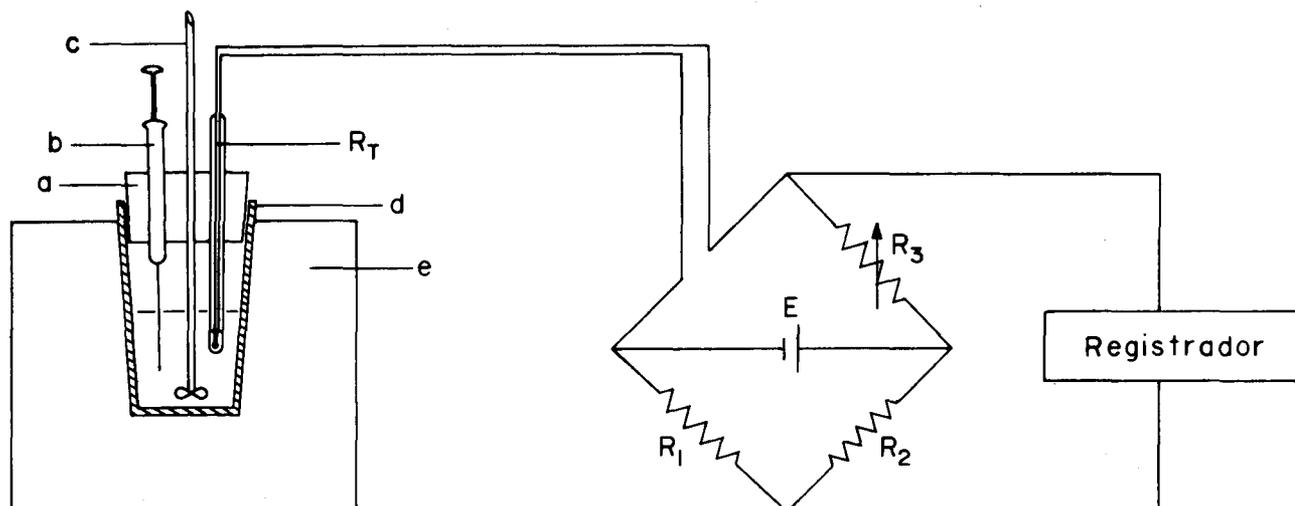


Fig. 3 - Titulador entalpimétrico; (a) rolha com três furos, (b) seringa, (c) agitador, (d) frasco Dewar, (e) bloco de isopor, (R_T) termistor, (E) pilha de mercúrio, (R_1) e (R_2) resistores fixos, (R_3) resistor variável.

A variação de temperatura, ΔT , produzida pela reação pode ser representada por

$$\Delta T = \frac{-\Delta H N_p}{K}$$

onde ΔH é a variação de entalpia da reação, N_p é o número de moles de produtos formados e K é a capacidade calorífica do sistema.

9. NATUREZA DAS INFORMAÇÕES OBTIDAS

O titulador apresentado na Fig. 3 pode ser usado para finalidades analíticas, para a determinação de ΔH e outros parâmetros termodinâmicos, e também para a obtenção de informações de natureza cinética.

Para a realização de uma análise entalpimétrica bem sucedida é preciso que a reação seja rápida, apresente constante de equilíbrio favorável e, obviamente, possua um ΔH de razoável magnitude (isto é, o valor absoluto da entalpia da reação deve ser maior que 20 kJ/mol). De fato, quanto maior for o ΔH , maior será o limite de detecção do método. A determinação da concentração de uma solução é feita comparando-se o sinal obtido com o de soluções padrão. Descrições de um grande número de determinações analíticas podem ser encontradas na literatura química^{1,2,23}.

Para efetuar-se determinações de ΔH , deve-se fazer correções para compensar o calor de diluição do titulante e os efeitos causados pela diferença entre as temperaturas iniciais das soluções da seringa e do frasco de Dewar. É necessário também fazer a calibração do sistema, o que pode ser conseguido usando-se um padrão termoquímico, ou a reação de neutralização de um ácido forte com uma base forte (por exemplo, adicionando-se 0,5 ml de NaOH de concentração maior que 2M a

50,00 ml de ácido clorídrico $2,00 \times 10^{-2}$ M), cujo calor de neutralização é igual a 55,8 kJ/mol. Pode-se também realizar a calibração eletricamente, com a vantagem de maior exatidão e a necessidade de equipamento próprio.

Constantes de velocidades de reações podem ser obtidas ²⁴ registrando-se a variação do ΔT em função do tempo, após a injeção da solução contida na seringa. Este método permite o estudo de reações moderadamente rápidas, tornando possível a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, com uma única experiência.

10. CONCLUSÃO

Os termistores têm experimentado crescente aplicação como sensores de temperatura de um grande número de técnicas. O seu uso eficiente requer, no entanto, um conhecimento completo de suas potencialidades e limitações. As características mais marcantes são a sua elevada sensibilidade, o seu baixo custo, e a simplicidade de operação. Entre as limitações, deve-se mencionar a não linearidade da resposta e a restrição sobre a magnitude da faixa de temperatura das medidas. Contudo, o uso adequado de termistores na instrumentação química tem permitido a obtenção de equipamentos relativamente simples, mas capazes de produzir resultados de grande precisão.

Agradecimento — O autor agradece ao Prof. Dr. Aécio P. Chagas pela fotografia do termistor e pelo interesse demonstrado no presente trabalho.

¹ E. E. Swartzlander, Jr., em *Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry*, editado por H. H. Plumb, Instruments Society of America, Pittsburgh, PA, 1972, Vol. 4, Parte 3, pág. 2342.

² P. J. Reilly e L. G. Hepler, *J. Chem. Ed.*, 49, 514 (1972).

³ W. A. de Oliveira, *Rev. Sci. Instrum.*, 48, 1278 (1977).

⁴ H. W. Trolander, D. A. Case e R. W. Harruff, em *Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry*, editado por H. H. Plumb, Instruments Society of America, Pittsburgh, PA, 1972, Vol. 4, Parte 2, págs. 997-1009.

⁵ J. Jordan, *J. Chem. Ed.*, 40, A5 (1963).

⁶ L. Lampugnani e L. Meites, *Thermochim. Acta*, 5, 351 (1973).

⁷ P. W. Carr, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2, 491 (1972).

⁸ E. A. Boucher, *J. Chem. Ed.*, 44, A935 (1967).

⁹ Thermometrics Inc. (808 U.S. Highway nº 1, Edison, N.J., 08817, USA), Bulletin SL

¹⁰ W. A. de Oliveira, J. M. B. Lima e F. G. de Azevedo, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 50, nº 3 (1978).

¹¹ O. A. Vassallo, *Anal. Chem.*, 33, 1823 (1961).

¹² J. Jordan, J. K. Grime, D. H. Waugh, C. D. Miller, H. M. Cullis e D. Lohr, *Anal. Chem.*, 48, 427A (1976).

¹³ H. A. Skinner, J. M. Sturtevant e S. Sunner, em *Experimental Thermochemistry*, editado por H. A. Skinner, Interscience, Londres, 1962, Vol. 2, Cap. 9.

¹⁴ J. L. Janier-Dubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, 1573 (1975).

¹⁵ B. J. Gudzinowicz, em *The Practice of Gas Chromatography*, editado por L. S. Ettre e A. Zlatkis, Interscience, Londres, 1967, Cap. 5.

¹⁶ W. A. de Oliveira e L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 93, 3 (1978)

¹⁷ R. S. Bradley, *J. Sci. Instrum.*, 31, 129 (1954).

¹⁸ R. J. Corruccini, em *Treatise on Analytical Chemistry*, editado por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience, Londres, 1968, Vol. 8, Parte 1, pág. 4958.

¹⁹ E. D. West, em *Treatise on Analytical Chemistry*, editado por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience, Londres, 1968, Vol. 8, Parte 1, págs. 5331-5369.

²⁰ D. J. Curran, em *Treatise on Titrimetry*, editado por J. Jordan, Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1974, Vol. 2, págs. 123-135.

²¹ H. J. V. Tyrrell e A. E. Beezer, *Thermometric Titrimetry*, Chapman and Hall Ltd, Londres, 1968.

²² W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley & Sons, Nova York, 1974, 2ª ed., pág. 212.

²³ G. A. Vaughan, *Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*, Van Nostrand Reinhold Co, London, 1973.

²⁴ W. A. de Oliveira e L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 70, 383 (1974).

ARTIGO

REAÇÕES OSCILANTES: REVISÃO E DEMONSTRAÇÃO EXPERIMENTAL

Wilson Mazalla Jr. *, Ulf Schuchardt e Marco Aurelio De Paoli

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13.100

Campinas — SP — Brasil

(Recebido em 19/05/78)

1. INTRODUÇÃO FENOMENOLÓGICA

Em concordância com as leis termodinâmicas, todas as mudanças químicas espontâneas em sistemas fechados à pressão e temperatura constantes, são acompanhadas por uma diminuição da entalpia livre do sistema. Nestes sistemas podem ser formados intermediários que passam por um máximo ou por um mínimo de concentração. Com velocidades adequadas, reações paralelas e opostas geram condições de consumo e produção destes intermediários estabelecendo um estado quase estacionário,