



**Viviana da Silva  
Ferreira**

**Desenvolvimento de um Sistema de Monitorização  
para um Processo de Compostagem**



**Viviana da Silva  
Ferreira**

**Desenvolvimento de um Sistema de Monitorização  
para um Processo de Compostagem**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação da Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

*"Vivemos numa época perigosa. O homem domina a natureza antes que tenha aprendido a dominar-se a si mesmo."*

Albert Schweitzer

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro  
(Orientador)

**Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes**

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro  
(Co-orientadora)

**Doutora Florbela Aura do Sacramento Dias**

Coordenadora da Área de Quantidade de Matéria e Electroquímica do Instituto Português da Qualidade.

## **agradecimentos**

No final de mais uma etapa da minha vida, chega o momento de agradecer a todos os que percorreram comigo esta caminhada...

Ao meu orientador, Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, um grande agradecimento, pela disponibilidade que sempre manifestou, pelo seu inestimável apoio e incentivo, e pelas suas valiosas sugestões científicas de cariz teórico e prático. Um sincero agradecimento por todos os ensinamentos que me transmitiu.

A minha co-orientadora, Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, pelos seus conselhos, disponibilidade, apoio e boa disposição.

Ao Eng.º Francisco Orlando Matos pela ajuda e disponibilização ao desenvolvimento da instrumentação e medida.

Aos Eng.º Nuno Rodrigues e Carlos Pedro da SONДАР pela cedência de amostras certificadas de  $\text{NH}_3$  em solução aquosa

À minha família, especialmente aos meus pais, por todo o apoio, amor e carinho e pelo constante incentivo na educação.

Aos meus irmãos Anabela, Pedro e Michael pelo apoio em alguns momentos da minha vida, pela amizade e carinho.

Aos meus Amigos, Sónia, Sara, Pedro, Rosário, Filipa, Sofia, Cristina e Rita por todos os momentos inesquecíveis partilhados ao longo destes anos.

Ao Ricardo, um agradecimento muito especial, por estar sempre presente nos momentos mais difíceis da minha vida, pelo seu apoio e incentivo constante e sobretudo por me fazer sempre acreditar que tudo é possível. Obrigado Ricardo por nunca me teres deixado desistir...

Finalmente, uma palavra de agradecimento a todos os que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos agradeço, profundamente.



## palavras-chave

Sensores de gases, sensores de caudal mássico, factores de resposta, composição gasosa, amoníaco, calibração, valorização biológica de resíduos, compostagem, gestão de resíduos, aquisição automática de dados

## resumo

Tendo em vista a aplicação a um processo biológico aeróbio de valorização de resíduos, foi desenvolvida uma tecnologia destinada à monitorização em contínuo da fase gasosa. As variáveis de processo consideradas no âmbito deste trabalho foram a temperatura, a pressão, oxigénio, dióxido de carbono, humidade, o amoníaco e o caudal.

Para o efeito foi adquirido um conjunto de sensores e desenvolvida uma infra-estrutura de equipamento e de programação destinada ao ensaio e avaliação desses sensores.

No âmbito do trabalho foi ainda desenvolvido e aplicado um conceito de diluição dinâmica aplicado à avaliação da resposta dos sensores de composição e de caudal.

Os resultados obtidos mostram que:

- (a) a infra-estrutura desenvolvida tem as condições básicas necessárias para a aplicação de monitorização do processo biológico aeróbio;
- (b) os sensores de composição ensaiados têm condições de resposta para ser aplicados e que o modelo experimental e teórico de diluição dinâmica é útil e aplicável a ensaios de calibração;
- (c) os sensores de caudal mássico apresentam sensibilidades de resposta que dependem da natureza do gás que os atravessa; propõe-se um modelo de cálculo de factores de resposta específicos para alguns gases;
- (d) a preparação de misturas gasosas de vapores para medida de  $\text{NH}_3$  em fase gasosa foi conseguida, tendo sido elaborado um modelo baseado no equilíbrio termodinâmico para determinar a composição gasosa tendo em vista a calibração de um sensor de  $\text{NH}_3$  em fase gasosa e obtido um modelo de calibração.

**keywords**

Gas sensors, mass flow sensors, response factors, gaseous composition, ammonia, calibration, biological waste treatment, composting, waste management, automatic data acquisition

**abstract**

In order to a waste aerobic biological treatment process, in this work it was developed a technology for continuous monitoring gaseous emissions.

The process variables that were selected for this work are the following: temperature, pressure, oxygen, carbon dioxide, moisture, ammonia and mass flow.

A set of gas sensors were chosen and acquired that ones that follow the OEM (Original Equipment Manufacturer) concept. An infrastructure of hardware and software was constructed and developed in order to support testing and calibration of the referred sensors.

A concept of dynamic dilution was used and developed to the evaluation of the gas sensor response and calibration. To do this task an additional a set of mass flow sensors were also chosen, acquired and calibrated.

The results got show that:

- (a) the equipment has the basic conditions to be applied to the gas monitoring composting process;
- (b) the gas sensors tested have reply conditions to be applied and the experimental and theoretical model of dynamic dilution is useful and applicable on calibration essays;
- (c) the mass flow sensors present reply sensibility that depend on the nature of the gas that cross them; a model of response factors is proposed for some gases;
- (d) the preparation of gaseous  $\text{NH}_3$  mixtures was got and prepared a model based on equilibrium thermodynamics for  $\text{NH}_3$  concentration on gas; a calibration data of an ammonia gas sensor was obtained.

## Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras .....	iv
Índice de Tabelas .....	vi
Lista de abreviaturas .....	viii
Nomenclatura .....	ix
1 Introdução .....	1
1.1 A compostagem como operação de valorização de resíduos .....	2
1.2 Caracterização e desenvolvimento do processo de compostagem .....	4
1.3 Variáveis operacionais e de controlo da compostagem .....	4
1.4 Especificações do processo. Condições de operação .....	5
1.4.1 Humidade .....	5
1.4.2 Temperatura .....	6
1.4.3 Arejamento .....	6
1.4.4 Razão C/N .....	7
1.4.5 pH .....	8
1.4.6 Porosidade.....	9
1.5 Emissões gasosas .....	10
1.6 Controlo do processo .....	11
1.7 Objectivos do presente trabalho .....	12
2 Calibração dinâmica e princípios de medida.....	13
2.1 Modelo de diluição dinâmica.....	14
2.2 Calibração de sensores de caudal mássico .....	16
2.2.1 Calibração simples .....	16
2.2.2 Factores de resposta de sensores de caudal mássico .....	17
2.2.3 Caudal mássico de um gás simples (k).....	18
2.2.4 Caudal mássico de uma mistura em relação ao azoto .....	18
2.2.5 Caudal mássico de mistura em relação a um gás de calibração .....	19
2.2.6 Modelo de calibração dinâmica de sensor de caudal mássico .....	19
2.3 Calibração de sensores de composição .....	20
2.3.1 Calibração simples .....	21
2.3.2 Calibração dinâmica .....	21
2.4 Calibração de sensores de vapores .....	22
2.4.1 Vapor de água .....	23
2.4.1.1 Modelo teórico de preparação de misturas gasosas com H <sub>2</sub> O .....	23
2.4.1.2 Avaliação do modelo de preparação de misturas gasosas com vapor de água.....	24
2.4.2 Sensor de amoníaco.....	27

2.4.2.1	Modelo de regressão da pressão parcial de amoníaco e de vapor de água.....	27
2.4.2.2	Modelo teórico da concentração de amoníaco numa mistura gasosa .....	28
2.4.2.3	Avaliação do modelo de preparação de misturas gasosas com NH <sub>3</sub> .....	30
3	Sistema experimental .....	32
3.1	Sistema pneumático.....	32
3.1.1	Circuito de suporte de sensores de composição (ArlCOMP) .....	33
3.1.2	Circuito de diluição (VivDIL) .....	34
3.1.3	Misturas gasosas .....	34
3.2	Sistema de sensores.....	35
3.2.1	Sensor de temperatura .....	36
3.2.1.1	Temperatura de referência .....	37
3.2.1.1	Temperatura de medida.....	37
3.2.1.2	Procedimento de medida da temperatura com um termopar .....	38
3.2.2	Sensor de pressão absoluta.....	39
3.2.3	Sensores de caudal .....	39
3.2.4	Sensores de composição gasosa.....	41
3.2.4.1	Sensor de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	42
3.2.4.2	Sensor de oxigénio de célula galvânica (GS) .....	43
3.2.4.3	Sensores de oxigénio de zircónio .....	44
3.2.4.4	Sensor de humidade relativa e temperatura.....	46
3.2.4.5	Sensor de amoníaco (NH <sub>3</sub> ) .....	47
3.3	Sistema electrónico de controlo e amostragem.....	48
3.3.1	Equipamento de controlo e amostragem.....	48
3.3.2	Programação de controlo e amostragem .....	49
3.3.3	Programação de tratamento e análise de resultados.....	50
4	Procedimentos e ensaios de calibração .....	51
4.1	Calibração simples de sensores de caudal .....	51
4.2	Calibração dinâmica de sensores de caudal .....	52
4.2.1	Cálculo do caudal mássico de uma mistura através dum sensor de caudal mássico.....	54
4.3	Calibração simples de sensores de composição.....	54
4.4	Calibração dinâmica de sensores de composição .....	56
4.5	Ensaio de sensores de vapor de H <sub>2</sub> O (ou humidade relativa).....	57
4.6	Calibração dinâmica de sensores de amoníaco .....	58
4.6.1	Preparação da solução de trabalho de amoníaco.....	58
4.6.2	Padronização da solução de trabalho de NH <sub>3</sub> .....	59
4.6.3	Ensaio de evaporação .....	61
4.6.4	Calibração do sensor de amoníaco.....	63
5	Resultados e discussão .....	65
5.1	Calibração de sensores de caudal.....	65

5.1.1	Sensor Omron (0-1 Lpm).....	65
5.1.2	Sensor Honeywell (0-5 Lpm) .....	67
5.1.3	Sensor Honeywell (0-20 Lpm) .....	68
5.2	Factores de resposta dos sensores de caudal .....	70
5.2.1	Avaliação do modelo de resposta dos sensores de caudal mássico.....	73
5.2.1.1	Sensor Omron.....	73
5.2.1.2	Sensor Honeywell (0-5 Lpm) .....	75
5.2.2	Conclusões sobre os factores de resposta .....	76
5.3	Calibração de sensores de composição.....	78
5.3.1	Sensor Vaisala de CO <sub>2</sub> (0-20%) .....	78
5.3.2	Sensores de Oxigénio .....	80
5.4	Ensaio do sensor de humidade relativa.....	84
5.5	Calibração do sensor de amoníaco .....	85
5.5.1	Padronização da solução de trabalho .....	85
5.5.2	Ensaio de evaporação .....	87
5.5.3	Calibração do sensor de amoníaco.....	92
6	Conclusões e sugestões .....	96
6.1	Conclusões sobre os resultados obtidos .....	96
6.1.1	Factores de resposta.....	97
6.1.2	Calibração do sensor de NH <sub>3</sub> .....	97
6.2	Limitações do trabalho.....	98
6.3	Sugestões para trabalho futuro.....	98
	Referências bibliográficas .....	100
	Anexo A – Resultados da calibração dos sensores de caudal .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
	Anexo B – Ensaio de evaporação de amoníaco .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
	Anexo C – Dados de equilíbrio para as soluções de NH <sub>3</sub> em água ...	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
	Anexo D – Especificações dos sensores utilizados .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
	Anexo E – Procedimento experimental para determinação do azoto amoniacal	<b>Erro! Marcador não definido.</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Notação do modelo de diluição dinâmica .....	14
Figura 2.2 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de caudal mássico .....	20
Figura 2.3 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de composição.....	22
Figura 2.4 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de vapor .....	24
Figura 2.5 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor amoníaco .....	29
Figura 3.1 – Circuitos pneumáticos VivDIL e ArlCOMP .....	32
Figura 3.2 – Vista geral da instalação de ensaio VivDIL e ArlCOMP .....	33
Figura 3.3 – Termopar utilizado no trabalho .....	36
Figura 3.4 – Representação esquemática do circuito de medida de temperatura com termopares	37
Figura 3.5 – Sensores de caudal mássico utilizados .....	40
Figura 3.6 – Caudal mássico vs resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) e Honeywell (0-20 Lpm) respectivamente dada pelo fabricante .....	41
Figura 3.7 – Caudal mássico vs resposta e ensaio de repetibilidade do sensor Omron (0-1 Lpm)	41
Figura 3.8 – Sensores de composição gasosa utilizados .....	42
Figura 3.9 – Concentração de O <sub>2</sub> vs resposta e tempo de resposta do sensor GS KE-25 .....	43
Figura 3.10 - Resposta do sensor lambda à presença de oxigénio.....	45
Figura 3.11 – Curvas características de resposta dos sensores lambda Bosch .....	46
Figura 3.12 – Circuito básico de medida utilizado no sensor de amoníaco.....	47
Figura 3.13 – Concentração de NH <sub>3</sub> vs R <sub>S</sub> /R <sub>0</sub> e temperatura ambiente vs R <sub>S</sub> /R <sub>0</sub> para várias humidades relativas dado pelo fabricante do sensor Figaro.....	48
Figura 3.14 – Articulação geral dos diferentes dispositivos ligados ao controlo e amostragem .....	48
Figura 3.15 – Menu principal do programa de aquisição automática de dados VivCAL .....	50
Figura 4.1 – Circuito pneumático de calibração simples de um caudalímetro.....	51
Figura 4.2 – Circuito pneumático de calibração dinâmica dum sensor de caudal mássico .....	53
Figura 4.3 – Circuito pneumático de calibração simples do sensor de dióxido de carbono Vaisala (0-20%) .....	55
Figura 4.4 – Circuito pneumático de calibração dinâmica de um sensor de composição .....	56
Figura 4.5 – Circuito pneumático de ensaio de um sensor de vapor de água.....	57
Figura 4.6 – Circuito pneumático de calibração dinâmica do sensor de amoníaco.....	58
Figura 4.7 – Circuito pneumático de calibração dinâmica de sensores de vapores.....	61
Figura 5.1 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas .....	66
Figura 5.2 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas .....	68
Figura 5.3 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Honeywell (0-20 Lpm) para ar atmosférico seco (AirS) .....	69

Figura 5.4 – Factores de resposta para os diferentes gases em função da resposta do sensor Omron (0-1 Lpm).....	71
Figura 5.5 – Factores de resposta para os diferentes gases em função da resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) .....	73
Figura 5.6 – Resposta calculada vs resposta dada pelo modelo para a mistura de ar reconstituído para os quatros modelos no caso do sensor Omron .....	75
Figura 5.7 – Resposta calculada vs resposta dada pelo modelo para a mistura de ar reconstituído para os vários modelos do sensor Honeywell.....	76
Figura 5.8 – Concentração de CO <sub>2</sub> em função da resposta do sensor para a calibração simples e dinâmica .....	79
Figura 5.9 – Concentração de O <sub>2</sub> em função da resposta do sensor GS para a calibração dinâmica .....	81
Figura 5.10 – Concentração de O <sub>2</sub> em função da resposta dos sensores lambda de oxigénio.....	83
Figura 5.11 – Resposta linearizada da concentração de O <sub>2</sub> dos sensores lambda de oxigénio.....	84
Figura 5.12 – Recta de calibração da concentração em função da absorvância e equação de regressão.....	86
Figura 5.13 – Massa final de solução calculada e observada obtidas nos vários ensaios de evaporação.....	88
Figura 5.14 – Concentração de NH <sub>3</sub> calculada vs observada [g NH <sub>3</sub> .100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O] na solução de evaporação.....	90
Figura 5.15 – Massa de NH <sub>3</sub> evaporada calculada e observada obtidas nos ensaios de evaporação .....	91
Figura 5.16 – Evolução da concentração de NH <sub>3</sub> na fase líquida e na fase gasosa.....	92
Figura 5.17 – Concentração de NH <sub>3</sub> em função da resposta do sensor de amoníaco Figaro .....	93
Figura 5.18 – Resposta linearizada da concentração de NH <sub>3</sub> do sensor de amoníaco Figaro .....	95

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água.....	24
Tabela 2.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de NH <sub>3</sub> .....	27
Tabela 2.3 – Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de vapor de água	28
Tabela 3.1 – Especificações dos vários gases usados.....	35
Tabela 3.2 – Principais especificações dos vários sensores utilizados.....	36
Tabela 3.3 – Coeficientes da função de regressão múltipla da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K.....	37
Tabela 3.4 – Coeficientes da função de regressão simples da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K (caso A).....	38
Tabela 3.5 – Coeficientes da função de regressão múltipla da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K (caso B).....	38
Tabela 3.6 – Descrição dos vários sensores de caudal utilizados.....	40
Tabela 4.1 – Volumes pipetados para a preparação de padrões.....	60
Tabela 5.1 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples realizada ao sensor Omron (0-1 Lpm) com diferentes gases puros ou misturas gasosas.....	66
Tabela 5.2 – Modelos de regressão polinomial obtidos para o sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas.....	67
Tabela 5.3 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples realizada ao sensor Honeywell (0-5 Lpm) com diferentes gases puros ou misturas gasosas.....	67
Tabela 5.4 – Modelos de regressão polinomial obtidos para o sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas.....	68
Tabela 5.5 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor Honeywell (0-20 Lpm) com ar atmosférico seco (AirS).....	69
Tabela 5.6 – Caudais mássicos calculados a partir das equações de calibração encontradas para diferentes gases para o sensor Omron (0-1 Lpm).....	70
Tabela 5.7 – Factores de resposta do sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas.....	71
Tabela 5.8 – Caudais mássicos calculados a partir das equações de calibração encontradas para diferentes gases para o sensor Honeywell.....	72
Tabela 5.9 – Factores de resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas.....	72
Tabela 5.10 – Factores de resposta da mistura AirR calculados para os quatro casos do sensor Omron.....	74
Tabela 5.11 – Valores do caudal mássico de AirR calculados e dados pelo modelo para os quatro modelos do sensor Omron.....	74

Tabela 5.12 – Factores de resposta da mistura AirR calculados para os quatro casos do sensor Honeywell .....	75
Tabela 5.13 – Valores do caudal mássico de AirR calculados e dados pelo modelo para os vários modelos do sensor Honeywell .....	76
Tabela 5.14 – Erros médios quadráticos para os sensores de caudal e para os vários modelos ..	77
Tabela 5.15 – Factores de resposta adequados para cada gás e para cada sensor de caudal mássico .....	77
Tabela 5.16 – Resultados da calibração simples realizada ao sensor VAISALA de CO <sub>2</sub> (0-20%) .	78
Tabela 5.17 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor VAISALA de CO <sub>2</sub> (0-20%) .....	79
Tabela 5.18 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor GS de O <sub>2</sub> .....	80
Tabela 5.19 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O <sub>2</sub> Bosch LS03 .....	81
Tabela 5.20 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O <sub>2</sub> Bosch LS615 .....	82
Tabela 5.21 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O <sub>2</sub> Bosch LSM11 .....	82
Tabela 5.22 – Resposta linearizada dos sensores lambda de oxigénio.....	83
Tabela 5.23 – Modelos de regressão polinomial obtidos para os três modelos de sensores Bosch .....	84
Tabela 5.24 – Absorvâncias observadas para cada diluição da solução padrão base .....	86
Tabela 5.25 – Absorvâncias observadas para o padrão 0,05M diluído 2/500 (norma EN ISO/IEC 17025) .....	86
Tabela 5.26 – Absorvâncias observadas para várias réplicas da solução base de trabalho .....	87
Tabela 5.27 – Massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação ..	88
Tabela 5.28 – Concentração de amoníaco observado nos vários ensaios de evaporação .....	89
Tabela 5.29 – Concentração de amoníaco calculada nos vários ensaios de evaporação.....	89
Tabela 5.30 – Massa de NH <sub>3</sub> evaporada calculada e observada das amostras nos ensaios de evaporação.....	90
Tabela 5.31 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de NH <sub>3</sub> Figaro.....	93
Tabela 5.32 – Resposta linearizada do sensor de vapor de amoníaco Figaro .....	94
Tabela 6.1 – Modelo de resposta dos vários sensores de composição utilizados .....	96
Tabela 6.2 – Resposta dos vários sensores de caudal mássico utilizados em relação ao caudal e gama de modelo.....	97
Tabela 6.3 – Factores de resposta adequados para cada gás e para cada sensor de caudal mássico .....	97

## Lista de abreviaturas

- AirA - Ar atmosférico ambiente (20,6986% O<sub>2</sub>, 77,14403% N<sub>2</sub>, 0,91884% Ar, 0,03853% CO<sub>2</sub> e 1,2% H<sub>2</sub>O)
- Air rec. - Ar reconstituído (21% O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub>)
- AirR - Ar reconstituído (21% O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub>)
- AirS - Ar comprimido da rede (20,95% O<sub>2</sub>, 78,081% N<sub>2</sub>, 0,93% Ar e 0,039% CO<sub>2</sub>)
- APA - Agência portuguesa do ambiente
- CJC - Circuito de compensação de junção fria
- COVs - Compostos orgânicos voláteis
- EU - União Europeia
- FAS - Free air space
- GWP - Global warming potential
- Lpm - litros por minuto
- MFM - gas mass flow meter
- NH<sub>3</sub> - amoníaco
- n - número de pontos
- PERSU - Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos
- RU - Resíduos urbanos
- RUB - Resíduos urbanos biodegradáveis
- Vol. - Volume

## Nomenclatura

$a_0$	- Termo independente de um modelo de regressão linear	[variável]
$a_1$	- Termo do primeiro grau de um modelo de regressão	[variável]
$a_2$	- Termo do segundo grau de um modelo de regressão	[variável]
$a_i$	- Coeficientes de modelo de regressão de $i$ ésima ordem	[variável]
$C_1$	- Concentração de amoníaco na solução de trabalho	[g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
$C_3$	- Concentração de amoníaco para os ensaios de absorvância	[mg NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]
$C_{CO_2}$	- Concentração de dióxido de carbono na mistura gasosa	[%]
$C_{1,NH_3}$	- Concentração de amoníaco na solução de trabalho	[g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
$C_{NH_3}$	- Concentração de amoníaco na mistura gasosa	[ppm]
$C_{O_2}$	- Concentração de oxigénio na mistura gasosa	[%]
$f_{i,N_2}$	- Factor de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás $i$ em relação ao azoto	[g i.g <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> ]
$f_{k,N_2}$	- Factor de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás simples $k$ em relação ao azoto	[g k.g <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> ]
$G_0$	- Caudal molar à entrada do vaso de evaporação	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$G_1$	- Caudal molar à entrada do misturador	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$G_m$	- Caudal mássico de uma mistura gasosa	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{m0}$	- Caudal mássico de uma mistura gasosa antes do vaso de evaporação	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{m1}$	- Caudal mássico da mistura gasosa 1 (com ou sem vapores à entrada do misturador)	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{m2}$	- Caudal mássico de mistura gasosa 2 (gás de diluição à entrada do misturador)	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{mij}$	- Caudal mássico do componente $i$ através do sensor de caudal mássico $j$	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{mj}$	- Caudal mássico através do sensor de caudal mássico $j$	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{mM}$	- Caudal mássico de uma mistura gasosa	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{m,N_2}$	- Caudal mássico de azoto	[g.min <sup>-1</sup> ]
$G_{mv}$	- Caudal mássico de vapor de água de uma mistura gasosa	[g H <sub>2</sub> O.min <sup>-1</sup> ]
$G_v$	- Caudal volumétrico de vapor gerado no vaso de evaporação numa mistura gasosa	[L.min <sup>-1</sup> ]
$G_v$	- Caudal volumétrico de uma mistura gasosa	[L.min <sup>-1</sup> ]
$G_{vij}$	- Caudal volumétrico do componente $i$ na mistura $j$	[L.min <sup>-1</sup> ]
$G_{vj}$	- Caudal volumétrico da mistura $j$	[L.min <sup>-1</sup> ]

$G_{vV}$	- Caudal volumétrico de vapor gerado no vaso de evaporação numa mistura gasosa	[L.min <sup>-1</sup> ]
$M_0$	- Massa molar de uma mistura gasosa à entrada do vaso de evaporação	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$M_1$	- Massa molar de uma mistura gasosa 1 (à entrada do misturador)	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$M_2$	- Massa molar de gás de mistura gasosa 2 (gás de diluição à entrada do misturador)	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$M_G$	- Massa molar de uma mistura gasosa	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$M_i$	- Massa molar do componente gasoso i	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$P$	- Pressão absoluta	[Pa]
$P_{atm}$	- Pressão atmosférica	[Pa]
$P_{NH_3,S}$	- Pressão parcial de saturação de amoníaco	[Pa]
$P_{H_2O,S}$	- Pressão parcial de saturação de vapor de água	[Pa]
$R^*$	- Constante dos gases perfeitos (= 8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$T$	- Temperatura absoluta	[K]
$T_{ref}$	- Temperatura do termopar de referência (do circuito de junção fria)	[K]
$t$	- Tempo	[min]
$V$	- Resposta de um sensor (força electromotriz)	[Volts]
$V_{CJC}$	- Força electromotriz do circuito de compensação de temperatura de junção fria	[Volts]
$V_{Cmed}$	- Força electromotriz do circuito de medida do termopar de medida	[Volts]
$V_{med}$	- Força electromotriz gerada pelo termopar de medida	[Volts]
$V_T$	- Força electromotriz de um termopar de tipo K com a junção de referência a 0°C	[Volts]
$Vol$	- Volume de gás	[L]
$w_i$	- Fração mássica do componente i numa mistura	[g i.g <sup>-1</sup> ]
$y_i$	- Fração molar do componente i (referido à mistura)	[mol.mol <sup>-1</sup> ]
$y_{ij}$	- Fração molar do componente i na mistura j	[mol.mol <sup>-1</sup> ]
$y_{i1}$	- Fração molar do gás ou vapor i na mistura 1	[mol i.mol <sup>-1</sup> ]
$y_v$	- Fração molar de vapor de água numa mistura húmida	[mol H <sub>2</sub> O.mol <sup>-1</sup> ]
$y_{v1}$	- Fração molar de vapor na mistura 1	[mol vapor .mol <sup>-1</sup> ]
$y_{vj}$	- Fração molar de vapor na mistura j	[mol vapor.mol <sup>-1</sup> ]
$y_{H_2O}$	- Fração molar de vapor de água numa mistura gasosa húmida	[mol H <sub>2</sub> O.mol <sup>-1</sup> ]
$y_{NH_3}$	- Fração molar de amoníaco numa mistura gasosa húmida	[mol NH <sub>3</sub> .mol <sup>-1</sup> ]
$\Phi_{M,N_2}$	- Factor de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a uma	

	mistura gasosa em relação ao azoto	[g mist.g <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> ]
$\Phi_{M,k}$	- Factor de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a uma mistura gasosa em relação a um gás ou mistura k	[g mist.g <sup>-1</sup> k]

### Subscriptos

- i - referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa
- j - referente ao sensor de caudal mássico j ou à mistura j
- M - referente a uma mistura de gases



## 1 INTRODUÇÃO

Até à segunda metade do século XX, considerávamos viver num planeta praticamente sem limites, onde as consequências das actividades humanas ficavam localmente compartimentadas. No entanto, essas fronteiras, consideradas imutáveis, começaram a enfraquecer durante as últimas décadas e muitos problemas adquiriram um carácter global.

A sociedade contemporânea confronta-se com uma situação de limite, na qual o crescimento da população, o consumismo, as alterações das condições climáticas, a degradação ambiental e as novas desigualdades sociais são agravados pelo facto de vivermos num planeta limitado em termos de recursos e de espaço. Neste contexto, torna-se imprescindível uma alteração na percepção dos valores e das atitudes face ao ambiente de modo a estimular nos cidadãos uma consciencialização profunda e duradoura destes problemas, reequacionando-os numa perspectiva de Sustentabilidade.

Com a evolução, o crescimento e desenvolvimento das sociedades tem-se observado uma crescente produção de Resíduos Urbanos (RU) e como tal torna-se indispensável e urgente encontrar soluções de gestão viáveis e adequadas para o seu tratamento, valorização e/ou eliminação.

Nas últimas décadas, como consequências de modelos de gestão inadequados, registaram-se grande número de casos de problemas ambientais, de contaminação do solo, do ar e da água.

Estas situações deram origem a soluções tecnicamente mais eficientes, a uma legislação mais restritiva e acima de tudo a novos conceitos de gestão. Estes conceitos de gestão encaram os resíduos não como problemas mas antes como oportunidades, ou seja recursos, que urge aproveitar.

Actualmente, a UE propõe que sejam valorizados pelo menos 50% dos resíduos urbanos.

A formação de resíduos é uma consequência inevitável de uma qualquer actividade com que temos de conviver, resultando do facto de ocorrerem perdas de oportunidade por dificuldades resultantes do factor tempo por um lado e do factor espaço por outro, que geralmente referimos como ineficiência dos processos (Matos & Pereira, 2003). Neste âmbito estimam-se que em Portugal cada cidadão produza cerca de 1,4 kg de resíduos sólidos urbanos por dia (APA). Destes resíduos sólidos urbanos a maioria são compostáveis e podem ser utilizados para correcção de solos depois de submetidos a um dos diversos tipos de tratamento existentes para o efeito (Naturlink). A análise da composição destes resíduos mostra efectivamente a presença de tipologias que são facilmente valorizáveis: papel, plástico, metais e vidro. Menos evidente é, aparentemente, a valorização da designada fracção orgânica biodegradável (RUB), mas cuja importância ambiental é marcante. De facto, os grandes problemas com a eliminação de RU em aterros resultam da presença de RUB que dão origem à formação de lixiviados e emissões gasosas que necessitam de ser tratados; a eliminação de RUB por incineração, embora seja eficaz, não apresenta grande interesse pois reduz o poder calorífico dos resíduos.

Por outro lado, à luz dos nossos conceitos de gestão, os RUB, para além de serem um recurso em termos de alimento, apresenta um conjunto de nutrientes e um potencial como condicionador do solo, extremamente útil à agricultura. Em certas condições pode ser usado para produzir biogás. Para aproveitar este potencial, os RUB devem ser segregados na origem e encaminhados para processos biológicos (aeróbios ou anaeróbios)

A aplicação dos processos biológicos à valorização de RUB, para ser efectuada com qualidade, eficiência a custos justos, de forma ambientalmente adequada e socialmente sustentável, exige conhecimento e tecnologia.

Este trabalho pretende dar uma contribuição para a aplicação de tecnologias de sensores à monitorização de processos biológicos aeróbios, geralmente conhecidos como compostagem.

## **1.1 A COMPOSTAGEM COMO OPERAÇÃO DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS**

A compostagem é um processo biológico aeróbio de tratamento de resíduos orgânicos que, no âmbito das operações de gestão de resíduos, é considerado uma operação de valorização (R3), em conformidade com a Portaria 209/2004 de 3 de Março. Sob o ponto de vista do tratamento de resíduos sólidos, o processo da compostagem é sem dúvida o mais importante processo de tratamento biológico tratando-se então numa forma de atenuar o problema dos RU, dando um destino útil aos resíduos orgânicos. É um processo natural de decomposição biológica no âmbito dos processos de produção agrícola em que devolve à terra os nutrientes de que esta necessita, transformando um problema numa solução.

Segundo Matos (2007), a justificação do interesse da reciclagem orgânica inclui alguns aspectos de interesse evidente, tal como a redução da quantidade dos resíduos destinados a aterro, a melhoria da reciclabilidade dos outros materiais porque se apresentam menos contaminados, mas inclui outros aspectos de interesse menos imediato, mas talvez mais importantes, tais como:

- a redução da formação de lixiviados líquidos e purgas gasosas em aterros, que necessitam de tratamento;
- a recuperação de nutrientes (azoto, fósforo e potássio) e micronutrientes (Zn, Mg, Ca, Fe, etc.) das plantas;
- a recuperação de matéria orgânica em formato humificado com elevado poder tampão e grande capacidade de troca iónica, que permite desenvolver e manter de uma estrutura de solo que facilita o arejamento das raízes.

O tratamento biológico de resíduos refere-se aos processos a baixa temperatura a que aqueles são submetidos,

Quando o processo é conduzido na presença de oxigénio suficiente, libertando calor, denomina-se compostagem (processo biológico aeróbio) dando origem a gases simples (principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e a um material orgânico bastante recalcitrante denominado composto.

Na ausência de oxigénio, a degradação de matéria orgânica biodegradável dá origem a gases simples (principalmente CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, conhecido como biogás) e a um resíduo orgânico recalcitrante; este processo é endotérmico pelo que necessita de energia; estas reacções ocorrem no âmbito de um grupo de processos denominados de digestão anaeróbia.

A temperatura é também um importante parâmetro operacional pois influencia decisivamente a velocidade a que decorrem estes processos. Este grupo de processos permite a recuperação de nutrientes na forma de um produto sólido orgânico estável com grande valor agronómico, sendo portanto processos de reciclagem material e até recuperação energética.

A compostagem pode ser definida então como um processo de decomposição biológica aeróbia da matéria orgânica, que quando é adequadamente conduzida constitui uma solução economicamente viável que, minimizando os impactes ambientais negativos, relativos a outros tratamentos, dá origem a um produto final estável e higienizado com capacidade fertilizante utilizável em agricultura e facilmente aplicável – o composto.

No âmbito da gestão de resíduos urbanos, a compostagem não poderá ser encarada como uma solução de destino final, por si só completa, uma vez que os estes resíduos contêm uma fracção inerte que é cerca de 55% (nos países desenvolvidos) (Gomes, 2001). No entanto, a compostagem oferece um certo número de contributos atractivos, na estratégia de gestão de resíduos urbanos, nomeadamente:

- i. trata-se de uma tecnologia de tratamento aceite pelo público;
- ii. implica uma redução significativa na emissão de gases com potencial efeito de aquecimento global (GWP);
- iii. a produção do composto tem aplicação a três níveis: como condicionador de solos fazendo face à erosão; como fonte de matéria orgânica na agricultura enriquecendo assim os solos em húmus e nutriente; e como meio de cultura na horticultura;
- iv. permite uma redução de volume e massa de 70 % e 50% respectivamente, reduzindo fortemente a quantidades de poluentes que vulgarmente vão para o aterro sanitário, facilitando a operação destes, pois diminui a toxicidade dos lixiviados (Hindle & McDougal, 1997).

A compostagem da fracção de resíduos municipais, provenientes de uma colecta diferenciada dos resíduos sólidos orgânicos, é um sistema de reciclagem ecológico e económico, que, quando associado a outras formas de “reprocessamento”, pode elevar as taxas de reciclagem a perto de 90% (Manser & Keeling, 1996).

Deste modo, a compostagem que era inicialmente encarada como uma tecnologia de produção de composto é actualmente também encarada como uma tecnologia de tratamento ou pré-tratamento de resíduos indiferenciados antes de serem enviados para destino final (Gomes, 2001).

No entanto, relativamente ao uso da compostagem para o tratamento de resíduos, subsistem também alguns aspectos que limitam esta técnica, nomeadamente: existência reduzida de mercado para os produtos, baixa redução de volume e libertação de odores. (Sanches, 2007).

A colocação dos produtos no mercado é sem dúvida o aspecto da natureza mais incerta, pois o produto principal (composto) tem uma aceitação muito diversa e o tempo necessário para a obtenção dum produto com características desejáveis é superior do que noutros processos existentes fazendo com que a aceitação do composto no mercado não seja ainda assegurada (Matos & Pereira, 2003).

A presença de odores é inevitável, tanto os odores libertados pelas pilhas de compostagem como os que são resultantes da eventual degradação anaeróbia devido ao excesso de humidade ou à carência de oxigénio bem como são emitidos odores durante o processo de revolvimento. Apesar de existirem já soluções para o controlo dos odores o facto é que é sempre um custo adicional a ter em conta (Matos & Pereira, 2003).

## **1.2 CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM**

A compostagem é um processo biológico no qual as condições físicas, químicas e microbiológicas que, com o decorrer do processo, se vão alterando de modo interdependente, podendo-se distinguir três principais fases: hidrolítica, termofílica e de maturação.

Na fase hidrolítica, que tem uma duração de 2 a 3 dias, ocorre a hidrólise de macromoléculas através de enzimas extra-celulares com formação de açúcares solúveis, aminoácidos, ácidos gordos, a temperaturas próximas do ambiente e de forma facultativa relativamente à presença de oxigénio. (Matos & Pereira, 2003).

A fase termofílica, em que ocorre a assimilação das formas solubilizadas, dando origem a um intenso fenómeno de metabolismo e crescimento biológico com formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e libertação de calor; idealmente deve desenrolar-se entre 55 a 65°C; no entanto pode atingir mais de 70°C; ocorre durante alguns dias, dependendo da temperatura. (Matos & Pereira, 2003).

A fase de maturação, em que ocorre a degradação da matéria orgânica residual dificilmente biodegradável, a começar pela celulose e a terminar na lenhina; as perdas de calor excedem a energia que é gerada, pelo que a temperatura decresce ao longo do tempo; dura um a dois meses (mínimo) (Matos & Pereira, 2003).

A última etapa de um processo de compostagem é o pós-processamento, para afinamento do composto, no qual se realiza um tratamento mecânico que tem como finalidade melhorar as características físicas (ex: granulometria, redução do teor de humidade e remoção de inertes).

## **1.3 VARIÁVEIS OPERACIONAIS E DE CONTROLO DA COMPOSTAGEM**

A compostagem é um processo que ocorre permanentemente na Natureza. Contudo é possível realizar estes processos biológicos de uma forma mais rápida com o objectivo de obedecer a determinados requisitos técnicos e económicos.

Tendo em conta que os responsáveis pelo desenvolvimento das reacções biológicas que ocorrem durante o processo de compostagem são os microrganismos, as condições a controlar devem ser aquelas que podem influenciar a sua actividade, tais como:

- temperatura;
- humidade;
- arejamento;
- pH;
- razão ponderal carbono/azoto (C/N)
- porosidade

Parte-se naturalmente do princípio que estão garantidas à partida as condições básicas de existência de macro e micronutrientes no meio de fermentação. Em rigor deve ter-se em atenção que estas condições processuais não são independentes umas das outras; por exemplo a taxa de arejamento influencia a temperatura, esta pode afectar a humidade, e assim sucessivamente; na prática procura-se um compromisso entre estes vários factores (Matos & Pereira, 2003).

O estabelecimento adequado destes parâmetros evita o desenvolvimento de processos não desejados, como a degradação anaeróbia que dá origem a maus cheiros e não permite atingir a higienização e a estabilização dos materiais.

## **1.4 ESPECIFICAÇÕES DO PROCESSO. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO**

### *1.4.1 HUMIDADE*

A humidade é um parâmetro fundamental a controlar na compostagem pois está directamente ligada ao metabolismo dos organismos. O teor óptimo em humidade dum material a compostar deve ser o valor máximo admissível, que é variável, dependendo essencialmente do estado físico e do tamanho das partículas, situando-se na gama dos 50 a 60 % (Golueke, 1977).

A humidade é um parâmetro perfeitamente controlável e possível de descrever durante a reacção, através da análise do balanço térmico (Bach *et al*, 1987).

Se o teor em humidade do resíduo a compostar for inferior ao valor óptimo, a correcção pode ser efectuada por simples irrigação do material com água ou misturando um outro resíduo orgânico com elevado teor em humidade,

Se o teor em humidade do resíduo a compostar for superior ao valor máximo admissível, podem ser tomadas varias opções para o ajuste deste parâmetro, nomeadamente:

- adição de um resíduo absorvente, com ou sem recirculação de material compostado;
- adição de um agente “bulking” para fornecer estrutura e porosidade ao material;
- providenciar uma agitação constante através de equipamento mecânico e
- secagem do material ao ar ou numa estufa antes da compostagem (Haug, 1980).

A humidade é um parâmetro fundamental tanto no processo de compostagem como também na qualidade do produto final. O composto seco é mais fácil de manipular e não desenvolve maus cheiros quando é armazenado. Sendo assim a secagem é um passo essencial no condicionamento ou utilização do composto, se se tiver em vista uma boa armazenagem e comercialização (Golueke, 1987).

Um aspecto menos referido diz respeito ao teor de humidade do à entrada e à saída do processo de compostagem. De facto o efluente gasoso sai geralmente saturado, devendo a evaporação ser o único processo de remoção de humidade do material da compostagem. A energia necessária ao processo de evaporação da água vem da degradação da matéria orgânica presente no material a compostar.

#### 1.4.2 TEMPERATURA

A temperatura é um parâmetro fundamental no controlo do processo de compostagem e é considerado o parâmetro mais crítico devido à sua influência nas taxas metabólicas e na estrutura da população microbiana (Miller, 1996).

O controlo da temperatura da massa em compostagem pode ser conseguido ajustando o caudal de ar, de modo a remover o excesso de calor, por convecção e por arrefecimento provocado pela evaporação da humidade do resíduo, conseguindo deste modo evitar valores de temperatura (70°C) inibidores da actividade dos microrganismos e assim evitar o tempo de reacção (Bach *et al*, 1987). Quando se trata de uma pilha sem arejamento forçado o controlo da temperatura é conseguido por convecção natural feito através da altura da pilha e pela agitação dos revolvimentos (Matos & Pereira, 2003).

A temperatura, num processo de compostagem, deve manter-se o mais tempo possível na gama óptima (50-60°C) de modo a que a velocidade de reacção seja elevada e para que possa ocorrer a sanitização do material.

#### 1.4.3 AREJAMENTO

O arejamento no processo de compostagem aeróbia é essencial por três razões:

- i. fornecer o oxigénio necessário á actividade biológica;
- ii. remover humidade da massa em compostagem;
- iii. remover calor evitando assim temperaturas excessivas (Gomes, 2001).

O oxigénio é um elemento necessário no metabolismo e na respiração dos microrganismos aeróbios, e também na oxidação das moléculas orgânicas presentes nos resíduos. Se este se esgotar, o processo de compostagem além de se tornar anaeróbio fica mais lento e há produção de gases com odor desagradável e compostos tóxicos (Matos & Pereira, 2003).

Assim, a circulação de ar através da massa em compostagem serve para manter as condições de aerobiose; assim a concentração de oxigénio do ar no interior da massa em compostagem deve manter-se acima de 5% mas não ultrapassar 15% para evitar perdas

de calor. Não menos importante, o arejamento serve ainda para remover o calor, quer na forma de calor sensível quer na forma de calor latente (ligado à evaporação da água), resultante do processo de oxidação da matéria orgânica (Matos & Pereira, 2003).

#### 1.4.4 RAZÃO C/N

Num sistema de compostagem, como suporte à síntese microbológica em sistemas biológicos, além das fontes de carbono, oxigénio e energia, é requisito obrigatório a presença de um determinado número de nutrientes inorgânicos. Por isso um dos mais importantes balanços de macronutrientes é a razão mássica carbono-azoto (razão C/N) porque o carbono é a fonte de energia e o azoto é necessário na síntese do protoplasma (Gomes, 2001). Como parte do carbono é perdido na forma de CO<sub>2</sub> e como este está presente no material celular em concentrações bastante mais elevadas do que o azoto, as quantidades de carbono necessárias são sempre consideravelmente superiores às do azoto (Golueke, 1977).

A razão C/N para as células microbológicas é cerca de 10, o que seria teoricamente o valor adequado da razão C/N para o metabolismo celular. No entanto, valores assim baixos desta razão levam à perda de azoto através da volatilização do amoníaco, especialmente em situações de pH e temperaturas elevadas, arejamento forçado e/ou remeximento (Gomes, 2001). Assim, tem-se verificado que o valor óptimo para a razão C/N no material inicial é cerca de 25, mas não significa que tal seja verdade para todos os sistemas, pois varia com as características específicas dos materiais a compostar, nomeadamente a disponibilidade destes nutrientes (Golueke, 1977).

Razões C:N menores que 25 retardam a decomposição e favorecem a perda de azoto (Gomes, 2001), sob a forma gasosa (NH<sub>3</sub>), enquanto que o carbono está ainda na forma “ligada” em compostos mais dificilmente biodegradáveis (Matos e Pereira, 2003). Se a razão inicial de C/N for superior a 35 os microrganismos passam por diferentes ciclos de vida, oxidando o excesso de carbono até ser atingida uma razão C/N adequada para o seu metabolismo. Contudo, o limite superior desta razão depende do grau de disponibilidade do carbono, ou seja, se o carbono estiver presente numa forma muito resistente ao ataque bacteriológico ele será de pouca utilidade e o valor adequado da razão poderá ser superior (Golueke, 1977).

Apesar da maioria dos resíduos orgânicos possuir uma razão C/N elevada, é sempre possível fazer uma correcção do material com aditivos ou resíduos ricos em azoto, de maneira a favorecer o processo de compostagem (Bertoldi *et al*, 1983).

Normalmente, durante um processo de compostagem, o conteúdo em azoto baixa na maioria das vezes através da volatilização do amoníaco. Esta perda ocorre em termos de valores absolutos, pois em termos de fracção mássica verifica-se um aumento, devido á mineralização da matéria orgânica e conseqüente libertação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, de modo que se pode observar um decréscimo da razão C/N ao longo do processo. Apesar de existir a perda de azoto através da volatilização do amoníaco, mais tarde ocorre uma recuperação parcial graças á actividade das bactérias fixadoras de azoto. A fixação biológica de azoto é inibida pela presença de amoníaco e por elevadas temperaturas, por isso é que ocorre

na fase final da compostagem quando as temperaturas são moderadas (abaixo dos 50°C) e o oxigénio existe em quantidades adequadas (Sikora *et al*, 1983).

O máximo de libertação de amoníaco ocorre após o máximo de libertação de CO<sub>2</sub>, podendo-se apontar algumas razões para tal:

- o amoníaco em excesso é acumulada durante a rápida degradação da matéria orgânica e libertada quando é excedido o nível de solubilidade para o valor de pH do sistema;
- a utilização biológica do amoníaco é menor;
- a acumulação de amoníaco pode ter um efeito inibidor nos microrganismos (Sikora *et al*, 1983).

As condições ambientais que favorecem a retenção de azoto no composto são muitas vezes opostas às necessárias para uma adequada estabilização da matéria orgânica e destruição dos microrganismos patogénicos. Assim, para um sistema particular de compostagem, a escolha das condições operatórias óptimas dependerá dum balanço dos méritos relativos de cada um desses conjuntos de condições (Bishop & Godfrey, 1983).

A análise da literatura não permitiu encontrar valores típicos para a concentração de amoníaco no efluente gasoso, mas estima-se que possa apresentar valores entre 0 e 5000 ppm.

#### 1.4.5 PH

Durante as diferentes fases da compostagem, o pH vai evoluindo. No início do processo de compostagem o pH é ácido (pH inferior a 7), devido a actividade das bactérias formadoras de ácidos que, ao hidrolisarem os materiais orgânicos complexos, originam ácidos orgânicos intermédios (Gomes, 2001). Depois passa por uma fase alcalina (pH superior a 7) quando ocorre a destruição de bactérias patogénicas e por fim aproxima-se da neutralidade (pH 7) durante a fase de maturação.

Se o processo de compostagem ficar anaeróbio, há produção de ácidos orgânicos que acidificam o composto. Nestas circunstâncias, o processo diminui a velocidade de degradação da matéria orgânica, tratando-se dum método suplementar de verificar o bom desenrolamento do processo.

Na prática, não é muito fácil alterar o nível de pH de um sistema de compostagem devido a razões relacionadas com a perda de azoto e razões de ordem económica (Gomes, 2001).

Em caso de necessidade a correcção do pH ácido faz-se por adição de calcário, embora se corra o risco de perder amoníaco (Matos & Pereira, 2003).

O valor de pH afecta também a perda de azoto, visto que acima de pH~7 dá-se a libertação de NH<sub>3</sub> de soluções de amónia aquosa. Desta forma, para uma operação de compostagem que necessita de pH ~8, não será possível reter azoto se C/N > 35 (Matos & Pereira, 2003), e perder-se-á NH<sub>3</sub> através do efluente gasoso que é emitido.

Valores de pH baixo durante o processo de compostagem têm sido a causa de problemas tais como (Sundberg, 2007):

- maus cheiros;
- corrosão;
- uso ineficiente das instalações;
- decomposição lenta;
- dificuldades em atingir temperaturas suficientemente elevadas para a sanitização do produto.
- baixa qualidade do composto obtido;

Contudo, existem formas de aumentar o pH que se têm mostrado efectivas. Segundo Sundberg (2007), elevadas concentrações de oxigénio diminuem a concentração máxima dos ácidos orgânicos e uma decomposição mais rápida desses ácidos, levando a um aumento mais rápido do pH e a produtos mais estáveis.

#### 1.4.6 POROSIDADE

A matriz em compostagem é uma aglomeração de partículas sólidas, de maiores ou menores dimensões, que contêm nos interstícios quantidade variáveis de água líquida e ar (vazios). Quando os vazios se encontram completamente preenchidos com água, o material apresenta um comportamento plástico, isto é, comporta-se como uma lama. Nestas circunstâncias, a transferência de oxigénio é extremamente restrita e a compostagem é impraticável na ausência de agitação constante. Para prevenir a este problema é essencial manter espaços vazios (com ar) abertos, o que é difícil de manter quando a humidade é elevada e o material apresenta pouco material estrutural. Para salvaguardar o movimento do ar através da massa em compostagem, ela deve apresentar 30% v/v de vazios, abaixo deste valor a circulação de ar é restringida pela compactação e pela humidade excessiva; acima de 35% começa a haver deficiência no conteúdo em humidade (Haug, 1980).

Percebe-se que o conteúdo óptimo em humidade de um dado material deve estar relacionado com a manutenção de uma porosidade mínima (fracção de vazios ou “free air space” – FAS); este óptimo representa um compromisso entre os requisitos de humidade dos micróbios e as necessidades de fornecimento de oxigénio em quantidade adequada. (Matos & Pereira, 2003).

A porosidade depende do conteúdo em humidade, tamanho das partículas e estrutura física do resíduo, parâmetros estes que são importantes para manter as condições aeróbias durante a compostagem, pois reflectem a permeabilidade da massa orgânica ao ar. O conteúdo em água e a presença ou ausência de uma estrutura porosa, determinam o curso dos acontecimentos microbiológicos nos resíduos (Gomes, 2007).

A recirculação do composto pode também ser interessante sob o ponto de vista do acondicionamento da mistura inicial, quer relativamente ao FAS, quer à humidade.

A adição de agentes de “bulking” permite aumentar a porosidade aberta, modificando em alguns casos a humidade final da mistura. Por exemplo, quando apresentam celulose na

sua composição; os agentes de porosidade com interesse para o processo incluem: serrim, cavacos, palha, junco, casca de arroz, borracha triturada, etc. No final do processo os agentes de porosidade poderão ser recuperados por algum processo mecânico, como por exemplo a crivagem (Matos & Pereira, 2003).

## 1.5 EMISSÕES GASOSAS

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) são os principais produtos gasosos do processo de compostagem. O dióxido de carbono é um gás fortemente associado ao efeito de estufa (Komilis *et al*, 2000), a sua produção resulta da oxidação dos compostos de carbono facilmente biodegradáveis e depende da natureza dos substratos, abundância de oxigénio, humidade e da actividade dos microrganismos (Paillat *et al*, 2005). O amoníaco é um subproduto intermédio da degradação das proteínas, em que os microrganismos convertem o azoto em amoníaco. Este é um gás incolor e irritante e, teoricamente, o olfacto humano não detecta a sua presença em níveis abaixo de 20 ppm (Corrente *et al*, 2001).

Tanto o  $\text{CO}_2$  como o  $\text{NH}_3$  são emitidos em maior quantidade durante a fase termófila.

O amoníaco é parcialmente responsável pelos problemas de odores comuns no processo de compostagem, podendo mesmo ter impactos na saúde humana (Komilis *et al*, 2000). Essa libertação além de diminuir o teor em azoto do composto, pode contribuir para a poluição do ar, acidificação das chuvas e do ambiente e formação de aerossóis, sendo este processo de perda de azoto considerado crítico, condicionando o potencial fertilizante do composto final (Paillat *et al*, 2005). A libertação de amoníaco torna-se mais provável quando o teor em azoto do resíduo é superior a 2,4%, pois a quantidade que excede o necessário para os microrganismos incorporarem na sua massa celular será libertada na forma de  $\text{NH}_3$  (Corrente *et al*, 2001).

A volatilização de amoníaco é a principal forma de perda de azoto durante a compostagem.

Quando a pilha é construída, os iões amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) têm origem na mineralização dos compostos azotados facilmente degradáveis, dependendo estes da microflora inicialmente presente e também da hidrólise da ureia. Na pilha, o ião amónio pode ficar em solução ou ser absorvido pela matéria orgânica.

Na partilha do amoníaco, três fluxos de consumo são dinamicamente dependentes do carbono: nitrificação, imobilização pela biomassa microbológica e volatilização.

A nitrificação é condicionada pela presença de oxigénio e carbono disponível e as bactérias nitrificantes são sensíveis à temperatura. Nas condições iniciais do processo de compostagem as altas temperaturas e o  $\text{CO}_2$  produzido evitam a nitrificação. Contudo, nas camadas mais externas da pilha, que secam mais rapidamente e possuem temperaturas mais baixas, podem ser produzidos nitritos e nitratos, os quais, são, provavelmente, assimilados rapidamente. Por isso, as baixas taxas de nitrificação e desnitrificação conduzem a baixas emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  e previnem a acumulação de nitratos durante os dois primeiros meses de compostagem (Paillat *et al*, 2005).

A imobilização do ião amónio depende da biodegradabilidade do carbono presente e da actividade da flora microbológica. A pequena quantidade de amónio presente o produto final confirma que a imobilização é provavelmente o fluxo principal. Para razões C/N semelhantes, maior quantidade de carbono biodegradável reduz as emissões de amoníaco, implicando a imobilização activa do amoníaco pela biomassa microbológica, removido assim da volatilização. Menor quantidade de carbono biodegradável aumenta a emissão de  $\text{NH}_3$ , o que significa uma menor imobilização pela biomassa.

Portanto o fluxo de volatilização de amoníaco está relacionado com o azoto biodegradável presente e produzido e com os dois fluxos de remoção, nomeadamente a nitrificação e a imobilização, os quais dependem não só da razão C/N mas também da biodegradabilidade do carbono e da adaptação da flora ao substrato (Paillat *et al*, 2005).

A emissão de  $\text{NH}_3$  para a atmosfera é, além de mais, governada por condições físico-químicas, produzidas pela transformação da matéria orgânica.

## 1.6 CONTROLO DO PROCESSO

O controlo do processo de compostagem tem em vista o desencadear de acções preventivas e correctivas ao processo de forma a produzir um produto final (composto) dentro das especificações de qualidade definidas para o produto (ao nível da sanitização, do estado de maturação, de fitotoxicidade, de presença de nutrientes, de pH, e humidade), nas melhores condições técnico-económicas, mas também sanitárias e ambientais nomeadamente de produção de lixiviados e emissão de  $\text{NH}_3$  e voláteis (cheiros).

No âmbito do controlo de um processo há variáveis ditas independentes cuja intensidade (parametrização) condiciona as variáveis dependentes, ou seja resultantes do processo.

As variáveis usadas para controlar o processo foram já referidas e deverão estar devidamente parametrizadas no âmbito desse processo. Algumas dessas variáveis são geralmente controladas durante a fase de preparação da matéria-prima, tais como: a fracção de agente de porosidade na mistura inicial, a eventual correcção de nutrientes com aditivos.

Outras variáveis são controladas durante o desenvolvimento temporal e espacial do processo, motivando as acções de controlo necessárias a partir da medida em tempo real de outras variáveis. São exemplos:

- a) os níveis de arejamento ou seja a intensidade da ventilação ao longo do processo (espaço e tempo) através da medida dos níveis de  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ;
- b) os níveis de humidade e de temperatura a partir da leitura da humidade do ar nos interstícios do material em compostagem;
- c) a periodicidade do remeximento da pilha de compostagem (através da medida de  $\text{COV}_s$  e da temperatura).

## 1.7 OBJECTIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O processo de compostagem é provavelmente a alternativa menos onerosa de tratamento da fracção orgânica biodegradável dos resíduos. Contudo, para que o processo decorra nas melhores condições é necessário que as principais variáveis de processo sejam adequadamente acompanhadas em tempo real para que possam ser possíveis acções de controlo que ajudem a optimizar a preparação de composto a nível técnico, económico e com os menores impactos ambientais.

Os objectivos propostos inicialmente para este trabalho referiam as seguintes fases:

- (a) Caracterização do processo de compostagem;
- (b) Definição das variáveis de monitorização e das respectivas gamas de serviço no âmbito da compostagem;
- (c) Pesquisa de sensores adequados e definição de um sistema de instrumentação;
- (d) Aquisição e fabricação de componentes para o sistema (Software e Hardware);
- (e) Familiarização com a instalação experimental previamente desenvolvida pelo Professor Arlindo Matos;
- (f) Montagem e ensaio em bancada de um sistema de instrumentação;
- (g) Ensaio, calibração e avaliação do sistema de instrumentação.

## **2 CALIBRAÇÃO DINÂMICA E PRINCÍPIOS DE MEDIDA**

No capítulo anterior foram apresentadas algumas das variáveis que permitem acompanhar o modo como o processo da compostagem se desenvolve ao longo do tempo.

Tendo sido o estudo orientado para a medida de variáveis essencialmente ligadas à fase gasosa do processo, a procura de sensores com interesse para o estudo foi também orientada para dispositivos de medida específicos disponíveis no mercado com baixo nível de integração ou seja orientados para aplicações tecnicamente designadas de Original Equipment Manufacturers (OEM applications) e portanto de baixo custo.

Assim e em conjunto com as tecnologias de aquisição de dados e controlo automático de sistemas, que se encontram disponíveis no mercado, seria possível uma integração efectiva entre a monitorização do processo biológico da compostagem e o desencadear das acções de controlo necessárias à operação do processo nas melhores condições técnico-económicas e ambientais.

A avaliação da disponibilidade de sensores no mercado, com as especificações gerais apresentadas no capítulo anterior (especificidade e baixo custo), mostrou a existência de dispositivos em diferentes estados de desenvolvimento, ou seja, sensores que se apresentavam um certificado de calibração emitido por um laboratório acreditado no âmbito da norma ISO/IEC 17025 relativo às condições de ensaio desses sensores mas não para emitir certificados de calibração como laboratórios acreditados para os sensores em causa de acordo com a mesma norma, até sensores com modelo de resposta efectivo por apurar.

Para o efeito da caracterização e calibração da resposta dos diferentes sensores foi necessário desenvolver uma metodologia de calibração dinâmica, que permitisse gerar concentrações das diferentes espécies gasosas. Esta metodologia tem a sua base num modelo de diluição dinâmica desenvolvido neste trabalho.

## 2.1 MODELO DE DILUIÇÃO DINÂMICA

Dado uma mistura de M-1 caudais mássicos de gás ( $G_{mj}$ ,  $j=1,2,..M-1$ ) em paralelo e as respectivas composições molares num total de N componentes ( $y_{ij}$ ,  $i=1,2,..N$ ), de acordo com a Figura 2.1

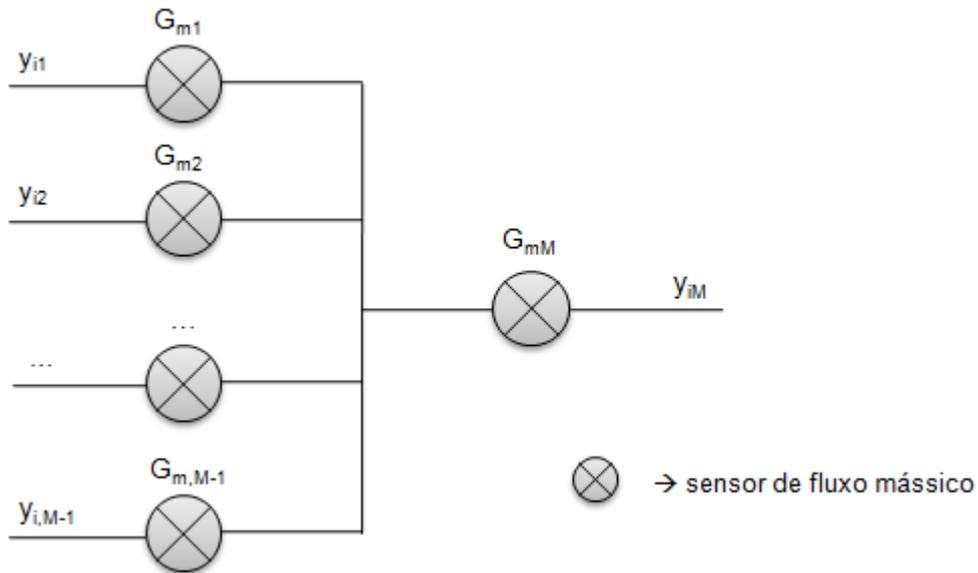


Figura 2.1 – Notação do modelo de diluição dinâmica

Então o caudal mássico da mistura resultante (M) é dado por

$$G_{mM} = \sum G_{mj} \quad , \quad j=1,2,..M-1 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

e a composição da mistura (M) resultante pode ser estabelecida a partir do balanço mássico a cada componente i da mistura

$$G_{miM} = \sum G_{mij} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

ou seja, tendo em conta a equação dos gases perfeitos, vem

$$\frac{P_M G_{viM} M_i}{R^* T_M} = \sum \frac{P_j G_{vij} M_i}{R^* T_j} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Admitindo condições de temperatura e pressão idênticas para todos os sensores de caudal, vem

$$G_{viM} = \sum G_{vij} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

ou seja

$$G_{vM} y_{iM} = \sum G_{vj} y_{ij} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

ou ainda

$$\frac{G_{mM}y_{iM}}{M_{GM}} = \sum \frac{G_{mj}y_{ij}}{M_{Gj}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

em que

$$M_{GM} = \sum y_{iM}M_i \quad (\text{Eq. 2.7})$$

e

$$\sum y_{iM} = 1 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

mas também para o jésimo caudalímetro MFM, a massa molar do gás que o atravessa

$$M_{Gj} = \sum y_{ij}M_i \quad (\text{Eq. 2.9})$$

e

$$\sum y_{ij} = 1 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Re-escrevendo a Eq.2.6, vem

$$\frac{y_{iM}}{\sum y_{iM}M_i} = \frac{1}{G_{mM}} \sum \frac{G_{mj}y_{ij}}{M_{Gj}} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Repare-se que o segundo membro é conhecido nas respectivas variáveis (caudal mássico e composição), ou seja

$$b_i = \frac{1}{\sum G_{mj}} \sum \frac{G_{mj}y_{ij}}{M_{Gj}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

isto é, para o iésimo componente da mistura M, vem

$$\frac{y_{iM}}{\sum y_{iM}M_i} = b_i \quad (\text{Eq. 2.13})$$

ou rearranjando, vem para o iésimo componente da mistura dos diferentes caudais

$$\frac{y_{iM}}{b_i} = \sum y_{iM}M_i \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Re-escrevendo a equação anterior na forma matricial, resulta um sistema de equações NxN (correspondendo a N espécies gasosas) em que a última equação é dada pela Eq.2.15, ou seja

$$\left. \begin{array}{l} \left( M_1 - \frac{1}{b_1} \right) y_{1M} + M_2 y_{2M} + \dots + M_N y_{NM} = 0 \\ M_1 y_{1M} + \left( M_2 - \frac{1}{b_2} \right) y_{2M} + \dots + M_N y_{NM} = 0 \\ \dots \\ M_1 y_{1M} + M_2 y_{2M} + \dots + \left( M_{N-1} - \frac{1}{b_{N-1}} \right) y_{N-1,M} + M_N y_{NM} = 0 \\ y_{1M} + y_{2M} + \dots + y_{N-1,M} + y_{NM} = 1 \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Trata-se de um sistema de N equações lineares e N incógnitas, que se resolve pelos métodos clássicos e que determina a composição molar gasosa final da mistura M ( $y_{iM}$ )

Deste modo o modelo anterior permite calcular a composição da mistura em termos de um qualquer componente. Este assunto tem aplicação no âmbito da calibração dinâmica de sensores de composição e sensores de caudal, permitindo avaliar a respectiva reposta para diferentes concentrações do componente activo, bastando para o efeito fazer variar o caudal do componente activo, ou o caudal de gás de arraste ou de diluição.

## 2.2 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE CAUDAL MÁSSICO

A calibração de um sensor de caudal mássico pode ser feita por via directa (calibração simples) através do uso de instrumentos calibradores, ou por via indirecta (como por exemplo por calibração dinâmica) através do uso de caudais conhecidos de substâncias traçadoras e da medida da concentração desse traçador após mistura.

### 2.2.1 CALIBRAÇÃO SIMPLES

A calibração simples é o procedimento pelo qual um sensor de caudal mássico (também designado de caudalímetro ou MFM, *gas mass flow meter*) é sujeito à passagem de diferentes caudais  $G_{m1}$  de um gás de composição conhecida e medida a respectiva resposta.

Para este efeito o sensor é colocado num circuito pneumático em série com um instrumento de calibração. Os instrumentos de calibração (calibradores) permitem a medida do caudal geralmente sob a forma de caudal volumétrico. Os calibradores podem ser primários (contador de gás húmido, bureta e bolha de sabão, deslocamento positivo, etc.) ou secundários tais como um sensor de caudal mássico calibrado previamente. O uso dos instrumentos calibradores está condicionado pela gama de caudais volumétricos para que foram construídos.

Para o efeito da calibração com instrumentos de medida de volume (Vol) é necessário registar o tempo (t) correspondente à passagem do volume de gás (Vol) e o *output*

(resposta) do sensor ou seja força electromotriz (fem) desenvolvida pelo sensor (V em volts).

O caudal volumétrico de gás (puro ou mistura) que atravessa o sensor de fluxo mássico é assim dado por:

$$G_{v1} = \frac{\text{Vol}}{t} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

A sua aplicação deve ser acompanhada da medida da temperatura absoluta (T) e da pressão absoluta (P) do gás (ou mistura gasosa). O caudal mássico que atravessa o sensor de caudal mássico 1 ( $G_{m1}$ ) é determinado considerando válida a equação de estado dos gases perfeitos

$$P G_{v1} M_1 = G_{m1} R^* T \quad (\text{Eq. 2.17})$$

em que  $M_{G1}$  é a massa molar do gás (puro ou mistura).

Os modelos de calibração dos sensores de caudal são arbitrários, sendo possível a forma linear

$$G_{m1} = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.18})$$

ou a forma polinomial tal como, por exemplo, por um polinómio do 2º grau

$$G_{m1} = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Como já foi referido, as curvas de calibração são obtidas através de procedimentos de regressão linear ou polinomial (dependendo do tipo de sensor de caudal mássico) a partir dos dados de resposta e de caudal mássico observados na calibração.

### 2.2.2 FACTORES DE RESPOSTA DE SENSORES DE CAUDAL MÁSSICO

Os sensores de caudal não respondem para o mesmo caudal mássico (ou volumétrico!) com a mesma sensibilidade aos diferentes gases puros, certamente em função das propriedades termofísicas que estes apresentam.

Assim a resposta de um sensor de caudal mássico a uma mistura deverá ser ponderada tendo em conta a abundância de cada espécie gasosa e do factor de resposta específico de cada componente. De facto, para poder determinar o caudal mássico de uma dada mistura gasosa, em rigor é necessário conhecer a respectiva composição e os factores de resposta do sensor de caudal em relação a cada um dos componentes puros da mistura.

Em rigor, não é possível determinar factores de resposta dos sensores de caudal mássico de forma absoluta, mas antes são estabelecidos em relação a um dado gás de referência, geralmente o azoto, para cada um dos gases puros. Estes factores de resposta são estabelecidos por via experimental.

A determinação dos factores de resposta de um dado gás  $i$  em relação a um dado gás de referência, como por exemplo o azoto ( $f_{i,N_2}$ ), faz-se a partir da calibração simples do sensor de caudal para esse gás puro e para o azoto ( $N_2$ ).

Assim o cálculo do caudal de um gás simples  $i$  é dado por:

$$G_{mi} = G_{mN_2} \frac{f_{i,N_2}}{f_{N_2,N_2}} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Se, por convenção, o factor de resposta do sensor ao azoto ( $f_{N_2,N_2}$ ) for arbitrariamente fixada em 1, pode assim determinar-se o factor de resposta do sensor ao gás puro  $i$  ( $f_{i,N_2}$ ) através de

$$f_{i,N_2} = \frac{G_{m,i}}{G_{m,N_2}} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Na prática, o factor de resposta ( $f_{i,N_2}$ ) é determinado para os caudais mássicos do gás  $i$  e do  $N_2$ , para um dado *output* do sensor. Em rigor deve ser necessário avaliar se os factores de resposta são constantes para a gama de serviço (*output*) do sensor de caudal.

### 2.2.3 CAUDAL MÁSSICO DE UM GÁS SIMPLES (K)

Para um gás simples ( $k$ ) o cálculo do caudal mássico pode recorrer à equação de calibração simples efectuada com esse gás, dada pelas expressões atrás referidas, ou recorrer a uma equação de calibração do sensor de caudal para um outro gás  $i$  que seja conhecida (pode ser  $N_2$ ), devendo ter em conta os respectivos factores de resposta dos gases  $i$  e  $k$ , ou seja

$$G_{mk} = G_{mi} \frac{f_{k,N_2}}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

### 2.2.4 CAUDAL MÁSSICO DE UMA MISTURA EM RELAÇÃO AO AZOTO

Para determinar o caudal mássico de uma mistura gasosa, é certamente necessário ponderar o factor de resposta da mistura pela abundância de cada componente na mistura e também os factores de resposta específicos de cada componente.

Assim, para uma dada mistura gasosa de composição conhecida  $y_i$  e caudal de gás de referência calculado como  $G_{mN_2}$ , pode-se fazer:

$$G_{m,N_2} = \sum G_{mi,N_2} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

em que o  $i$ ésimo componente da mistura pode ser expresso em termos do factor de resposta por:

$$G_{mi,N_2} = G_{m,i} \frac{1}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

mas como:

$$G_{mi} = G_{mM} w_i \quad (\text{Eq. 2.25})$$

E a fracção mássica do componente  $i$  na mistura está relacionada com a fracção molar ( $y_i$ ) por:

$$w_i = \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

então,

$$G_{mi} = G_{mM} \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

deste modo a Eq.2.24 pode escrever-se como:

$$G_{mN_2} = G_{mM} \frac{1}{M_G} \sum \frac{y_i M_i}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

em que a massa molar da mistura vem dada por:

$$M_G = \sum y_i M_i \quad (\text{Eq. 2.29})$$

Deste modo é possível calcular o caudal mássico de uma dada mistura através de um sensor de caudal mássico em que o procedimento se encontra descrito na subsecção seguinte (2.2.5)

### 2.2.5 CAUDAL MÁSSICO DE MISTURA EM RELAÇÃO A UM GÁS DE CALIBRAÇÃO

Em situações em que é conhecida a calibração do sensor para um gás de calibração arbitrário ( $k$ ), que não o azoto ( $N_2$ ), então, a partir da resposta  $G_{mk}$  (ver Eq. 2.5), vem o factor de resposta da mistura dado por

$$\Phi_{Mk} = \sum \frac{f_{i,k}}{w_i} = \sum \frac{f_{i,N_2}}{w_i f_{k,N_2}} = M_G \frac{1}{f_{k,N_2}} \sum \frac{f_{i,N_2}}{y_i M_i} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

e o caudal mássico da mistura seria calculado por

$$G_{mM} = G_{mk} \Phi_{Mk} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

### 2.2.6 MODELO DE CALIBRAÇÃO DINÂMICA DE SENSOR DE CAUDAL MÁSSICO

A calibração do modelo de resposta (desconhecido) de um dado sensor de caudal mássico ( $G_{m2}$ ) pode ser estabelecida também a partir do modelo de diluição dinâmica

desenvolvida para os sensores de gás. Este modelo de calibração aplica-se fundamentalmente a sensores de caudal mássico de grande capacidade em que o uso de calibradores primários não se afigura possível.

O princípio deste método da calibração de um sensor de caudal mássico desconhecido ( $G_{m2}$ ), sendo inversa do procedimento da calibração dinâmica de sensores de composição, assenta na medida da composição de apenas um componente (traçador) da mistura gasosa à saída de um misturador (ver Figura 2.2), sendo conhecido a composição do gás que atravessa o sensor a calibrar ( $y_{i2}$ ) bem como a composição ( $y_{i1}$ ) e o caudal mássico ( $G_{m1}$ ) que atravessa o sensor de caudal mássico 1 calibrado previamente. (podendo ser mais de um sensor caudal mássico!).

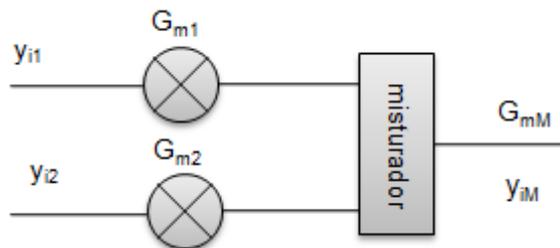


Figura 2.2 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de caudal mássico

A determinação do caudal faz uso de um procedimento de recorrência baseado no modelo apresentado para a diluição dinâmica, em que, através de um procedimento numérico de pesquisa e bissecção da variável caudal mássico do caudalímetro desconhecido até que se atinja o valor da concentração final do componente especificado, a menos de um determinado erro.

Medindo a resposta do sensor a calibrar (Volts) estabelece-se o modelo de regressão em relação ao caudal mássico determinado.

Os modelos de calibração dos sensores de caudal são arbitrários, sendo possível a forma linear

$$G_{m2} = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.32})$$

ou a forma polinomial tal como, por exemplo, por um polinómio do 2º grau

$$G_{m2} = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.33})$$

As curvas de calibração são obtidas através, como já foi referido, de regressões lineares ou polinomiais (dependendo do tipo de sensor de caudal mássico) a partir dos dados de resposta e de caudal mássico observados na calibração.

### 2.3 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE COMPOSIÇÃO

A calibração de sensores de composição (gás) destina-se a determinar o respectivo modelo de resposta (Volts) em função da concentração de determinado gás a que o

sensor é exposto. A calibração da resposta de sensores de gás pode ser pontual ou múltipla.

No caso da calibração pontual, o procedimento utiliza apenas dois pontos, correspondendo ao uso de gás ZERO e ao uso de uma mistura calibrada (gás de calibração) de composição conhecida. A calibração pontual é geralmente realizada com misturas gasosas calibradas adquiridas comercialmente em garrafas de aço (ex: AIRLIQUIDE, PRAXAIR, LINDE, etc.). Este modelo de calibração é expedito e aplica-se a sensores cujo modelo de resposta se encontra já bem estabelecido.

Contudo, é também recomendado em metrologia que a avaliação dos sensores seja efectuada ao longo de toda a gama de medida do instrumento. Neste caso é necessário dispor de um alargado conjunto de garrafas de misturas calibradas, ou, em alternativa, dispor de equipamento de calibração dinâmica, isto é, com capacidade de preparar misturas gasosas de composição conhecida a partir de uma única mistura calibrada e de um gás de diluição (ex. N<sub>2</sub>, Air), isto é, por diluição dinâmica.

Para este último efeito foi desenvolvida uma metodologia (modelo de diluição dinâmica) tendo em vista a aplicação directa em procedimentos de análise da resposta de sensores de composição gasosa para diferentes concentrações da substância em relação à qual é activa.

Por extensão, o referido modelo pode também ser usada para despistar sensibilidades cruzadas (ou interferências) a que os sensores podem também responder.

De facto manipulando o caudal de cada sensor e tendo em conta a composição de cada um dos gases que é admitido à mistura é possível preparar misturas com a composição conhecida e submetendo o sensor à mistura, medir a resposta (*output*)

### 2.3.1 CALIBRAÇÃO SIMPLES

A calibração simples de um sensor de composição de resposta linear é realizada com dois pontos (que podem ser repetidos e que tem interesse para estudos de reprodutibilidade), ou seja é medida a resposta do sensor (V, Volts) para gás ZERO e para o gás de calibração. A concentração da espécie *i* numa mistura de calibração pode vir expressa em percentagem volumétrica (C<sub>i</sub> [%], v<sub>i</sub>/100v), fracção molar (y<sub>i</sub>, kmol<sub>i</sub>/kmol<sub>M</sub>) ou em partes por milhão em volume (C<sub>i</sub>, ppmv). No âmbito deste trabalho, a expressão da concentração de uma espécie gasosa *i* numa mistura indicada por um dado sensor pode ser traduzida por uma equação de calibração dada por um modelo de regressão de primeiro grau, ou seja

$$y_i = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.34})$$

### 2.3.2 CALIBRAÇÃO DINÂMICA

A calibração dinâmica é uma ferramenta útil na avaliação da resposta de um sensor de composição. De facto sucede que, em vários casos, a resposta do sensor não é linear em relação à concentração do gás a que é sensível, mas em outros casos poderá servir para despistar anomalias de funcionamento.

Para este efeito é necessário dispor de um sistema de mistura, uma mistura de diluição e uma mistura contendo uma concentração conhecida do gás de calibração e sensores de caudal mássico já calibrados.

Assim, para diferentes caudais medidos de gás de calibração ( $G_{m1}$ ) e respectiva composição ( $y_{i1}$ ) e de gás de diluição ( $G_{m2}$ ) e respectiva composição ( $y_{i2}$ ), o modelo de diluição dinâmica desenvolvido na subsecção 2.1 permite calcular a fracção molar de cada componente da mistura ( $y_{iM}$ ) (ver Figura 2.3).

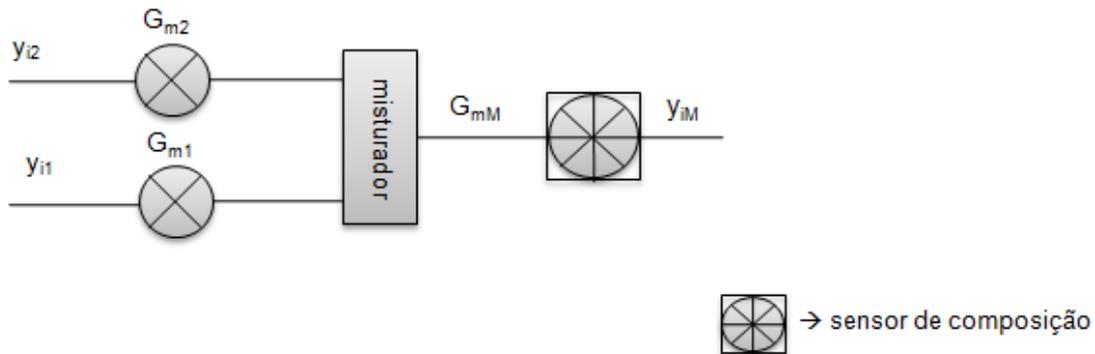


Figura 2.3 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de composição

Este sistema permite apresentar ao sensor diferentes concentrações de gás activo e se se registar a resposta do sensor de composição para o componente gasoso  $i$  (Volts) é possível estabelecer um modelo de regressão adequado. No caso de um modelo de resposta linear, viria

$$y_i = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.35})$$

ou então

$$C_i = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Em que

$$C_i [\%] = 100 y_{i,M} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

ou

$$C_i [\text{ppm}] = 10^6 y_{i,M} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

## 2.4 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE VAPORES

A calibração de sensores de vapores não é uma tarefa simples exigindo uma infraestrutura de geração de vapor, um sistema de geração de caudais, a temperatura e a pressão absoluta, e naturalmente um modelo matemático para relacionar as diferentes variáveis.

O sistema de geração de vapor que é usado em alguns procedimentos passa pela vaporização de um caudal de líquido, exigindo contudo instrumentação relativamente sofisticada, e temperaturas de ensaio geralmente superiores à temperatura ambiente; em alternativa pode também efectuar-se a produção de vapores fazendo borbulhar um caudal conhecido de gás de arraste num líquido puro ou numa solução contendo a substância a evaporar, o que exige uma tecnologia menos sofisticada, podendo operar a temperaturas próximas da temperatura ambiente.

No presente trabalho desenvolveu-se uma tecnologia para a produção quer de vapores a partir de líquidos puros ( $H_2O$ ), quer de vapores a partir de soluções ( $NH_3$ ). O princípio de preparação destas misturas de vapor assenta no pressuposto de que a mistura à saída se encontra em equilíbrio termodinâmico com o líquido, ou seja, que basta conhecer a temperatura para calcular a pressão de vapor de saturação. Esta dependência da pressão de vapor de saturação em relação à temperatura é uma relação específica da substância pura no caso de um líquido puro (encontra-se tabelada por exemplo em Perry & Green, 1984). Esta relação também se observa no caso de soluções, mas neste caso para além da temperatura, depende ainda da composição da solução. O interesse deste tipo de tecnologia reside no facto de necessitar de recursos de equipamento muito limitados.

A tecnologia de calibração e ensaio com vapores ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $Hg$ ) usada em metrologia de emissões (ver Wilbring & Schmaeh, 2001) quando recorre a um procedimento de vaporização de soluções de composição e caudal conhecidos, seguidos de mistura com gás de arraste, tem registado desempenhos metrológicos tão bons ou melhores quando comparados com misturas em garrafa certificadas.

#### 2.4.1 VAPOR DE ÁGUA

O uso de sensores de vapor de  $H_2O$  (ou humidade relativa) em metrologia de gases necessita de um modelo adequado e de um conjunto de procedimentos destinados à validação do modelo e calibração do sensor.

Para a calibração/verificação do sensor de humidade faz-se atravessar uma mistura gasosa através de água destilada dentro de um vaso de evaporação, tendo mergulhado no seu interior um difusor de gás capaz de produzir finas bolhas e um sensor de temperatura (termopar).

Assim, e se admitirmos a condição de equilíbrio, o gás que emerge de uma superfície líquida encontra-se à temperatura da água e apresenta-se com uma pressão parcial de vapor de correspondente a pressão de vapor de saturação a essa temperatura.

##### 2.4.1.1 MODELO TEÓRICO DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS COM $H_2O$

Admitindo que as condições de evaporação são ideais, quando um gás atravessa um líquido puro, neste caso água destilada, o gás arrasta consigo vapor na condição de equilíbrio ou seja de saturação, dependendo exclusivamente da temperatura do líquido.

Nestas condições, é possível determinar a quantidade de vapor de água (pressão parcial) no gás de arraste à saída do vaso de evaporação. Para o caso da água, esta relação aparece tabelada na literatura (ver Matos *et.al.*, 1999).

A expressão de regressão proposta é dada pela Eq.2.39, incluindo as condições de aplicabilidade e os coeficientes de regressão (ver Tabela 2.1).

$$P_{\text{H}_2\text{O,S}} [\text{Pa}] = 10^5 \text{Exp}(a_0 + a_1T + a_2(\frac{1}{T}) + a_3T^2 + a_4T^3) \quad (\text{Eq. 2.39})$$

com T em K.

Tabela 2.1 – Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	$r^2$	n
,22512E+02	-,20291E-01	-,63335E+04	,15873E-04	-,31617E-08	273-625	,999	50

#### 2.4.1.2 AVALIAÇÃO DO MODELO DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS COM VAPOR DE ÁGUA

De acordo com a notação da Figura 2.4, conhecido o caudal mássico à entrada do vaso de evaporação ( $G_{m0}$ ) e a composição ( $y_{i0}$ ) do gás de arraste, incluindo, se existir, a presença de vapor de água ( $y_{v0}$ ) e a temperatura T, pode determinar-se a pressão de vapor de saturação desenvolvida pela água dada pela Eq. 2.39 ( $P_{\text{H}_2\text{O,S}} = f(T)$ ).

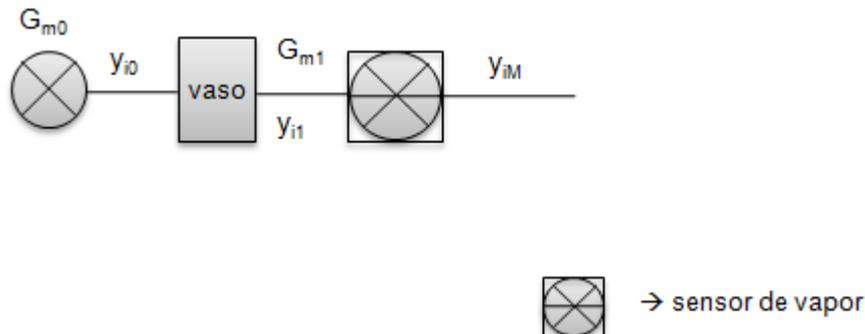


Figura 2.4 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor de vapor

Pressupondo que existe equilíbrio na preparação da mistura, é possível calcular  $G_{m1}$ ,  $y_{i1}$  e  $y_{v1}$  da seguinte forma:

- Fazendo o balanço mássico total e tem-se:

$$G_{m0} + G_{mV} = G_{m1} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

- O balanço mássico a cada componente i é dado para o vapor de água  $i = v$ , por:

$$G_{mv0} + G_{mvV} = G_{mv1} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

e para qualquer outro componente da mistura  $i \neq v$  por:

$$G_{mi0} = G_{mi1} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

Na condição de saturação à temperatura  $T$  do vaso, através da Eq 2.39, a fracção molar de vapor na mistura à saída do vaso de evaporação é dada por :

$$y_{v1} = \frac{P_{H_2O,S}}{P} \quad (\text{Eq. 2.43})$$

O balanço molar total em torno do gerador de vapor é dado por:

$$G_0 + G_V = G_1 \quad (\text{Eq. 2.44})$$

Em que:

$$G_0 = \frac{G_{m0}}{M_0} \quad (\text{Eq. 2.45})$$

$$G_1 = \frac{G_{m1}}{M_1} \quad (\text{Eq. 2.46})$$

com

$$M_0 = \sum y_{i0} M_i \quad (\text{Eq. 2.47})$$

$$M_1 = \sum y_{i1} M_i \quad (\text{Eq. 2.48})$$

Para determinar a composição da mistura à saída do gerador de vapor realiza-se o balanço mássico a cada componente  $i$ :

Para  $i = v$  , vem o caudal molar de vapor:

$$G_{v0} + G_{vV} = G_{v1} \quad (\text{Eq. 2.49})$$

Em que

$$G_{v0} = G_0 y_{v0} = \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} \quad (\text{Eq. 2.50})$$

$$G_{v1} = G_1 y_{v1} = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} \quad (\text{Eq. 2.51})$$

Mas como o gerador de vapor apenas introduz vapor vem que

$$G_V = G_{vV} \quad (\text{Eq. 2.52})$$

ou seja

$$G_v = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} - \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} \quad (\text{Eq. 2.53})$$

Nos casos em que  $i \neq v$ , vem o caudal molar de cada componente dado por

$$G_{i0} = G_{i1} \quad (\text{Eq. 2.54})$$

em que

$$G_{i0} = G_0 \cdot y_{i0} = \frac{G_{m0}}{M_0} \cdot y_{i0} \quad (\text{Eq. 2.55})$$

$$G_{i1} = G_1 \cdot y_{i1} = \frac{G_{m1}}{M_1} \cdot y_{i1} \quad (\text{Eq. 2.56})$$

Juntando as equações Eq.2.44 e Eq.2.53 fica:

$$G_0 + \frac{G_{m1}}{M_1} \cdot y_{v1} - \frac{G_{m0}}{M_0} \cdot y_{v0} = G_1 \quad (\text{Eq. 2.57})$$

Com,

$$G_0(1 - y_{v0}) = G_1(1 - y_{v1}) \quad (\text{Eq. 2.58})$$

Assim,

$$\frac{G_{m0}}{M_0} (1 - y_{v0}) = \frac{G_{m1}}{M_1} (1 - y_{v1}) \quad (\text{Eq. 2.59})$$

Como  $\frac{G_{m0}}{M_0} \cdot y_{i0} = \frac{G_{m1}}{M_1} \cdot y_{i1}$  e sabendo  $y_{v1}$ , pode substituir-se  $\frac{G_{m1}}{M_1}$  ficando:

$$\frac{G_{m0}}{M_0} \cdot y_{i0} = \frac{G_{m0}}{M_0} \cdot \frac{(1 - y_{v0})}{(1 - y_{v1})} \cdot y_{i1} \quad (\text{Eq. 2.60})$$

De onde se conclui que

$$y_{i1} = y_{i0} \cdot \frac{(1 - y_{v1})}{(1 - y_{v0})} \quad (\text{Eq. 2.61})$$

Nestas circunstâncias pode-se calcular  $M_1$  e  $G_{m1}$ :

$$M_1 = \sum y_{i1} \cdot M_i \quad (\text{Eq. 2.62})$$

$$G_{m1} = \frac{G_{m0}}{M_0} (1 - y_{v0}) \cdot \frac{M_1}{(1 - y_{v1})} \quad (\text{Eq. 2.63})$$

e o caudal evaporado:

$$G_{mv} = G_{m1} - G_{m0} \quad (\text{Eq. 2.64})$$

#### 2.4.2 SENSOR DE AMONÍACO

O uso de sensores de amoníaco em metrologia de gases necessita também de um modelo adequado e de um conjunto de procedimentos destinados à validação do modelo e calibração do sensor.

No que respeita ao modelo de preparação de misturas de concentração conhecida de  $\text{NH}_3$ , parte-se da evaporação de amoníaco a partir de uma solução de concentração conhecida de amoníaco a uma dada temperatura, fazendo borbulhar um caudal de gás, num processo semelhante ao que foi apresentado para a preparação de misturas gasosas de vapor de água.

Para o referido efeito foi necessária a elaboração de um conjunto de procedimentos específicos que serão apresentados e descritos na subsecção 4.5 (calibração dinâmica de sensores de vapor).

##### 2.4.2.1 MODELO DE REGRESSÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE AMONÍACO E DE VAPOR DE ÁGUA

Admitindo que as condições de evaporação são ideais, quando um gás atravessa uma solução, o gás arrasta consigo vapor de água e  $\text{NH}_3$  na condição de equilíbrio ou seja de saturação. Nestas condições, é conhecido a quantidade de  $\text{NH}_3$  e vapor de água, sob a forma de pressão parcial, no gás de arraste à saída do vaso de evaporação. Estas relações aparecem tabeladas na literatura (ver Perry & Green, 1984).

Após uma avaliação prévia da gama de aplicação do sensor seleccionado (este por sua vez seleccionado tendo em conta a aplicação à compostagem) foi arbitrado um valor máximo de cerca de 3000 ppmv). Assim, para o referido efeito foram seleccionados os dados para a construção de um modelo de regressão da pressão parcial de amoníaco em função da temperatura e da concentração de amoníaco na fase líquida (ver Anexo C). Para a construção do referido modelo foi usado um programa de regressão linear múltipla e seleccionado um modelo de arbitrário que representasse os dados adequadamente.

Para o caso da pressão parcial de  $\text{NH}_3$  o modelo seleccionado é dado por:

$$P_{\text{NH}_3,S} [\text{Pa}] = \text{Exp}(a_0 + a_1 \ln C_{1,\text{NH}_3} + a_2 T + a_3 (\ln(C_{1,\text{NH}_3}))^2 + a_4 T^2) \quad (\text{Eq. 2.65})$$

com T em K e  $C_{\text{NH}_3}$  em g  $\text{NH}_3$  100 g<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O, e os coeficientes de regressão dados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de  $\text{NH}_3$

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	Gama [Pa]	$r^2$	n
-19,1676	1,0283	0,12790	0,019254	-0,0001356	273-303	105,5-10625,8	0,999	46

Contudo o gás de arraste vaporiza também a água da solução. De acordo com Perry & Green (1984), a pressão parcial de vapor depende da temperatura e da concentração de  $\text{NH}_3$  na solução (ver Anexo C). De forma análoga ao modelo anterior, o modelo de regressão seleccionado para o vapor de água é dado por:

$$P_{\text{H}_2\text{O,S}} [\text{Pa}] = \text{Exp}(a_0 + a_1 C_{1,\text{NH}_3} + a_2 T + a_3 C_{1,\text{NH}_3}^2 + a_4 T^2) \quad (\text{Eq. 2.66})$$

com T em K e  $C_{\text{NH}_3}$  em g  $\text{NH}_3$  100  $\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ , e os coeficientes de regressão dados na Tabela 2.3

Tabela 2.3 – Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de vapor de água

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	Gama [Pa]	$r^2$	n
-27,4502	-0,0121	0,1784	0,0000674	-0,000199	273-322	482,6-11652,2	0,999	50

#### 2.4.2.2 MODELO TEÓRICO DA CONCENTRAÇÃO DE AMONÍACO NUMA MISTURA GASOSA

Partindo do pressuposto do equilíbrio tal como considerado na secção anterior e de acordo com a notação da Figura 2.5, se for conhecido o caudal mássico de gás de arraste à entrada do vaso de evaporação ( $G_{m0}$ ), isento de  $\text{NH}_3$ , e a respectiva composição molar ( $y_{i0}$ ), incluindo, se existir, a presença de vapor de água ( $y_{v0}$ ), à pressão absoluta P [Pa] e à temperatura T [K] do vaso de evaporação, contendo uma solução aquosa de amoníaco ( $C_{1,\text{NH}_3}$  [g  $\text{NH}_3$  100  $\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ]), e ainda o caudal mássico de gás de diluição ( $G_{m2}$  [g.min $^{-1}$ ]) e a respectiva composição molar ( $y_{i2}$ ) à entrada do misturador, então a concentração de  $\text{NH}_3$  à saída do misturador é determinada de acordo com o processo a seguir descrito.

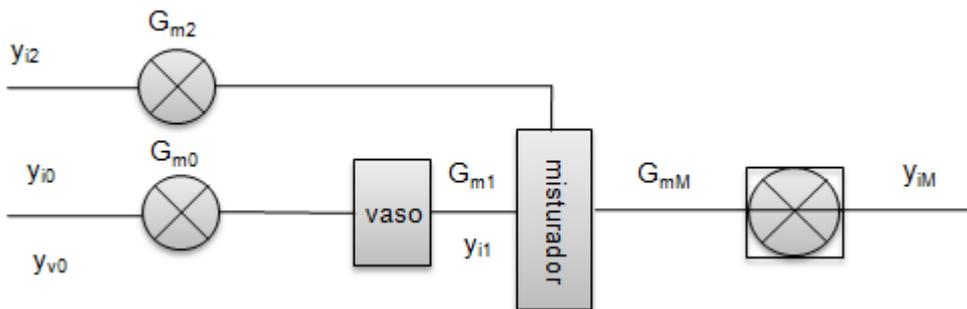


Figura 2.5 – Notação do modelo de calibração dinâmica dum sensor amoníaco

Assim, a massa molar da mistura 0 à entrada do vaso de evaporação é dada por

$$M_0 = \sum y_{i0} \cdot M_i \quad (\text{Eq. 2.67})$$

a pressão de vapor de saturação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  calculada de acordo com os modelos referidos (Eqs 2.65 e 2.66), então as fracções molares dos vapores ( $y_{\text{NH}_3}$  e  $y_{\text{H}_2\text{O}}$ ) na mistura 1, à saída do vaso de evaporação (na condição de saturação), são dadas por

$$y_{\text{NH}_3,1} = \frac{P_{\text{NH}_3,S}}{P} \quad (\text{Eq. 2.68})$$

$$y_{\text{H}_2\text{O},1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},S}}{P} \quad (\text{Eq. 2.69})$$

Seguindo a metodologia apresentada para a preparação de misturas de vapor de água em secção anterior, pode também concluir-se que a composição molar da mistura húmida 1 ( $i \neq \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) vem dada por

$$y_{i1} = y_{i0} \frac{(1 - y_{\text{NH}_3,1} - y_{\text{H}_2\text{O},1})}{(1 - y_{\text{H}_2\text{O},0})} \quad (\text{Eq. 2.70})$$

Vindo a massa molar da mistura 1 dada por

$$M_1 = \sum y_{i1} \cdot M_i \quad (\text{Eq. 2.71})$$

o cálculo do caudal mássico da mistura em 1,  $G_{m1}$ , determina-se por a partir do balanço mássico ao gás de arraste seco (sem vapores)

$$G_{m1} \frac{1}{M_1} (1 - y_{\text{H}_2\text{O},1} - y_{\text{NH}_3,1}) = G_{m0} \frac{1}{M_0} (1 - y_{\text{H}_2\text{O},0}) \quad (\text{Eq. 2.72})$$

ou seja

$$G_{m1} = G_{m0} \frac{1}{M_0} (1 - y_{\text{H}_2\text{O},0}) \frac{M_1}{(1 - y_{\text{H}_2\text{O},1} - y_{\text{NH}_3,1})} \quad (\text{Eq. 2.73})$$

Assim, uma vez conhecida a mistura gasosa à saída do vaso de evaporação, esta é em seguida misturada com o gás de diluição (2), também de composição e caudal mássico conhecidos ( $y_{i2}$  e  $G_{m2}$ ), então a composição final da mistura à saída do misturador ( $y_{iM}$ ), incluindo a fracção molar de  $\text{NH}_3$  pretendida ( $y_{\text{NH}_3,M}$ ), é determinada resolvendo a equação de balanço mássico em torno do misturador de acordo com a metodologia desenvolvida na subsecção 2.1 (modelo de diluição dinâmica). A concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa é dada por:

$$C_{\text{NH}_3,\text{calc}} [\text{ppm}] = 10^6 y_{\text{NH}_3,M} \quad (\text{Eq. 2.74})$$

2.4.2.3 AVALIAÇÃO DO MODELO DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS COM NH<sub>3</sub>

A preparação de misturas gasosas contendo componentes tais como H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> assenta no pressuposto de que o processo de evaporação origina uma mistura gasosa saturada, ou seja, em equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa. Contudo deve fazer-se a avaliação deste pressuposto. Para este efeito procedeu-se à realização de ensaios de evaporação, tendo em vista comparar ao fim de um dado período quer a massa de NH<sub>3</sub> quer a massa total de solução quer a concentração esperada de NH<sub>3</sub> da solução de acordo com o modelo de equilíbrio atrás desenvolvido para a fase gasosa, com o determinado por via experimental na fase líquida em relação aos mesmos parâmetros.

Para este efeito parte-se de uma massa inicial de solução de amoníaco  $m_{\text{solução}}(t=0)$ , de concentração inicial conhecida  $C_{\text{NH}_3,1}$  [g NH<sub>3</sub> 100g<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O] (t=0), que se coloca no vaso de evaporação nas condições P [Pa] e T [K].

A partir de um determinado instante o vaso é atravessado por um determinado caudal mássico de gás de arraste conhecido  $Gm_0$  [g.min<sup>-1</sup>] (t), com composição constante  $y_{i0}$ , e massa molar dada por

$$M_0 = \sum y_{i0} M_i \quad (\text{Eq. 2.75})$$

monitorizado a intervalos de tempo constante ( $\Delta t$ ).

Nestas circunstâncias, calcula-se para cada instante t, a pressão de vapor de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O de acordo com as Eqs. 2.65 e 2.66,  $P_{\text{NH}_3,s}(t)$  e  $P_{\text{H}_2\text{O},s}(t)$ , as fracções molares de vapor,  $y_{\text{NH}_3,1}$  e  $y_{\text{H}_2\text{O},1}$ , de acordo com as Eqs. 2.68 e 2.69, e a composição de mistura húmida 1 nos restantes componentes,  $y_{i,1}$ , dada pela Eq.2.70., vindo a massa molar da mistura 1 dada pela Eq.2.71, o caudal mássico da mistura em 1,  $Gm_1$ , determina-se por a partir do balanço mássico ao gás de arraste seco (sem vapores) dada pela Eq. 2.73.

A massa de NH<sub>3</sub> presente no instante inicial (t=0) na solução é dada por

$$m_{\text{NH}_3}(0) = C_{1,\text{NH}_3} \frac{100}{100 + C_{1,\text{NH}_3}} m_{\text{solução}}(0) \quad (\text{Eq. 2.76})$$

Assim, o caudal evaporado de amoníaco partir o vaso é dado por

$$Gm_{1,\text{NH}_3} = Gm_1 \frac{1}{M_1} y_{\text{NH}_3,1} M_{\text{NH}_3} \quad (\text{Eq. 2.77})$$

e o caudal de vapor de água por

$$Gm_{1,\text{H}_2\text{O}} = \left( Gm_1 \frac{1}{M_1} y_{\text{H}_2\text{O},1} - Gm_0 \frac{1}{M_0} y_{\text{H}_2\text{O},0} \right) M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 2.78})$$

Nestas circunstâncias, a taxa de evaporação total da solução, determina-se por

$$\frac{dm_{\text{solução}}}{dt} = -(Gm_{1,\text{NH}_3} + Gm_{1,\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{Eq. 2.79})$$

e a taxa de evaporação de NH<sub>3</sub> por

$$\frac{dm_{\text{NH}_3}}{dt} = -Gm_{1,\text{NH}_3} \quad (\text{Eq. 2.80})$$

ou seja a massa evaporada de solução até um dado instante  $t$  é dada por

$$m_{\text{solução calc.}}(t) = m_{\text{solução}}(0) - \int_0^t (Gm_{1,\text{NH}_3}(t) + Gm_{1,\text{H}_2\text{O}}(t)) dt \quad (\text{Eq. 2.81})$$

e a massa de  $\text{NH}_3$  evaporada até ao mesmo instante

$$m_{\text{NH}_3,\text{calc.}}(t) = m_{\text{NH}_3}(0) - \int_0^t Gm_{1,\text{NH}_3}(t) dt \quad (\text{Eq. 2.82})$$

A concentração esperada de amoníaco na solução no instante  $t$ , admitindo que o processo ocorre em equilíbrio, é dada por:

$$C_{1,\text{NH}_3,\text{calc.}}(t) = \frac{m_{\text{NH}_3,\text{calc.}}(t)}{m_{\text{solução,calc.}}(t) - m_{\text{NH}_3,\text{calc.}}(t)} 100 \quad (\text{Eq. 2.83})$$

Por outro lado, a realização de ensaios de evaporação possibilita determinar experimentalmente ao fim de um período  $t$  de ensaio, quer a concentração de  $\text{NH}_3$   $C_{1,\text{NH}_3,\text{obs.}}$  [ $\text{g NH}_3 \cdot 100\text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ] ( $t=t$ ) por espectrofotometria, quer a massa de solução  $m_{\text{solução,obs.}}(t=t)$  por gravimetria. Tendo em conta os resultados observados, a massa de amoníaco evaporada calcula-se a partir de

$$m_{\text{NH}_3,\text{obs.}}(t) = \frac{C_{1,\text{NH}_3,\text{calc.}}(t)}{C_{1,\text{NH}_3,\text{calc.}}(t) + 100} m_{\text{solução,obs.}}(t) \quad (\text{Eq. 2.84})$$

### 3 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental desenvolvido teve em vista a criação de um dispositivo de medida de um conjunto de variáveis identificadas no âmbito do processo de compostagem. Neste âmbito, foram investigados um conjunto de dispositivos sensores que permitissem a leitura das variáveis de processo bem como a respectiva resposta para as diferentes concentrações ou gamas de leitura de interesse para o processo.

Para o efeito do projecto do sistema experimental foram concebidos um conjunto de funcionalidades que permitissem o ensaio, a medida, a calibração dos diferentes sensores. O equipamento concebido apresenta assim um sistema pneumático de suporte dos sensores (nomeadamente os circuitos de gás dos sensores), o sistema de preparação de misturas de gases, o sistema de sensores (temperatura, pressão, de caudal e composição gasosa), o sistema electrónico de condicionamento e de medida, o sistema de controlo e aquisição de dados (hardware e software), o conjunto de programas de tratamento de dados.

#### 3.1 SISTEMA PNEUMÁTICO

O sistema pneumático de suporte aos diferentes sensores composição gasosa diz respeito à infra-estrutura pneumática de suporte, regulação de pressão e caudal dos diferentes gases/vapores usados nos processos de calibração dos diferentes sensores de composição (AriCOMP) e a um sistema de diluição ou mistura (VivDIL) (ver Figura 3.1).

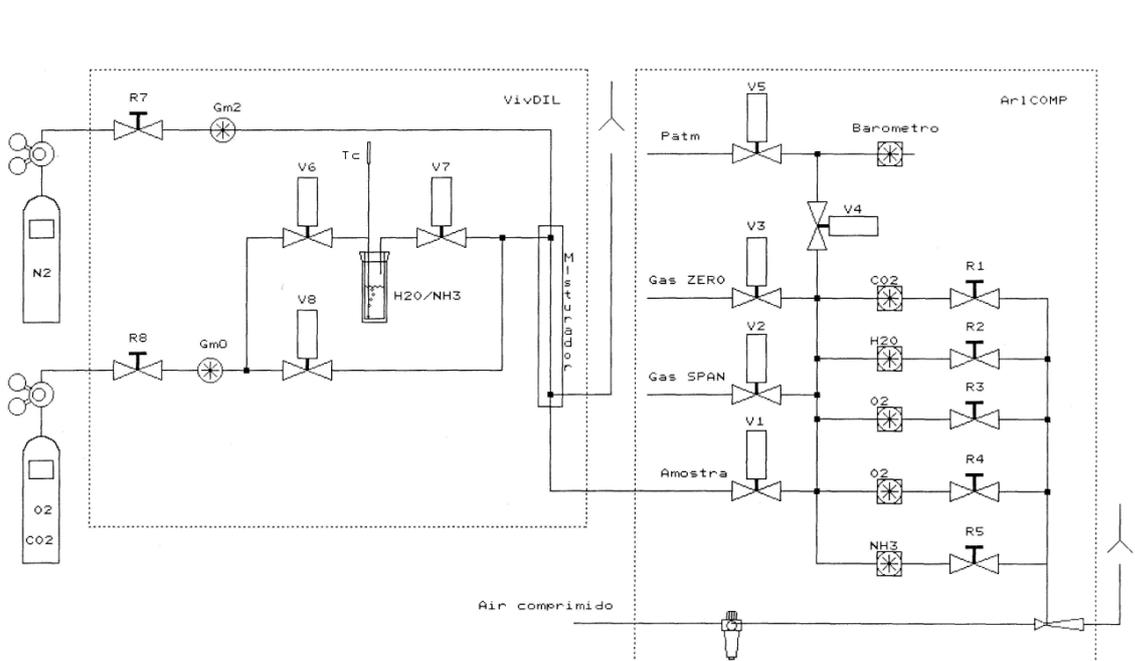


Figura 3.1 – Circuitos pneumáticos VivDIL e AriCOMP

Os circuitos pneumáticos foram construídos a partir tubo semi-rígido em plástico de 6x4mm. As ligações aos diferentes componentes foram construídas com acessórios do tipo rápido para tubo de 6mm, mistos plástico-metálicos, para roscas (1/4" e 1/8" BSP); as válvulas direccionais de regulação de caudal são do tipo banjo, nas mesmas medidas anteriores; as electroválvulas permitem a selecção automática de diferentes tipos de amostras (gás zero, gás de calibração e gás amostra).

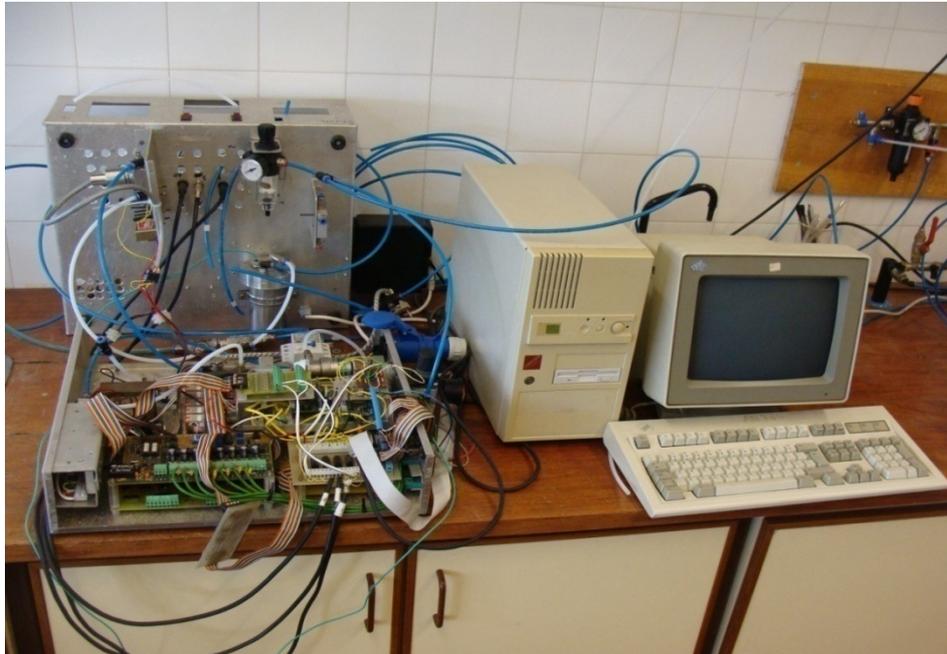


Figura 3.2 – Vista geral da instalação de ensaio VivDIL e ArlCOMP

### 3.1.1 CIRCUI TO DE SUPORTE DE SENSORES DE COMPOSIÇÃO (ARLCOMP)

Para suportar mecanicamente cada sensor e efectuar a respectiva ligação pneumática ao circuito de gás, foram construídas células de fluxo contínuo em aço inoxidável; cada célula de fluxo dispõe de um restritor para a regulação do caudal de gás.

Foi desenvolvida uma unidade de suporte a um circuito pneumático de distribuição de gás pelos diferentes sensores de composição gasosa (ArlCOMP) com as funcionalidades seguintes:

- (a) medida da composição gasosa em misturas às condições próximas da temperatura ambiente e pressão atmosférica em sensores;
- (b) permitir seleccionar um determinado gás (amostra, calibração e zero);
- (c) permitir a circulação de gás através dos sensores sem o recurso a bombas de diafragma;
- (d) manter a presença de ar atmosférico limpo contendo 21% de oxigénio (necessário ao funcionamento das sondas lambda de oxigénio);
- (e) servir para dissipar o calor gerado pelos circuitos eléctricos e electrónicos.

É neste âmbito, ocorre um gerador de vácuo (venturi) alimentado com ar comprimido (pressão de 1 bar) e que realiza a aspiração do gás através do conjunto de sensores (ver Figura 3.1).

Esta concepção do circuito ArlCOMP foi desenvolvida para poder acompanhar o equipamento móvel de revolvimento de pilhas de compostagem, alimentada com ar comprimido; nesta fase de desenvolvimento o circuito pneumático ainda não dispõe dos dispositivos de condicionamento do gás amostra (nomeadamente em relação à possibilidade de ocorrer condensações na tubagem e em relação a partículas).

### 3.1.2 CIRCUITO DE DILUIÇÃO (VIVDIL)

Foi concebida e desenvolvida uma unidade de suporte ao circuito pneumático de diluição (denominada VivDIL) com as funcionalidades seguintes:

- (a) preparação de misturas gasosas simples ou contendo vapores;
- (b) medida de caudais mássicos;
- (c) mistura e envio para amostra e exaustão directa;
- (d) suporte de um vaso contendo líquidos para evaporação.

Para ser operado no âmbito deste circuito pneumático, foi construído um dispositivo destinado a suportar a preparação de vapores a partir da evaporação de líquidos puros ( $H_2O$ ) ou de soluções ( $NH_3$ ). Trata-se de um vaso estanque em aço inoxidável com cerca de  $300\text{ cm}^3$  de capacidade; a tampa do vaso suporta um acessório para a colocação de um sensor de temperatura (termopar) no interior do vaso, uma entrada de gás ligada a um dispositivo difusor mergulhado no líquido destinado ao desenvolvimento de microbolhas de gás (tendo em vista atingir a condição de saturação do vapor no gás à saída do vaso) e uma saída (ver Figura 3.1) Embora pudesse ser possível termoestatizar o vaso, optou-se por manter e operar o vaso à temperatura ambiente.

### 3.1.3 MISTURAS GASOSAS

Na avaliação de sensores de composição gasosa foram usados, quando possível ou apropriado, gases puros ou misturas calibradas de gases, mas não certificadas.

Os gases usados para preparar misturas para ensaio de calibração de sensores de composição e caudal incluem:

1. um conjunto de gases puros em garrafas disponíveis no laboratório;
2. gases disponíveis em linha a partir da rede de gases puros que serve o laboratório;
3. ar comprimido da rede que serve o laboratório.

As especificações dos diferentes gases usados vêm indicadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações dos vários gases usados

Gás	Referência	Composição/Pureza	M [g.mol <sup>-1</sup> ]	Fonte	Fornecedor
Oxigénio	O <sub>2</sub> N50 Alphagaz	99,99%O <sub>2</sub>	32,00	Garrafa	AirLiquide
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub> N48	99,998%CO <sub>2</sub>	44,02	Garrafa	AirLiquide
Mistura de calibração	CO <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> N50	15%CO <sub>2</sub> /85%N <sub>2</sub>	30,403	Garrafa	AirLiquide
Argon	Ar N50	99,999%Ar	39,94	Garrafa	AirLiquide
Azoto	N <sub>2</sub> N45	99,995%N <sub>2</sub>	28,02	Garrafa/rede	AirLiquide
Ar reconstituído	AirR	21%O <sub>2</sub> /79%N <sub>2</sub>	28,84	Garrafa/rede	AirLiquide
Ar comprimido	AirS	20,95%O <sub>2</sub> /78,081%N <sub>2</sub> / /0,93%Ar/0,039%CO <sub>2</sub> /	28,9709	Compressor/rede	DAOUA
Ar ambiente	AirA	20,6986%O <sub>2</sub> /77,14403%N <sub>2</sub> / /1,2%H <sub>2</sub> O/0,03853%CO <sub>2</sub> / /0,91884%Ar/	28,83937	Ar ambiente	-

### 3.2 SISTEMA DE SENSORES

A realização deste trabalho de avaliação metrológica de sensores de composição gasosa (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>.) exigiu uma plataforma de instrumentação em que se aplicou um conjunto adicional de sensores que foram considerados indispensáveis na caracterização das condições de ensaio, nomeadamente de caudal mas também de temperatura e de pressão absoluta.

A Tabela 3.2 resume as principais especificações retiradas das fichas técnicas dos respectivos fabricantes dos diferentes sensores usados:

Tabela 3.2 – Principais especificações dos vários sensores utilizados

Referência	Fabricante	Modelo	Gás	Gama concentração	Resposta	Linearidade
V_CO <sub>2</sub>	Vaisala	GMP221	CO <sub>2</sub>	0-20%	0-5VDC	linear
F_O <sub>2</sub>	Figaro	KE-25	O <sub>2</sub>	0-100%	0-60mV	linear
B_LS03	Bosch	LS03	O <sub>2</sub>	0-21%	-10-40mV	não linear
B_LS615	Bosch	LS615	O <sub>2</sub>	0-21%	0-40mV	não linear
B_LSM11	Bosch	LSM11	O <sub>2</sub>	0-21%	-10-40mV	não linear
F_NH <sub>3</sub>	Figaro	TGS826	NH <sub>3</sub>	30-300ppm	-	não linear
V_H <sub>2</sub> O	Vaisala	HMM211	H <sub>2</sub> O	0-100%	0-5V	linear
V_T	Vaisala	HMM211	T	0-100°C	0-5V	linear

Todas as outras especificações fornecidas pelos fabricantes dos sensores utilizados encontram-se referenciadas no anexo D. As subsecções seguintes detalham as características específicas de resposta dos diferentes tipos de sensores utilizados.

### 3.2.1 SENSOR DE TEMPERATURA

Neste projecto foi usado um termopar embainhado da marca Thermocoax modelo TKI 15x10. Trata-se de um termopar do tipo K (com liga de cromel-alumel) que consegue medir temperaturas que vão dos -200°C aos +1000°C. Têm um diâmetro de 1,5 mm e 10 cm de comprimento (ver Figura 3.3).



Figura 3.3 – Termopar utilizado no trabalho

O termopar (que resulta da fusão pontual de dois condutores metálicos de diferente natureza), quando colocado a uma determinada temperatura, gera uma força electromotriz (tensão eléctrica) directamente proporcional à temperatura a que se encontra. Esta relação está tabelada em (catálogo OMEGA) e foi arbitrariamente estabelecida por Matos (1996) no âmbito das aplicações de aquisição de dados que suportam também este trabalho.

Neste âmbito, e através de um sistema de minifichas (M-F) do mesmo metal da liga do termopar, o termopar de medida encontra-se ligado a uma placa de multiplexagem de

termopares (8 para 1) dotada de isolamento galvânico, Advantech, Mod.779, dotada de amplificação que, para a presente aplicação (temperaturas próximas da temperatura ambiente), foi fixado em 200. A referida placa suporta ainda um circuito de compensação de temperatura de junção fria (CJC).

Para o cálculo da temperatura a partir de termopares é necessário realizar duas medidas: uma relativamente à temperatura de referência ( $T_{CJC}$ ) e outra relativamente à temperatura propriamente dita (ver a Figura 3.4).

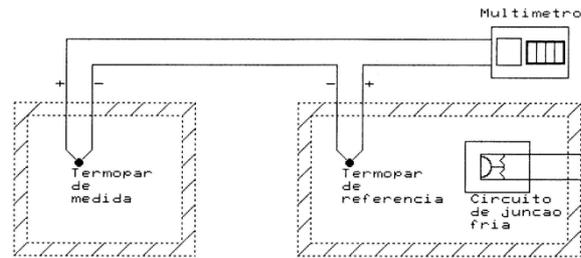


Figura 3.4 – Representação esquemática do circuito de medida de temperatura com termopares

### 3.2.1.1 TEMPERATURA DE REFERÊNCIA

O modelo arbitrário estabelecido para a regressão entre a temperatura de referência (termopar de referência a 0°C) e a resposta (força electromotriz) de um termopar de tipo K é dado pela Eq.3.1 e os respectivos coeficientes na Tabela 3.3.

$$V_{ref} [mV] = a_0 + a_1 T_{ref} + a_2 \left( \frac{1}{T_{ref}} \right) + a_3 T_{ref}^2 + a_4 \left( \frac{1}{T_{ref}} \right)^2 [K] \quad (Eq. 3.1)$$

Tabela 3.3 – Coeficientes da função de regressão múltipla da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	$r^2$	n
22,38463	- 3,151821E-02	- 7189,499	6,079107E-05	597600,8	266-343	1	76

### 3.2.1.1 TEMPERATURA DE MEDIDA

Os modelos arbitrários estabelecidos para a regressão entre a temperatura de medida (termopar de referência a 0°C) e a resposta (força electromotriz) de um termopar de tipo K são dados pelas Eqs. 3.2 e 3.3 e os respectivos coeficientes nas Tabela 3.4 e Tabela 3.5.

Caso A:

$$T [K] = a_0 + a_1 V_T [mV] \quad (Eq. 3.2)$$

Esta equação é válida para os termopares do tipo K desde  $-1^{\circ}\text{C}$  a  $+1^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 3.4 – Coeficientes da função de regressão simples da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K (caso A)

$a_0$	$a_1$	Gama [mV]	$r^2$	n
273,15	25,641	-0,039-0,039	1	3

Caso B:

$$T[\text{K}] = a_0 + a_1V + a_2\left(\frac{1}{V}\right) + a_3V^2 + a_4\left(\frac{1}{V}\right)^2 \quad [\text{mV}] \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Esta equação é válida para os termopares do tipo K desde  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $+70^{\circ}\text{C}$  excepto de  $-1^{\circ}\text{C}$  a  $+1^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 3.5 – Coeficientes da função de regressão múltipla da força electromotriz em função da temperatura para um termopar de tipo K (caso B)

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [mV]	$r^2$	n
273,17	25,185	1,359296E-03	-0,2284787	-4,58303E-05	-0,585-2,85	1	75

### 3.2.1.2 PROCEDIMENTO DE MEDIDA DA TEMPERATURA COM UM TERMOPAR

O procedimento de cálculo da temperatura através do uso de um termopar é o seguinte (ver Figura 3.4):

- Leitura da resposta  $V_{\text{CJC}}$  (Volts) do circuito de compensação de junção fria;
- Cálculo da temperatura do termopar de referência (a temperatura é idêntica à temperatura experimentada pelo circuito de compensação de junção fria (CJC)); este cálculo depende do hardware específico usado (placa Advantech, Modelo PCLD779, correspondendo a  $24,4 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ ); no presente caso a temperatura é dada de acordo com a equação seguinte

$$T_{\text{ref}}[\text{K}] = (a V_{\text{CJC}} + b) + 273,15 \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

com  $a = 40,9836$  e  $b = 0$ ;

- Cálculo da força electromotriz  $V_{\text{ref}}$  [mV] gerada por um termopar de referência tipo K à temperatura  $T_{\text{ref}}$  e com a junção de referência a  $0^{\circ}\text{C}$  de acordo com a Eq. 3.1;
- Leitura da força electromotriz do circuito de medida ( $V_{\text{Cmed}}$ , Volts) do termopar de medida (em relação ao termopar de referência), tendo em conta o respectivo

ganho do circuito amplificador usado (placa Advantech, Modelo PCLD779) de suporte aos termopares (no presente caso foi fixado em 200).

Assim a força electromotriz gerada pelo termopar de medida é dado por

$$V_{\text{med}}[\text{mV}] = \frac{V_{\text{Cmed}} 1000}{200} \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 3.5})$$

(e) Cálculo da força electromotriz do termopar ( $V_T$ , mV) com junção de referência a 0°C

$$V_T [\text{mV}] = V_{\text{med}}[\text{mV}] + V_{\text{ref}}[\text{mV}] \quad (\text{Eq. 3.6})$$

(f) Cálculo da temperatura do termopar de medida; para um termopar de tipo K e de acordo com o modelo (ver Eq. 3.2 e 3.3 e Tabela 3.4 e Tabela 3.5).

### 3.2.2 SENSOR DE PRESSÃO ABSOLUTA

O barómetro Vaisala BAROCAP<sup>®</sup> Módulo PMB100 é um transdutor compacto de pressão atmosférica.

O procedimento para determinar a pressão absoluta requer a medição da tensão de saída do módulo e a temperatura do módulo.

O procedimento de cálculo da pressão faz uso de um modelo cujos coeficientes são indicados pelo fabricante em folha que acompanha o instrumento, não sendo um certificado de calibração de acordo com a norma ISO/IEC 17025.

### 3.2.3 SENSORES DE CAUDAL

Utilizaram-se vários sensores de caudal mássico (ou caudalímetros) que são sensores que se aplicam na metrologia de caudais de gases, convertendo o fluxo mássico através do sensor num sinal eléctrico analógico proporcional.

Os caudalímetros são dispositivos electrónicos providos de um circuito eléctrico aquecido que, devido à passagem de gás, retira calor ao circuito baixando a temperatura e alterando a respectiva resistência eléctrica.

O interesse deste tipo de sensor reside no facto de serem actualmente significativamente mais baratos e acessíveis que os sistemas tradicionais de medida com base em rotâmetros.

As aplicações para este princípio de medida incluem:

- a. os “sensores de massa de ar” usadas actualmente nos automóveis para controlar a alimentação de ar/gasolina fazendo uso de sensores de fio quente;
- b. os anemómetros de fio quente usados para medir a velocidade do ar;

- c. os detectores de condutividade térmica (TCD) que se usam nos cromatógrafos, etc.

No presente trabalho foram estudados os sensores de caudal presentes na Tabela 3.6 e que se visualizam na Figura 3.5.

Tabela 3.6 – Descrição dos vários sensores de caudal utilizados

Fabricante	Modelo	Gás de calibração	Caudal máximo	Resposta	T [°C]	Linearidade
Honeywell	AWM5101VN	N <sub>2</sub>	5 Lpm	1-5VDC	-20...+70 °C	linear
Honeywell	AWM5104VN	N <sub>2</sub>	20 Lpm	1-5VDC	-20...+70 °C	linear
Omron	D6F-01A1-110	Air	1 Lpm	1-5VDC	-10...+60 °C	não linear

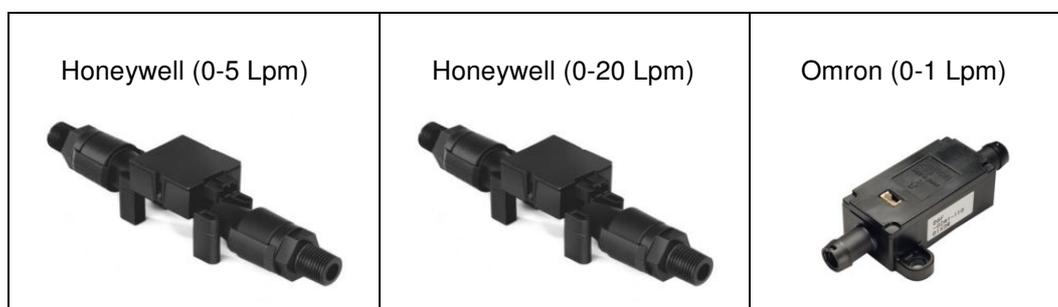


Figura 3.5 – Sensores de caudal mássico utilizados

O princípio de medida dos caudalímetros baseia-se no facto da resposta do elemento sensor depender da taxa de transferência de calor entre o elemento sensor e o gás que o atravessa. Esta taxa de transferência de calor está relacionada com o caudal mássico do gás, mas depende também das propriedades do gás, nomeadamente da condutividade térmica e da capacidade calorífica do gás.

A tecnologia destes sensores permite produzir uma força electromotriz com uma relação de proporcionalidade como caudal mássico que o atravessa. Esta relação pode ser estabelecida por calibração simples.

Relativamente à resposta dos três caudalímetros utilizados, fornecida pelo fabricante, esta encontra-se apresentada graficamente na Figura 3.6 e na Figura 3.7.

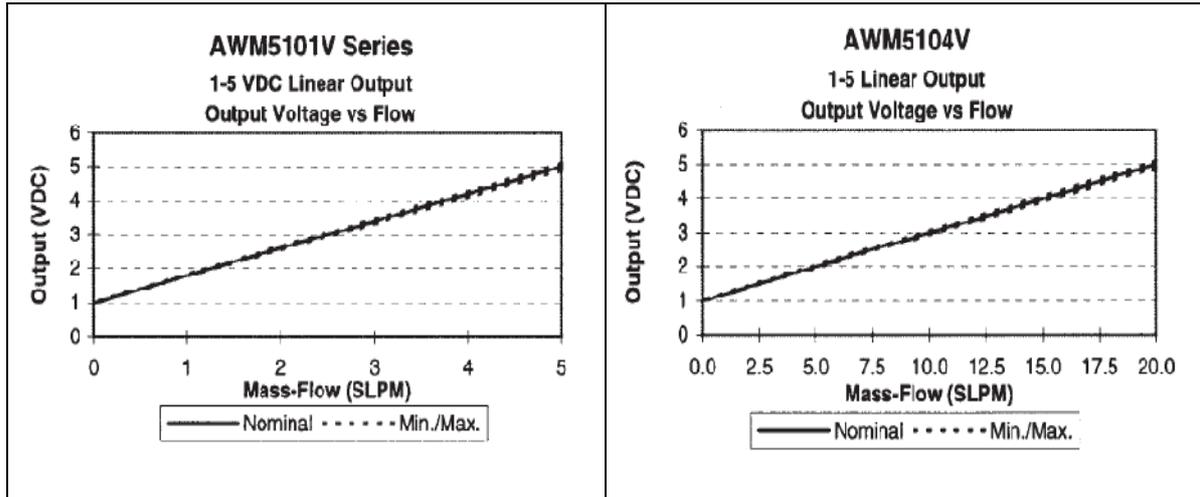


Figura 3.6 – Caudal mássico vs resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) e Honeywell (0-20 Lpm) respectivamente dada pelo fabricante

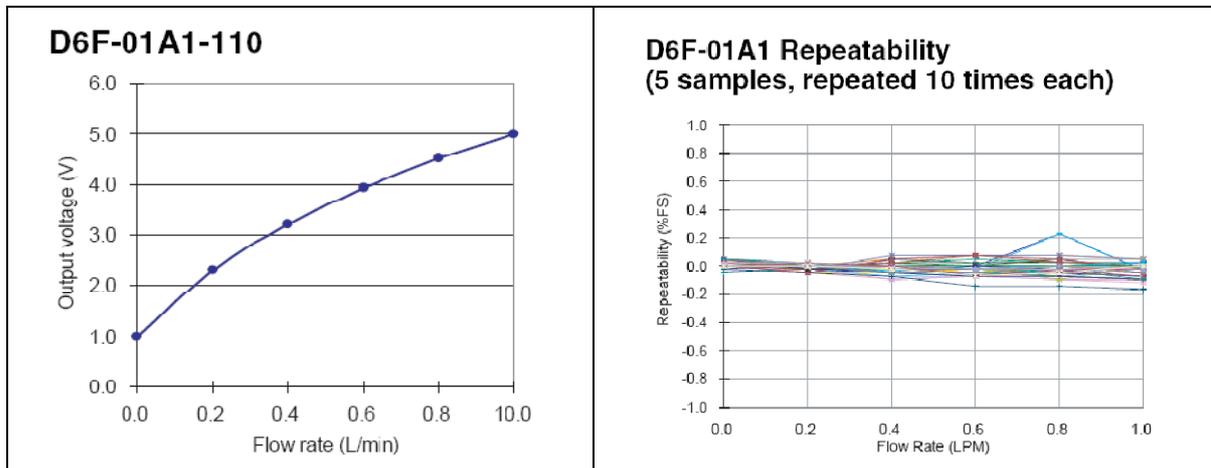


Figura 3.7 – Caudal mássico vs resposta e ensaio de repetibilidade do sensor Omron (0-1 Lpm)

### 3.2.4 SENSORES DE COMPOSIÇÃO GASOSA

Os sensores de composição gasosa utilizados neste trabalho foram, nomeadamente, um sensor de dióxido de carbono, um sensor de amoníaco, um sensor de humidade relativa e temperatura e quatro sensores de oxigénio. Relativamente aos sensores de oxigénio, foram utilizados dois tipos distintos de sensores: sensores lambda (três modelos da marca Bosch) e uma célula galvânica (GS, KE-25).

Na avaliação de sensores de composição gasosa foram usados, quando apropriado, gases calibrados sob a forma de misturas em garrafas de aço. Os sensores de composição gasosa ensaiados constam da Figura 3.8.



Figura 3.8 – Sensores de composição gasosa utilizados

De seguida será feita uma breve descrição dos vários sensores usados relativamente a marca e modelo, áreas de aplicação, princípio de medida e resposta fornecida pelo fabricante para cada sensor.

#### 3.2.4.1 SENSOR DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)

O sensor de dióxido de carbono utilizado, de marca Vaisala, era composto por uma sonda (GMP221) e por um módulo que comunica com a respectiva sonda (GMB220ACB).

Este módulo encontra-se optimizado para a integração em equipamentos tais como: controlo dos níveis de CO<sub>2</sub> em estufas, sistemas de incubação, cubas de fermentação, sistemas de alarmes e sistemas integrados.

Vapor de água, poeira e substâncias químicas não afectam as medições podendo este tipo de sensor ser utilizado em ambientes agrestes e húmidos.

Este tipo de sonda possui ainda a vantagem de poder ser removida, recolocada ou substituída a qualquer momento sem que haja necessidade de recalibração ou ajuste.

Quanto ao princípio de medida este sensor faz uso de um dispositivo de silício e assenta num princípio de absorção de radiação na zona do espectro correspondente ao infravermelho não-dispersivo (NDIR), sob a forma de um feixe simples de duplo comprimento de onda. O manual do sensor é omissivo nas interferências a que pode ser sujeito, em particular do vapor de água.

Embora o fabricante indique dispor de um laboratório acreditado no âmbito da norma ISO/IEC 17025 relativo às condições de ensaio de temperatura, pressão e caudal mássico, ou seja com garantia de rastreabilidade, o certificado de calibração que acompanha o sensor não cumpre as especificações da referida norma para um laboratório acreditado para a calibração deste sensor. A equação de calibração do sensor que o fabricante indica é dada por

$$C_{CO_2} [\%] = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 3.7})$$

em que  $a_0=0$  e  $a_1=4,0$  [%<sub>CO2</sub>/Volt].

### 3.2.4.2 SENSOR DE OXIGÉNIO DE CÉLULA GALVÂNICA (GS)

O sensor de oxigénio GS, modelo KE-25, é uma célula galvânica que foi desenvolvida no Japão em 1985. Tem como características o facto de:

- ter uma longa expectativa de vida (cerca de 5 anos no ar ambiente);
- não ter praticamente nenhuma influência do CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>;
- possuir uma excelente durabilidade química;
- funcionar em condições normais de temperatura ambiente;
- possuir um sinal de saída estável
- ser de baixo custo;
- e não ser exigido tempo de aquecimento.

O modelo de resposta do sensor indicado pelo fabricante é dado pela Figura 3.9. A utilização deste sensor necessitou de um circuito de amplificação de sinal (ganho de 100) compatível com o sistema de aquisição de dados utilizado.

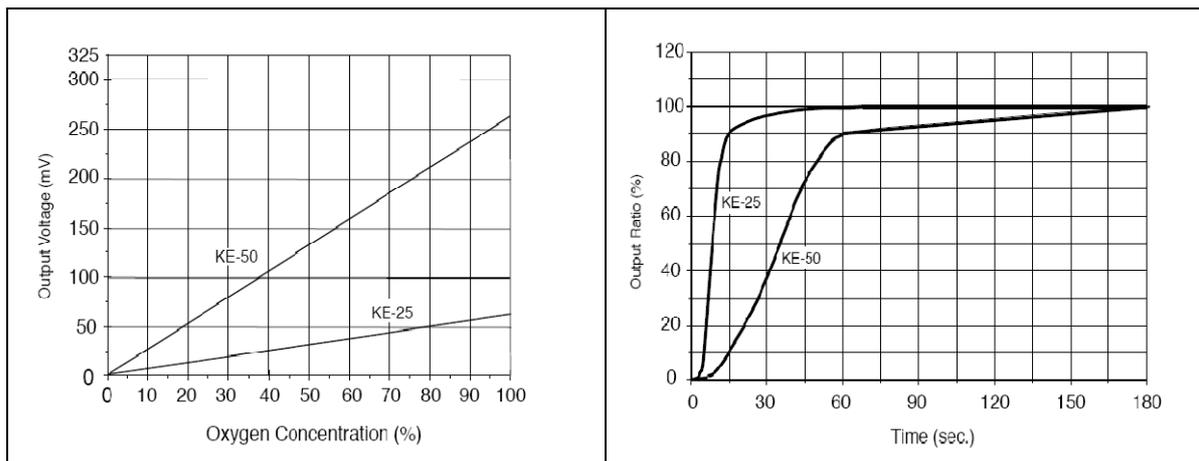


Figura 3.9 – Concentração de O<sub>2</sub> vs resposta e tempo de resposta do sensor GS KE-25

O princípio de medida deste sensor é idêntico ao de uma célula electroquímica.

### 3.2.4.3 SENSORES DE OXIGÉNIO DE ZIRCÓNIO

Durante as operações de combustão ocorre um fenómeno natural importante, as moléculas de oxigénio procuram deslocar-se da alta concentração na atmosfera ambiente (ar de referência) para a baixa concentração na saída dos gases do forno. Este fenómeno natural é o princípio no qual os sensores de oxigénio operam.

Os sensores de zircónio, também conhecidos como sondas lambda, são dispositivos, usados na monitorização da concentração de oxigénio nos mais diversos sistemas de combustão (desde a combustão de carvão em centrais térmicas até aos automóvel). Este tipo de sensor é fabricado em dióxido de zircónio (um material cerâmico), coberto interna e externamente por uma fina camada de platina microporosa. Esse sensor é na verdade uma célula galvânica (funciona como se fosse uma pilha) é excitado pela temperatura e pela diferença de concentração de oxigénio entre ambos os lados da camada de zircónio.

A resposta destes sensores obedece à equação de Nernst das células electroquímicas

$$E = 0,0215 T \ln \frac{C_{O_2,ref}}{C_{O_2,med}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

em que E é a resposta do sensor [mV], T é a temperatura absoluta do sensor [K],  $C_{O_2,ref}$  é a concentração de oxigénio na superfície interna do sensor (normalmente a do ar ambiente com 20,9% oxigénio) e  $C_{O_2,med}$  é a concentração de oxigénio na superfície externa do sensor exposta ao gás a medir.

Como se depreende da equação anterior, a resposta destes sensores ao oxigénio é logarítmica, portanto fortemente não linear e dependente ainda da temperatura (ver exemplo na Figura 3.10).

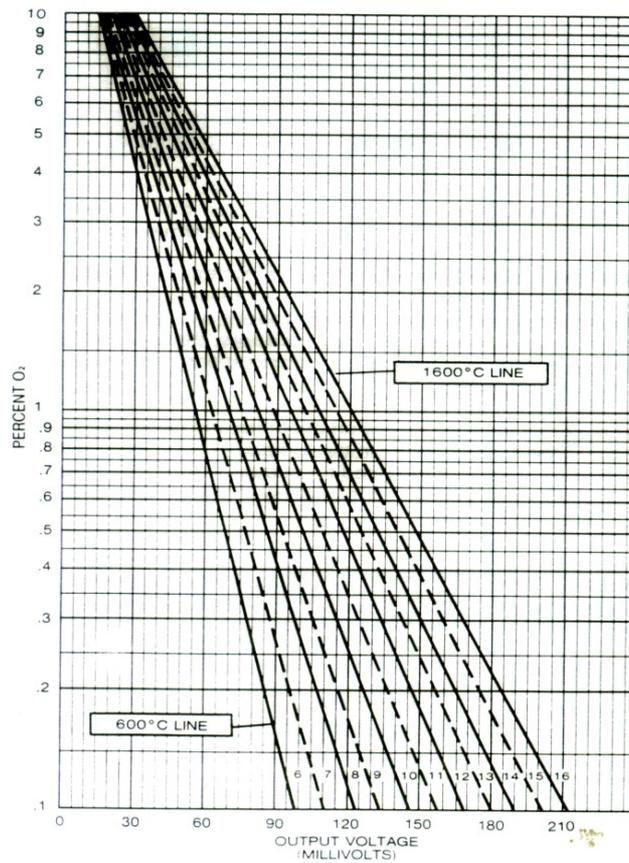


Figura 3.10 - Resposta do sensor lambda à presença de oxigénio

Foram testados três sensores lambda da marca Bosch, Modelos LS03, LS615 e LSM11. Estes modelos de sensores têm a particularidade de necessitarem de ser aquecidos para operarem adequadamente; as temperaturas de funcionamento das sondas de zircónio devem ser superiores a 600°C.

Relativamente aos sensores lambda utilizados (Bosch) a Figura 3.11 ilustra as curvas características de resposta.

A utilização deste tipo de sensor necessitou de um circuito de amplificação de sinal (ganho de 200) compatível com o sistema de aquisição de dados utilizado e ainda de um circuito de aquecimento para manter a temperatura do sensor (12VDC).

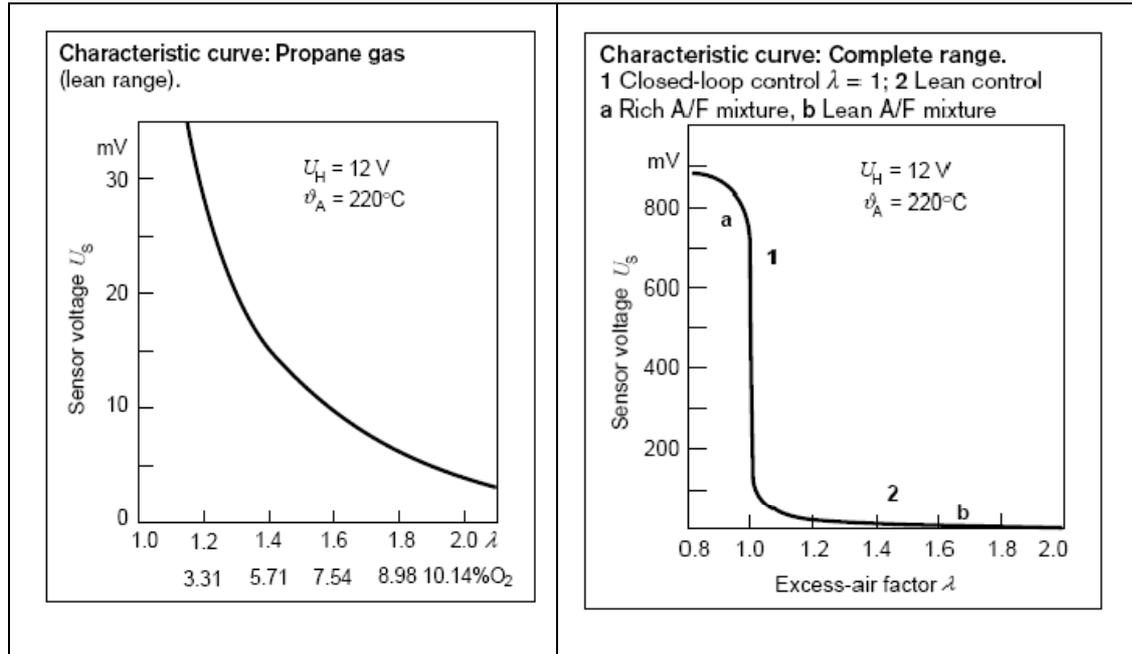


Figura 3.11 – Curvas características de resposta dos sensores lambda Bosch

#### 3.2.4.4 SENSOR DE HUMIDADE RELATIVA E TEMPERATURA

O sensor de humidade relativa apresentado é da marca Vaisala. O equipamento é composto por um módulo de condicionamento de sinal e alimentação (HMM211) e por uma sonda de humidade relativa e temperatura integrados.

Este tipo de módulos é concebido especialmente para medições de humidade relativa em ambientes fechados com elevada temperatura e humidade.

O princípio de medida deste sensor de humidade assenta no uso de um polímero em filme que modifica a capacidade eléctrica de um circuito em função da quantidade de vapor água que mantém adsorvido e em equilíbrio com a atmosfera que o circunda; trata-se de um sensor de humidade relativa. Nestas circunstâncias para determinar o conteúdo em vapor é essencial medir em simultâneo a temperatura junto ao sensor de humidade; a temperatura é medida com uma resistência de platina (Pt100).

De forma idêntica ao que foi referido na secção 3.2.4.1 relativo às condições de rastreabilidade de calibração do sensor de  $\text{CO}_2$ , verifica-se que o certificado de calibração do sensor de humidade relativa e de temperatura não cumpre com a norma ISO/ IEC 17025. A equação de calibração do sensor de humidade relativa que o fabricante indica no certificado de calibração é dada por

$$\text{HR}(\%) = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 3.9})$$

em que  $a_0=0,0$  e  $a_1=20,0$  [%HR/Volt], e a equação de calibração do sensor de temperatura que acompanha o sensor é dada por

$$T(^{\circ}\text{C}) = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 3.10})$$

em que  $a_0=0,0$  e  $a_1=20,0$  [ $^{\circ}\text{C}/\text{Volt}$ ] para a gama de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$

### 3.2.4.5 SENSOR DE AMONÍACO ( $\text{NH}_3$ )

Para a determinação de amoníaco foi utilizado neste trabalho o sensor da marca Figaro, modelo TGS826 em que a parte sensorial é feita de óxido de metal semi-condutor que possui uma baixa condutividade ao ar limpo. Na presença de um gás detectável, a condutividade do sensor aumenta dependendo da concentração de gases na atmosfera. Este tipo de sensor tem alta sensibilidade ao gás amoníaco. Um simples circuito eléctrico pode converter a variação da condutividade para um sinal que corresponde à concentração do gás. Neste trabalho foi elaborado um circuito eléctrico que permitisse este efeito.

Este sensor pode detectar concentrações baixas como 30 ppm no ar e é ideal para aplicações críticas em matéria de segurança tais como fugas de amoníaco em sistemas de refrigeração e detecção de amoníaco no domínio agrícola.

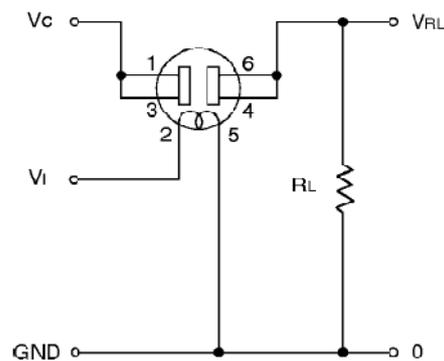


Figura 3.12 – Circuito básico de medida utilizado no sensor de amoníaco

Quanto ao modelo de resposta do sensor dada pelo fabricante, este apresenta dois gráficos. O primeiro ilustra as características típicas de sensibilidade, (ensaios realizados sob condições normais), em que no eixo do x se encontra a concentração de amoníaco em ppm e no eixo do y o rácio das resistências do sensor em que  $R_S$  é a resistência do sensor de vários gases testados a várias concentrações e  $R_0$  a resistência do sensor a 50 ppm de amoníaco. O segundo gráfico mostra a dependência das características típicas de humidade relativa e temperatura, em que no eixo do x temos representado a temperatura ambiente e no eixo do y novamente o rácio das resistências do sensor em que  $R_S$  é a resistência do sensor a 50 ppm à várias humidades relativas e temperaturas e  $R_0$  a resistência do sensor a 50 ppm de amoníaco a  $20^{\circ}\text{C}$  e humidade relativa de 65% (ver Figura 3.13).

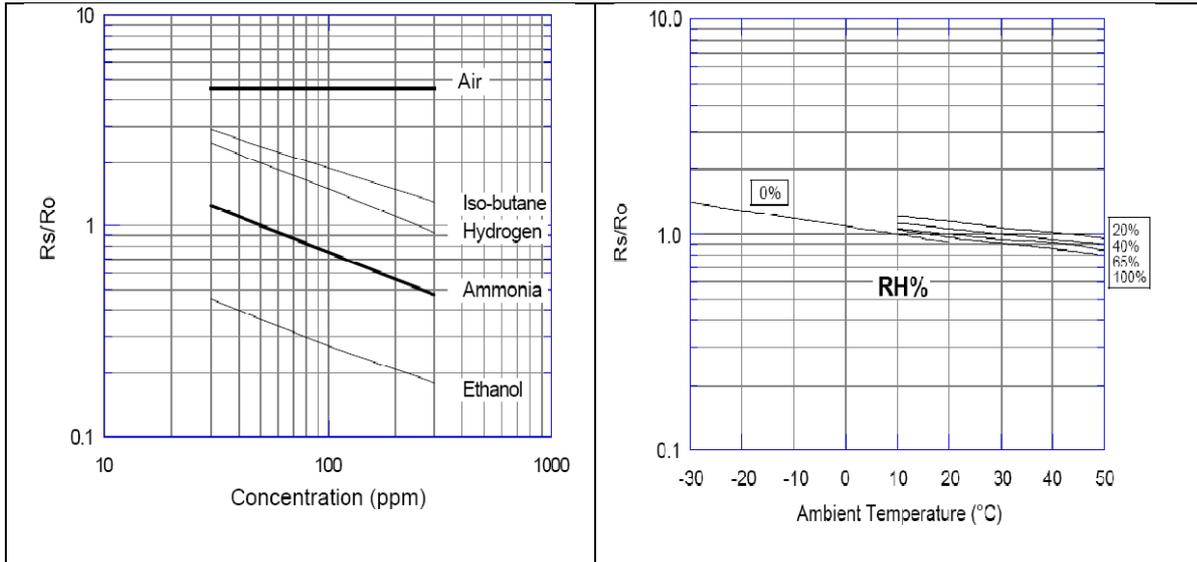


Figura 3.13 – Concentração de  $\text{NH}_3$  vs  $R_s/R_0$  e temperatura ambiente vs  $R_s/R_0$  para várias humidades relativas dado pelo fabricante do sensor Figaro

### 3.3 SISTEMA ELECTRÓNICO DE CONTROLO E AMOSTRAGEM

O sistema electrónico de controlo e amostragem usado neste trabalho inclui o equipamento de controlo e amostragem (hardware) e a respectiva programação (software).

#### 3.3.1 EQUIPAMENTO DE CONTROLO E AMOSTRAGEM

Ao equipamento descrito (circuito pneumático e sensores) deve ainda acrescentar-se um conjunto de dispositivos eléctricos e electrónicos de apoio à operação (ver Figura 3.14).

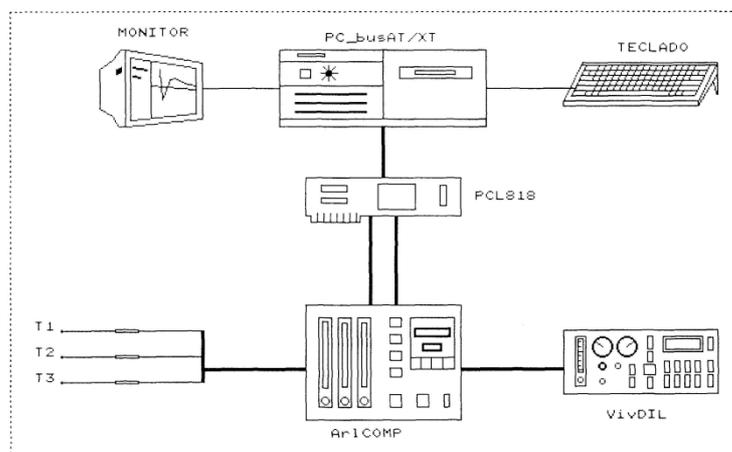


Figura 3.14 – Articulação geral dos diferentes dispositivos ligados ao controlo e amostragem

A operação de todo o sistema assenta num computador pessoal (bus ISA, processador 486, a 66MHz) dotado de uma placa de aquisição de dados da marca Advantech, modelo PCL818, com uma resolução de conversão analógico-digital (ADC) de 12 bits, 8 canais de entrada analógica (8 ADC diferenciais), 16 bits de saída digital (sob a forma de 2 portas de 8 bits OD) e ainda funcionalidades adicionais não utilizadas no âmbito deste trabalho.

A referida placa de aquisição articula-se através de “flat-cables” com “daughter boards”. A daughter board” FOAM 17 é uma placa de multiplexagem de 12 entradas analógicas em 6, suporta as ligações físicas aos sensores, veiculando as respectivas respostas para o computador. Em alguns dos casos essas ligações não são directas aos sensores necessitando da interposição de circuitos de multiplexagem no caso dos termopares (placa Advantech, mod. 779, de multiplexagem de 8 em 1 e amplificação) e de circuitos de amplificação no caso dos sensores de oxigénio.

A saída digital (sob a forma de 2 portas de 8 bits) é usada para operar e controlar o funcionamento do hardware: a) a selecção do termopar a medir é efectuada através de um byte de 4 bits da saída digital OD (779); a selecção da entrada analógica (FOAM17), a selecção e a operação do circuito de relés (Placa Advantech, mod PCLD786,) de comando do circuito do gás a enviar para medida nos sensores (ArlCOMP e VivDIL).

### *3.3.2 PROGRAMAÇÃO DE CONTROLO E AMOSTRAGEM*

A operação dos sensores inclui quer o controlo pneumático dos circuitos de gás activos em cada instante (gás zero, de calibração ou de amostragem), a selecção do termopar de medida e a leitura da respectiva resposta. O número e o tipo de sensores, a leitura dos sensores de acordo com o período de amostragem, as diferentes tarefas a executar de operação do hardware, etc. só são possíveis mediante a programação adequada da placa de aquisição referida. Para este efeito foi desenvolvido um programa de funcionalidades múltiplas destinado a facilitar a realização das diferentes operações de controlo e de metrologia: programa VivCAL.

O desenvolvimento desta aplicação ocorreu em resposta à necessidade das diferentes tarefas a realizar no âmbito o trabalho, dada a respectiva especificidade. Contudo serviu já para o desenvolvimento (e actualização) de outras aplicações no âmbito do Laboratório em que este trabalho ocorre. Acrescente-se, contudo, que também o programa desenvolvido tirou também partido de um largo conjunto de rotinas já desenvolvidas para outras aplicações e que estavam disponíveis no Laboratório.

A interface principal desta aplicação vem dada na Figura 3.15

```

"X - Fim de alterações "
"   *** FUNCOES BASICAS ***   "
"A - Inicialização da TEMPERATURA (CJC) e PRESSAO ATMOSFERICA "
"B - Leitura da TEMPERATURA "
"C - Leitura da CONCENTRACAO GASOSA "
"D - Leitura da CONCENTRACAO esperada de VAPOR numa MISTURA GASOSA "
"E - Leitura do CAUDAL MISTURA GASOSA em caudalímetros "
"   *** FUNCOES DE ENSAIO ***   "
"G - Ensaio de evaporação "
"   *** FUNCOES DE CALIBRACAO ***   "
"K - Calibração de sensores de pressão "
"L - Calibração simples de sensores de gás "
"N - Calibração simples de caudalímetros "
"O - Calibração dinâmica de sensores de gás "
"P - Calibração dinâmica de sensores de vapor "
"Q - Calibração dinâmica de sensores de caudal mássico "
"   *** FUNCOES DE CONTROLO DO SISTEMA REACCIONAL COMPOSTAGEM ***   "
"V - Selecciona COMP "

```

Figura 3.15 – Menu principal do programa de aquisição automática de dados VivCAL

Não cabendo aqui a explicação detalhada da programação, faz-se notar que esta faz a implementação dos modelos de resposta dos sensores, conceitos de calibração, preparação de misturas de gases e vapores atrás referidos. Esta programação aplicável à placa de aquisição automática de dados foi desenvolvida em linguagem QuickBasic v4.5, para DOS.

### 3.3.3 PROGRAMAÇÃO DE TRATAMENTO E ANÁLISE DE RESULTADOS

O tratamento dos resultados obtidos foi realizado com o programa MS-Excel do Microsoft Office e com aplicações específicas desenvolvidas para ambiente MS-DOS. Esses programas incluem:

- O programa REGMUL de cálculo dos coeficientes de regressão multivariável, usado no apoio à determinação dos modelos arbitrários de regressão; o programa VivCAL dispõe também de um procedimento de regressão mas apenas de primeiro grau (regressão linear simples);
- O programa DILAR de cálculo do caudal e da composição de uma mistura gasosa a partir de um conjunto de misturas gasosas conhecidas, eventualmente uma delas transportando vapor preparado a partir da evaporação de um líquido puro ou solução de  $\text{NH}_3$ ; este programa encontra-se também implementado no próprio programa de aquisição de dados (VivCAL).
- O programa DILY de cálculo da massa de solução evaporada, da massa de  $\text{NH}_3$  evaporada e da concentração de  $\text{NH}_3$  na solução ao longo do ensaio de evaporação, a partir dos dados de aquisição produzidos no âmbito do programa VivCAL. Este programa aplica-se também à análise de ensaios de evaporação com vapor de água.

## 4 PROCEDIMENTOS E ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO

Neste capítulo apresenta-se os procedimentos de calibração simples e dinâmica de sensores de caudal mássico, de calibração simples e dinâmica de sensores de composição, de calibração dinâmica do sensor de amoníaco, os procedimentos referentes à preparação e padronização da solução de trabalho de  $\text{NH}_3$  destinada aos ensaios de preparação de misturas gasosas de amoníaco e refere-se ainda o circuito de ensaio preliminar realizado ao sensor de humidade relativa.

### 4.1 CALIBRAÇÃO SIMPLES DE SENSORES DE CAUDAL

No presente trabalho o instrumento calibrador utilizado para a calibração dos dois sensores de caudal mássico sujeitos a uma calibração simples, sensor Omron (0-1 Lpm) e Honeywell (0-5 Lpm), foi o contador de gás húmido de  $0,5 \text{ L.rotação}^{-1}$  para o sensor de caudal de 1 Lpm e de  $5 \text{ L.rotação}^{-1}$  para o sensor de caudal de 5 Lpm. As curvas de calibração foram calculadas através do programa REGMUL ou através do programa Excel e o programa utilizado para a realização dos ensaios de calibração dos sensores de caudal foi o VivCAL.

A calibração de sensores de caudal com contador de gás húmido é a técnica mais precisa, frequente e adequada. Os contadores de gás húmido usuais de maiores dimensões apresentam um limite de utilização de cerca de  $80 \text{ L.min}^{-1}$  e os mais pequenos cerca de  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ . Para caudais inferiores é mais conveniente o uso de medidores de bolha de sabão. É a técnica adequada para a maioria das finalidades laboratoriais.

Para a calibração simples de um sensor de caudal mássico o material necessário é o seguinte: o sensor de caudal mássico a calibrar, um contador de gás húmido  $0,5 \text{ L.rotação}^{-1}$  e/ou contador de gás húmido  $5 \text{ L.rotação}^{-1}$ , um termopar, um sensor de pressão atmosférica, gases de calibração ( $\text{CO}_2$ , Ar e  $\text{O}_2$  em garrafa com redutor de pressão;  $\text{N}_2$ , AirR e AirS da rede), acessórios de ligação, válvulas de regulação, tubos, o sistema pneumático, o sistema de controlo e aquisição de dados (ver Figura 4.1).

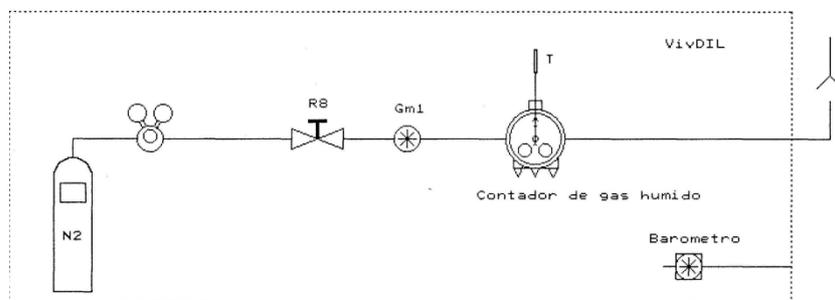


Figura 4.1 – Circuito pneumático de calibração simples de um caudalímetro

O procedimento adoptado para efectuar a calibração simples de sensores de caudal foi o seguinte:

- (a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.1
- (b) Ajustar a pressão de saída da garrafa através do respectivo redutor;
- (c) Executar o Programa VivCAL;
- (d) Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A;
- (e) Seleccionar a opção N (calibração simples de caudalímetros), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gases usados, fracção molar, etc);
- (f) Ajustar o caudal na válvula R8 para um dado valor de resposta e deixar estabilizar a resposta do sensor;
- (g) Dar início à aquisição de dados deixando o computador adquirir um certo número de dados (no mínimo 6 aquisições), em que a contagem do tempo é activada (deixando no mínimo completar uma volta no contador de gás húmido);
- (h) Terminar a aquisição de dados e indicar o volume inicial e final do contador de gás húmido, o computador calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica e resposta do sensor), os caudais volumétricos e mássicos e regista a informação em ficheiro de dados;
- (i) Repetir os procedimentos (g) e (h) mais duas vezes para o mesmo caudal;
- (j) Repetir os procedimentos (f) a (i), para vários caudais de forma a corresponder a incrementos de 0,5 volts na resposta do sensor.

No final o programa VivCAL realiza a regressão linear do caudal mássico em função da resposta do sensor para o conjunto de dados obtido e guarda a informação num ficheiro. Em alternativa, é possível exportar o ficheiro de dados para os programas REGMUL ou Excel e realizar a regressão linear.

## **4.2 CALIBRAÇÃO DINÂMICA DE SENSORES DE CAUDAL**

A calibração de sensores de caudal mássico para grandes caudais através do contador de gás húmido não é possível sendo então necessário recorrer ao método da calibração dinâmica (método de diluição). No trabalho experimental efectuado, o sensor de caudal sujeito a uma calibração dinâmica foi o sensor Honeywell (0-20 Lpm) e usou-se o CO<sub>2</sub> como traçador, tendo em conta que estava disponível um sensor de CO<sub>2</sub> adequadamente calibrado.

Para a calibração dinâmica de um caudalímetro o material necessário é o seguinte: o sensor de caudal mássico a calibrar, um sensor de caudal mássico para caudais menores já calibrado, um termopar, um sensor de pressão atmosférica, gás de calibração (CO<sub>2</sub>, Ar e O<sub>2</sub> em garrafa com redutor de pressão; N<sub>2</sub>, AirR e AirS da rede), gás traçador puro ou diluído em garrafa com redutor de pressão, acessórios de ligação, válvulas de regulação, tubos, o sistema pneumático, o sistema de controlo e aquisição de dados (ver Figura 4.2).

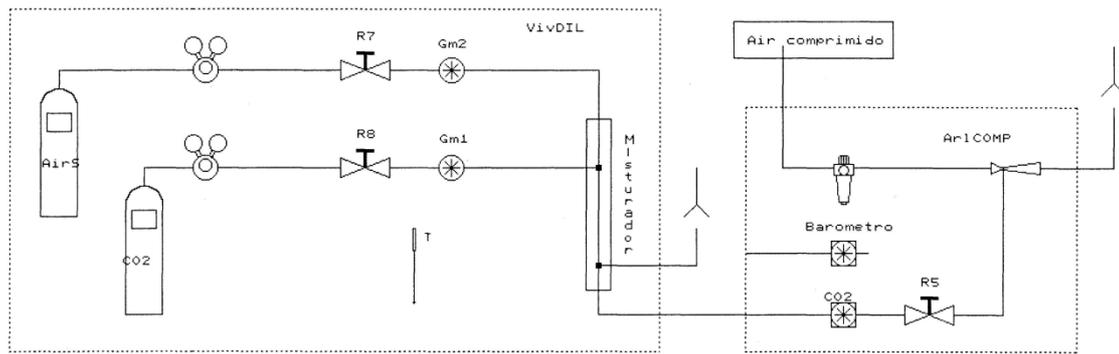


Figura 4.2 – Circuito pneumático de calibração dinâmica dum sensor de caudal mássico

O procedimento a realizar para efectuar a calibração dinâmica de sensores de caudal é o seguinte:

- (a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.2;
- (b) Ajustar a pressão de saída da garrafa através do respectivo redutor;
- (c) Executar o Programa VivCAL;
- (d) Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A;
- (e) Seleccionar a opção Q (calibração dinâmica de caudalímetros), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, etc.);
- (f) Ajustar os caudais dos dois sensores de caudal com as válvulas V7 e V10 e deixar estabilizar a resposta do sensor de composição ( $\text{CO}_2$ );
- (g) Dar início à aquisição de dados deixando o computador adquirir um certo número de dados (no mínimo 6 aquisições);
- (h) Terminar a aquisição de dados. O computador calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica, caudal mássico e concentração de  $\text{CO}_2$  da mistura, e a resposta do sensor de caudal mássico em calibração, Volts), de seguida calcula o caudal mássico do sensor em calibração (Gm2) e finalmente regista a informação em ficheiro de dados;
- (i) Repetir os procedimentos (g) e (h) mais duas vezes para os mesmos caudais;
- (j) Repetir os procedimentos (f) a (i), para vários caudais de forma a corresponder a incrementos de 0,5 volts na resposta do sensor.

No final dos ensaios o programa VivCAL calcula ainda a regressão linear do caudal mássico em função da resposta do sensor para o conjunto de dados obtido e guarda a informação num ficheiro. Em alternativa, pode-se exportar o ficheiro de dados para os programas REGMUL ou Excel e realizar a regressão linear.

#### 4.2.1 CÁLCULO DO CAUDAL MÁSSICO DE UMA MISTURA ATRAVÉS DUM SENSOR DE CAUDAL MÁSSICO

Após a descrição dos modelos de cálculo sobre os factores de resposta, cálculo do caudal mássico de um gás simples e de uma mistura em relação ao azoto, o procedimento de cálculo do caudal mássico de uma dada mistura através de um sensor de caudal mássico é o seguinte:

- Medir a resposta do sensor de caudal mássico,  $V$ , Volts;
- Calcular o caudal mássico de gás de referência ( $N_2$ ), estabelecido por calibração simples com  $N_2$  para o sensor de caudal mássico (regressão do primeiro grau, se o sensor for linear), dado por:

$$G_{m,N_2} = a_{0,N_2} + a_{1,N_2} V \quad (\text{Eq. 4.1})$$

no caso de resposta não linear vem

$$G_{m,N_2} = a_{0,N_2} + a_{1,N_2} V + a_{2,N_2} V^2 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

- Calcular o factor de resposta da mistura ( $\Phi_{M,N_2}$ )

$$\Phi_{M,N_2} = M_G \sum \frac{f_{i,N_2}}{y_i M_i} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

em que a massa molar da mistura é dada por

$$M_G = \sum y_i M_i \quad (\text{Eq. 4.4})$$

- Calcular o caudal mássico da mistura

$$G_{mM} = G_{m,N_2} \Phi_{M,N_2} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

### 4.3 CALIBRAÇÃO SIMPLES DE SENSORES DE COMPOSIÇÃO

O sensor de composição que foi sujeito a uma calibração simples foi o sensor de dióxido de carbono Vaisala (0-20%) com uma garrafa de gás de calibração composta por 15% de  $CO_2$  em 85% de  $N_2$ .

Para a calibração simples de um sensor de composição o material necessário é o seguinte: o sensor de composição a calibrar, garrafa de gás de calibração (15% de  $CO_2$  em azoto) com redutor de pressão, garrafa de gás ZERO (exemplo  $N_2$ , N50) com redutor de pressão ou gás de rede, acessórios de ligação, válvulas de regulação, tubos, o sistema pneumático, o sistema de controlo e aquisição de dados (ver Figura 4.3).

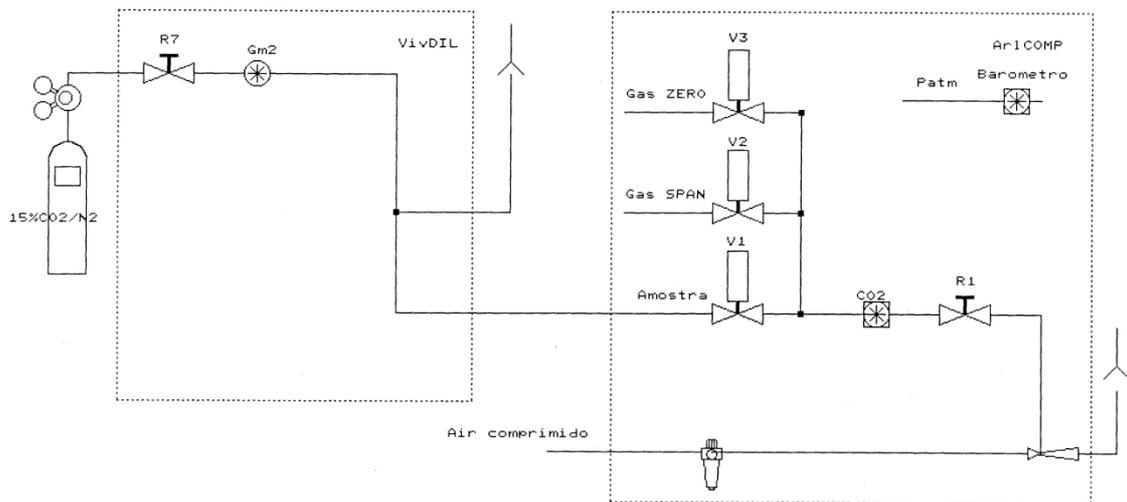


Figura 4.3 – Circuito pneumático de calibração simples do sensor de dióxido de carbono Vaisala (0-20%)

O procedimento a realizar para efectuar a calibração simples do sensor de composição é o seguinte:

- (a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.3
- (b) Ajustar a pressão de saída da garrafa através do respectivo redutor;
- (c) Executar o Programa VivCAL;
- (d) Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A;
- (e) Seleccionar a opção L (calibração simples de sensores de gás), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, etc.);
- (f) Ajustar o caudal do sensor de caudal mássico com a válvula ... para um dado valor de resposta e deixar estabilizar a resposta do sensor de composição;
- (g) Dar início à aquisição de dados deixando o computador adquirir um certo número de dados (no mínimo 6 aquisições);
- (h) Terminar a aquisição de dados. O computador regista a informação, nomeadamente a concentração do gás,  $C_{CO_2, \%}$  e a resposta do sensor de composição gasosa, Volts ( $CO_2$ ) em ficheiro de dados;
- (i) Repetir os procedimentos (f) e (g) para gás ZERO também as vezes desejadas

No final da calibração simples de um sensor de composição o programa VivCAL realiza a regressão linear da concentração de  $CO_2$  em função da resposta do sensor para o conjunto de dados obtido e guarda a informação num ficheiro. Em alternativa, pode-se exportar o ficheiro de dados para os programas REGMUL ou Excel e realizar a regressão linear.

#### 4.4 CALIBRAÇÃO DINÂMICA DE SENSORES DE COMPOSIÇÃO

Para a calibração dinâmica de um sensor de composição o material necessário é o seguinte: o sensor de composição a calibrar, sensores de caudal mássico já calibrados, termopar, sensor de pressão atmosférica, gás de calibração ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , AirR), gás de diluição ou arraste ( $\text{N}_2$ , AirS), acessórios de ligação, válvulas de regulação, tubos, o sistema pneumático, o sistema de controlo e aquisição de dados (ver Figura 4.4).

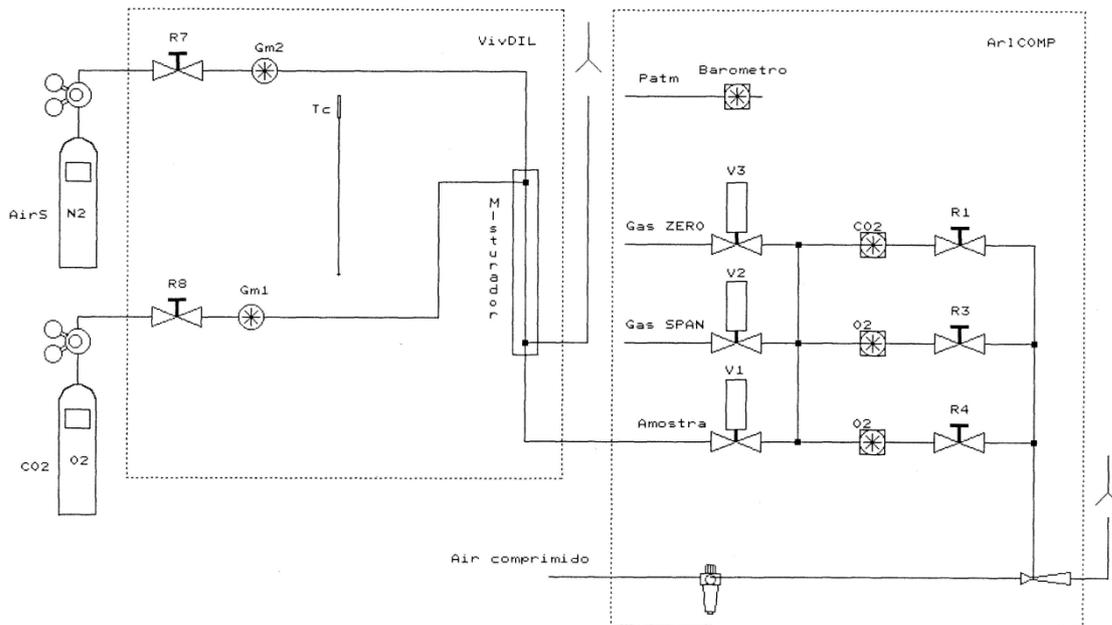


Figura 4.4 – Circuito pneumático de calibração dinâmica de um sensor de composição

O procedimento a realizar para efectuar a calibração dinâmica de sensores de gás é o seguinte:

- Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.4
- Ajustar a pressão de saída da garrafa através do respectivo redutor;
- Executar o Programa VivCAL;
- Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A;
- Seleccionar a opção O (calibração dinâmica de sensores de gás), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, etc.);
- Ajustar os caudais dos dois sensores de caudal mássico para um dado valor de resposta e deixar estabilizar a resposta do sensor de composição;
- Dar início à aquisição de dados deixando o computador adquirir um certo número de dados (no mínimo 6 aquisições)
- Repetir os procedimentos (f) e (g) para diferentes respostas do sensor de composição

- (i) Terminar a aquisição de dados. O computador calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica, caudal mássico de gás da mistura e a resposta do sensor de composição em calibração, Volts), de seguida calcula a concentração de gás do sensor de composição em calibração e finalmente regista a informação em ficheiro de dados;
- (j) Repetir os procedimentos (g) e (h) mais duas vezes para os mesmos caudais;
- (k) Repetir os procedimentos (f) a (i), para vários caudais de forma a corresponder a incrementos de 0,5 volts na resposta do sensor.

No final dos ensaios o programa VivCAL calcula ainda a regressão linear da concentração de gás em função da resposta do sensor de composição para o conjunto de dados obtido e guarda a informação num ficheiro. Em alternativa, pode-se exportar o ficheiro de dados para os programas REGMUL ou Excel e realizar a regressão linear.

Todos os resultados referentes a calibração simples e dinâmica de sensores de composição (sensor de dióxido de carbono Vaisala 0-20%, sensor de oxigénio GS 0-100% e sensores de oxigénio Bosch) encontram-se na secção dos resultados e discussão e em anexos.

#### 4.5 ENSAIO DE SENSORES DE VAPOR DE H<sub>2</sub>O (OU HUMIDADE RELATIVA)

O sensor de humidade relativa foi sujeito apenas a um ensaio preliminar tendo em vista o cálculo comparado da taxa de evaporação a partir de um vaso com água, por diferentes processos. O circuito de ensaio encontra-se na figura seguinte.

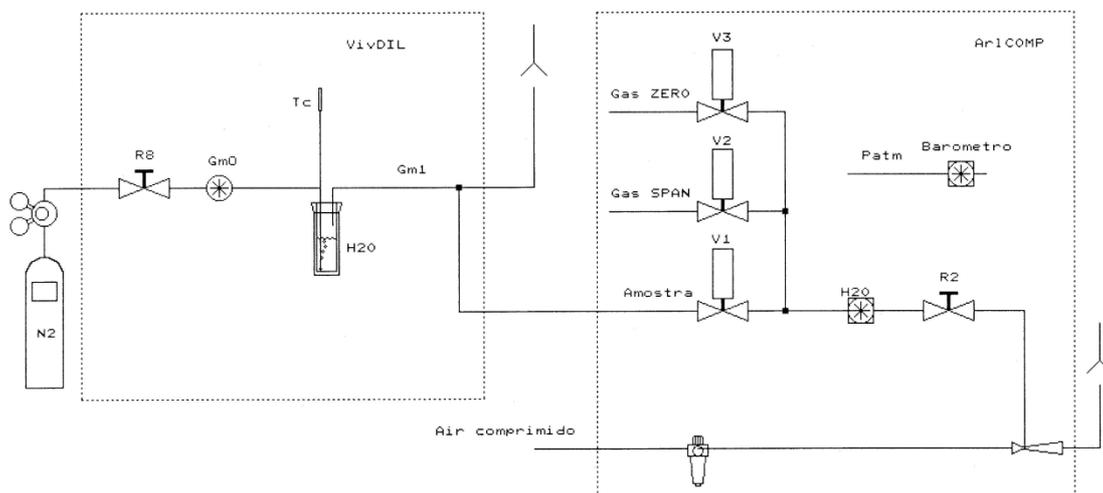


Figura 4.5 – Circuito pneumático de ensaio de um sensor de vapor de água

## 4.6 CALIBRAÇÃO DINÂMICA DE SENSORES DE AMONÍACO

Como já foi referido, o uso de sensores de amoníaco em metrologia de gases necessita de um modelo adequado e de um conjunto de procedimentos destinados à validação do modelo e calibração do sensor.

Para o referido efeito foi necessária a elaboração de um conjunto de procedimentos específicos. Numa primeira fase foi preparada uma solução aquosa contendo uma concentração conhecida de amoníaco (solução de trabalho). Numa segunda fase a solução de trabalho foi sujeita a um procedimento de calibração para a padronização da concentração efectiva de  $\text{NH}_3$ , por comparação com soluções padrão de  $\text{NH}_3$ . Numa terceira fase foi efectuada a avaliação da eficiência do processo de vaporização do amoníaco e da aproximação considerada de que, à saída, o gás de arraste se encontra em equilíbrio com a solução aquosa em termos de  $\text{NH}_3$ . Numa quarta fase a solução base foi sujeita a vaporização com gás de arraste e diluída com um caudal de ar seco para efeitos de geração de diferentes concentrações em fase gasosa para o ensaio do sensor de amoníaco.

Para preparar uma mistura gasosa de concentração conhecida em  $\text{NH}_3$  pelo método da diluição dinâmica deve configurar-se o sistema de preparação de misturas gasosas de acordo com a Figura 4.6.

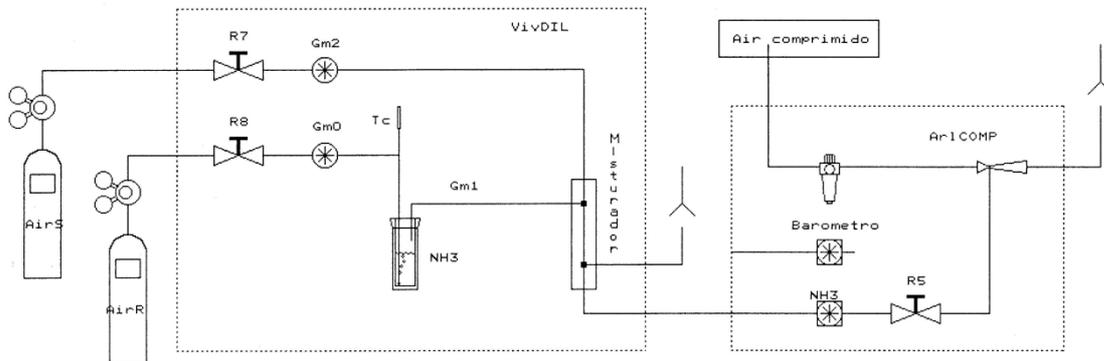


Figura 4.6 – Circuito pneumático de calibração dinâmica do sensor de amoníaco

### 4.6.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE AMONÍACO

Através do ensaio do modelo de equilíbrio (saturação) de  $\text{NH}_3$  foi definida a concentração em fase líquida tal que proporcionasse a um pequeno caudal de gás através de um vaso contendo a solução aquosa de  $\text{NH}_3$  a evaporar (ver Figura 4.6), uma concentração de cerca de 6000 ppm de  $\text{NH}_3$ . Esta concentração permite gerar diluições em fase gasosa a partir de cerca de 50 ppm de  $\text{NH}_3$  com base no sistema de diluição dinâmica disponível.

Verificou-se que para o referido efeito seria necessário a preparação de uma solução aquosa de amoníaco com uma concentração de cerca de  $0,50 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ . A preparação desta solução foi efectuada a partir de uma solução mãe de amónia existente

no laboratório com uma concentração de 25% (Merck Ref. UN 2672,  $\rho=0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Devido a falta de informação e certeza acerca da concentração desta solução supôs-se que os 25 % corresponderiam a uma concentração de  $25 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  solução, ou seja  $25 \text{ g NH}_3 \cdot 75 \text{ g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ .

Para preparar 2 litros de solução o volume a retirar, para a elaboração da solução de trabalho, foi calculado seguindo o seguinte raciocínio:

$$C_{0,\text{NH}_3} V_0 = C_{1,\text{NH}_3} V_1 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

$$\left( \frac{25 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g mistura1}} \right) \left( \frac{0,91 \text{ g mistura1}}{1 \text{ cm}^3 \text{ mistura1}} \right) V_0 [\text{cm}^3] = \quad (\text{Eq. 4.7})$$

$$= \left( \frac{0,5 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}}{100 + 0,5 \text{ g mistura2}} \right) 2000$$

$$V_0 = 43,7 \text{ cm}^3 \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Para um maior rigor na preparação desta solução de trabalho de amoníaco utilizou-se um volume de inicial de  $50 \text{ cm}^3$  para possibilitar o uso de uma pipeta volumétrica, e calculou-se a concentração correspondente:

$$\left( \frac{25 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g mistura1}} \right) \left( \frac{0,91 \text{ g mistura1}}{1 \text{ cm}^3 \text{ mistura1}} \right) 50 = \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$= C_{1,\text{NH}_3} \left( \frac{\text{g NH}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}}{100 + 0,5 \text{ g mistura2}} \right) 2000$$

$$C_{1,\text{NH}_3} = 0,5716 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{ H}_2\text{O} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Este é o valor previsto da concentração na solução de trabalho mas no entanto é preciso confirmá-lo através da realização de uma padronização.

O procedimento seguido para a preparação da solução de trabalho para os ensaios de evaporação e para a calibração do sensor foi o seguinte:

- (a) pipetou-se 50 mL da solução mãe a 25 %, com o auxílio de uma pipeta volumétrica e numa hotte, para um balão volumétrico de 2 litros de capacidade;
- (b) perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada e agitou-se uniforme e cuidadosamente a solução e transferiu-se para um frasco (solução de trabalho de amoníaco).

#### 4.6.2 PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE $\text{NH}_3$

Após a preparação da solução de trabalho, foi necessário proceder a sua padronização com o objectivo de determinar a concentração rigorosa da solução de trabalho. Para o efeito foram utilizados dois padrões distintos: um baseado numa solução 0,05 molar de

NH<sub>3</sub> em água (preparada por um laboratório certificado de acordo com a norma ISO/IEC 17025) correspondente a 0,85 g de NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução, e outro preparado a partir da pesagem de uma massa de um sal de amónia (1,5753 g de sal NH<sub>4</sub>Cl, Panreac Ref. PA-ACS-ISO, M<sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub>=53,49 g.mol<sup>-1</sup>) e dissolvida num balão volumétrico de 500 mL, correspondendo a uma solução padrão base 1,0013 g de NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução.

O primeiro padrão serviu essencialmente como referencial para verificar se o segundo padrão preparado, que se dispunha em maior abundância, estava bem preparado.

O método utilizado para a padronização foi segundo o procedimento experimental para a determinação do azoto amoniacal por espectrofotometria em que a análise do ião amónio é efectuada pelo método do azul de indofenol. Este método usado permite medições de amoníaco na gama 0,0 a 5,0 mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.

Dado que o método espectrofotométrico utilizado apenas permite medir concentrações de, no máximo, cerca de 5 mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> foi necessário proceder a diluição de ambos os padrões. O primeiro padrão foi diluído 2 mL em 500 mL, correspondendo a uma solução de 3,4 mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. O segundo padrão foi diluído duas vezes sucessivamente: a primeira foi de 10 mL da solução padrão base diluída para 100 mL correspondendo a uma concentração de 0,10013 g NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>; esta solução deu origem à preparação dos padrões destinados ao ensaio de espectrofotometria tomando os volumes constantes da Tabela 4.1 (pipetados com uma pipeta volumétrica) e perfazendo 100 mL com água destilada; as concentrações dos diferentes padrões estão indicadas na mesma tabela.

Tabela 4.1 – Volumes pipetados para a preparação de padrões

Volumes pipetados [mL]	Padrões [mg NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]
0	0
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5

Os resultados das leituras das absorvâncias bem como as equações de regressão obtidas encontram-se no capítulo 5.

Para a aferição do título da solução de trabalho foi também necessária a realização de diluições.

1ª diluição :

$$C_{1,\text{NH}_3} V_1 = C_{2,\text{NH}_3} V_2 \quad (\text{Eq. 4.11})$$

com  $C_{1,\text{NH}_3} = 0,5716 \text{ gNH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ,  $V_1 = 2 \text{ mL}$ , e  $V_2 = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$

substituindo estes valores na Eq. 4.11 vem

$C_{2,NH_3} = 114 \text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , este valor encontra-se fora da gama pretendida ( $0\text{-}5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ ) logo é necessário efectuar uma segunda diluição.

2ª diluição :

$$C_{2,NH_3} V_2 = C_{3,NH_3} V_3 \quad (\text{Eq. 4.12})$$

com  $C_2 = 114 \text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_2 = 2 \text{mL} = 0,002 \text{L}$ ,  $V_3 = 100 \text{mL} = 0,1 \text{L}$

substituindo estes valores na Eq. 4.12 vem

$$C_{3,NH_3} = 2,28 \text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$$

Esta concentração já se encontra enquadrável na gama do método utilizado. Então, todas as amostras foram sujeitas a duas diluições sucessivas de 2 mL em 100 mL, isto é, retirava-se 2 mL da solução inicial para um balão volumétrico de 100 mL, perfazia-se o seu volume com água destilada e agitava-se e de seguida retirava-se desse balão novamente 2 mL para outro balão volumétrico de 100 mL que depois era preenchido com água destilada e sujeito a uma agitação também.

Após a preparação dos padrões e diluição das amostras procedeu-se a análise do ião amónio pelo método do azul indofenol, em que o procedimento detalhado encontra-se descrito no anexo E) e os respectivos resultados encontram-se no capítulo 5.

#### 4.6.3 ENSAIOS DE EVAPORAÇÃO

A realização de ensaios de evaporação tem em vista comparar, ao fim de um dado período de tempo, a massa de  $\text{NH}_3$ , a massa total de solução e a concentração esperada de  $\text{NH}_3$  da solução de acordo com o modelo de equilíbrio atrás desenvolvido para a fase gasosa, com o determinado por via experimental na fase líquida em relação aos mesmos parâmetros.

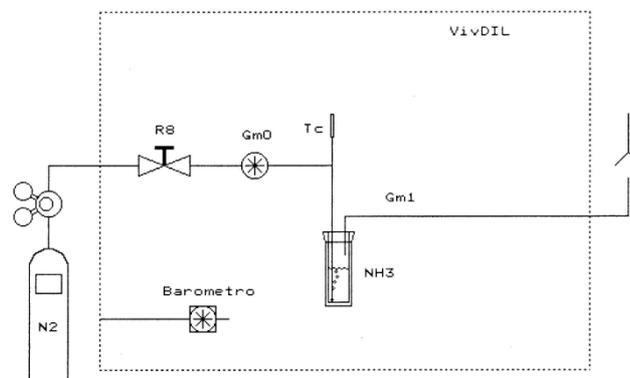


Figura 4.7 – Circuito pneumático de calibração dinâmica de sensores de vapores

O procedimento que permite determinar a massa final evaporada de amoníaco calculada pelo modelo ( $m_{\text{NH}_3,\text{calc.}}$ ), a massa de amoníaco observada ( $m_{\text{NH}_3,\text{obs.}}$ ), e a concentração de amoníaco dada pelo modelo ( $C_{\text{NH}_3,\text{calc.}}$ ) já foram descritos nas subsecções 2.4.2.2 e 2.4.2.3.

O procedimento que permite obter a massa final de solução observada nos ensaios de evaporação é o seguinte:

- (a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.7;
- (b) Pesar o vaso vazio sem solução ( $m_{\text{vaso,vazio}}$ );
- (c) Colocar cerca de 200 mL de solução a evaporar dentro do vaso e voltar a pesar ( $m_{\text{total,inicial}}$ );
- (d) Executar o programa VivCAL;
- (e) Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A
- (f) Seleccionar a opção G (Ensaio de evaporação), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, etc.);
- (g) Ajustar o caudal do sensor de caudal mássico;
- (h) Passar para a aquisição de dados e deixar durante um certo período de tempo  $t$  a solução a evaporar;
- (i) No fim do ensaio de evaporação voltar a pesar o vaso com a solução ( $m_{\text{total,final,obs.}}$ )

Assim, a massa total de solução observada ( $m_{\text{final,solução,obs.}}$ ) ao fim de um período de tempo  $t$  é dada por:

$$m_{\text{final,solução,obs.}} = m_{\text{total,final,obs.}} - m_{\text{vaso,vazio}} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

A massa total de solução ao fim do período de ensaio calculada pelo modelo ( $m_{\text{final,solução,calc.}}$ ) é retirada do ficheiro de resultados do programa DILY (correspondendo ao último valor da tabela para o instante  $t$ ). No Anexo B encontra-se um exemplo de um ensaio de evaporação, nomeadamente os resultados provenientes do programa de aquisição de dados VivCAL e os respectivos resultados tratados com o programa DILY de acordo com o modelo descrito na subsecção 2.4.2.

Relativamente à concentração de amoníaco determinada por espectrofotometria ( $C_{\text{NH}_3,\text{obs.}}$ ) esta é determinada através do seguinte procedimento:

- calcula-se a concentração de amoníaco em  $\text{mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  de acordo com a equação de calibração dos padrões encontrada

$$C_{2,\text{NH}_3} V_2 = C_{3,\text{NH}_3} V_3 \quad (\text{Eq. 4.14})$$

com

$$C_{3,\text{NH}_3} [\text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}] = a_0 + a_1 \text{ Abs} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

pelo que

$$C_{2,\text{NH}_3} = \frac{C_{3,\text{NH}_3} V_3}{V_2} [\text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}] \quad (\text{Eq. 4.16})$$

- ou seja converte-se essa concentração calculada, em  $\text{mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , para  $\text{g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  tendo em conta as duas diluições sucessivas realizadas de 2 mL/100mL

$$C_{1,\text{NH}_3} V_1 = C_{2,\text{NH}_3} V_2 \leftrightarrow C_{1,\text{NH}_3} = C_{2,\text{NH}_3} V_2 \frac{1}{V_1} = C_{3,\text{NH}_3} \left( \frac{0,1}{0,002} \right) \left( \frac{1}{0,1} \right) \left( \frac{1}{2 * 1000} \right) \quad (\text{Eq. 4.17})$$

ou seja,

$$C_{1,\text{NH}_3} [\text{gNH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}] = 0,25 C_{3,\text{NH}_3} [\text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}] \quad (\text{Eq. 4.18})$$

A concentração  $C_{1,\text{NH}_3}$  será então a concentração de amoníaco observada em  $\text{g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.6.4 CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE AMONÍACO

Nesta fase, a solução base preparada foi sujeita a vaporização com gás de arraste, nomeadamente azoto, e diluída com um caudal relativamente baixo de ar seco (AirS) para efeitos de geração de diferentes concentrações em fase gasosa (ver Figura 4.7).

Para a calibração dinâmica de um sensor de amoníaco o material necessário é o seguinte: sensor de amoníaco, sensor de caudal mássico já calibrado, termopar, sensor de pressão atmosférica, solução aquosa a evaporar (solução de trabalho de  $\text{NH}_3$ ), gás de diluição e gás de arraste (AirS,  $\text{N}_2$ ), acessórios de ligação, válvulas de regulação, tubos, o sistema pneumático, o sistema de controlo e aquisição de dados.

O procedimento a realizar para efectuar a calibração dinâmica de sensores de vapores é o seguinte:

- (a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura 4.7;
- (b) Executar o Programa VivCAL;
- (c) Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A;
- (d) Seleccionar a opção P (Calibração dinâmica de sensores de vapor) fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, etc.);
- (e) Ajustar o caudal do sensor de caudal mássico e deixar estabilizar a resposta do sensor de vapor;
- (f) Dar início à aquisição de dados deixando o computador adquirir um certo número de dados (no mínimo 6 aquisições);
- (g) Terminar a aquisição de dados O computador calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica, caudal mássico de gás da mistura e a resposta do sensor de vapor em calibração, Volts), de seguida

calcula a concentração de  $\text{NH}_3$  do sensor de vapor em calibração e finalmente regista a informação em ficheiro de dados;

(h) Repetir os procedimentos (f) e (g) para diferentes respostas do sensor de vapor

No final dos ensaios o programa VivCAL calcula ainda a regressão linear da concentração de gás em função da resposta do sensor de vapor para o conjunto de dados obtido e guarda a informação num ficheiro. Em alternativa, pode-se exportar o ficheiro de dados para os programas REGMUL ou Excel e realizar a regressão linear

Todos os resultados referentes a calibração dinâmica do sensor de vapor, sensor de amoníaco Figaro (TGS826) encontram-se no capítulo 5 referente aos resultados e discussão.

Em anexo encontram-se um conjunto de resultados complementares à calibração dos diferentes sensores utilizados neste trabalho.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio do equipamento permitiu obter o conjunto de resultados que se apresenta, analisa e discute nas secções seguintes. Estes resultados referem-se aos ensaios de calibração de sensores de caudal (simples e dinâmica), de calibração dinâmica dos sensores de composição utilizados (dióxido de carbono, oxigénio e amoníaco), aos ensaios de preparação de vapores de amoníaco e a padronização da solução de trabalho que serviu de base para os ensaios de evaporação e para a calibração do sensor de amoníaco e ainda ao ensaio preliminar realizado ao sensor de humidade relativa.

### 5.1 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE CAUDAL

Nesta secção apresentam-se os resultados da calibração dos diferentes sensores de caudal mássico estudados, bem como os factores de resposta encontrados para a sensibilidade dos diferentes sensores para os diferentes gases e a escolha dum valor representativo para o factor de resposta do gás  $i$  para toda a gama de operação dos sensores de caudal mássico Omron (0-1 Lpm) e Honeywell (0-5 Lpm).

#### 5.1.1 SENSOR OMRON (0-1 LPM)

Antecedendo a utilização do sensor Omron (0-1 Lpm), foi ensaiado um sensor Honeywell com a mesma capacidade mas este revelou-se significativamente menos robusto e fiável, pelo que foi substituído.

O método de ensaio para estabelecer o modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) foi o da calibração simples. O ensaio deste sensor para diferentes caudais mássicos e diferentes gases, medidos através de um calibrador do tipo contador de gás húmido ( $0,5 \text{ L}\cdot\text{rotação}^{-1}$ ) e de acordo com o procedimento já descrito, permitiu obter as respostas do sensor, que encontram-se registados na Tabela 5.1 e podem ser visualizados na Figura 5.1.

Tabela 5.1 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples realizada ao sensor Omron (0-1 Lpm) com diferentes gases puros ou misturas gasosas

Air R		AirS.		CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		Ar	
G <sub>m</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]										
0,000	1,064	0,000	1,071	0,000	1,055	0,000	1,053	0,000	1,017	0,000	1,022
0,000	1,063	0,000	1,066	0,000	1,055	0,000	1,114	0,000	1,019	0,000	1,023
0,000	1,064	0,000	1,063	0,000	1,055	0,092	1,520	0,000	1,018	0,000	1,022
0,082	1,517	0,084	1,516	0,060	1,523	0,095	1,532	0,084	1,541	0,120	1,522
0,082	1,519	0,083	1,513	0,058	1,507	0,095	1,533	0,085	1,542	0,121	1,523
0,082	1,518	0,083	1,511	0,055	1,490	0,095	1,536	0,085	1,544	0,121	1,523
0,175	2,045	0,187	2,020	0,138	1,992	0,202	2,011	0,176	2,017	0,268	2,008
0,183	2,017	0,189	2,023	0,137	1,985	0,201	2,002	0,180	2,020	0,270	2,018
0,183	2,017	0,187	2,016	0,136	1,976	0,201	2,000	0,180	2,021	0,273	2,025
0,442	3,012	0,458	3,044	0,360	3,009	0,487	3,019	0,420	3,002	0,639	3,004
0,442	3,012	0,458	3,046	0,359	3,008	0,488	3,017	0,431	3,004	0,655	3,009
0,442	3,014	0,457	3,050	0,355	3,000	0,488	3,017	0,431	3,006	0,654	3,015
0,754	4,017	0,797	4,036	0,635	4,014	0,851	4,020	0,735	4,022	1,131	3,997
0,754	4,023	0,797	4,039	0,635	4,008	0,850	4,021	0,734	4,023	1,129	3,995
0,754	4,028	0,795	4,042	0,635	3,999	0,850	4,023	0,733	4,025	1,131	3,996
1,064	4,817	1,143	4,826	0,908	4,819	1,222	4,801	1,037	4,812	1,661	4,808
1,065	4,809	1,139	4,828	0,908	4,816	1,222	4,800	1,037	4,812	1,659	4,810
1,064	4,822	1,138	4,830	0,907	4,812	1,223	4,803	1,037	4,812	1,660	4,813

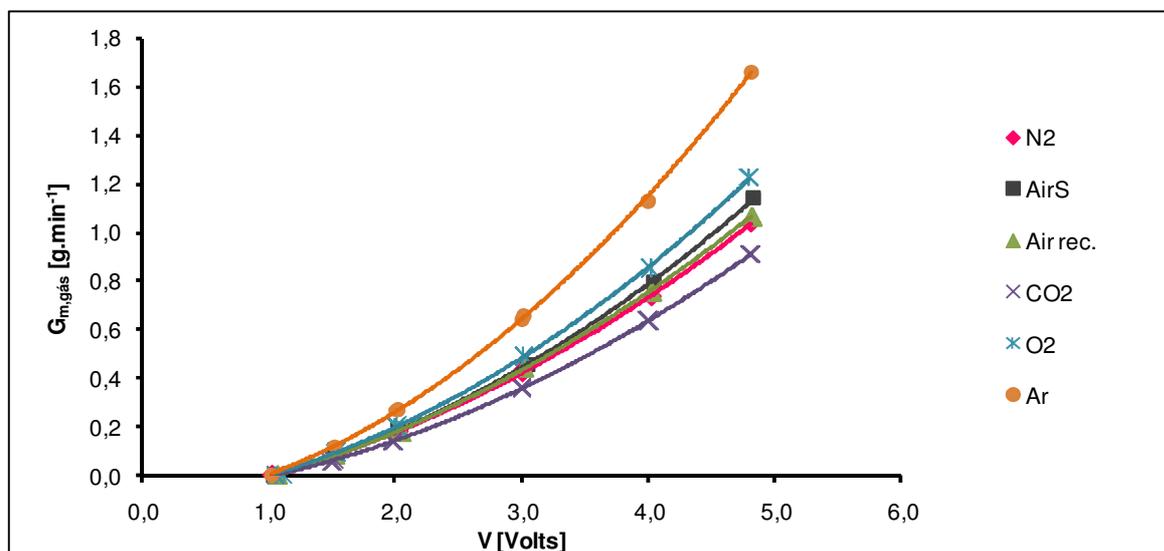


Figura 5.1 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

Com os dados obtidos da Tabela 5.1 determinaram-se modelos de regressão polinomial para a calibração para os seis gases ensaiados, tendo sido obtidos os respectivos coeficientes de regressão em conformidade com a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Modelos de regressão polinomial obtidos para o sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

Gás	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$r^2$	gama [Volts]	n
Air rec.	-0,13118	0,08899	0,03296	0,99983	[1,064-4,822]	18
AirS.	-0,10732	0,06214	0,04046	0,99986	[1,071-4,830]	18
CO <sub>2</sub>	-0,0925	0,05212	0,03232	0,99998	[1,055-4,812]	18
O <sub>2</sub>	-0,11303	0,06596	0,04391	0,99971	[1,053-4,803]	18
N <sub>2</sub>	-0,11477	0,07850	0,03332	0,99988	[1,017-4,812]	18
Ar	-0,13118	0,06915	0,06269	0,99979	[1,022-4,813]	18

Após uma análise dos resultados obtidos da calibração simples efectuada ao sensor Omron (0-1 Lpm) observou-se que a resposta do sensor encontra-se dentro do modelo que o fabricante indica para o instrumento.

### 5.1.2 SENSOR HONEYWELL (0-5 LPM)

O método de ensaio para estabelecer o modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) foi também o da calibração simples. O ensaio deste sensor para diferentes caudais mássicos e diferentes gases, medidos através de um calibrador do tipo contador de gás húmido e de acordo com o procedimento já descrito, permitiu obter as respostas do sensor, que encontram-se registados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples realizada ao sensor Honeywell (0-5 Lpm) com diferentes gases puros ou misturas gasosas

AirR.		CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		Ar	
G <sub>m</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]								
0,000	1,051	0,000	1,109	0,000	1,064	0,000	1,051	0,000	1,054
0,472	1,306	0,263	1,261	0,548	1,310	0,455	1,304	0,631	1,305
0,968	1,605	0,680	1,553	1,067	1,615	0,935	1,617	1,400	1,611
1,518	1,982	0,962	1,737	1,685	1,937	1,615	2,018	1,941	1,908
2,048	2,307	1,272	1,939	2,023	2,199	1,975	2,325	2,804	2,254
3,038	3,027	1,743	2,308	2,528	2,523	2,364	2,605	3,143	2,516
3,038	3,045	2,422	2,729	3,121	2,816	2,948	3,001	3,882	2,824
3,679	3,302	2,937	3,141	3,690	3,129	3,551	3,410	4,586	3,130
4,100	3,605	3,485	3,534	4,049	3,402	3,942	3,625	5,034	3,418
4,553	4,002	3,982	3,925	4,518	3,729	4,424	4,027	5,606	3,712
4,597	4,009	4,649	4,412	5,062	4,008	4,849	4,305	6,291	4,018
5,471	4,595	5,069	4,726	5,806	4,319	5,318	4,619	7,206	4,351

Com os dados da Tabela 5.3 foi elaborado um gráfico (ver Figura 5.2) que ilustra o comportamento do sensor relativamente sujeito a calibração com cinco gases diferentes

e determinado os coeficientes para as equações de regressão assim que os respectivos coeficientes de correlação (ver Tabela 5.4).

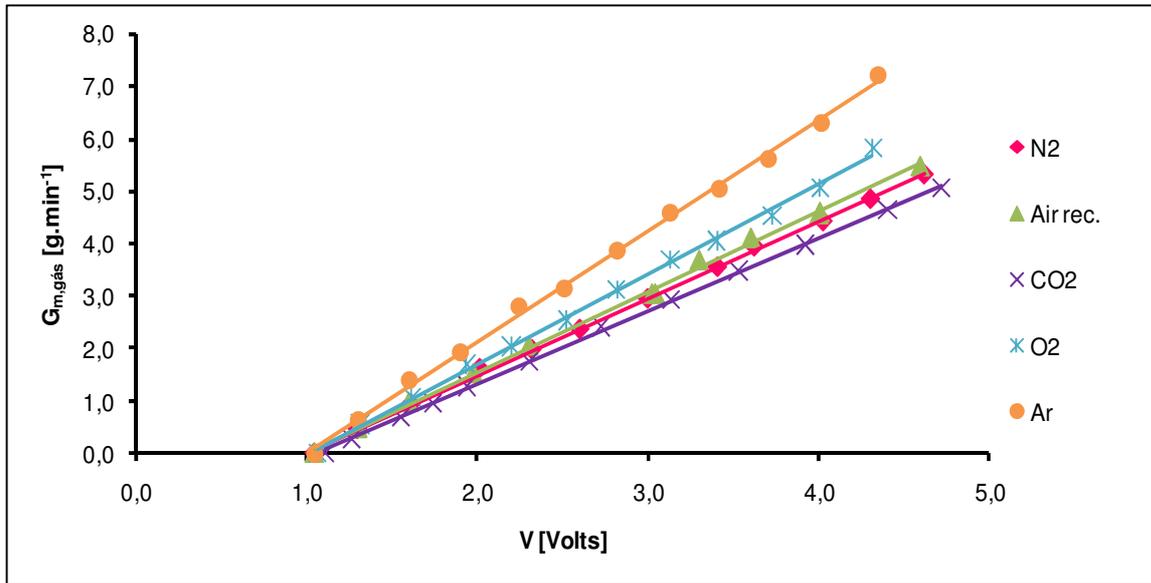


Figura 5.2 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

Tabela 5.4 – Modelos de regressão polinomial obtidos para o sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

Gás	$a_0$	$a_1$	$r^2$	gama [Volts]	n
Air rec.	-1,53686	1,53458	0,99822	[1,051-4,595]	12
CO <sub>2</sub>	-1,47149	1,39377	0,99936	[1,109-4,726]	12
O <sub>2</sub>	-1,73236	1,71234	0,99800	[1,064-4,319]	12
N <sub>2</sub>	-1,45593	1,47011	0,99922	[1,051-4,619]	12
Ar	-2,10289	2,11081	0,99817	[1,054-4,351]	12

A resposta do sensor encontra-se dentro do modelo que o fabricante indica para o instrumento.

No Anexo A encontra-se de forma mais detalhada toda a informação necessária recolhida a partir do sistema de aquisição de dados para a calibração dos sensores de caudal mássico Omron (0-1 Lpm) e Honeywell (0-5 Lpm).

### 5.1.3 SENSOR HONEYWELL (0-20 LPM)

O método de ensaio para estabelecer o modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-20 Lpm) foi o da calibração dinâmica, dado não estar disponível um instrumento de calibração com tal capacidade. O ensaio deste sensor para diferentes

caudais mássicos de ar seco, AirS, (ar comprimido da rede), recorreu ao uso de dióxido de carbono em garrafa, do sensor de caudal mássico Omron (0-1 Lpm) previamente calibrado (ver modelo de regressão dado na Tabela 5.2) e o sensor de CO<sub>2</sub> Vaisala (0-20%) descrito em secção mais adiante, aplicado à medida do teor em CO<sub>2</sub> da mistura gasosa proveniente dos dois sensores de fluxo mássico. Nestas circunstâncias é possível calcular o caudal mássico que atravessa o sensor em calibração. Após ter-se seguido o procedimento de calibração dinâmica de sensores de caudal mássico, descrito na subsecção 4.2, as respostas (Volts) do sensor para os diferentes caudais encontram-se registadas na Tabela 5.5 e podem ser visualizados na Figura 5.3.

Tabela 5.5 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor Honeywell (0-20 Lpm) com ar atmosférico seco (AirS)

V. [Volts]	Pressão [Pa]	T [K]	G <sub>m,CO2</sub> [g/min]	C <sub>CO2</sub> [%]	G <sub>m,AirS actual</sub> [g/min]
1,555	101164,2	297,65	0,479	8,47	3,424
1,554	101162,6	297,33	0,481	8,35	3,490
1,555	101163,6	297,13	0,483	8,42	3,476
2,025	101164,0	297,32	0,477	4,99	6,030
2,024	101163,2	297,75	0,476	4,97	6,038
2,024	101162,7	297,40	0,476	4,98	6,031
3,052	101161,4	296,82	0,475	2,70	11,453
3,049	101159,8	296,77	0,473	2,72	11,313
3,053	101161,5	296,97	0,473	2,69	11,408
4,010	101156,1	297,07	0,471	1,90	16,307
4,016	101157,4	297,30	0,472	1,90	16,334
4,020	101160,6	297,25	0,471	1,90	16,366
4,840	101159,6	296,73	0,468	1,50	20,705
4,826	101157,8	296,87	0,468	1,48	21,127
4,839	101158,8	296,91	0,470	1,48	21,120

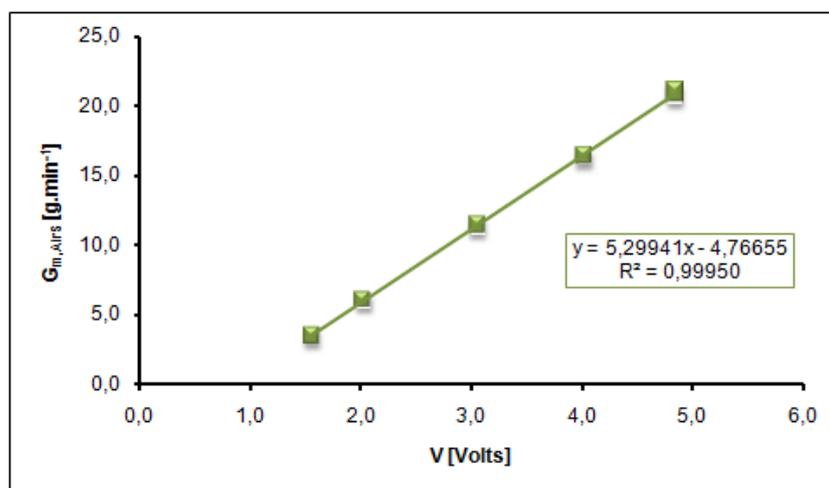


Figura 5.3 – Caudal mássico em função da resposta do sensor Honeywell (0-20 Lpm) para ar atmosférico seco (AirS)

Este procedimento de calibração não permite avaliar o modelo de resposta para caudais muito pequenos (a concentração de traçador ultrapassaria a resposta do sensor de composição).

A resposta do sensor encontra-se dentro do modelo que o fabricante indica para o instrumento.

## 5.2 FACTORES DE RESPOSTA DOS SENSORES DE CAUDAL

Da análise da resposta dos diferentes sensores de caudal (ver Figura 5.1 e Figura 5.2) verifica-se que todos eles são influenciados pela natureza do gás que os atravessa, e que se traduz em diferenciada resposta (Volts) para um mesmo caudal mássico. Quando se compara essa sensibilidade entre os sensores verifica-se que para qualquer deles, e para o mesma resposta que ocorre a mesma ordem na sensibilidade ( $Ar > O_2 > AirS > AirR > N_2 > CO_2$ ).

De acordo com o modelo proposto (ver subsecção 2.2.2), foram calculados os rácios entre os caudais mássicos de cada gás e do azoto ( $f_{i,N_2}$ ) para uma determinada resposta (Volts) usando para o efeito, não os valores experimentais obtidos mas, os valores calculados a partir do modelo de regressão encontrado nas Tabelas 5.2 e 5.4 (ver Tabela 5.6). Naturalmente, por definição o factor de resposta do sensor em relação ao próprio azoto é unitário, ou seja  $f_{N_2,N_2}=1$ .

No caso do sensor não linear Omron (0-1 Lpm), os resultados dos factores de resposta estão na Tabela 5.7. A análise dos resultados mostra que os referidos factores apresentam uma tendência ligeiramente crescente, mais marcada nos caudais inferiores (ver Figura 5.4).

Tabela 5.6 – Caudais mássicos calculados a partir das equações de calibração encontradas para diferentes gases para o sensor Omron (0-1 Lpm)

V [Volts]	$G_{m,N_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,CO_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,O_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,Ar,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirS,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
1,25	0,035	0,023	0,038	0,032	0,053	0,034
1,50	0,078	0,058	0,085	0,076	0,114	0,077
1,75	0,125	0,098	0,137	0,125	0,182	0,125
2,00	0,176	0,141	0,195	0,179	0,258	0,179
2,25	0,231	0,188	0,258	0,236	0,342	0,237
2,50	0,290	0,240	0,326	0,297	0,434	0,301
2,75	0,353	0,295	0,400	0,363	0,533	0,370
3,00	0,421	0,355	0,480	0,432	0,640	0,443
3,25	0,492	0,418	0,565	0,506	0,756	0,522
3,50	0,568	0,486	0,656	0,584	0,879	0,606
3,75	0,648	0,557	0,752	0,666	1,010	0,695
4,00	0,732	0,633	0,853	0,752	1,148	0,789

Tabela 5.7 – Factores de resposta do sensor Omron (0-1 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

V [Volts]	$f_{CO_2,N_2}$	$f_{AirR,N_2}$	$f_{O_2,N_2}$	$f_{AirS,N_2}$	$f_{Ar,N_2}$
1,25	0,654	0,891	1,074	0,948	1,502
1,50	0,749	0,981	1,087	0,987	1,457
1,75	0,784	1,007	1,098	1,006	1,459
2,00	0,803	1,018	1,108	1,019	1,469
2,25	0,817	1,023	1,118	1,029	1,483
2,50	0,828	1,026	1,126	1,039	1,496
2,75	0,836	1,028	1,134	1,047	1,510
3,00	0,843	1,028	1,141	1,054	1,523
3,25	0,850	1,028	1,148	1,060	1,535
3,50	0,855	1,028	1,154	1,066	1,547
3,75	0,860	1,028	1,160	1,072	1,558
4,00	0,864	1,027	1,165	1,077	1,568
<b>Média</b>	0,812	1,009	1,126	1,034	1,509

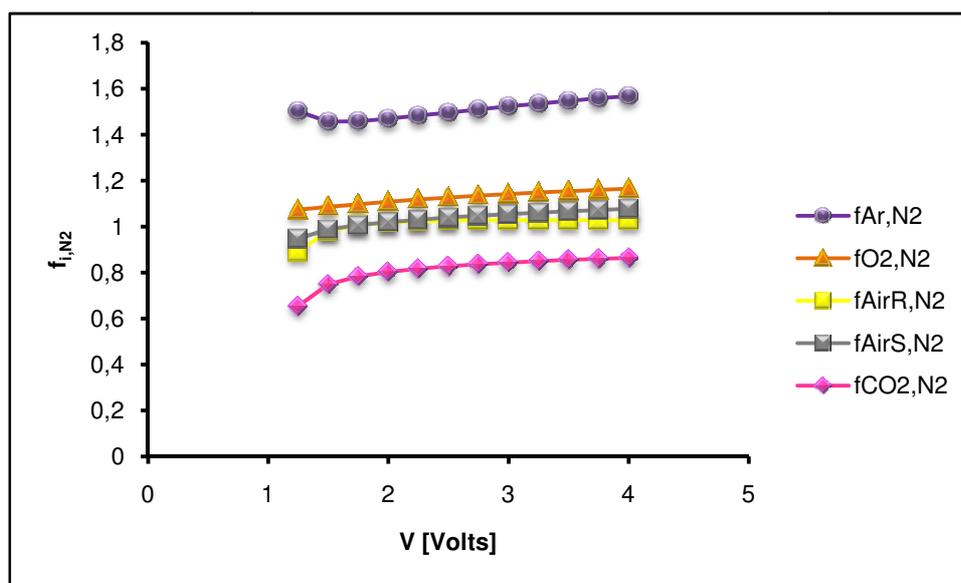


Figura 5.4 – Factores de resposta para os diferentes gases em função da resposta do sensor Omron (0-1 Lpm)

No caso do sensor linear Honeywell (0-5 Lpm), os resultados dos factores de resposta estão na Tabela 5.9. A análise dos resultados mostra que os referidos factores apresentam também uma tendência ligeiramente crescente mais marcada nos caudais inferiores (ver Figura 5.5) e idêntica à resposta já observada para o sensor Omron (0-1 Lpm).

Tabela 5.8 – Caudais mássicos calculados a partir das equações de calibração encontradas para diferentes gases para o sensor Honeywell

V [Volts]	$G_{m,N_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,CO_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,O_2,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,Ar,calc}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
1,25	0,382	0,271	0,408	0,381	0,536
1,50	0,749	0,619	0,836	0,765	1,063
1,75	1,117	0,968	1,264	1,149	1,591
2,00	1,484	1,316	1,692	1,532	2,119
2,25	1,852	1,664	2,120	1,916	2,646
2,50	2,219	2,013	2,548	2,300	3,174
2,75	2,587	2,361	2,977	2,683	3,702
3,00	2,954	2,710	3,405	3,067	4,230
3,25	3,322	3,058	3,833	3,451	4,757
3,50	3,689	3,407	4,261	3,834	5,285
3,75	4,057	3,755	4,689	4,218	5,813
4,00	4,424	4,104	5,117	4,601	6,340
4,50	5,159	4,801	5,973	5,369	7,396

Tabela 5.9 – Factores de resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm) para vários gases puros ou misturas gasosas

V [Volts]	$f_{CO_2,N_2}$	$f_{AirR,N_2}$	$f_{O_2,N_2}$	$f_{Ar,N_2}$
1,25	0,709	0,999	1,069	1,403
1,50	0,826	1,021	1,116	1,419
1,75	0,866	1,029	1,132	1,425
2,00	0,887	1,032	1,140	1,427
2,25	0,899	1,035	1,145	1,429
2,50	0,907	1,036	1,148	1,430
2,75	0,913	1,037	1,151	1,431
3,00	0,917	1,038	1,152	1,432
3,25	0,921	1,039	1,154	1,432
3,50	0,923	1,039	1,155	1,432
3,75	0,926	1,040	1,156	1,433
4,00	0,928	1,040	1,157	1,433
4,50	0,930	1,041	1,158	1,433
<b>Média</b>	0,889	1,033	1,141	1,428

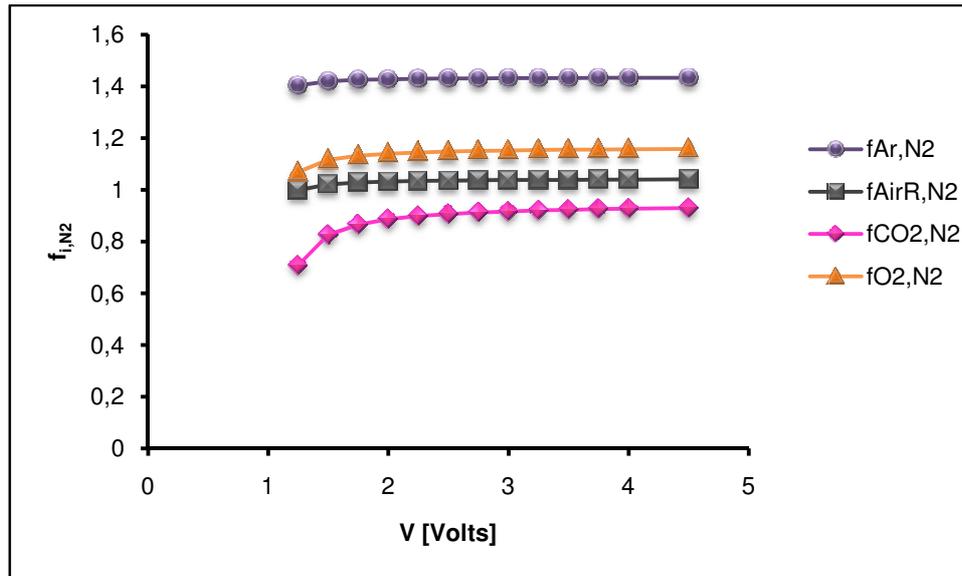


Figura 5.5 – Factores de resposta para os diferentes gases em função da resposta do sensor Honeywell (0-5 Lpm)

### 5.2.1 AVALIAÇÃO DO MODELO DE RESPOSTA DOS SENSORES DE CAUDAL MÁSSICO

Tendo em vista avaliar o modelo apresentado para os factores de resposta dos sensores de caudal mássico calculou-se a resposta esperada pelo modelo e confrontou-se com a resposta observada a partir do ensaio experimental dos sensores para uma mistura gasosa dada por AirR que, em conformidade com a tabela de composição de gases (Tabela 3.1), é uma mistura composta por 21% de  $O_2$  e 79% de  $N_2$  (aproximadamente.).

Assim, para avaliar o modelo apresentado dos factores de resposta para os sensores Omron (0-1 Lpm) e Honeywell (0-5 Lpm) representou-se a resposta calculada a partir da equação de regressão encontrada (ver Tabela 5.2) para a mistura AirR e a resposta calculada a partir do modelo, em quatro situações: (a) considerando o vector de factores de resposta dado nas tabelas 5.6 e 5.7., (b) considerando um factor de resposta constante, expresso em termos do valor de  $f_{O_2,N_2}$  quando o caudal é máximo (resposta=4V para o sensor Omron e resposta=4,5V para o sensor Honeywell), (c) considerando um factor de resposta constante, expresso em termos do valor médio dos factores de respostas e (d) considerando um factor de resposta constante, expresso em termos do valor médio dos factores de respostas para  $V > 2,5V$ .

#### 5.2.1.1 SENSOR OMRON

Para o sensor Omron após ter seguido o procedimento de cálculo do caudal mássico da mistura AirR descrito na secção 4.2.1 obtêm-se os seguintes valores dados na Tabela 5.10 e Tabela 5.11 e representados na Figura 5.6 considerando para o caso (a) todo o vector de factores de resposta (modelo\_A), para o caso (b) um factor de resposta constante correspondente quando o caudal mássico é máximo,  $f_{O_2,N_2} = 1,165$  (modelo\_B),

para o caso (c) um factor de resposta médio,  $f_{O_2,N_2} = 1,126$  (modelo\_C) e para o caso (d) um factor de resposta médio a partir de 2,5 V,  $f_{O_2,N_2} = 1,147$  (modelo\_D).

Tabela 5.10 – Factores de resposta da mistura AirR calculados para os quatro casos do sensor Omron

V [Volts]	$G_{m,N_2,calc.}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]	$\Phi_{M,N_2\_A}$	$\Phi_{M,N_2\_B}$	$\Phi_{M,N_2\_C}$	$\Phi_{M,N_2\_D}$
1,25	0,035	1,016	1,034	1,027	1,031
1,50	0,078	1,019	1,034	1,027	1,031
1,75	0,125	1,021	1,034	1,027	1,031
2,00	0,176	1,023	1,034	1,027	1,031
2,25	0,231	1,025	1,034	1,027	1,031
2,50	0,29	1,027	1,034	1,027	1,031
2,75	0,353	1,028	1,034	1,027	1,031
3,00	0,421	1,03	1,034	1,027	1,031
3,25	0,492	1,031	1,034	1,027	1,031
3,50	0,568	1,032	1,034	1,027	1,031
3,75	0,648	1,033	1,034	1,027	1,031
4,00	0,732	1,034	1,034	1,027	1,031

Tabela 5.11 – Valores do caudal mássico de AirR calculados e dados pelo modelo para os quatro modelos do sensor Omron

$G_{m,AirR,mod\_A}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]	$G_{m,AirR,mod\_B}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]	$G_{m,AirR,mod\_C}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]	$G_{m,AirR,mod\_D}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]	$G_{m,AirR,calc.}$ [ $g \cdot min^{-1}$ ]
0,036	0,037	0,036	0,037	0,032
0,079	0,081	0,080	0,080	0,076
0,127	0,129	0,128	0,128	0,125
0,180	0,182	0,180	0,181	0,179
0,236	0,238	0,237	0,238	0,236
0,298	0,300	0,297	0,299	0,297
0,363	0,365	0,363	0,364	0,363
0,433	0,435	0,432	0,434	0,432
0,508	0,509	0,505	0,507	0,506
0,586	0,588	0,583	0,586	0,584
0,670	0,670	0,666	0,668	0,666
0,757	0,757	0,752	0,755	0,752

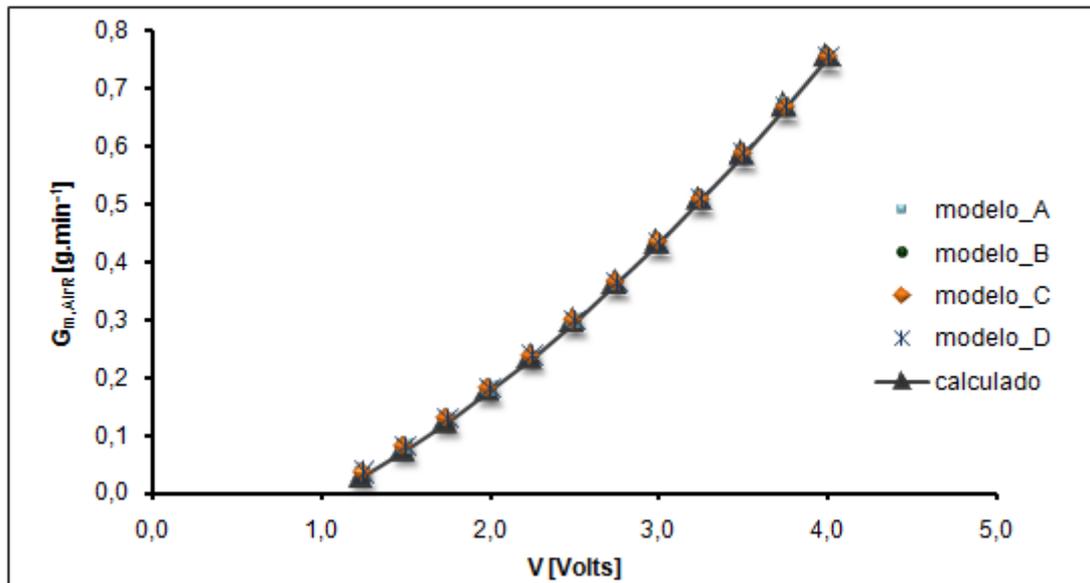


Figura 5.6 – Resposta calculada vs resposta dada pelo modelo para a mistura de ar reconstituído para os quatro modelos no caso do sensor Omron

### 5.2.1.2 SENSOR HONEYWELL (0-5 LPM)

Para o sensor de caudal mássico Honeywell (0-5 Lpm) após ter seguido também o procedimento de cálculo do caudal mássico da mistura AirR descrito na secção 4.2.1 obtêm-se os seguintes valores dados na Tabela 5.12 e Tabela 5.13 e representados na Figura 5.6 considerando para o caso (a) todo o vector de factores de resposta, para o caso (b) um factor de resposta constante correspondente quando o caudal mássico é máximo,  $f_{O_2,N_2} = 1,158$ , para o caso (c) um factor de resposta médio,  $f_{O_2,N_2} = 1,141$  e para o caso (d) um factor de resposta médio a partir de 2,5 V,  $f_{O_2,N_2} = 1,154$ .

Tabela 5.12 – Factores de resposta da mistura AirR calculados para os quatro casos do sensor Honeywell

V [Volts]	G <sub>m,N2,calc.</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	$\phi_{M,N2\_A}$	$\phi_{M,N2\_B}$	$\phi_{M,N2\_C}$	$\phi_{M,N2\_D}$
1,25	0,382	1,015	1,033	1,030	1,032
1,50	0,749	1,025	1,033	1,030	1,032
1,75	1,117	1,028	1,033	1,030	1,032
2,00	1,484	1,029	1,033	1,030	1,032
2,25	1,852	1,030	1,033	1,030	1,032
2,50	2,219	1,031	1,033	1,030	1,032
2,75	2,587	1,031	1,033	1,030	1,032
3,00	2,954	1,032	1,033	1,030	1,032
3,25	3,322	1,032	1,033	1,030	1,032
3,50	3,689	1,032	1,033	1,030	1,032
3,75	4,057	1,032	1,033	1,030	1,032
4,00	4,424	1,033	1,033	1,030	1,032
4,50	5,159	1,033	1,033	1,030	1,032

Tabela 5.13 – Valores do caudal mássico de AirR calculados e dados pelo modelo para os vários modelos do sensor Honeywell

$G_{m,AirR,mod\_A}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,mod\_B}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,mod\_C}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,mod\_D}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,calc.}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,388	0,394	0,393	0,394	0,381
0,768	0,774	0,772	0,773	0,765
1,148	1,154	1,150	1,153	1,149
1,528	1,533	1,528	1,532	1,532
1,908	1,913	1,907	1,911	1,916
2,288	2,292	2,285	2,291	2,300
2,668	2,672	2,664	2,670	2,683
3,048	3,051	3,042	3,049	3,067
3,428	3,431	3,420	3,429	3,451
3,808	3,811	3,799	3,808	3,834
4,188	4,190	4,177	4,187	4,218
4,569	4,570	4,556	4,566	4,601
5,329	5,329	5,312	5,325	5,369

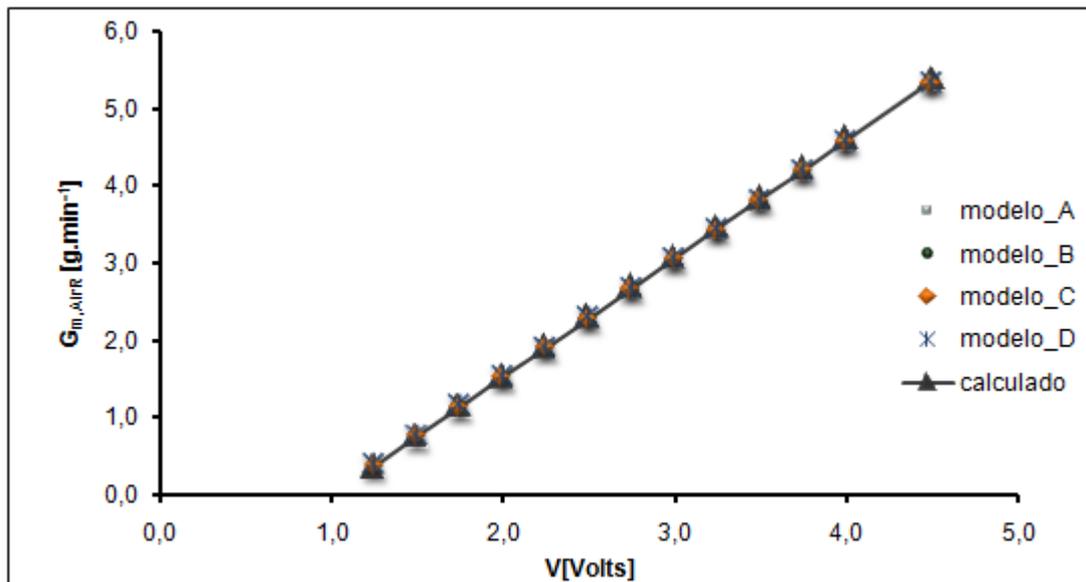


Figura 5.7 – Resposta calculada vs resposta dada pelo modelo para a mistura de ar reconstituído para os vários modelos do sensor Honeywell

### 5.2.2 CONCLUSÕES SOBRE OS FACTORES DE RESPOSTA

Conforme se constata, o factor de resposta dos sensores de caudal mássico em relação a um dado gás puro  $i$  ( $f_{i,N_2}$ ) depende da resposta do caudal de gás (ou seja da resposta do sensor em volts). Sem prejuízo de posterior desenvolvimento de um modelo racional para explicar os desvios sistemáticos que são notáveis entre os valores observados para

os factores de resposta relativo aos diferentes gases num determinado sensor, arbitrou-se, por conveniência actual, dar expressão a um único valor para o factor de resposta do gás  $i$  ( $f_{i,N_2}$ ) para toda a gama de operação do sensor. Por outro lado, atendendo a que se trata da mesma tecnologia, seria conveniente que esse valor representasse qualquer dos sensores ensaiados.

Assim, a escolha do valor representativo para  $f_{i,N_2}$  pode ser analisada em termos do erro rms, isto é erro médio quadrático (*root mean square*) normalizado -  $\epsilon_{rms}$  (ver Bendat & Piersol, 1971), dada por

$$\epsilon_{rms} = \frac{\sum \sqrt{|G_{mi,mod} - G_{mi,obs.}|^2}}{G_{mi,obs}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

com  $G_{mi} \neq 0$ .

Para o efeito foram considerados vários modelos para estimar o valor de  $f_{i,N_2}$  mais representativo, estes modelos já foram descritos acima nas subsecções 5.2.1.1 e 5.2.1.2. assim obteve-se os valores dos erros médios quadráticos presentes na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Erros médios quadráticos para os sensores de caudal e para os vários modelos

Sensor	$\epsilon_{rms}$ modelo_A	$\epsilon_{rms}$ modelo_B	$\epsilon_{rms}$ modelo_C	$\epsilon_{rms}$ modelo_D
Omron (0-1 Lpm)	0,223	0,314	0,237	0,274
Honeywell (0-5 Lpm)	0,079	0,097	0,117	0,101

A escolha do valor mais adequado para o factor de resposta de um dado sensor de caudal mássico depende também da gama de trabalho que está prevista para esse sensor de caudal. Se esta não for conhecida é provavelmente mais adequado usar um valor de  $f_{i,N_2}$  dado pela média dos factores de resposta de acordo com o modelo C. Se for conhecida uma gama mais restrita para a operação do sensor de caudal mássico, então recomenda-se escolher um factor  $f_{i,N_2}$  mais apropriado para essa gama, dado por exemplo pela média dos factores de resposta para essa gama.

Assim os factores de resposta considerados adequados para os sensores de caudal mássico Omron e Honeywell será de acordo com o modelo C, ou seja fazendo a média dos  $f_{i,N_2}$ , para os vários gases  $i$  (ver Tabela 5.15).

Tabela 5.15 – Factores de resposta adequados para cada gás e para cada sensor de caudal mássico

Sensor	$f_{CO_2,N_2}$	$f_{AirR,N_2}$	$f_{O_2,N_2}$	$f_{AirS,N_2}$	$f_{Ar,N_2}$
Omron (0-1 Lpm)	0,812	1,009	1,126	1,034	1,509
Honeywell (0-5 Lpm)	0,889	1,033	1,141	-	1,428

### 5.3 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE COMPOSIÇÃO

Nesta subsecção será apresentado os resultados relativo à calibração simples e dinâmica do sensor Vaisala de dióxido de carbono (0-20%), bem como os resultados da calibração dinâmica do sensor GS de oxigénio e dos sensores lambda de oxigénio da Bosch, através da apresentação de tabelas e representações gráficas relativas às calibrações.

#### 5.3.1 SENSOR VAISALA DE CO<sub>2</sub> (0-20%)

Foi realizada uma calibração simples e uma calibração dinâmica ao sensor dióxido de carbono.

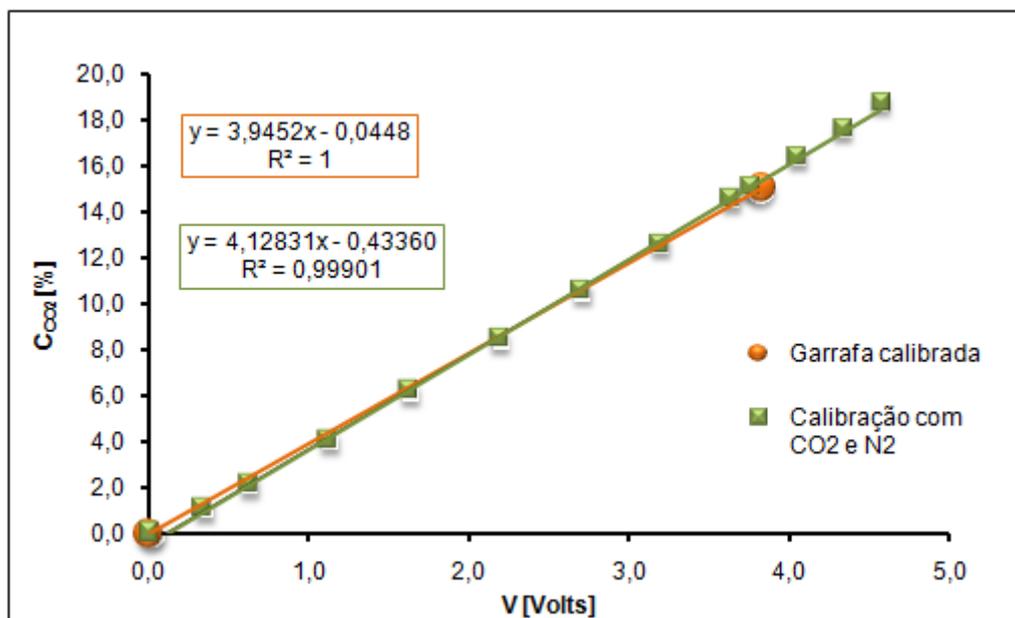
Os resultados da calibração simples encontram-se na Tabela 5.16 e os resultados da calibração dinâmica na Tabela 5.17. A visualização dos resultados resultantes das calibrações realizadas encontram-se na Figura 5.8 que inclui as equações de calibração calculadas para cada tipo de calibração.

Tabela 5.16 – Resultados da calibração simples realizada ao sensor VAISALA de CO<sub>2</sub> (0-20%)

C <sub>O2</sub> [%]	V [Volts]
0	0,010
0	0,010
0	0,010
0	0,016
0	0,010
15	3,822
15	3,809
15	3,810
15	3,812
15	3,815

Tabela 5.17 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor VAISALA de CO<sub>2</sub> (0-20%)

C <sub>CO2</sub> [%]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	G <sub>m,CO2</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>m,N2</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]
0,06	0,015	101638,5	294,49	0,003	3,854
1,10	0,348	101632,8	296,22	0,105	5,989
2,14	0,631	101625,0	294,97	0,102	2,959
4,05	1,129	101626,1	295,26	0,201	3,027
6,15	1,630	101627,0	294,29	0,200	1,938
8,41	2,191	101628,5	294,65	0,306	2,124
10,50	2,704	101626,8	294,59	0,408	2,217
12,55	3,193	101628,6	294,88	0,408	1,808
14,51	3,634	101630,1	294,81	0,480	1,801
15,01	3,748	101629,6	294,90	0,499	1,800
16,37	4,049	101631,0	295,24	0,553	1,798
17,59	4,328	101627,7	295,54	0,602	1,797
18,40	4,478	101620,4	295,69	0,607	1,714
18,74	4,566	101622,9	295,83	0,649	1,792
20,06	4,852	101623,9	296,73	0,706	1,793

Figura 5.8 – Concentração de CO<sub>2</sub> em função da resposta do sensor para a calibração simples e dinâmica

A análise comparada dos resultados da calibração simples com o sensor de dióxido de carbono permite concluir que a mistura gasosa se encontra bem preparada (o sensor encontra-se certificado!). O ensaio de calibração dinâmica realizada com o sensor, permite concluir que o sistema de diluição permite gerar concentrações conhecidas como

ilustra a resposta linear do sensor (o sensor tem resposta linear conforme indica o fabricante para o instrumento).

### 5.3.2 SENSORES DE OXIGÉNIO

Todos os sensores de oxigénio utilizados neste trabalho foram sujeitos a procedimentos de calibração dinâmica.

Os resultados da calibração dinâmica ao sensor de oxigénio GS encontram-se na Tabela 5.18. A visualização dos resultados, que se encontra na Figura 5.9., indica qual foi a equação de regressão encontrada para este sensor de oxigénio e mostra nitidamente que o modelo de resposta do sensor à concentração é linear, e das condições de ensaio vem dada por

$$C_{O_2} [\%] = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Tabela 5.18 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor GS de O<sub>2</sub>

<b>C<sub>O2</sub> [%]</b>	<b>V [Volts]</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>G<sub>m,O2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>m,N2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>
0,02	0,038	101840,3	293,53	0,001	3,181
2,17	0,354	101848,6	293,77	0,113	4,469
4,01	0,622	101846	293,91	0,139	2,923
6,20	0,930	101842,4	294,16	0,150	1,992
8,02	1,185	101847,0	293,68	0,199	2,003
10,43	1,510	101844,6	293,67	0,201	1,509
12,37	1,767	101841,1	293,87	0,201	1,245
14,17	2,009	101837,7	293,61	0,201	1,064
16,03	2,253	101838,3	293,42	0,199	0,914
17,93	2,503	101841,5	293,56	0,199	0,800
19,76	2,758	101840,1	293,76	0,199	0,709
21,21	2,952	101843,1	293,85	0,199	0,648

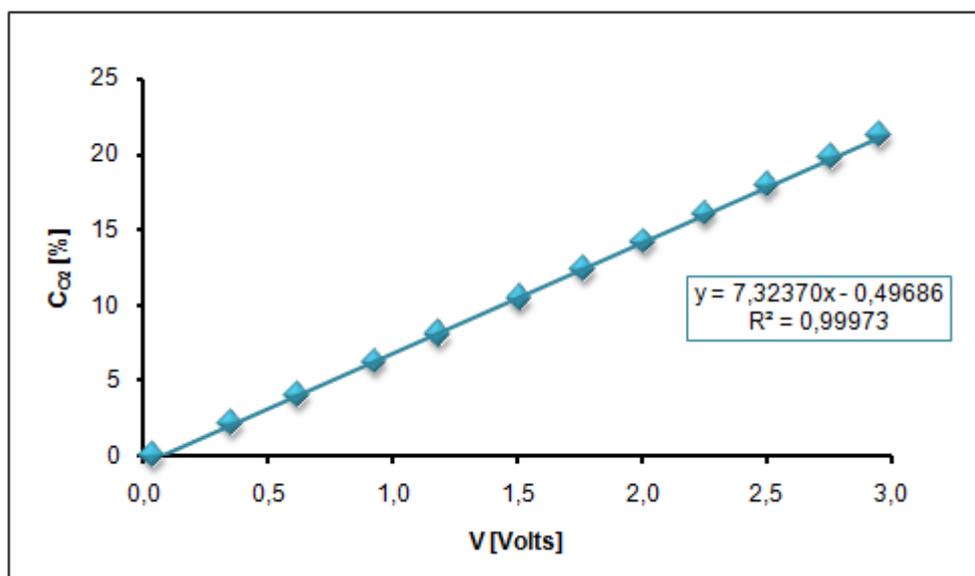


Figura 5.9 – Concentração de O<sub>2</sub> em função da resposta do sensor GS para a calibração dinâmica

Depois da análise da calibração dinâmica realizada ao sensor de oxigénio GS conclui-se que a resposta do sensor encontra-se dentro do modelo que o fabricante indica para o instrumento.

No que se refere aos sensores de oxigénio de zircónio Bosch, os resultados das calibrações dinâmicas realizadas para os três modelos encontram-se nas tabelas: Tabela 5.19, Tabela 5.20 e Tabela 5.21, e podem ser visualizados na Figura 5.10.

Tabela 5.19 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O<sub>2</sub> Bosch LS03

C <sub>O2</sub> [%]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	G <sub>m,O2</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>m,N2</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]
2,30	2,307	101804,3	296,56	0,130	4,837
4,41	1,194	101801,5	296,52	0,206	3,906
6,50	0,827	101807,8	296,34	0,207	2,604
8,36	0,632	101803,4	296,28	0,209	2,003
10,83	0,421	101796,8	296,26	0,209	1,507
15,91	-0,138	101821,0	296,44	0,219	1,014
17,23	-0,280	101824,4	296,50	0,241	1,016
19,05	-0,395	101823,8	296,16	0,273	1,016
21,40	-0,593	101830,0	296,55	0,316	1,017

Tabela 5.20 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O<sub>2</sub> Bosch LS615

<b>C<sub>O2</sub> [%]</b>	<b>V [Volts]</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>G<sub>m,O2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>m,N2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>
4,52	1,767	101929,0	292,52	0,214	3,957
6,07	1,444	101927,7	292,80	0,223	3,015
12,42	0,820	101916,9	293,48	0,204	1,258
15,42	0,601	101912,1	293,51	0,203	0,975
18,11	0,432	101912,3	293,28	0,202	0,800
20,14	0,322	101901,0	293,78	0,201	0,699
20,53	0,301	101901,9	293,59	0,201	0,683
22,62	0,187	101906,4	293,53	0,201	0,602
24,05	0,117	101905,7	293,45	0,201	0,556

Tabela 5.21 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de O<sub>2</sub> Bosch LSM11

<b>C<sub>O2</sub> [%]</b>	<b>V [Volts]</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>G<sub>m,O2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>m,N2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>
3,14	1,895	101933,8	297,22	0,152	4,097
6,03	0,877	101935,0	293,73	0,304	4,152
8,99	0,442	101932,3	293,93	0,470	4,171
11,06	0,222	101935,2	293,83	0,473	3,333
14,10	0,032	101925,1	293,94	0,474	2,529
16,17	-0,134	101933,8	294,52	0,475	2,158
17,94	-0,261	101935,5	294,00	0,538	2,156
19,12	-0,277	101933,1	294,26	0,582	2,158
20,29	-0,340	101921,4	295,22	0,584	2,008

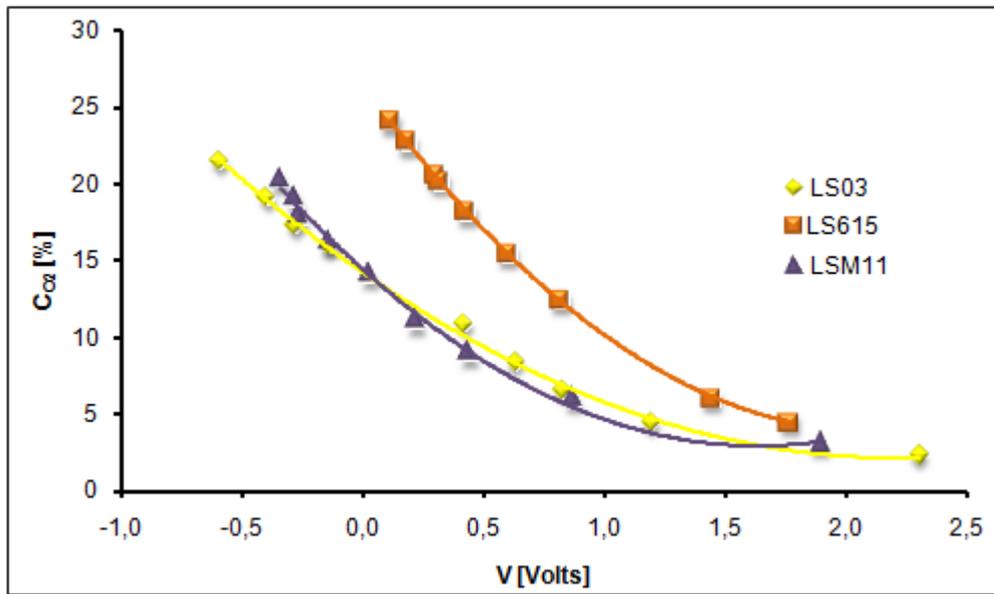


Figura 5.10 – Concentração de O<sub>2</sub> em função da resposta dos sensores lambda de oxigênio

O modelo de linearização da resposta dos diferentes sensores lambda decorre do próprio princípio de medida que assenta na equação de Nernst vindo dada por

$$\ln C_{O_2} [\%] = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Assim, linearizou-se a resposta dos três sensores lambda em os resultados se apresentam na Tabela 5.22 e podem ser visualizados na Figura 5.11..

Tabela 5.22 – Resposta linearizada dos sensores lambda de oxigênio

LS03		LS615		LSM11	
V [Volts]	ln C <sub>O<sub>2</sub></sub> [%]	V [Volts]	ln C <sub>O<sub>2</sub></sub> [%]	V [Volts]	ln C <sub>O<sub>2</sub></sub> [%]
2,307	0,832	1,767	1,508	1,895	1,143
1,194	1,484	1,444	1,804	0,877	1,797
0,827	1,872	0,820	2,520	0,442	2,196
0,632	2,124	0,601	2,736	0,222	2,404
0,421	2,383	0,432	2,896	0,032	2,646
-0,138	2,767	0,322	3,003	-0,134	2,783
-0,280	2,846	0,301	3,022	-0,261	2,887
-0,395	2,947	0,187	3,119	-0,277	2,951
-0,593	3,064	0,117	3,180	-0,340	3,010

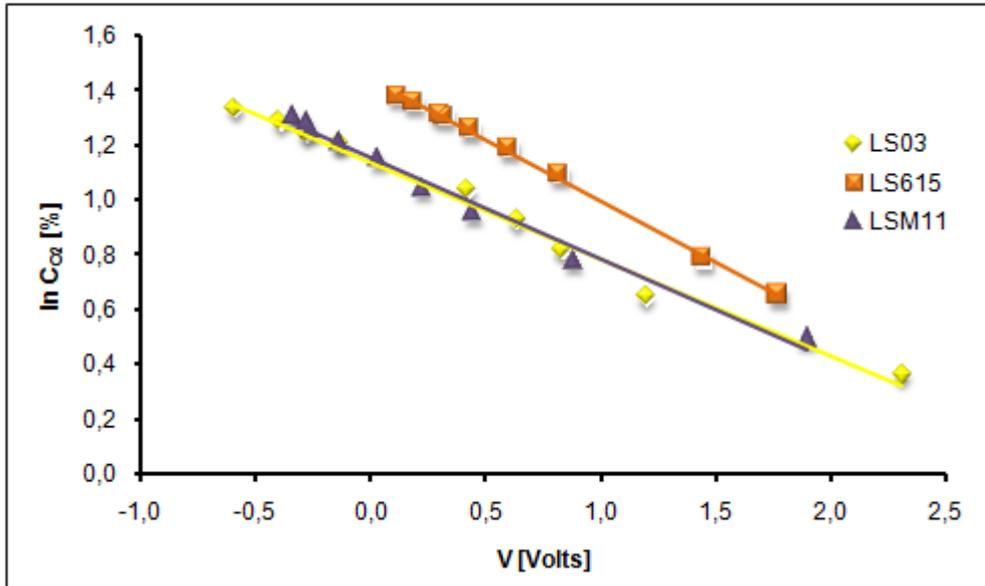


Figura 5.11 – Resposta linearizada da concentração de O<sub>2</sub> dos sensores lambda de oxigénio

As equações de regressão polinomial obtidas para os três modelos do sensor Bosch apresentam-se na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Modelos de regressão polinomial obtidos para os três modelos de sensores Bosch

Modelo	$a_0$	$a_1$	$r^2$	gama [Volts]	nº pontos
<b>LS03</b>	2,61488	-0,80889	0,98803	[-0,593-2,307]	9
<b>LS615</b>	3,30410	-1,03260	0,99839	[0,117-1,767]	9
<b>LSM11</b>	2,65668	-0,85171	0,98650	[-0,340-1,895]	9

Da análise dos resultados obtidos referente à calibração dinâmica dos três modelos de sensores de oxigénio de zircónio, conclui-se que o modelo LS615 é o que apresenta melhores resultados resultantes dos vários ensaios de calibração realizados nas mesmas condições, mas também porque não necessita de dispositivos específicos de alimentação ao circuito de amplificação e ainda porque apresenta a maior sensibilidade de resposta, embora a gama de resposta estudada tenha sido menor que no caso dos sensores anteriores.

#### 5.4 ENSAIO DO SENSOR DE HUMIDADE RELATIVA

Foi realizado um ensaio preliminar de evaporação de água durante o período de 240 minutos, usando azoto como gás de arraste, com um caudal médio de  $0,357\text{g N}_2\cdot\text{min}^{-1}$ , à temperatura média de 293 K e 101667 Pa. Por diferença de massa, verificou-se que se observou uma perda de  $1,61\text{g H}_2\text{O}$ .

O ensaio pontual do sensor de humidade relativa mostrou um valor médio de 81,5% para uma temperatura de média de 22,8°C, o que corresponde a uma pressão de vapor de 0,0224 bar, ou seja a uma fracção molar de vapor de 0,022; nestas circunstâncias o caudal de vapor evaporado é de 0,00512 g.min<sup>-1</sup>, ou seja corresponderia a 1,23 g H<sub>2</sub>O evaporados durante o período de ensaio. Nas condições do vaso a pressão de vapor de saturação seria de 0,023 bar.

Por outro lado o sistema de aquisição, que também calcula a taxa de evaporação com base nas condições de serviço actuais, mostrou um valor de 1,26 g H<sub>2</sub>O.

Destes resultados preliminares pode concluir-se que nas condições de ensaio indicadas a mistura gasosa que sai do vaso se encontra muito perto da saturação. O valor da massa evaporada observada excede o que seria esperado pelos dois processos com que foi comparado, sugerindo erro na pesagem, ou eventualmente erro no modelo da pressão de vapor de saturação da água.

## 5.5 CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE AMONÍACO

Como já foi referido neste trabalho, o uso de sensores de amoníaco em metrologia de gases necessita de um modelo adequado e de um conjunto de procedimentos destinados à validação do modelo e calibração do sensor. Os resultados resultantes dos procedimentos aplicados apresentam-se nas subsecções seguintes.

### 5.5.1 PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A solução de trabalho, preparada a partir de uma solução aquosa comercial de amoníaco (ver subsecção 4.5.2), foi sujeita a uma padronização tendo em vista determinar o título. Para o efeito procedeu-se à preparação de uma solução padrão base em conformidade com o indicado na subsecção 4.5.2. Adicionalmente foi utilizado um padrão preparado em laboratório certificado pela norma EN ISO/IEC 17025 com o único objectivo de rastrear os procedimentos; este padrão apresentava a concentração 0,05M NH<sub>3</sub> com um erro inferior a 1%. A partir da referida solução padrão base foram realizadas as diluições necessárias para obter o conjunto de concentrações indicadas para o método espectrofotométrico utilizado (ver subsecção 4.5.2). Nas condições indicadas foram obtidos os resultados de absorvância indicados nas Tabela 5.24. Na Figura 5.12 pode ser visualizada a recta de calibração resultante e o modelo de regressão obtido é dado por

$$C_{3,NH_3} \left[ \text{mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1} \right] = 5,20661 \text{ Abs} - 0,25169 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Tabela 5.24 – Absorvâncias observadas para cada diluição da solução padrão base

<b>Padrões [mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Absorvância</b>
0	0,016
1	0,248
2	0,463
3	0,658
4	0,823
5	0,966

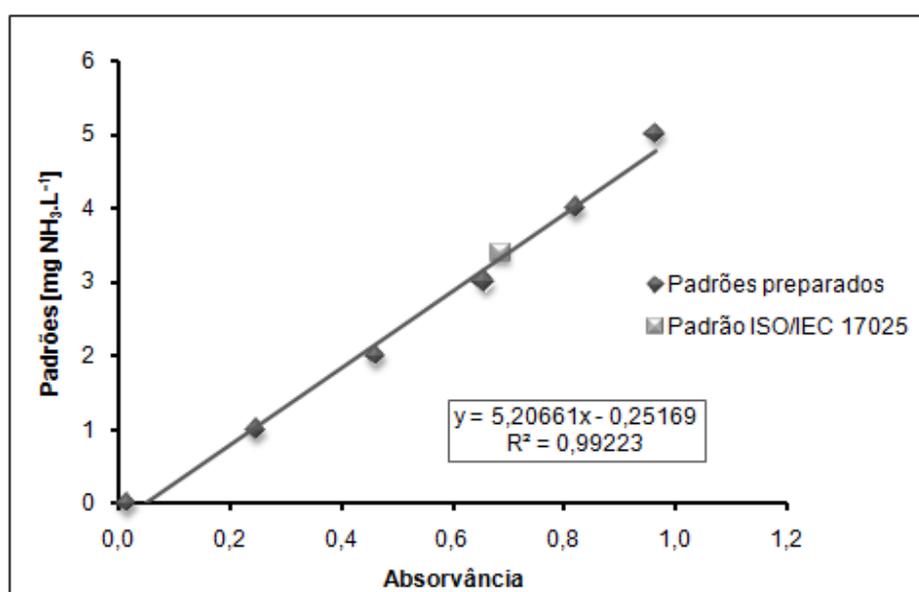


Figura 5.12 – Recta de calibração da concentração em função da absorvância e equação de regressão

O padrão adicional certificado a que se fez referência, após uma diluição de 2mL de modo a perfazer 500 mL, correspondendo a uma concentração de 3,4 mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, desenvolveu a absorvância indicada na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 – Absorvâncias observadas para o padrão 0,05M diluído 2/500 (norma EN ISO/IEC 17025)

<b>Padrão ISO/IEC 0,05M diluído [mg NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Absorvância</b>
3,4	0,687

Conforme se depreende da análise da Figura 5.12, conclui-se que o processo de preparação da solução padrão base a partir da pesagem do sal (NH<sub>4</sub>Cl) é também apropriado.

A solução de trabalho destinada aos ensaios de evaporação foi finalmente aferida, após diluição de acordo com o procedimento (ver subsecção 4.5.2) (duas diluições sucessivas 2 mL/100 mL correspondendo a uma diluição total de 2500 vezes). Os resultados da absorvância observada e da concentração correspondente em  $\text{mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  ( $C_{3,\text{NH}_3}$ ), calculada a partir da equação de regressão dada pela Eq.5.4, bem como a concentração respectiva (observada) de amoníaco na solução base de trabalho em  $\text{g NH}_3/100\text{g H}_2\text{O}$  ( $C_{1,\text{NH}_3}$ ), podem ser observados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Absorvâncias observadas para várias réplicas da solução base de trabalho

<b>Amostras</b>	<b>Absorvância</b>	<b><math>C_{3,\text{NH}_3}</math> [<math>\text{mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}</math>]</b>	<b><math>C_{1,\text{NH}_3}</math> [<math>\text{g NH}_3 \cdot 100 \text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}</math>]</b>
Solução base de trabalho #1	0,573	2,733	0,683
Solução base de trabalho #2	0,571	2,719	0,680
Solução base de trabalho #3	0,556	2,641	0,660
Solução base de trabalho #4	0,553	2,627	0,657
Solução base de trabalho #5	0,558	2,655	0,664
<b>Média</b>	-	-	<b>0,669</b>

Assim, a concentração média de amoníaco observada a considerar na solução de trabalho que foi sujeita à vários ensaios de evaporação foi fixada em  $0,669 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ .

### 5.5.2 ENSAIOS DE EVAPORAÇÃO

Os ensaios de evaporação foram realizados com o intuito de comparar, ao fim de um dado período de tempo, a massa de  $\text{NH}_3$ , a massa total de solução e a concentração esperada de  $\text{NH}_3$  da solução esperada de acordo com o modelo de equilíbrio atrás desenvolvido para a fase gasosa, com o determinado por via experimental a partir da medida em fase líquida em relação aos mesmos parâmetros.

Para o efeito foram realizados oito ensaios de evaporação. A título de exemplo mostra-se os resultados de um dos ensaios efectuados no Anexo B (ficheiro resultante da aquisição de dados da aplicação do programa VivCAL), bem como os resultados da aplicação do modelo de análise dos resultados do sistema de aquisição de dados (programa DILY).

A massa final de solução calculada pelo modelo e a massa de solução observada para os vários ensaios de evaporação determinadas pelo procedimento descrito anteriormente (ver subsecção 4.5.3) encontram-se na Tabela 5.27 e podem ser visualizados na Figura 5.13.

Tabela 5.27 – Massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação

Ensaio	$m_{\text{vaso,vazio}}$ [g]	$m_{\text{total,inicial}}$ [g]	$m_{\text{inicial,sol.}}$ [g]	$m_{\text{total,final obs.}}$ [g]	$m_{\text{final,sol.,obs.}}$ [g]	$m_{\text{final,sol.,calc.}}$ [g]
1	1488,22	1684,56	196,34	1682,28	194,06	194,33
2	1488,54	1687,07	198,53	1685,04	196,50	196,59
3	1488,54	1687,07	198,53	1685,04	196,50	196,59
4	1488,17	1685,89	197,72	1683,78	195,61	195,71
5	1488,17	1685,89	197,72	1683,78	195,61	195,71
6	1488,46	1685,24	196,78	1684,60	196,14	196,23
7	1488,23	1684,58	196,35	1683,13	194,90	195,23
8	1488,23	1684,58	196,35	1683,13	194,90	195,23

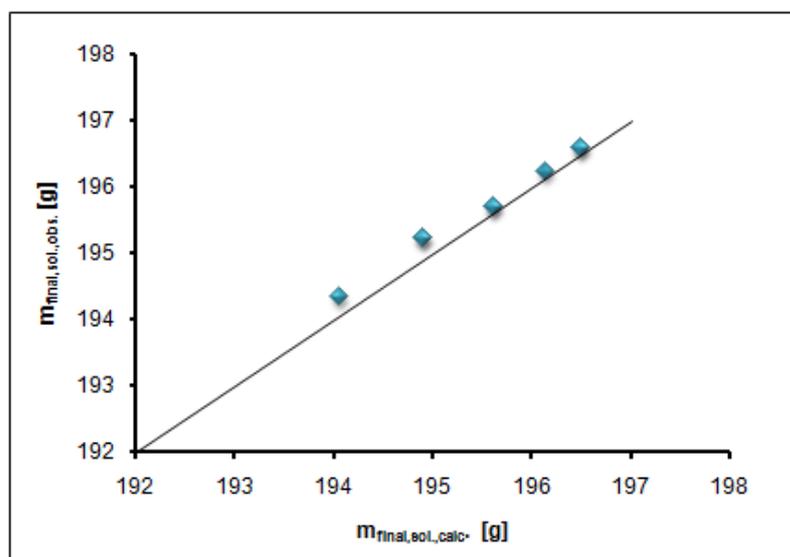


Figura 5.13 – Massa final de solução calculada e observada obtidas nos vários ensaios de evaporação

Os resultados das absorvâncias das soluções base de trabalho para os diferentes ensaios efectuados podem ser observados na Tabela 5.28. Assim, de acordo o procedimento descrito na subsecção 4.5.2.1 para determinar a concentração de  $\text{NH}_3$  observada após um dado período de tempo e da aplicação do modelo descrito na subsecção 2.4.2.2 para a determinação da concentração calculada de amoníaco ao longo do tempo em função do caudal de gás de arraste e da temperatura observados com o sistema de aquisição dados, e tendo ainda em conta a concentração da solução base de trabalho dada na secção anterior ( $0,669 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ), obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5.29. Estes resultados também podem ser visualizados na Figura 5.14

Tabela 5.28 – Concentração de amoníaco observado nos vários ensaios de evaporação

Ensaio	Absorvância	$C_{3,NH_3}$ [mg NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]	$C_{1,NH_3,obs.}$ [g NH <sub>3</sub> .100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
1	0,419	1,927	0,482
2	0,449	2,086	0,522
3	0,426	1,964	0,491
4	0,442	2,047	0,512
5	0,416	1,912	0,478
6	0,539	2,555	0,639
7	0,496	2,328	0,582
8	0,529	2,500	0,625

Tabela 5.29 – Concentração de amoníaco calculada nos vários ensaios de evaporação

Ensaio	Tempo de ensaio [min]	$G_{m,N_2}$ médio [g min <sup>-1</sup> ]	T média [K]	$C_{1,NH_3,calc.}$ [g NH <sub>3</sub> .100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
1	150	0,745	293,37	0,508
2	120	0,733	295,99	0,518
3	120	0,733	295,99	0,518
4	120	0,732	297,01	0,515
5	120	0,732	297,01	0,515
6	120	0,202	298,30	0,622
7	120	0,498	293,67	0,574
8	120	0,498	293,67	0,574

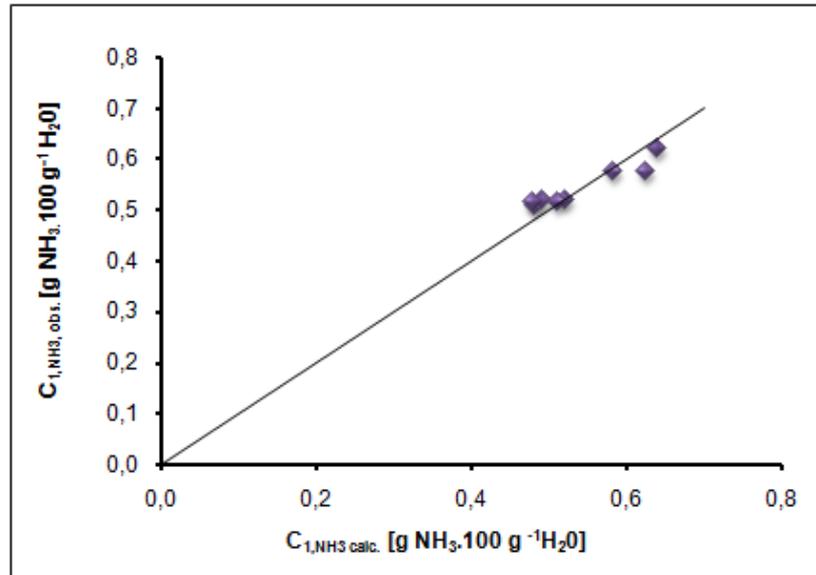


Figura 5.14 – Concentração de  $\text{NH}_3$  calculada vs observada [ $\text{g NH}_3 \cdot 100 \text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ] na solução de evaporação

A massa de amoníaco calculada pelo modelo através da Eq.2.76 e a massa de amoníaco observada calculada pela Eq.2.84 para os vários ensaios de evaporação encontram-se na Tabela 5.30 e podem ser vistos na Figura 5.15.

Tabela 5.30 – Massa de  $\text{NH}_3$  evaporada calculada e observada das amostras nos ensaios de evaporação

Ensaio	$m_{\text{NH}_3, \text{evap.}, \text{calc.}} [\text{g}]$	$m_{\text{NH}_3, \text{evap.}, \text{obs.}} [\text{g}]$
1	0,982	0,631
2	1,014	0,674
3	1,014	0,647
4	1,004	0,662
5	1,004	0,633
6	1,212	0,764
7	1,114	0,717
8	1,114	0,750

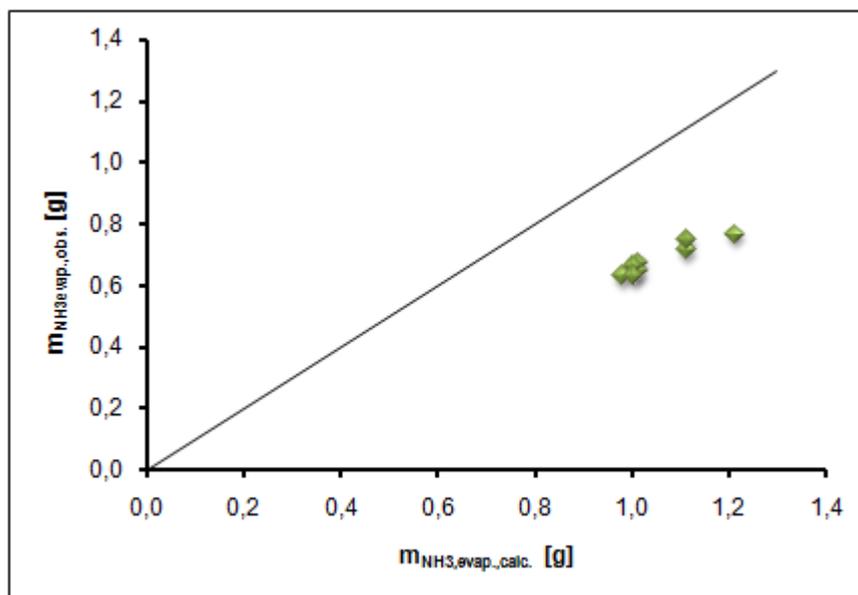


Figura 5.15 – Massa de  $\text{NH}_3$  evaporada calculada e observada obtidas nos ensaios de evaporação

A análise dos resultados obtidos nas Figura 5.13 e Figura 5.15 mostra que o modelo prevê uma taxa de evaporação de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  superior ao que é observado efectivamente, ou seja, o pressuposto de equilíbrio que o modelo de evaporação considera poderá não ser exacto. Apesar do referido, constata-se que, em média, a concentração da solução em  $\text{NH}_3$  esperada é semelhante à observada para os diferentes tempos de evaporação, o que pode levar a crer que o modelo não prevê de forma tão rigorosa a evaporação de  $\text{H}_2\text{O}$  (ver Figura 5.14).

Para avaliar efeito da incerteza sobre o resultado final em termos de massa evaporada quer da temperatura quer do caudal de gás de arraste, foi efectuada uma verificação sumária comparada com outra alternativa de medida (para a temperatura usou-se um termómetro de mercúrio e uma sonda Pt100 e para o caudal um contador de gás húmido) tendo-se concluído que o sistema de aquisição de dados poderia estar a subvalorizar a temperatura em cerca de  $0,5\text{ }^\circ\text{C}$  e a subvalorizar o caudal mássico em cerca de 5%. Com base nestas correcções, o ensaio do programa DILY mostrou que os valores calculados para a massa evaporada eram praticamente idênticos aos observados. O esclarecimento desta situação exige certamente uma abordagem mais rigorosa dos aspectos metrológicos, nomeadamente incertezas, de toda a cadeia de medida, o que está para além dos objectivos deste trabalho.

Estes ensaios permitem também avaliar o modo como o tempo de ensaio afecta a concentração de misturas gasosas com  $\text{NH}_3$  a partir da evaporação de soluções preparadas de acordo com o método exposto.

Tomando como exemplo um dos ensaios de evaporação realizados (Ensaio 1, ver condições de ensaio apresentados no Anexo B), nas condições indicadas (gás de arraste

$G_{m0}=0,745 \text{ g AirR}\cdot\text{min}^{-1}$ ), estima-se, de acordo com o modelo de equilíbrio, ocorrer um decréscimo de cerca de  $12,4 \text{ ppm NH}_3\cdot\text{min}^{-1}$ , a que corresponde a um decréscimo de  $16,6 \text{ ppm NH}_3\cdot\text{g}^{-1}\text{AirR}$ , pelo que poderá ser necessário corrigir a concentração de  $\text{NH}_3$  durante um procedimento de calibração dinâmica, em particular se o ensaio for demorado (ver Figura 5.16).

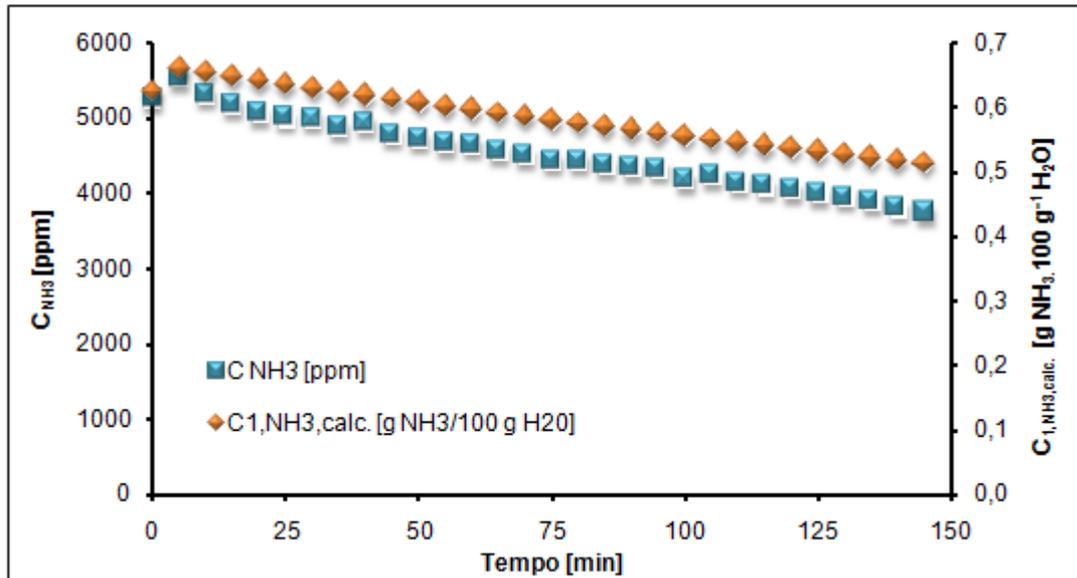


Figura 5.16 – Evolução da concentração de  $\text{NH}_3$  na fase líquida e na fase gasosa

Os dados relativos a este gráfico encontram-se na Tabela B 3 do Anexo B.

### 5.5.3 CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE AMONÍACO

A calibração do sensor de amoníaco foi efectuada através da vaporização da solução base de trabalho com gás de arraste (AirR) relativamente baixo, seguido de diluição com um caudal de ar seco (AirS) para efeitos de geração de diferentes concentrações em fase gasosa.

A Tabela 5.31 apresenta os resultados obtidos da calibração dinâmica realizada ao sensor de amoníaco bem como as condições de ensaio e na Figura 5.17 mostra a dependência não linear da resposta do sensor em relação à concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa.

Tabela 5.31 – Condições de ensaio e resultados da calibração dinâmica realizada ao sensor de NH<sub>3</sub> Figaro

P [Pa]	T [K]	G <sub>m,AirR</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>m,AirS</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> [ppm]
101502,5	292,99	0,322	0,926	3,282	1360
101514,6	292,91	0,322	0,940	3,278	1340
101507,6	292,97	0,322	0,942	3,270	1340
101503,8	292,68	0,322	1,624	3,021	861
101510,0	292,71	0,322	1,626	3,003	861
101502,8	292,75	0,323	1,641	3,013	858
101511,1	292,56	0,322	1,632	3,003	852
101489,5	292,59	0,322	8,952	2,279	181
101499,5	292,39	0,321	8,909	2,276	179
101494,4	292,44	0,322	8,941	2,280	179
101495,6	292,68	0,321	14,162	2,072	116
101496,2	292,56	0,322	14,221	2,078	115
101500,4	292,61	0,321	14,395	2,077	114
101496,7	292,66	0,320	18,300	1,982	90
101497,9	292,60	0,321	18,363	1,980	89
101498,9	292,51	0,321	18,403	1,979	89
101498,1	292,55	0,254	18,309	1,848	71
101502,6	292,54	0,254	18,475	1,840	70
101515,3	292,58	0,254	18,482	1,838	70
101503,6	292,69	0,175	18,297	1,612	50
101498,4	292,64	0,175	18,266	1,620	50
101496,8	292,55	0,175	18,257	1,610	49
101506,5	292,65	0	2,822	0,199	0
101510,0	292,67	0	2,816	0,209	0
101516,7	292,67	0	2,820	0,205	0
101513,6	292,71	0	2,832	0,202	0

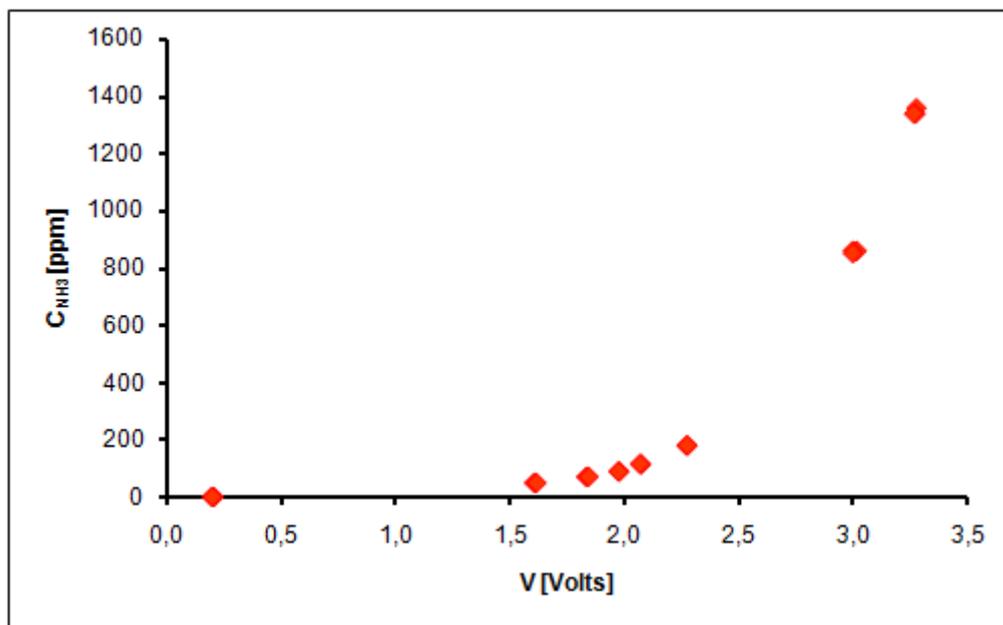


Figura 5.17 – Concentração de NH<sub>3</sub> em função da resposta do sensor de amoníaco Figaro

Tendo em conta o decréscimo de  $16,6 \text{ ppm NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{AirR}$  estimado num dos ensaios de evaporação (ensaio 1), considerando a condição mais desfavorável (tempo de uma hora, caudal de  $0,322 \text{ g AirR} \cdot \text{min}^{-1}$ , com base no último ensaio cuja concentração apresentada foi de  $49 \text{ ppm NH}_3$ ) foi efectuado uma avaliação da concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa considerando as perdas previstas pelo modelo em termos da concentração final na fase líquida.

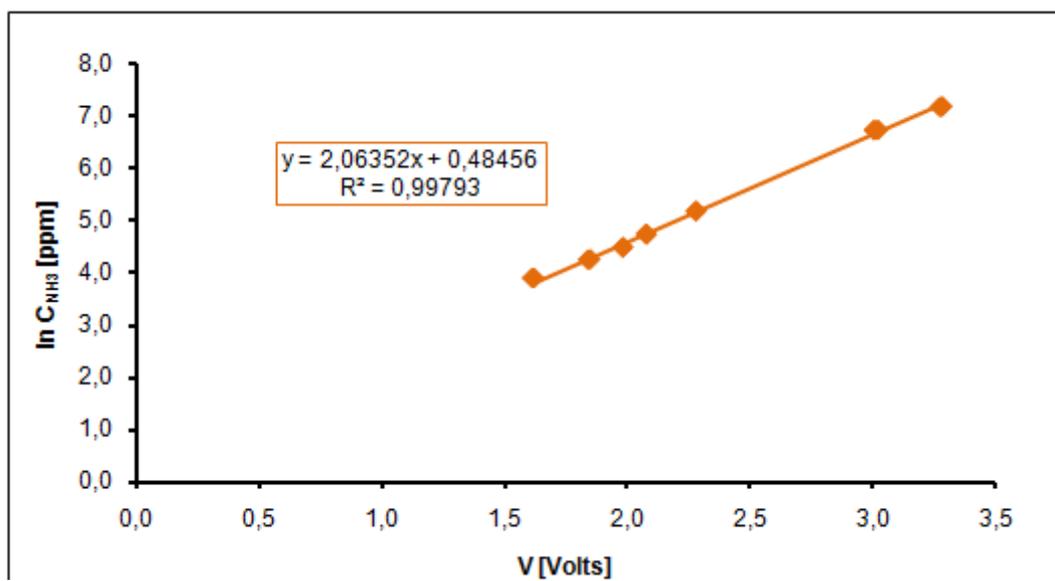
Assim verifica-se que o decréscimo esperado na fase gasosa seria de  $(16,6 \text{ ppm NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{AirR}) \times (0,322 \text{ g AirR} \cdot \text{min}^{-1}) \times (60 \text{ min}) = 318 \text{ ppm}$ , o que daria uma concentração de saída (para  $0,669 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ , correspondente a  $5113 \text{ ppm NH}_3$  à saída do vaso) de  $(5113 - 318) = 4795 \text{ ppm NH}_3$ . Para obter esta concentração na fase gasosa, a concentração de equilíbrio na fase líquida deveria ser de  $0,624 \text{ g NH}_3 \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ . Nestas circunstâncias para o referido caudal de gás de arraste de  $0,175 \text{ g AirR} \cdot \text{min}^{-1}$  através do vaso e do caudal de diluição de  $18,257 \text{ g AirS} \cdot \text{min}^{-1}$ , obtém-se a concentração final da mistura de  $46 \text{ ppm}$  de  $\text{NH}_3$  (utilizando o programa DILAR).

Pode assim concluir-se que o erro máximo, neste caso, foi de  $3 \text{ ppm}$  em cerca de  $49 \text{ ppm}$  de  $\text{NH}_3$ , o que mostra poder ser aceitável considerar constante a concentração na fase líquida, atendendo ainda às eventuais incertezas (que não foram avaliadas em detalhe) referentes a toda a cadeia de medida.

Embora não seja conhecido o princípio de medida que este sensor de amoníaco utiliza, o ensaio de linearização efectuado por aplicação de logaritmos à concentração de  $\text{NH}_3$ , (ver Tabela 5.32) mostrou que este modelo de regressão era adequado, conforme se pode comprovar na Figura 5.18.

Tabela 5.32 – Resposta linearizada do sensor de vapor de amoníaco Figaro

<b>V</b> <b>[Volts]</b>	<b>C<sub>NH3</sub></b> <b>[ppm]</b>	<b>ln C<sub>NH3</sub></b> <b>[ppm]</b>	<b>Resp.</b> <b>[Volts]</b>	<b>C<sub>NH3</sub></b> <b>[ppm]</b>	<b>ln C<sub>NH3</sub></b> <b>[ppm]</b>
0,199	0	-	2,077	114	4,736
0,209	0	-	2,078	115	4,745
0,205	0	-	2,072	116	4,754
0,202	0	-	2,276	179	5,187
1,61	49	3,898	2,28	179	5,187
1,612	50	3,902	2,279	181	5,198
1,62	50	3,902	3,003	852	6,748
1,84	70	4,254	3,013	858	6,755
1,838	71	4,256	3,021	861	6,758
1,848	71	4,263	3,003	861	6,758
1,98	89	4,493	3,278	1340	7,2
1,979	89	4,486	3,27	1340	7,2
1,982	90	4,496	3,282	1360	7,215

Figura 5.18 – Resposta linearizada da concentração de  $NH_3$  do sensor de amoníaco Figaro

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A realização do presente trabalho teve por base a construção de uma infra-estrutura de equipamento e de programação que suportou o desenvolvimento pneumático e de sensores de composição e caudal, com o objectivo de ser aplicado à monitorização do processo biológico aeróbio de tratamento de resíduos orgânicos denominado compostagem. Foram efectuadas pesquisas relativamente aos diferentes sensores, avaliados nas respectivas especificações, seleccionados e adquiridos aqueles que se reportam neste trabalho. Alguns dos sensores foram ainda condicionados no que respeita à respectiva resposta.

Foram desenvolvidos um conjunto de procedimentos de ensaio e calibração dos referidos sensores, traduzidos em modelos e aplicações de programação.

Neste âmbito cabe especial referência para o modelo de diluição dinâmica e suas aplicações na calibração de sensores de composição e caudal, para os factores de resposta dos sensores de caudal mássico e para o procedimento de calibração do sensor de  $\text{NH}_3$ .

Neste capítulo apresentam-se as conclusões mais relevantes a retirar do trabalho desenvolvido, algumas limitações do trabalho efectuado e um conjunto de sugestões para trabalho futuro.

### 6.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

No que diz respeito aos sensores de composição ensaiados conclui-se que estes têm condições de resposta para ser aplicados no âmbito de monitorização do processo de compostagem e que o modelo experimental e teórico desenvolvido de calibração dinâmica é útil e aplicável ao ensaio dos sensores de composição, pois permitiu gerar misturas de composição conhecida e assim avaliar e calibrar de forma reprodutível a resposta desses sensores (ver Capítulo 5 e um resumo geral na Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Modelo de resposta dos vários sensores de composição utilizados

Sensor	Modelo de resposta em relação à concentração	Gama de resposta [Volts]
Vaisala_CO <sub>2</sub> [0 %-20 %]	linear	[+0,015...+4,852]
Bosch LS03_O <sub>2</sub> [0 %-21 %]	logarítmico	[-0,593...+2,307]
Bosch LS615_O <sub>2</sub> [0 %-21 %]	logarítmico	[+0,117...+1,767]
Bosch LSM11_O <sub>2</sub> [0 %-21 %]	logarítmico	[-0,340...+1,895]
GS_KE-25_O <sub>2</sub> [0 %-100 %]	linear	[+0,038...+2,952]
Figaro_NH <sub>3</sub> [30 ppm-300 ppm]	logarítmico	[+0,199...+3,282]

Por outro lado, o procedimento de diluição dinâmica, que foi usado para calibrar sensores de caudal de grande capacidade, mostrou que era exequível usando  $\text{CO}_2$  como gás traçador e que os resultados eram reprodutíveis.

Os sensores de caudal mássico que foram objecto deste estudo mostraram reprodutibilidade mas também sensibilidades de resposta que dependem da natureza do gás que o atravessa (ver Capítulo 5 e um resumo geral dos modelos de resposta na Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Resposta dos vários sensores de caudal mássico utilizados em relação ao caudal e gama de modelo

Sensor	Modelo de resposta em relação ao caudal	Gama de resposta [Volts]
Omron (0-1 Lpm)	quadrático	[+1,022...+4,830]
Honeywell (0-5 Lpm)	linear	[+1,051...+4,726]
Honeywell (0-20 Lpm)	linear	[+1,555...+4,830]

### 6.1.1 FACTORES DE RESPOSTA

Os sensores de fluxo mássico não respondem para o mesmo caudal mássico (ou volumétrico) com a mesma sensibilidade aos diferentes gases puros, certamente em função das propriedades termofísicas que estes apresentam.

Neste trabalho, realizou-se o ensaio e a análise da resposta deste tipo de sensores a um conjunto de gases puros, tendo sido determinados os factores de resposta de cada gás em relação ao azoto (ver Tabela 6.3).

Neste trabalho é proposto um modelo de cálculo do caudal mássico de uma qualquer mistura gasosa de composição conhecida que desde que seja conhecida a resposta desse sensor para um determinado gás (ou mistura) e desde que sejam conhecidos (tabelados) os factores de resposta de cada gás em relação ao azoto.

Tabela 6.3 – Factores de resposta adequados para cada gás e para cada sensor de caudal mássico

Sensor	$f_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$	$f_{\text{AirR}, \text{N}_2}$	$f_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$f_{\text{AirS}, \text{N}_2}$	$f_{\text{Ar}, \text{N}_2}$
Omron (0-1 Lpm)	0,812	1,009	1,126	1,034	1,509
Honeywell (0-5 Lpm)	0,889	1,033	1,141	-	1,428

### 6.1.2 CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE $\text{NH}_3$

Verificou-se que é possível preparar misturas gasosas de vapor de amoníaco para o ensaio e calibração de sensores de  $\text{NH}_3$ .

A partir dos ensaios de evaporação verificou-se que o modelo de equilíbrio pode servir para estimar a concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa, embora se estime que possa apresentar um erro por defeito de 6 % na condição mais desfavorável (ao fim do tempo

de ensaio de cerca de uma hora), devido à redução da concentração de  $\text{NH}_3$  na fase líquida. Verificou-se ainda que a composição da mistura líquida estimada ao longo do tempo era razoavelmente prevista pelo modelo de evaporação. Em qualquer caso conclui-se também que a composição da mistura gasosa em termos da concentração esperada de  $\text{NH}_3$  é de facto menor que a determinada experimentalmente, pois não se evapora tanto  $\text{NH}_3$  quanto o modelo de equilíbrio prevê.

Para minorar os referidos erros dever-se-á realizar os ensaios de calibração com um caudal de gás de arraste tão baixo quanto possível e durante o mais curto intervalo de tempo possível.

## **6.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO**

Os trabalhos desenvolvidos, destinada aos ensaios de calibração de sensores de caudal mássico e de sensores de composição, ocorreram nas melhores condições laboratoriais. Contudo o significado metrológico das medidas efectuadas deve ser ponderado, dado não ter sido realizado o necessário trabalho de avaliação de incertezas das medidas.

Reconhece-se que a aplicação dos resultados obtidos nos ensaios no âmbito do processo biológico de compostagem deve ser ponderada em virtude da presença dos eventuais contaminantes que o processo possa introduzir nas misturas em análise, em particular sujidades e humidade.

## **6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO**

A evaporação de água necessita de uma avaliação mais detalhada tendo em vista a verificação dos níveis de humidade relativa, as taxas de evaporação e a validação dos modelos de equilíbrio para a preparação de misturas de vapor para ensaios metrológicos.

Verificou-se que os factores de resposta apresentem alguma dependência do próprio caudal e do sensor de caudal mássico. Admite-se que estas dependências possam estar relacionadas com as propriedades dos gases e as condições locais de transferência de calor.

No que diz respeito a alguns desvios sistemáticos que foram detectados e assumidos no trabalho, nomeadamente no que respeita às calibrações dos diferentes sensores, e em particular dos sensores de caudal, sugere-se uma avaliação de incertezas das medidas, em particular em situação de aquisição em aplicações, que não de calibração simples, nomeadamente de calibração dinâmica ou outras que envolvam um repartir da actividade de leitura do sistema de aquisição por um diversificado conjunto de sensores. Neste âmbito importa avaliar a eficácia de algumas medidas de programação tomadas.

No âmbito dos processos metrológicos importa determinar as incertezas dos diferentes procedimentos da cadeia de medida. Neste âmbito parece apresentar especial acuidade o cálculo das incertezas das medidas relacionadas com a calibração dinâmica de caudalímetros de grande capacidade, em que a medida final está dependente de uma cadeia relativamente longa de medidas.

Não tendo sido viável em tempo útil a aplicação do sistema de monitorização desenvolvido ao ensaio prático com um reactor biológico de compostagem, sugere-se naturalmente este assunto também como trabalho futuro. Sabe-se que as condições necessárias para a aplicação referida apresentam especificidades que deverão ser avaliadas ao nível do desempenho dos diferentes sensores. Há certamente a necessidade de proceder ao condicionamento das amostras de gás em relação a alguns contaminantes, nomeadamente partículas, condensados, etc.

## Referências bibliográficas

- Bach, P. D., Nakasaki, K., Shoda, M., Kubota, H. (1987). "Thermal Balance in Composting Operations", *Journal of Fermentation Technology*, vol. 65 (2) pp. 199–209
- Bendat, J.S., Piersol, A.G. (1971). "RANDOM DATA: Analysis and measurement procedures", John Wiley & Sons, Inc.
- Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A. (1983). "The Biology of Composting: a Review", *Waste Management & Research*, (1) pp. 157-176.
- Bishop, P., Godfrey, C. (1983). "Nitrogen Transformations During Sludge Composting", *Biocycle*, 24, (7), pp. 34-39
- Corrente, J.E., Nogueira, M.C.S., Costa, B.M. (2001). "Contrastes Ortogonais na Análise do Controlo de Volatilização de Amónia em Compostagem", *Scientia Agrícola*, Vol.58, n.2, pp. 407-412
- Golueke, C. (1977). "Biological Processing: Composting and Hydrolysis", in *Handbook of Solid Waste Management*, (D. Wilson Ed.), VNR, pp. 197-225
- Golueke, C. (1987). "Composting and the Limiting Factor Principle", *Biocycle*, 28 (4) pp. 22-25
- Gomes, A. P. (2001). "Fundamentos de compostagem de resíduos sólidos", Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro
- Gomes, A. P. (2007). "Operações de Tratamento de Resíduos", Apontamentos teóricos da disciplina. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro
- Haug, R. T., (1980). "Compost Engineering Principles and Practice", Ann Arbor Science
- Hindle, P., McDougal, F. (1997). "The value of biological treatment" in *Organic Recovery & Biological Treatment*, Eds. E.I. Stentiford, International Conference, Harrogate, UK, p. 11-17.
- Incropera, F.P., DeWitt, D.P. (1995). "Introduction to Heat Transfer", John Wiley & Sons, New York.
- Komilis, D. P., Ham, R. K. (2000). "A Laboratory Method to Investigate Gaseous Emissions and Solids Decomposition During Composting of Municipal Solid Wastes", *Compost Science & Utilization*, vol.8, n.3, pp. 254 – 265
- Manser, A. G. R., Keeling, A. A. (1996). "Processing and Recycling Municipal Waste – Practical Handbook". LEWIS.
- Compostagem Doméstica – uma solução para todos os gostos (Publicado no Portal Naturlink), acessado em Setembro 2008.
- Matos, M. A. A. (1995). "Formação e redução de NOx na combustão de coque em leito fluidizado", Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., Tarelho, L.A.C., e Loureiro, J.M. (1999). "Propriedades Termofísicas da Água e Vapor Saturados", 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol.1, pp701-705, Lisboa, Outubro 1999.
- Matos, M. A. A., Pereira, F. J. M. A. (2003). "Tratamento biológico. Compostagem", in *Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos*, apontamentos teóricos da disciplina, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro

- Matos, M. A. A., (2007). " A ocorrência de resíduos e a gestão ambiental ", em Técnicas de Gestão de Resíduos, apontamentos teóricos da disciplina, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Matos, M. A., Gomes, A. P., Tarelho, L. A., Nunes, M. I., Ferreira, V., Marques, A. S., Teixeira, C. A., Bentes, I. (2008). "O QREN e a oportunidade para uma gestão integrada de resíduos em Portugal". Apresentação ao 13º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Covilhã, Outubro de 2008
- Miller, F. C., (1996). "Composting of Municipal Solid Waste and its Components", in Miller, 1996, pp. 115 – 153
- Ministério do Ambiente, Decreto-Lei 178/2006 de 5 de Setembro, aprova o regime geral da gestão de resíduos. Diário da República, nº 171, I Série, de 5 de Setembro de 2006, pp. 6526 – 6545
- Paillat, J. M., Robin, P., Hassouna, M., Leterme, P. (2005). "Predicting ammonia and carbon dioxide emissions from carbon and nitrogen biodegradability during animal waste composting". Atmospheric Environment 39, Elsevier, pp. 6833-6842
- Perry, R.H., Green, D. (1984), "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th edition, McGraw Hill.
- Portaria 209/2004 de 3 de Março, relativa à Lista Europeia de Resíduos e às operações de gestão de resíduos.
- Sanches, A. P. C. (2007). "Aplicação do processo de compostagem na estabilização de resíduo de aviário", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro
- Stentiford, E.; Mara, D.; Taylor, P. (1985). "Sanitisation Potencial of Composting for Sewage Sludge and Refuse" in: Advances in Water Engineering (T. Tebbutt, Ed.), Elsevier, pp. 1-10
- Sundberg, C., Jönsson, H. (2007). "Higher pH and faster decomposition in biowaste composting by increased aeration", Waste Management, (28) pp. 518 - 526
- Thermocouple and Resistance Thermometry Data Book. "International Standard Thermocouple tables for nickel-chromium/nickel-aluminium, reference junction at 0°C", TC, Ltd England
- Wilbring, P., Martin, S.(2001)." A Portable Calibration Gas Generator for H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub> and Mercury", International Conference on Emissions Monitoring, Holanda 25-27 de Abril 2001.

Sites visitados:

- <http://www.vaisala.com/>
- <http://www.omron.com/>
- <http://www51.honeywell.com/honeywell/>
- <http://www.figarosensor.com/>
- <http://www.apambiente.pt>
- <http://www.naturlink.pt/>

## Anexo A – Resultados da calibração dos sensores de caudal

### A1 – Sensor Omron (0-1 Lpm)

Tabela A 1 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com argon

$G_{m,Ar}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,Ar,actual}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,Ar,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,022	101286,9	297,53	0,000	0,000
0,000	1,023	101287,4	297,76	0,000	0,000
0,000	1,022	101285,4	297,58	0,000	0,000
0,120	1,522	101273,9	296,14	0,073	0,120
0,121	1,523	101267,7	296,53	0,074	0,121
0,121	1,523	101264,1	296,79	0,074	0,121
0,268	2,008	101265,2	296,56	0,163	0,268
0,270	2,018	101262,7	297,11	0,165	0,270
0,273	2,025	101263,7	296,63	0,167	0,273
0,639	3,004	101253,7	296,00	0,389	0,639
0,655	3,009	101254,8	296,45	0,399	0,655
0,654	3,015	101252,0	296,67	0,399	0,654
1,131	3,997	101248,9	296,17	0,689	1,131
1,129	3,995	101245,8	296,64	0,689	1,129
1,131	3,996	101245,1	296,35	0,689	1,131
1,661	4,808	101245,7	296,26	1,011	1,661
1,659	4,810	101242,7	296,45	1,011	1,659
1,660	4,813	101246,5	296,37	1,012	1,660

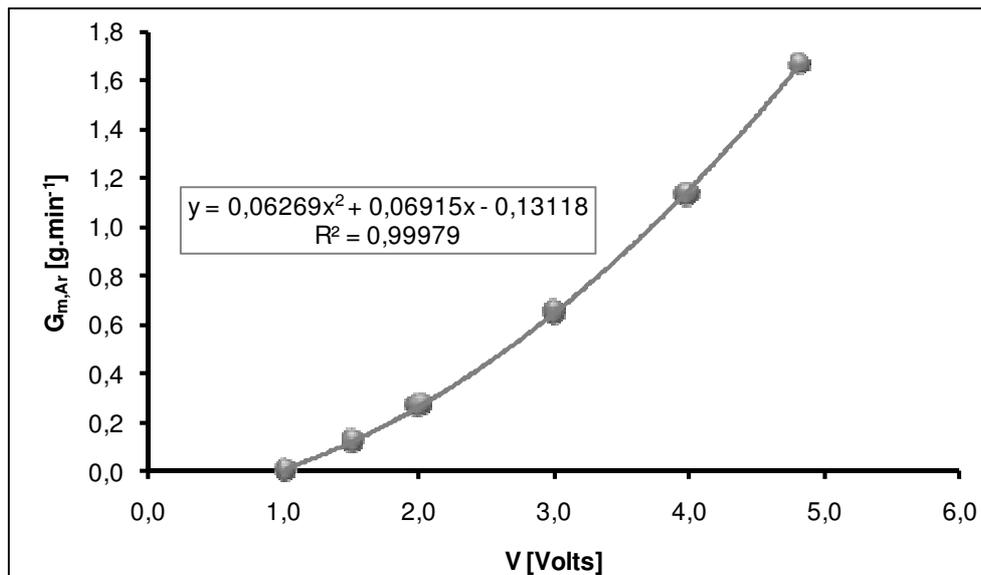


Figura A 1 – Modelo de resposta do sensor de caudal mássico Omron (0-1 Lpm) ao gás argon

Tabela A 2 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com ar atmosférico seco (AirS)

$G_{m,AirS}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,AirS,actual}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirS,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,071	101858,3	294,87	0,000	0,000
0,000	1,066	101858,6	294,83	0,000	0,000
0,000	1,063	101860,2	294,11	0,000	0,000
0,084	1,516	101855,8	293,84	0,069	0,084
0,083	1,513	101855,2	293,41	0,069	0,083
0,083	1,511	101851,2	293,82	0,068	0,083
0,187	2,020	101852,2	293,57	0,155	0,187
0,189	2,023	101851,5	293,88	0,156	0,189
0,187	2,016	101850,0	293,70	0,155	0,187
0,458	3,044	101848,6	293,71	0,379	0,458
0,458	3,046	101848,3	293,78	0,379	0,458
0,457	3,050	101847,6	294,65	0,379	0,457
0,797	4,036	101846,9	293,75	0,660	0,797
0,797	4,039	101848,6	293,87	0,660	0,797
0,795	4,042	101848,7	294,48	0,660	0,795
1,143	4,826	101850,8	294,06	0,947	1,143
1,139	4,828	101851,4	294,88	0,947	1,139
1,138	4,830	101847,2	295,21	0,947	1,138

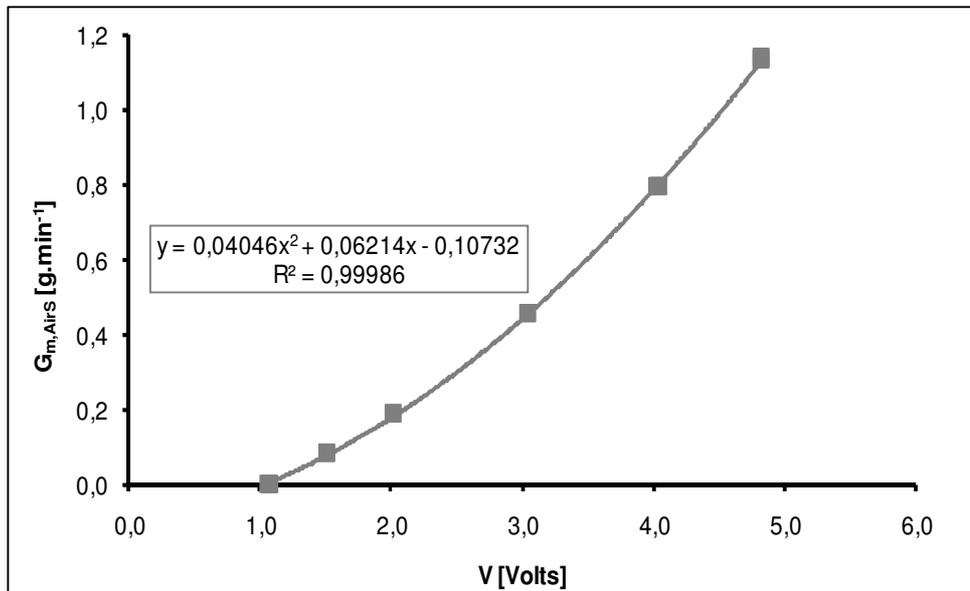


Figura A 2 – Modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) ao ar atmosférico seco (AirS)

Tabela A 3 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com azoto (N<sub>2</sub>)

G <sub>m,N2</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	G <sub>v,N2_ actual</sub> [L.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>m,N2_ actual</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,017	101853,5	294,45	0,000	0,000
0,000	1,019	101852,9	294,59	0,000	0,000
0,000	1,018	101852,5	295,22	0,000	0,000
0,084	1,541	101851,2	294,75	0,072	0,084
0,085	1,542	101850,8	294,44	0,073	0,085
0,085	1,544	101849,9	294,90	0,073	0,085
0,176	2,017	101848,1	295,46	0,152	0,176
0,180	2,020	101838,8	294,93	0,155	0,180
0,180	2,021	101835,9	295,14	0,155	0,180
0,420	3,002	101831,2	294,80	0,361	0,420
0,431	3,004	101828,8	294,93	0,370	0,431
0,431	3,006	101827,7	294,86	0,370	0,431
0,735	4,022	101822,2	294,93	0,631	0,735
0,734	4,023	101820,8	295,08	0,631	0,734
0,733	4,025	101819,2	295,56	0,631	0,733
1,037	4,812	101820,1	295,36	0,892	1,037
1,037	4,812	101820,2	295,41	0,893	1,037
1,037	4,812	101819,6	295,21	0,893	1,037

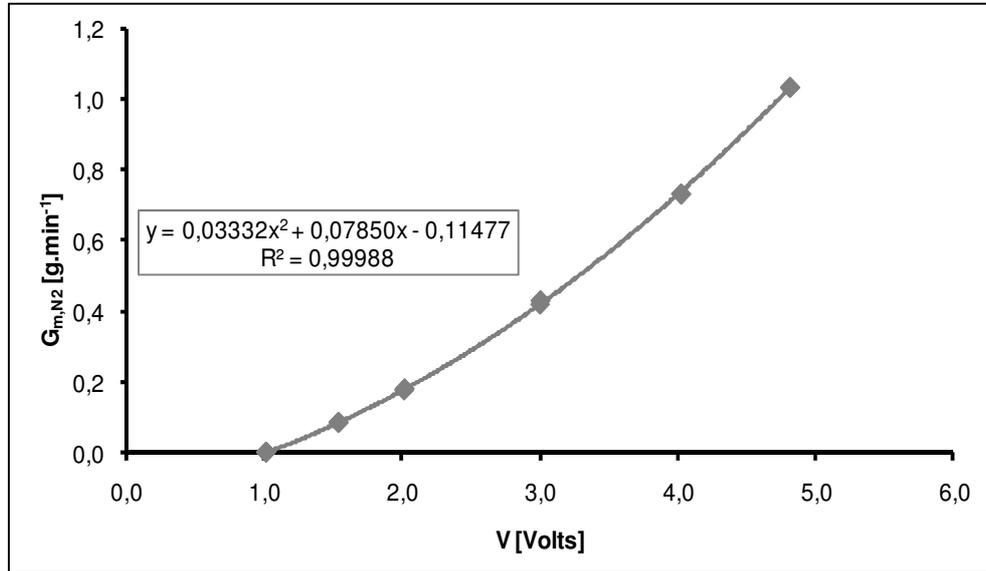


Figura A 3 – Modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) ao gás azoto (N<sub>2</sub>)

Tabela A 4 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com ar reconstituído (AirR)

$G_{m,AirR}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,AirR,actual}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,064	101741,0	295,56	0,000	0,000
0,000	1,063	101738,7	295,70	0,000	0,000
0,000	1,064	101737,5	295,35	0,000	0,000
0,082	1,517	101732,8	295,34	0,069	0,082
0,082	1,519	101725,8	295,65	0,069	0,082
0,082	1,518	101716,3	295,37	0,069	0,082
0,175	2,045	101712,7	295,34	0,147	0,175
0,183	2,017	101705,3	295,33	0,153	0,183
0,183	2,017	101700,1	295,24	0,153	0,183
0,442	3,012	101690,3	295,12	0,370	0,442
0,442	3,012	101688,6	295,32	0,370	0,442
0,442	3,014	101688,3	295,32	0,370	0,442
0,754	4,017	101683,6	295,37	0,631	0,754
0,754	4,023	101679,5	295,26	0,631	0,754
0,754	4,028	101681,0	295,25	0,631	0,754
1,064	4,817	101677,2	295,88	0,892	1,064
1,065	4,809	101679,6	295,68	0,893	1,065
1,064	4,822	101678,0	295,76	0,893	1,064

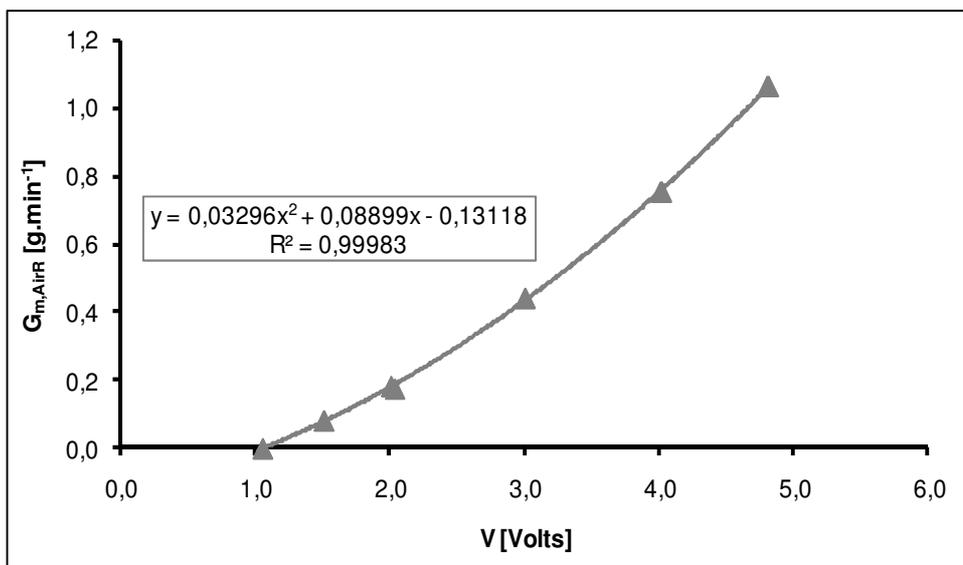


Figura A 4 – Modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) ao ar reconstituído (AirR)

Tabela A 5 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

$G_{m,CO_2}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,CO_2\_actual}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,CO_2\_actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,055	101680,3	296,72	0,000	0,000
0,000	1,055	101680,6	297,15	0,000	0,000
0,000	1,055	101680,1	297,58	0,000	0,000
0,060	1,523	101669,1	297,31	0,033	0,060
0,058	1,507	101652,2	296,20	0,032	0,058
0,055	1,490	101630,1	297,56	0,030	0,055
0,138	1,992	101623,0	297,78	0,077	0,138
0,137	1,985	101623,4	297,87	0,076	0,137
0,136	1,976	101620,3	297,97	0,076	0,136
0,360	3,009	101614,5	298,56	0,200	0,360
0,359	3,008	101615,5	298,63	0,200	0,359
0,355	3,000	101617,5	298,63	0,197	0,355
0,635	4,014	101617,7	298,78	0,353	0,635
0,635	4,008	101616,9	298,95	0,353	0,635
0,635	3,999	101617,1	299,05	0,353	0,635
0,908	4,819	101609,9	299,21	0,505	0,908
0,908	4,816	101609,2	299,39	0,505	0,908
0,907	4,812	101610,0	299,51	0,505	0,907

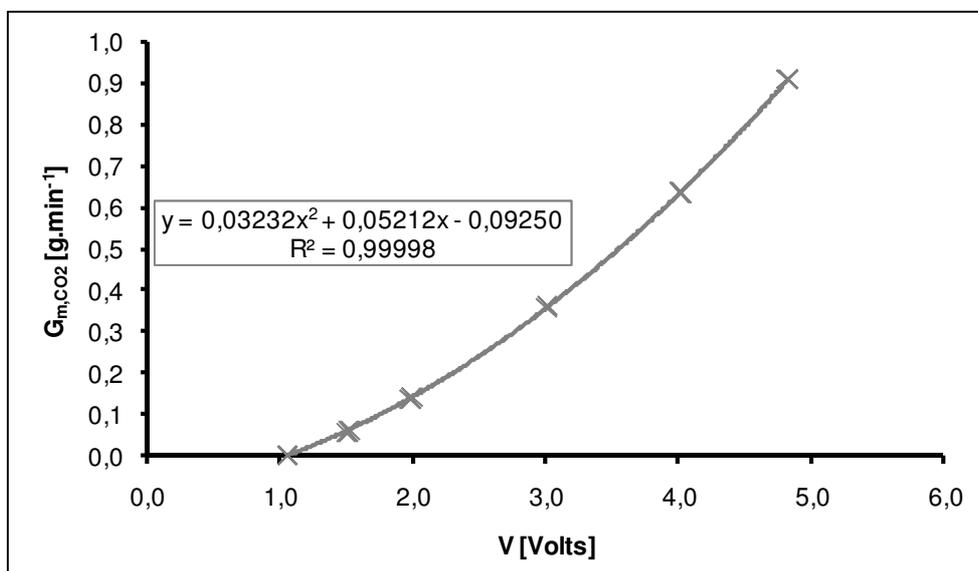
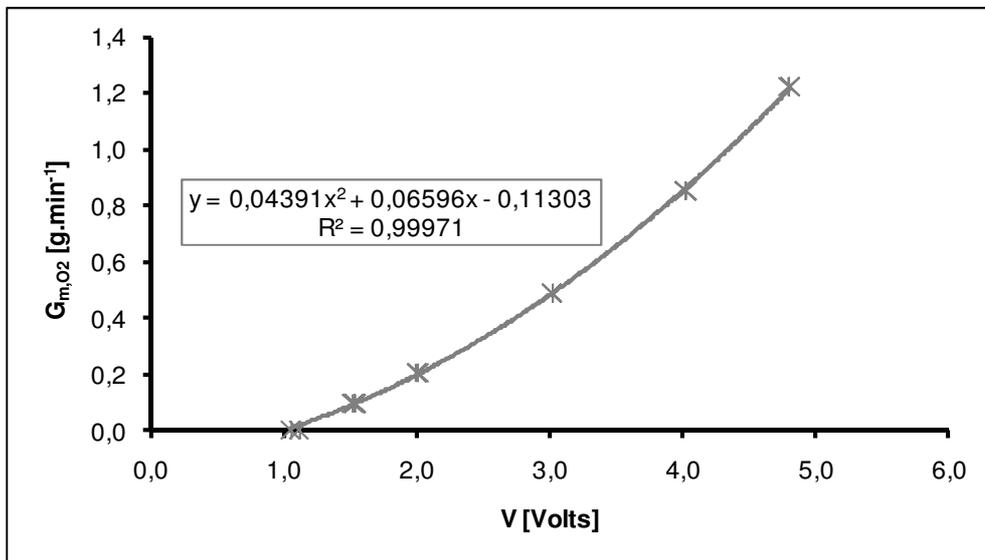
Figura A 5 – Modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) ao gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Tabela A 6 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Omron (0-1 Lpm) com oxigénio (O<sub>2</sub>)

$G_{m,O_2}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,O_2}$ actual [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,O_2}$ actual [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,053	101599,5	301,75	0,000	0,000
0,000	1,114	101597,3	302,52	0,000	0,000
0,092	1,520	101590,5	304,39	0,072	0,092
0,095	1,532	101590,4	306,13	0,074	0,095
0,095	1,533	101590,2	306,96	0,074	0,095
0,095	1,536	101587,5	306,30	0,075	0,095
0,202	2,011	101584,6	305,49	0,158	0,202
0,201	2,002	101583,8	304,82	0,156	0,201
0,201	2,000	101584,2	304,44	0,156	0,201
0,487	3,019	101582,9	304,07	0,379	0,487
0,488	3,017	101585,2	303,87	0,379	0,488
0,488	3,017	101584,5	303,70	0,379	0,488
0,851	4,020	101584,9	303,26	0,660	0,851
0,850	4,021	101585,3	303,47	0,660	0,850
0,850	4,023	101585,3	303,27	0,660	0,850
1,222	4,801	101586,0	302,87	0,947	1,222
1,222	4,800	101585,0	302,87	0,947	1,222
1,223	4,803	101587,2	302,71	0,947	1,223

Figura A 6 – Modelo de resposta do sensor de caudal Omron (0-1 Lpm) ao gás oxigénio (O<sub>2</sub>)

## A2 – Sensor Honeywell (0-5 Lpm)

Tabela A 7 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Honeywell (0-5 Lpm) com oxigénio (O<sub>2</sub>)

$G_{m,O_2}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,O_2}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,O_2,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,064	101831,3	293,9	0,000	0,000
0,548	1,310	101827,5	293,5	0,410	0,548
1,067	1,615	101827,8	293,4	0,799	1,067
1,685	1,937	101831,1	293,3	1,261	1,685
2,023	2,199	101829,1	293,2	1,513	2,023
2,528	2,523	101823,8	293,0	1,890	2,528
3,121	2,816	101824,7	293,1	2,335	3,121
3,690	3,129	101820,9	293,0	2,759	3,690
4,049	3,402	101820,1	292,9	3,025	4,049
4,518	3,729	101829,5	292,6	3,373	4,518
5,062	4,008	101830,8	292,6	3,779	5,062
5,806	4,319	101827,5	292,7	4,335	5,806
5,811	4,460	101830,6	292,4	4,335	5,811

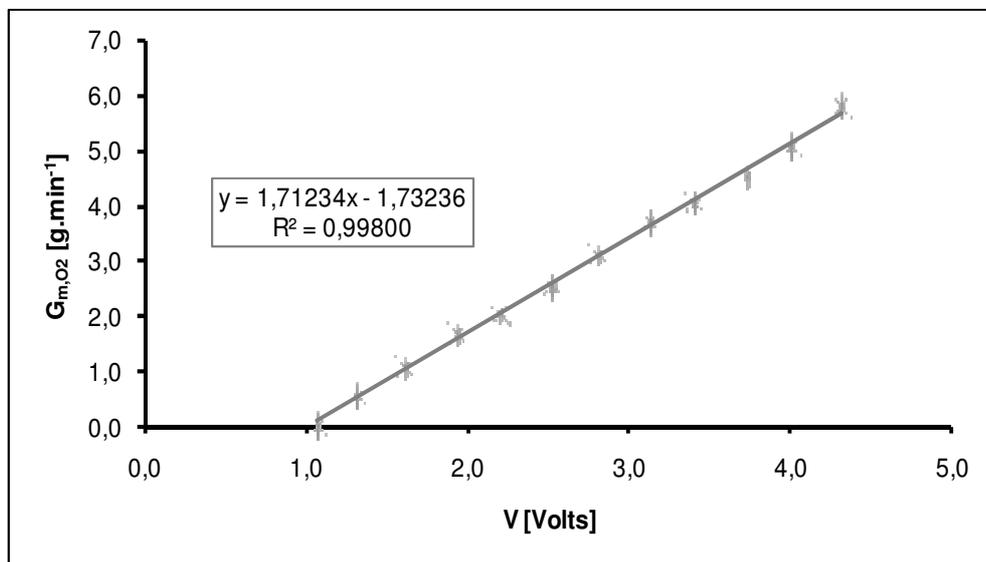


Figura A 7 – Modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) ao gás oxigénio (O<sub>2</sub>)

Tabela A 8 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Honeywell (0-5 Lpm) com árgon (Ar)

$G_{m,Ar}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,Ar}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,Ar,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,054	101824,5	293,68	0,000	0,000
0,631	1,305	101818,5	293,91	0,379	0,631
1,400	1,611	101808,0	294,06	0,841	1,400
1,941	1,908	101804,6	294,05	1,167	1,941
2,804	2,254	101795,3	293,88	1,685	2,804
3,143	2,516	101802,8	293,95	1,889	3,143
3,882	2,824	101803,9	294,08	2,334	3,882
4,586	3,130	101801,4	294,03	2,757	4,586
5,034	3,418	101798,5	293,97	3,026	5,034
5,606	3,712	101798,0	294,04	3,371	5,606
6,291	4,018	101798,9	293,95	3,781	6,291
7,206	4,351	101794,6	294,02	4,333	7,206

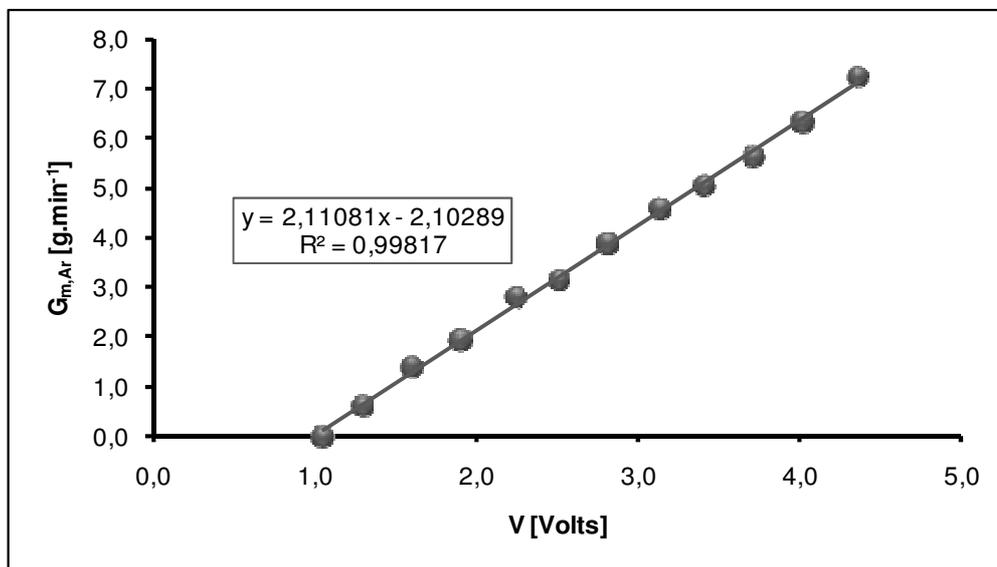


Figura A 8 – Modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) ao gás árgon (Ar)

Tabela A 9 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Honeywell (0-5 Lpm) com ar reconstituído (AirR)

$G_{m,AirR}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,AirR}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,AirR,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,051	101986,5	291,97	0,000	0,000
0,472	1,306	101986,1	291,74	0,389	0,472
0,968	1,605	101986,8	291,68	0,799	0,968
1,518	1,982	102016,1	293,91	1,261	1,518
2,048	2,307	101986,0	291,38	1,686	2,048
3,038	3,027	102014,4	293,94	2,523	3,038
3,038	3,045	102013,9	293,88	2,523	3,038
3,679	3,302	101984,4	290,95	3,026	3,679
4,100	3,605	101985,1	290,88	3,371	4,100
4,553	4,002	102014,9	293,85	3,781	4,553
4,597	4,009	101982,2	290,90	3,780	4,597
5,471	4,595	102005,3	293,53	4,539	5,471

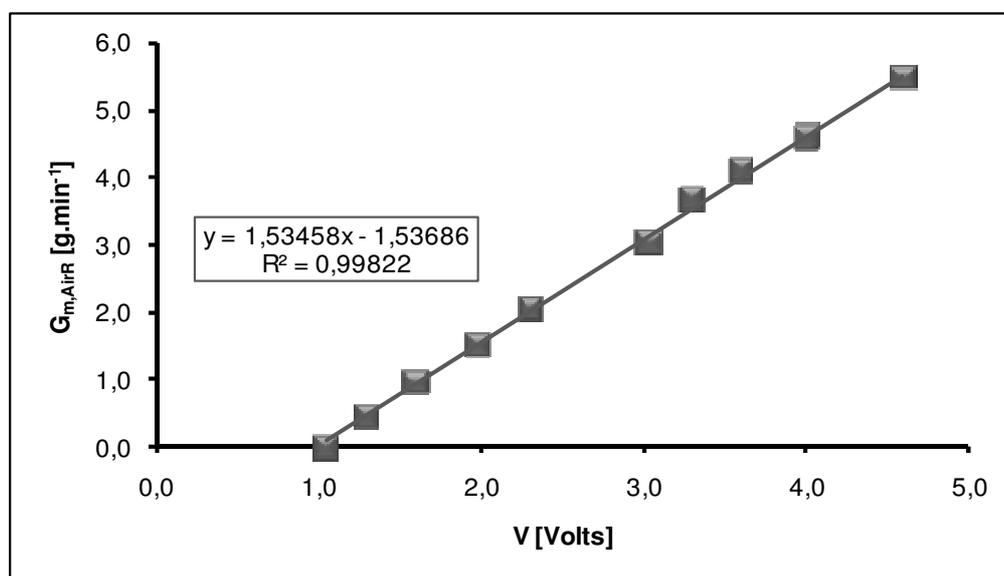


Figura A 9 – Modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) ao ar reconstituído (AirR)

Tabela A 10 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Honeywell (0-5 Lpm) com azoto (N<sub>2</sub>)

$G_{m,N_2}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,N_2}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,N_2,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,051	101995,6	294,18	0,000	0,000
0,455	1,304	101997,0	293,73	0,389	0,455
0,935	1,617	101997,5	293,66	0,799	0,935
1,615	2,018	101995,3	293,57	1,379	1,615
1,975	2,325	101994,6	293,53	1,686	1,975
2,364	2,605	101984,9	294,16	2,023	2,364
3,942	3,625	101978,7	293,87	3,371	3,942
4,424	4,027	101976,1	293,69	3,780	4,424
3,551	3,410	101987,0	293,83	3,036	3,551
4,849	4,305	101985,6	293,30	4,138	4,849
5,318	4,619	101987,8	293,29	4,538	5,318
2,948	3,001	101980,5	294,12	2,523	2,948

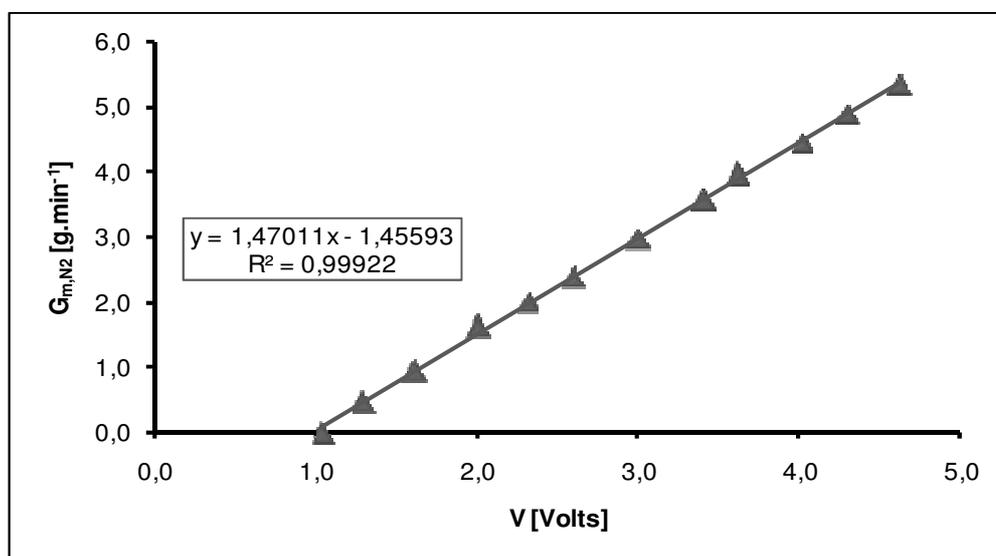
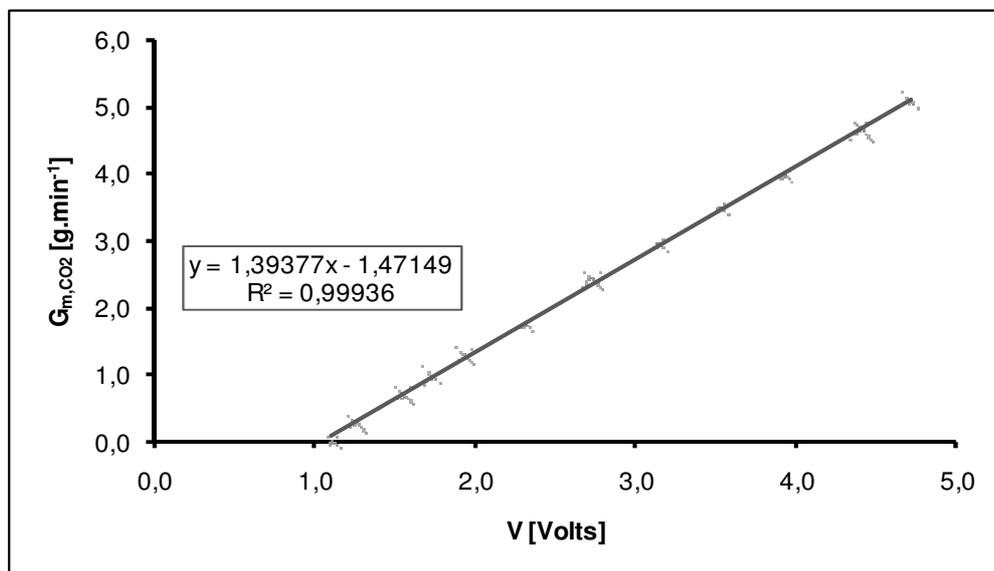
Figura A 10 – Modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) ao gás azoto (N<sub>2</sub>)

Tabela A 11 – Condições de ensaio e resultados da calibração simples do sensor Honeywell (0-5 Lpm) com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

$G_{m,CO_2}$ [g.min <sup>-1</sup> ]	V [Volts]	P [Pa]	T [K]	$G_{v,CO_2}$ [L.min <sup>-1</sup> ]	$G_{m,CO_2,actual}$ [g.min <sup>-1</sup> ]
0,000	1,109	101553	292,5	0,000	0,000
0,263	1,261	101547	292,3	0,143	0,263
0,680	1,553	101516	292,4	0,370	0,680
0,962	1,737	101499	292,1	0,523	0,962
1,272	1,939	101481	291,1	0,690	1,272
1,743	2,308	101464	292,1	0,948	1,743
2,422	2,729	101462	292,5	1,319	2,422
2,937	3,141	101461	292,0	1,597	2,937
3,485	3,534	101444	292,3	1,897	3,485
3,982	3,925	101438	292,3	2,167	3,982
4,649	4,412	101437	292,0	2,528	4,649
5,069	4,726	101431	292,2	2,759	5,069

Figura A 11 – Modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell (0-5 Lpm) ao gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

**Anexo B – Ensaios de evaporação de amoníaco**

Tabela B 1 – Resultados do programa de aquisição de dados VivCAL do ensaio 1 de evaporação

<b>Hora</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>M<sub>N2</sub> [g.mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>m,N2</sub> [g.min<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>v,N2</sub> [L.min<sup>-1</sup>]</b>
12:00:22	101891,9	294,93	28,02	0,743	0,639
12:05:23	101890,1	294,87	28,02	0,760	0,653
12:10:23	101895,4	294,24	28,02	0,753	0,646
12:15:24	101893,1	293,87	28,02	0,754	0,645
12:20:25	101887,7	293,59	28,02	0,750	0,642
12:25:21	101881,8	293,55	28,02	0,756	0,647
12:30:22	101893,7	293,75	28,02	0,747	0,639
12:35:22	101893,1	293,43	28,02	0,749	0,641
12:40:23	101883,6	293,85	28,02	0,749	0,641
12:45:23	101880,1	293,41	28,02	0,746	0,638
12:50:24	101883,6	293,35	28,02	0,740	0,633
12:55:24	101880,6	293,23	28,02	0,757	0,647
13:00:21	101888,9	293,38	28,02	0,744	0,636
13:05:22	101887,1	293,17	28,02	0,740	0,632
13:10:22	101889,5	293,11	28,02	0,743	0,634
13:15:23	101893,1	292,97	28,02	0,741	0,633
13:20:23	101895,4	293,17	28,02	0,740	0,632
13:25:24	101893,7	293,06	28,02	0,740	0,632
13:30:25	101893,7	293,08	28,02	0,742	0,633
13:35:21	101894,2	293,23	28,02	0,732	0,625
13:40:22	101893,1	292,68	28,02	0,740	0,631
13:45:22	101894,8	293,12	28,02	0,746	0,637
13:50:23	101893,1	292,87	28,02	0,743	0,634
13:55:23	101900,2	292,81	28,02	0,741	0,632
14:00:24	101903,7	292,75	28,02	0,749	0,639
14:05:24	101900,7	292,65	28,02	0,745	0,635
14:10:21	101894,2	292,66	28,02	0,756	0,645
14:15:22	101884,8	292,53	28,02	0,744	0,634
14:20:22	101887,1	292,18	28,02	0,734	0,625
14:25:23	101889,5	292,09	28,02	0,733	0,624
14:30:23	101882,4	292,19	28,02	0,733	0,624
<b>Média</b>	<b>101890,8</b>	<b>293,22</b>	<b>28,02</b>	<b>0,745</b>	<b>0,636</b>

Tabela B 2 – Valores resultante da aplicação do programa DILY do ensaio 1 de evaporação

Tempo [min]	T [K]	P [Pa]	G <sub>mM</sub> [g.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>mv</sub> [g H <sub>2</sub> O.min <sup>-1</sup> ]	G <sub>m,NH3</sub> [g NH <sub>3</sub> .min <sup>-1</sup> ]	m <sub>final,sol.,calc.</sub> [g]	m <sub>NH3</sub> [g]	C <sub>1,NH3,calc.</sub> [g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
0	294,93	101891,9	0,758	1,26E-02	2,61E-03	196,34	1,30	0,665
5	294,87	101890,1	0,776	1,28E-02	2,66E-03	196,26	1,28	0,659
10	294,24	101895,4	0,768	1,22E-02	2,53E-03	196,19	1,27	0,652
15	293,87	101893,1	0,768	1,19E-02	2,46E-03	196,12	1,26	0,646
20	293,59	101887,7	0,764	1,17E-02	2,39E-03	196,05	1,25	0,640
25	293,55	101881,8	0,770	1,17E-02	2,38E-03	195,98	1,24	0,634
30	293,75	101893,7	0,761	1,17E-02	2,35E-03	195,91	1,22	0,629
35	293,43	101893,1	0,763	1,15E-02	2,30E-03	195,84	1,21	0,623
40	293,85	101883,6	0,763	1,18E-02	2,33E-03	195,77	1,20	0,617
45	293,41	101880,1	0,760	1,15E-02	2,25E-03	195,70	1,19	0,611
50	293,35	101883,6	0,754	1,13E-02	2,20E-03	195,63	1,18	0,606
55	293,23	101880,6	0,771	1,15E-02	2,22E-03	195,56	1,17	0,600
60	293,38	101888,9	0,758	1,14E-02	2,18E-03	195,49	1,16	0,595
65	293,17	101887,1	0,753	1,12E-02	2,12E-03	195,43	1,15	0,590
70	293,11	101889,5	0,756	1,12E-02	2,11E-03	195,36	1,14	0,584
75	292,97	101893,1	0,755	1,11E-02	2,07E-03	195,29	1,12	0,579
80	293,17	101895,4	0,753	1,12E-02	2,07E-03	195,23	1,11	0,574
85	293,06	101893,7	0,754	1,11E-02	2,04E-03	195,16	1,10	0,569
90	293,08	101893,7	0,755	1,12E-02	2,02E-03	195,10	1,09	0,564
95	293,23	101894,2	0,745	1,11E-02	2,00E-03	195,03	1,08	0,559
100	292,68	101893,1	0,752	1,09E-02	1,94E-03	194,97	1,07	0,554
105	293,12	101894,8	0,760	1,13E-02	1,99E-03	194,90	1,06	0,549
110	292,87	101893,1	0,756	1,10E-02	1,94E-03	194,84	1,05	0,544
115	292,81	101900,2	0,753	1,10E-02	1,91E-03	194,77	1,05	0,540
120	292,75	101903,7	0,762	1,10E-02	1,91E-03	194,71	1,04	0,535
125	292,65	101900,7	0,757	1,09E-02	1,87E-03	194,64	1,03	0,530
130	292,66	101894,2	0,769	1,11E-02	1,88E-03	194,58	1,02	0,525
135	292,53	101884,8	0,756	1,08E-02	1,82E-03	194,52	1,01	0,521
140	292,18	101887,1	0,746	1,04E-02	1,75E-03	194,45	1,00	0,517
145	292,09	101889,5	0,745	1,04E-02	1,73E-03	194,39	0,99	0,512
150	292,19	101882,4	0,745	1,04E-02	1,72E-03	194,33	0,98	0,508

Tabela B 3 – Pressão parcial e concentração na fase gasosa de amoníaco calculados do ensaio 1 de evaporação

Tempo [min]	T [K]	P [Pa]	$m_{\text{final, sol., calc.}}$ [g]	$m_{\text{NH}_3}$ [g]	$C_{1, \text{NH}_3, \text{calc.}}$ [g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	$P_{\text{NH}_3}$ [Pa]	$C_{\text{NH}_3}$ [ppm]
0	294,93	101891,9	196,34	1,30	0,665	714	7003
5	294,87	101890,1	196,26	1,28	0,659	708	6950
10	294,24	101895,4	196,19	1,27	0,652	684	6712
15	293,87	101893,1	196,12	1,26	0,646	669	6565
20	293,59	101887,7	196,05	1,25	0,640	657	6452
25	293,55	101881,8	195,98	1,24	0,634	653	6412
30	293,75	101893,7	195,91	1,22	0,629	656	6443
35	293,43	101893,1	195,84	1,21	0,623	644	6317
40	293,85	101883,6	195,77	1,20	0,617	654	6420
45	293,41	101880,1	195,70	1,19	0,611	638	6260
50	293,35	101883,6	195,63	1,18	0,606	633	6216
55	293,23	101880,6	195,56	1,17	0,600	627	6154
60	293,38	101888,9	195,49	1,16	0,595	629	6172
65	293,17	101887,1	195,43	1,15	0,590	620	6083
70	293,11	101889,5	195,36	1,14	0,584	616	6042
75	292,97	101893,1	195,29	1,12	0,579	609	5977
80	293,17	101895,4	195,23	1,11	0,574	612	6008
85	293,06	101893,7	195,16	1,10	0,569	606	5951
90	293,08	101893,7	195,10	1,09	0,564	605	5933
95	293,23	101894,2	195,03	1,08	0,559	607	5952
100	292,68	101893,1	194,97	1,07	0,554	588	5773
105	293,12	101894,8	194,90	1,06	0,549	598	5872
110	292,87	101893,1	194,84	1,05	0,544	589	5777
115	292,81	101900,2	194,77	1,05	0,540	585	5737
120	292,75	101903,7	194,71	1,04	0,535	580	5696
125	292,65	101900,7	194,64	1,03	0,530	575	5646
130	292,66	101894,2	194,58	1,02	0,525	573	5627
135	292,53	101884,8	194,52	1,01	0,521	567	5569
140	292,18	101887,1	194,45	1,00	0,517	556	5454
145	292,09	101889,5	194,39	0,99	0,512	551	5407
150	292,19	101882,4	194,33	0,98	0,508	552	5415

## Anexo C – Dados de equilíbrio para as soluções de NH<sub>3</sub> em água

Tabela C 1 – Pressão parcial de amoníaco em função da concentração de amoníaco e da temperatura (adaptado a partir de Perry & Green, 1984)

T [K]	P <sub>NH<sub>3</sub></sub> [Pa]	C <sub>1,NH<sub>3</sub></sub> [g NH <sub>3</sub> ·100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	T [K]	P <sub>NH<sub>3</sub></sub> [Pa]	C <sub>1,NH<sub>3</sub></sub> [g NH <sub>3</sub> ·100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
273	5692,9	15	298	773,3	0,751
273	3346,4	10	298	986,6	1
273	2359,8	7,5	298	1061,2	1,02
273	1493,2	5	298	1213,2	1,2
283	9345,9	15	298	1374,6	1,31
283	5572,9	10	298	1587,9	1,53
283	3986,3	7,5	298	1599,9	1,6
283	2546,5	5	298	1794,5	1,71
283	2146,5	4	298	2099,8	1,98
283	1506,5	3	298	2039,8	2
293	9279,2	10	298	2258,5	2,11
293	6666,1	7,5	298	2586,5	2,5
293	4226,3	5	298	2781,1	2,58
293	3319,7	4	298	2983,8	2,75
293	2426,5	3	298	3133,1	3
293	1999,8	2,5	303	10625,8	7,5
293	1599,9	2	303	6799,4	5
298	105,5	0,105	303	5346,2	4
298	244	0,244	303	3946,3	3
298	321,3	0,32	303	3253,1	2,5
298	385,3	0,38	303	2573,1	2
298	453,3	0,5	303	2039,8	1,6
298	588	0,576	303	1533,2	1,2

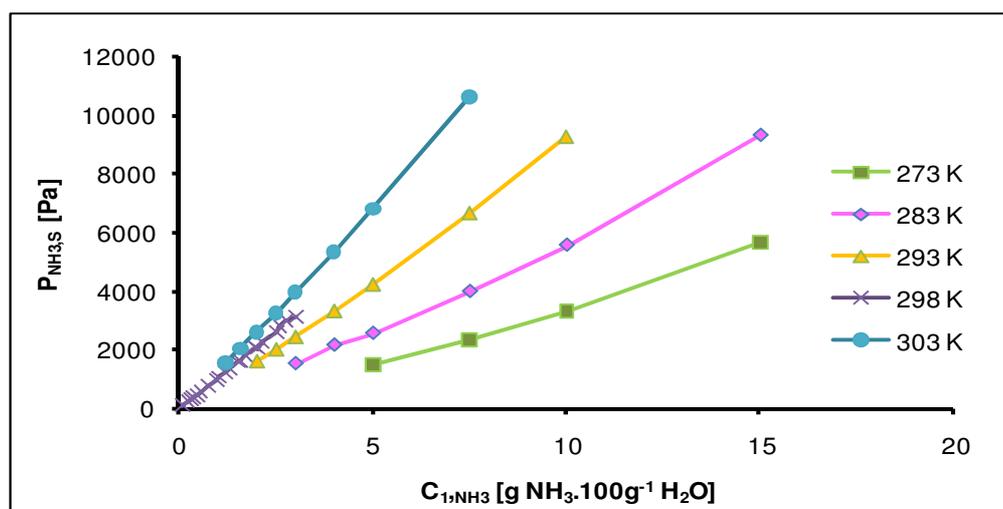


Figura C 1 – Pressão parcial de NH<sub>3</sub> em função da concentração de NH<sub>3</sub> para diferentes temperaturas

Tabela C 2 – Pressão parcial da água em função da concentração de amoníaco e da temperatura (adaptado a partir de Perry & Green, 1984)

T [K]	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [Pa]	C <sub>1,NH<sub>3</sub></sub> [g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	T [K]	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [Pa]	C <sub>1,NH<sub>3</sub></sub> [g NH <sub>3</sub> .100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
273	620,5	0	300	3516,3	0
273	579,2	4,98	300	3309,5	4,98
273	544,7	10,5	300	3102,6	10,5
273	510,2	16,67	300	2895,8	16,67
273	482,6	23,61	300	2757,9	23,61
277	827,4	0	305	4826,3	0
277	792,9	4,98	305	4550,5	4,98
277	744,6	10,5	305	4343,7	10,5
277	696,4	16,67	305	3999	16,67
277	655	23,61	305	3792,1	23,61
283	1241,1	0	311	6550	0
283	1172,1	4,98	311	6205,3	4,98
283	1103,2	10,5	311	5860,5	10,5
283	1034,2	16,67	311	5446,9	16,67
283	965,3	23,61	311	5102,1	23,61
289	1792,6	0	316	8756,3	0
289	1654,7	4,98	316	8273,7	4,98
289	1585,8	10,5	316	7860	10,5
289	1447,9	16,67	316	7377,4	16,67
289	1379	23,61	316	6894,8	23,61
294	2482,1	0	322	11652,1	0
294	2344,2	4,98	322	11031,6	4,98
294	2206,3	10,5	322	10411,1	10,5
294	2068,4	16,67	322	9790,6	16,67
294	1930,5	23,61	322	9170	23,61

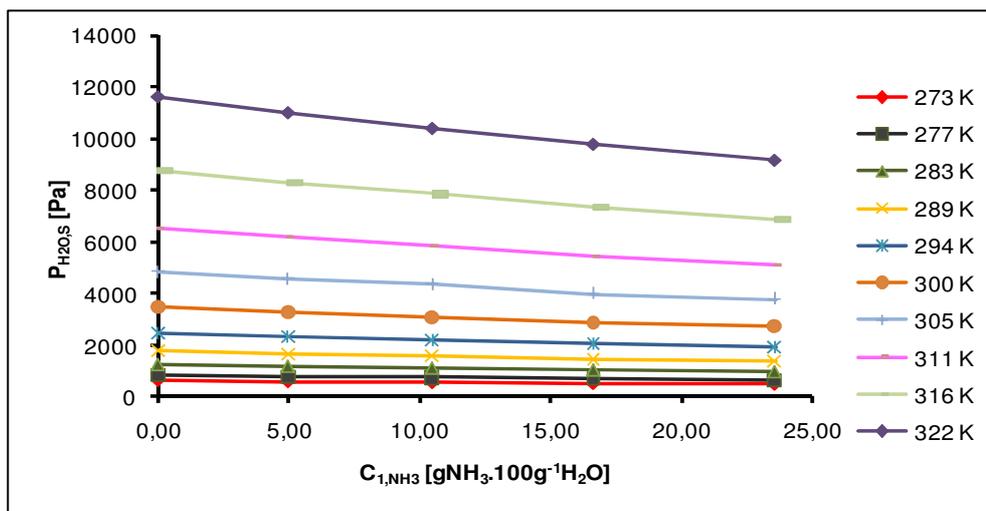


Figura C 2 – Pressão parcial de H<sub>2</sub>O em função da concentração de NH<sub>3</sub> para várias temperaturas

## Anexo D – Especificações dos sensores utilizados

Model number		TCS 826	
Target gases		Ammonia	
Typical detection range		30 – 300 ppm	
Standard circuit conditions	Heater Voltage	$V_H$	5.0±0.2V DC/AC
	Circuit voltage	$V_C$	Max. 24V (DC only) $P_s \leq 15mW$
	Load resistance	$R_L$	Variable $P_s \leq 15mW$
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	$R_H$	30±3Ω at room temp.
	Heater current	$I_H$	167mA
	Heater power consumption	$P_H$	833mW $V_H = 5.0V DC$
	Sensor resistance	$R_S$	20~100kΩ in 50ppm ammonia
	Sensitivity (change ratio of $R_S$ )		0.55 ± 0.15 $\frac{R_S(150ppm)}{R_S(50ppm)}$
Standard test conditions	Test gas conditions	Ammonia in air at 20±2°C, 65±5%RH	
	Circuit conditions	$V_C = 5.0 \pm 0.01V DC$ $V_H = 5.0 \pm 0.05V DC$ $R_L = 33k\Omega \pm 1\%$	
	Conditioning period before test	7 days	

Figura D 1 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de amoníaco FIGARO

<b>Carbon dioxide measurement</b>	
Measurement range options	0 ... 2 %, 0 ... 3 %, 0 ... 5 %, 0 ... 10 %, 0 ... 20 %
Accuracy (incl. repeatability, non-linearity and calibration uncertainty) at +25 °C (+77 °F) and 1013 hPa	± (1.5 % of range + 2 % of reading) (applies for concentration above 2% of full scale)
<b>Operating environment</b>	
Temperature	-20 ... +60 °C (-4 ... +140 °F)
Pressure	700 ... 1300 hPa
<b>Inputs and outputs</b>	
Outputs	0 ... 20 or 4 ... 20 mA and 0 ... 1 V, 0 ... 2 V, 0 ... 2.5 V or 0 ... 5 V
Operating voltage	11...20 VDC or 18 ...30 VDC
Power consumption	<2.5 W
<b>Mechanics</b>	
Probe cable length	0.6 m, 2 m, 6 m, or 10 m
Weight GMM221 (w/2 m cable)	max. 180 g
Probe housing material	PC plastic
Housing classification (probe only)	IP65 (NEMA 4)
<b>Options and accessories</b>	
GMP221	spare probe

Figura D 2 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de dióxido de carbono VAISALA

Item		Model	
		KE-25	KE-50
Measurement range		0~100% O <sub>2</sub>	
Accuracy (Note 1)		±1% (full scale)	±2% (full scale)
Operating conditions	Atmospheric pressure	811hPa ~1216hPa	
	Temperature	5~40°C	
	Relative humidity	10 ~ 90%R.H. (no condensation)	
Response time (90%) (Note 4)		14±2 seconds	60±5 seconds
Initial output voltage under standard test conditions		10.0~15.5mV	47~65mV
Standard test conditions	Test gas	21% O <sub>2</sub>	
	Atmospheric pressure	1013±5hPa	
	Temperature	25°C±1°C	
	Relative humidity	60±5%	
Linearity	$(V_a - V_0)/(V_{100} - V_0)$ (Note 2)	0.21±0.02	
Offset voltage	V <sub>0</sub>	≤0.5mV	≤6.0mV
Temperature characteristics (Note 3)	V <sub>H</sub> /V <sub>a</sub>	0.91~1.09	
	V <sub>L</sub> /V <sub>a</sub>	0.91~1.09	

**Notes:**

1) When calibrated at both 0% and 100% of O<sub>2</sub>, accuracy in the range from 0-100% O<sub>2</sub> shall be within ±1% of full scale for KE-25 and ±2% of full scale for KE-50.

2) V<sub>a</sub> = output voltage at 21% O<sub>2</sub>  
V<sub>0</sub> = output voltage at 0% O<sub>2</sub>  
V<sub>100</sub> – output voltage at 100% O<sub>2</sub>

3) V<sub>a</sub> = output voltage at 25°C  
V<sub>H</sub> = output voltage at 40°C  
V<sub>L</sub> = output voltage at 5°C

4) Sensors should be used under conditions where the air exchange is greater than 200~300ml per minute in order to obtain the response speed as specified in Table 1.

Figura D 3 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de oxigénio GS modelo KE25



**Application conditions**

Temperature range, passive (storage-temperature range)	-40...+100 °C
Sustained exhaust-gas temperature with heating switched on	+150...+600 °C
Permissible max. exhaust-gas temperature with heating switched on (200 h cumulative)	+800 °C
Operating temperature	
of the sensor-housing hexagon	≤ +500 °C
At the cable gland	≤ +200 °C
At the connection cable	≤ +150 °C
At the connector	≤ +120 °C
Temperature gradient at the sensor-ceramic front end	≤ +100 K/s
Temperature gradient at the sensor-housing hexagon	≤ +150 K/s
Permissible oscillations at the hexagon	
Stochastic oscillations – acceleration, max.	≤ 800 m · s <sup>-2</sup>
Sinusoidal oscillations – amplitude	≤ 0.3 mm
Sinusoidal oscillations – acceleration	≤ 300 m · s <sup>-2</sup>
Load current, max.	±1 µA

**Heater element**

Nominal supply voltage (preferably AC)	12 V <sub>eff</sub>
Operating voltage	12...13 V
Nominal heating power for $v_{\text{Gas}} = 350 \text{ °C}$ and exhaust-gas flow speed of $\approx 0.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ at 12 V heater voltage in steady state	$\approx 16 \text{ W}$
Heater current at 12 V steady state	$\approx 1.25 \text{ A}$
Insulation resistance between heater and sensor connection	> 30 MΩ

**Data for heater applications**

Lambda control range $\lambda$	1.00...2.00
Sensor output voltage for $\lambda = 1.025...2.00$ at $v_{\text{Gas}} = 220 \text{ °C}$ and a flow rate of $0.4...0.9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	68...3.5 mV <sup>2)</sup>
Sensor internal resistance $R_i$ in air at 20 °C and at 12 V heater voltage	≤ 250 Ω
Sensor voltage in air at 20 °C in as-new state and at 13 V heater voltage	-9...-15 mV <sup>3)</sup>
Manufacturing tolerance $\Delta \lambda$ in as-new state (standard deviation 1 s) at $v_{\text{Gas}} = 220 \text{ °C}$ and a flow rate of approx. $0.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	
at $\lambda = 1.30$	≤ ±0.013
at $\lambda = 1.80$	≤ ±0.050
Relative sensitivity $\Delta U_{\text{G}}/\Delta \lambda$ at $\lambda = 1.30$	0.65 mV/0.01
Influence of the exhaust-gas temperature on sensor signal for a temperature increase from 130 °C to 230 °C, at a flow rate $\leq 0.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ at $\lambda = 1.30$ ; $\Delta \lambda$	≤ ±0.01
Influence of heater-voltage change ±10 % of 12 V at $v_{\text{Gas}} = 220 \text{ °C}$	
at $\lambda = 1.30$ ; $\Delta \lambda$	≤ ±0.009
at $\lambda = 1.80$ ; $\Delta \lambda$	≤ ±0.035
Response time at $v_{\text{Gas}} = 220 \text{ °C}$ and approx. $0.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ flow rate As-new values for the 66% switching point; $\lambda$ jump = 1.10 ↔ 1.30	
for jump in the "lean" direction	2.0 s
for jump in the "rich" direction	1.5 s
Guideline value for sensor's "readiness for control" point to be reached after switching on oil burner and sensor heater; $v_{\text{Gas}} \approx 220 \text{ °C}$ ; flow rate approx. $1.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ; $\lambda = 1.45$ ; sensor in exhaust pipe dia. 170 mm	70 s
Sensor ageing $\Delta \lambda$ in heating-oil exhaust gas after 1,000 h continuous burner operation with EL heating oil; measured at $v_{\text{Gas}} = 220 \text{ °C}$	
at $\lambda = 1.30$	≤ ±0.012
at $\lambda = 1.80$	≤ ±0.052
Useful life for $v_{\text{Ga}} < 300 \text{ °C}$	In individual cases to be checked by customer; guideline value > 10,000 h

<sup>2)</sup> See characteristic curves.   <sup>3)</sup> Upon request -8.5...-12 mV.

Figura D 6 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor lambda da Bosch LSM11

Product Specifications	
Signal Conditioning	Amplified
Flow/Pressure Range	0 SLPM to 5.0 SLPM
Output Voltage at Trim Point	5.0 Vdc @ 5SLPM
Port Style	1/4 in - 18 NPT
Series Name	AWM5000
Null Shift over Temperature	$\pm 0.050$ Vdc typ., $\pm 0.20$ Vdc max.
Output Shift over Temperature	$\pm 7$ % Reading
Flow Rate Change	5.0 SLPM/s
Repeatability	$\pm 0.50$ % Reading
Null Offset	0.95 Vdc min., 1 Vdc typ., 1.05 Vdc max.
Response Time	60 ms max.
Supply Voltage	8.0 Vdc min., 10.0 Vdc typ., 15.0 Vdc max.
Common Mode Pressure	50 psi
Power Consumption	100 mW max.
Operating Temperature	-20 °C to 70 °C [-4 °F to 158 °F]
Storage Temperature	-20 °C to 70 °C [-4 °F to 158 °F]
Media Compatibility	Dry gas only
Weight	60 g
Shock	100 g peak 6 ms half-sine (3 drops, each direction of 3 axes)
Availability	Global
Comment	Nitrogen calibration gas. This calibration is identical to using oxygen or air as calibration gas.
UNSPSC Code	411121
UNSPSC Commodity	411121 Transducers

Figura D 7 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de caudal mássico Honeywell (0-5 Lpm)

<b>Product Specifications</b>	
Signal Conditioning	Amplified
Flow/Pressure Range	0 SLPM to 20.0 SLPM
Output Voltage at Trim Point	5.0 Vdc @ 20 SLPM
Port Style	1/4 in - 18 NPT
Series Name	AWM5000
Null Shift over Temperature	$\pm 0.050$ Vdc typ., $\pm 0.20$ Vdc max.
Output Shift over Temperature	$\pm 7$ % Reading
Flow Rate Change	5.0 SLPM/s
Repeatability	$\pm 0.50$ % Reading
Null Offset	0.95 Vdc min., 1 Vdc typ., 1.05 Vdc max.
Response Time	60 ms max.
Supply Voltage	8.0 Vdc min., 10.0 Vdc typ., 15.0 Vdc max.
Common Mode Pressure	50 psi
Power Consumption	100 mW max.
Operating Temperature	-20 °C to 70 °C [-4 °F to 158 °F]
Storage Temperature	-20 °C to 70 °C [-4 °F to 158 °F]
Media Compatibility	Dry gas only
Weight	60 g
Shock	100 g peak 6 ms half-sine (3 drops, each direction of 3 axes)
Availability	Global
Comment	Nitrogen calibration gas. This calibration is identical to using oxygen or air as calibration gas.
UNSPSC Code	411121
UNSPSC Commodity	411121 Transducers

Figura D 8 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de caudal mássico Honeywell (0-20 Lpm)

Model	D6F-01A1-110	D6F-02A1-110
Flow range	0-1L/min	0-2L/min
Joint type	Press-fit type (Press-fit min. external diameter: 7.4 mm, Press-fit max. external diameter: 8.6 mm) (passage diameter: 4 mm)	
Case material	PPS	
Applicable gas	Air*	
Withstand pressure	200kPa (about 30 psi)	
Accuracy	±3% F.S. max	
Operating temperature	-10 to 60 degrees (with no icing or condensation)	
Operating humidity	Under 85% RH (with no icing or condensation)	
Storage temperature	-40 to 80 degrees (with no icing or condensation)	
Storage humidity	Under 85% RH (with no ice or no dew)	
Output signal	Analog Output 1-5 VDC	
Current consumption	No-Load $V_{CC} = 12$ to 24 VDC, $V_{SS} = 0V$ 25 deg. C, max 15 mA	
Insulation resistance	More than 20M Ohm (500 VDC, between lead terminal and case)	
Dielectric strength	500 VAC, 50/60 Hz, for 1 minute. (Leakage current typ <1 mA.) Between the lead terminals and the base	
Orifice	Integral	

\* Contact Omron for other gases.

Figura D 9 – Especificações dadas pelo fabricante do sensor de caudal mássico Omron

## Anexo E – Procedimento experimental para determinação do azoto amoniacal

### A – Preparação dos reagentes

1. Fenol-nitroprussiato: dissolver 5 g de fenol e 25 mg de pentacianonitrosiloferrato de sódio (nitroprussiato de sódio  $\text{Na}_4(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ) em 500 mL de água.
2. Hipoclorito de sódio alcalino: dissolver 5 g de NaOH em 500 mL de água, adicionar 4,2 mL de Hipoclorito de sódio (12% Chlorine) e diluir em 1000 mL.

### B – Preparação de Padrões

1. Solução padrão de cloreto de amónio: dissolver 1,5753 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 1000 mL. Esta solução contém 100 mg de  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ .
2. Solução padrão de cloreto de amónio diluída: diluir 25 mL da solução padrão de cloreto de amónio 100 mg de  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$  num balão de 500 mL. Esta solução contém 5 mg de  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$
3. A partir da solução padrão diluída preparar 6 padrões com as seguintes concentrações:

Padrão	Concentração [ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	Volume de solução padrão diluída [mL]
0	0	0
1	1	20
2	2	40
3	3	60
4	4	80
5	5	100

### C – Análise do ião amónio pelo método do azul de indofenol

1. Transferir 5 mL de amostra/padrão para um balão de 25 mL.
2. Adicionar 10 mL da solução de fenol-nitroprussiato e 10 mL da solução de hipoclorito de sódio alcalino a cada balão e pela ordem indicada. **ATENÇÃO: efectuar esta etapa numa *hotte*.**
3. Deixar desenvolver a cor durante, pelo menos, ½ hora (a cor é estável durante +/- 1 hora). Nota: deve procurar-se que o tempo seja rigorosamente idêntico para a adição de reagentes e para o desenvolvimento de cor.
4. Medir a absorvância num espectrofotómetro a 625 nm.