



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento

2010

**Ricardo Madeira Pinto    Aplicação de Sensores em Processos de  
Medida de Misturas Gasosas**





**Ricardo Madeira Pinto    Aplicação de Sensores em Processos de  
Medida de Misturas Gasosas**

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



*A observação experimental envolve necessariamente a transferência de informação da grandeza que se quer medir para o sistema de medição*  
(Hoffmann, 1982)

*The science of measurement allows us to monitor the quality of our environment reliably by obtaining data that can be trusted by everyone*  
(Botswana Bureau of Standards, 2008).



## **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)

**Doutor Ricardo Jorge Neves Bettencourt da Silva**

Investigador Auxiliar do Centro de Ciências Moleculares e Materiais, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa



## **agradecimentos**

Ao Professor Doutor Arlindo Matos, um grande agradecimento por todo o tempo dispendido na orientação e acompanhamento científico, pela total disponibilidade (até aos domingos), pelas sábias críticas e sugestões que determinaram o desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e amizade demonstrada e sobretudo pelo enriquecedor conhecimento que me foi transmitido.

Ao Eng. Nuno Rodrigues pelo seu apoio, incentivo e amizade. As nossas longas conversas na área da metrologia e cálculo de incertezas foram, sem dúvida, de fulcral importância. Agradeço também a paciência para a leitura comentada da tese.

Aos meus amigos de universidade, em especial ao Zézito, por todo este longo ano cheio de agradáveis discussões sem a vossa ajuda esta tarefa teria sido muito mais difícil de concretizar. Márcia, obrigado pelos “livros emprestados”.

Aos meus amigos de infância, Mauro, Capela, Gama, Mário e Carola, que de muitas formas me incentivaram.

Às minhas meninas, mana Catarina Pinto e Nerea Ayala por todo amor e carinho partilhado. Agradeço o tempo e o sorriso que sempre me dedicaram.

Em especial, aos meus pais, Paula Pinto e Vítor Pinto, por estarem sempre presentes nos momentos mais difíceis da minha vida e pelo apoio incondicional ao longo do meu percurso académico.

Dedico este trabalho ao meu Avô.



## palavras-chave

Metrologia química, misturas gasosas, humidade, amoníaco, evaporação, equilíbrio, borbulhamento, diluição dinâmica, calibração, sensor de amoníaco, sistemas de medição, coeficientes de sensibilidade, incerteza de medição

## resumo

A preocupação com o rigor das medições químicas envolvendo os princípios e as metodologias da ciência metrológica é relativamente recente, sendo que ainda se encontra em desenvolvimento.

A realização do presente trabalho teve por objecto o desenvolvimento e a avaliação de um sistema de preparação e medição de misturas gasosas, assente numa infra-estrutura experimental já existente no laboratório, incluindo de programação (software) necessário para a respectiva operação.

Operando quer com gases quer com vapores preparados a partir de líquidos puros ou soluções, o sistema de preparação de misturas gasosas desenvolvido neste trabalho dispõe de um conjunto de sensores, nomeadamente de temperatura, pressão e caudal mássico de gases, que são essenciais à determinação da composição da mistura.

No âmbito dos estudos realizados foram preparados modelos de equilíbrio para vapores de água e de amoníaco. As incertezas das medidas efectuadas foram processadas de acordo com a metodologia GUM de avaliação de incertezas.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o modelo de equilíbrio considerado é adequado à preparação de misturas gasosas contendo vapores e que em conjunto com um procedimento de diluição dinâmica foi possível preparar misturas gasosas com um amplo registo de concentrações. O cálculo da incerteza expandida relativa às medidas efectuadas, mostrou que a temperatura era uma das mais importantes variáveis de medida.

Neste trabalho foi ensaiada uma tecnologia de medida de amónia com base em sensores electroquímicos que mostrou algumas dificuldades de aplicação e que necessita de esclarecer melhor o modelo de resposta tendo em vista a sua aplicação em processos de medida.



**keywords**

Chemical metrology, gas mixtures, moisture, ammonia, evaporation, equilibrium, bubbles, dynamic volumetric methods, calibration, ammonia sensor, measuring systems, sensitivity coefficients, measurement uncertainty

**abstract**

Chemical measurements involving principles and methodologies of science metrology is relatively recent and is still under development.

The present work was developed with a rig of hardware and software already prepared from a preliminary version.

Operated with gas mixtures and vapours prepared from evaporation of pure liquids and solutions, the current measuring system allows the preparation of gas mixtures of known composition using a set of different sensors, namely temperature, pressure and gas mass flow.

Within the framework of the studies it was studied and developed models of measurement for the different gas mixtures based on equilibrium of vapours from pure water and from ammonia solution. For uncertainties evaluation the GUM methodology was applied.

The experimental results show that the models of measurement are appropriate for preparation of gas mixtures, under certain conditions the principles of equilibrium was verified for vapours species in gas mixtures and that it was possible to prepare gaseous mixtures with a large range of concentrations, by dynamic volumetric methods using gas mass flow meters. The calculation of the expanded uncertainty of vapour gas mixtures composition shows that the temperature is the most important variable.

An ammonia electrochemical sensor was tested and it was found that some application difficulties that require some additional work in order to be useful in a straightforward way.







# Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Lista de Siglas.....	xiii
Nomenclatura.....	xv
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objectivos e organização do trabalho.....	2
1.3 Preparação de misturas gasosas contendo vapores.....	3
1.3.1 Exemplos de aplicações.....	7
1.3.2 preparação de misturas gasosas de calibração.....	7
2 Metodologia de trabalho.....	11
2.1 Misturas gasosas secas.....	11
2.1.1 Modelo de diluição dinâmica – caso geral.....	11
2.1.2 Modelo de diluição dinâmica para duas misturas gasosas.....	14
2.2 Misturas gasosas contendo vapores a partir de soluções.....	15
2.2.1 Princípio do modelo de equilíbrio.....	15
2.2.2 Transferência de massa.....	16
2.2.3 Hidrodinâmica das bolhas.....	18
2.3 Calibração de sensores.....	20
2.3.1 Calibração de medidores de caudal mássico.....	20
2.3.2 Calibração do sensor de amoníaco.....	22
2.4 Metodologia de cálculo de incertezas de medição.....	23
2.4.1 Cálculo de incertezas de medição segundo a metodologia GUM.....	24
2.4.1.1 Especificação da mensuranda e avaliação das grandezas de entrada.....	25
2.4.1.2 Incertezas padrão para as estimativas das grandezas de entrada.....	26
2.4.1.3 Incerteza padrão da estimativa da grandeza saída.....	29
2.4.1.4 Incerteza expandida.....	32
2.4.2 Apresentação do resultado final.....	33
3 Sistema de medição – descrição do equipamento e instrumentação.....	37
3.1 Sistema pneumático.....	37
3.2 Sistema de preparação de misturas gasosas.....	38
3.3 Sistema de medição de composição gasosa.....	41
3.4 Calibração de sensores.....	43
3.4.1 Sensores de caudal mássico.....	43
3.4.2 Sensor de amoníaco.....	43
3.5 Controlo e operação do sistema de medição.....	44

3.5.1	Equipamento de controlo e amostragem .....	45
3.5.2	Programação de controlo e amostragem.....	45
3.6	Tratamento e análise de resultados .....	46
4	Caso de estudo 1 - Ensaio de evaporação de vapor de água .....	49
4.1	Princípio de medição .....	49
4.2	Modelo de equilíbrio do vapor de água.....	51
4.2.1	Modelo teórico de evaporação de água.....	51
4.2.2	Preparação de misturas gasosas com vapor de água.....	54
4.2.2.1	Massa de água evaporada de acordo com o modelo .....	55
4.2.2.2	Massa de água evaporada medida experimentalmente.....	56
4.3	Incerteza da fracção molar de vapor de água no gás de arraste de acordo..... como o modelo de equilíbrio.....	56
4.3.1	Especificação da mensuranda - $P_{H_2O}$ .....	56
4.3.1.1	Coeficientes de sensibilidade.....	57
4.3.2	Especificação da mensuranda - $y_{v1}$ .....	57
4.3.2.1	Coeficientes de sensibilidade.....	57
4.4	Incerteza de misturas gasosas com diferentes concentrações de vapor de água.....	58
4.4.1	Especificação da mensuranda - $G_{m1}$ .....	58
4.4.1.1	Coeficientes de sensibilidade.....	59
4.4.2	Especificação da mensuranda - $y_{vM}$ .....	60
4.4.2.1	Coeficientes de sensibilidade.....	60
4.5	Incerteza da humidade relativa numa mistura gasosa.....	62
4.5.1	Especificação da mensuranda - HR.....	62
4.5.1.1	Coeficientes de sensibilidade.....	62
4.6	Incerteza da massa de água evaporada num ensaio .....	63
4.6.1	Especificação da mensuranda - $m_{H_2O_{evap,calc}}$ .....	64
4.6.1.1	Coeficientes de sensibilidade.....	64
5	Caso de estudo 2 – Ensaio de evaporação de amoníaco .....	67
5.1	Princípio de medição .....	68
5.2	Modelo de equilíbrio $NH_3/H_2O$ .....	72
5.2.1	Modelo teórico de evaporação de amónia .....	72
5.2.2	Preparação de misturas gasosas com amoníaco .....	73
5.2.2.1	Massa de amónia evaporada de acordo com o modelo .....	74
5.2.2.2	Massa de solução evaporada medida experimentalmente.....	75
5.3	Incerteza da preparação da solução de trabalho de amoníaco .....	76
5.3.1	Especificação da mensuranda - $C^0_{NH_3}$ .....	76
5.3.1.1	Coeficiente de sensibilidade.....	77
5.4	Incerteza do título de titulante .....	77
5.4.1	Especificação da mensuranda - $T_{H_2SO_4}$ .....	77

5.4.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	78
5.5	Incerteza da concentração de amónia na solução de trabalho .....	79
5.5.1	Especificação da mensuranda - $C^{\text{II}}$ .....	79
5.5.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	80
5.5.2	Especificação da mensuranda - $\rho_{\text{soltrab}}$ .....	82
5.5.2.1	Coeficientes de sensibilidade .....	84
5.5.3	Especificação da mensuranda - $C^{\text{III}}$ .....	84
5.5.3.1	Coeficientes de sensibilidade .....	85
5.5.4	Coeficiente de sensibilidade global da mensuranda $C^{\text{III}}$ .....	86
5.6	Incerteza da fracção molar de amoníaco no gás de arraste de acordo com o modelo de equilíbrio .....	88
5.6.1	Especificação da mensuranda - $P_{\text{NH}_3\text{S}}$ .....	89
5.6.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	89
5.6.2	Especificação da mensuranda - $y_{\text{NH}_3\text{I}}$ .....	90
5.6.2.1	Coeficientes de sensibilidade .....	90
5.7	Incerteza associada à evaporação de água em soluções de amónia .....	91
5.7.1	Especificação da mensuranda - $P_{\text{H}_2\text{OS}}$ .....	91
5.7.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	91
5.7.2	Especificação da mensuranda - $y_{\text{vI}}$ .....	92
5.7.2.1	Coeficientes de sensibilidade .....	92
5.8	Avaliação da incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ .....	93
5.8.1	Incerteza de $G_{\text{ml}}$ com base no modelo de equilíbrio .....	93
5.8.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	94
5.8.2	Incerteza de $G_{\text{ml}}$ de base experimental .....	95
5.8.2.1	Coeficientes de sensibilidade .....	95
5.9	Incerteza de misturas gasosas com diferentes concentrações de amoníaco .....	97
5.9.1	Especificação da mensuranda - $y_{\text{NH}_3\text{M}}$ .....	97
5.9.1.1	Coeficientes de sensibilidade .....	98
6	Resultados e discussão .....	101
6.1	Calibração de sensores de caudal mássico .....	101
6.1.1	MFM1 Omron (0-1 lpm) .....	101
6.1.2	MFM2 Honeywell (0-5 lpm) .....	101
6.2	Caso de estudo 1 .....	105
6.2.1	Resultados observados .....	105
6.2.2	Incerteza expandida .....	108
6.2.2.1	fracção molar de vapor de água no gás de arraste de acordo com o modelo de equilíbrio .....	108
6.2.2.2	Caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{\text{ml}}$ ) .....	109
6.2.2.3	Misturas gasosas com diferentes concentrações de vapor de água .....	109

6.2.2.4	Humidade relativa numa mistura gasosa .....	110
6.2.2.5	Massa de água evaporada num ensaio .....	111
6.3	Caso de estudo 2 .....	120
6.3.1	Resultados observados.....	120
6.3.1.1	Aferição do titulante .....	120
6.3.1.2	Concentração inicial de amónia na solução de trabalho .....	120
6.3.1.3	Massa de solução evaporada.....	122
6.3.1.4	Massa de amoníaco e água evaporada.....	124
6.3.1.5	Concentração final de amónia na solução de trabalho .....	126
6.3.2	Incerteza expandida .....	127
6.3.2.1	Preparação da solução de trabalho .....	128
6.3.2.2	Aferição do titulante .....	128
6.3.2.3	Concentração de amónia na solução de trabalho.....	128
6.3.2.4	Fracção molar de amoníaco no gás de arraste de acordo com o modelo de equilíbrio ..	129
6.3.2.5	Fracção molar de vapor de água no gás de arraste de acordo com o modelo de equilíbrio.....	130
6.3.2.6	Caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação.....	131
6.3.2.7	Misturas gasosas com diferentes concentrações de amoníaco .....	132
6.4	Avaliação do modelo de resposta do sensor de amoníaco .....	144
6.4.1	Modelo de resposta do sensor de amoníaco .....	144
6.4.2	Características de resposta em função de diferentes factores .....	146
6.4.2.1	Tempo de Resposta.....	146
6.4.2.2	Gás de Arraste .....	147
6.4.2.3	Pressão Atmosférica .....	148
6.4.2.4	Zero da resposta do sensor.....	148
6.4.2.5	Caudal de Amostragem.....	148
7	Conclusões e sugestões.....	151
7.1	Conclusões sobre os resultados obtidos .....	151
7.1.1	Caso de estudo 1 .....	152
7.1.2	Caso de estudo 2.....	152
7.1.3	Sensores de medida .....	153
7.2	Limitações do trabalho.....	154
7.3	Sugestões para trabalho futuro .....	154
	Referências Bibliográficas .....	156
	Anexo A – Procedimentos de calibração .....	161
	Anexo B – Ensaio de evaporação.....	163
	Anexo C – Resultados experimentais do caso de estudo 1 e 2.....	167
	Anexo D – Ensaio ao sensor de amoníaco .....	171
	Anexo E – Metodologia de cálculo de Incertezas de medição .....	175

Anexo F – Operação do programa RICCAL .....	179
Anexo G – Sistema Experimental .....	183



## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Classificação de materiais de referência utilizados em laboratório [adaptado: Slominska <i>et al.</i> , 2010].....	5
Figura 1.2 – Tipos de materiais de referência usados em compostos orgânicos voláteis [adaptado: Naganowska-Nowal <i>et al.</i> , 2005] .....	6
Figura 1.3 – Classificação de misturas gasosas de calibração [Slominska <i>et al.</i> , 2010].....	8
Figura 1.4 – Classificação dos diferentes tipos de preparação de misturas gasosas de calibração [adaptado: Kettrup e Greim, 2001].....	9
Figura 1.5 – Fluxograma sobre a produção de misturas gasosas através do método dinâmico .....	10
Figura 2.1- Esquema do modelo de diluição dinâmica [adaptado: Ferreira, 2008] .....	11
Figura 2.2 – Representação esquemática dos regimes de escoamento vertical ascendente de gás e líquido [adaptado: Kommareddi e Anderson, 2004] .....	17
Figura 2.3 – Notação do modelo de calibração dinâmica do sensor de amoníaco .....	23
Figura 2.4 - Distribuição de probabilidade Normal [adaptado: Cabral, 2004; Rodrigues, 2009] .....	28
Figura 2.5 - Distribuição de probabilidade rectangular [adaptado por: Cabral, 2004; Rodrigues, 2009] .....	29
Figura 2.6 – Fluxograma dos passos adoptados para a expressão da incerteza de medição .....	35
Figura 3.1 – Vista frontal do sistema de medição .....	38
Figura 3.2 – Esquema do circuito pneumático do sistema de diluição .....	39
Figura 3.3 – Vista exterior e interior do sistema de diluição de misturas gasosas.....	39
Figura 3.4 - Vaso de preparação de misturas gasosas contendo vapores [adaptado: Rodrigues, 2009] .....	40
Figura 3.5 - Sistema de evaporação de soluções aquosas .....	40
Figura 3.6 – Visualização da geração de bolhas através do difusor.....	41
Figura 3.7 – Circuito pneumático do sistema de medição da composição gasosa [adaptado: Rodrigues, 2009] .....	41
Figura 3.8 - Vista exterior e interior do sistema de medição de gases .....	42
Figura 3.9 - Circuito pneumático de calibração simples de um caudalímetro .....	43
Figura 3.10 – Dispositivo experimental de calibração dinâmica do sensor de amoníaco .....	44
Figura 3.11- Menu principal do programa de aquisição automática de dados RICCAL .....	46
Figura 4.1 - Pressão parcial de vapor de água para diferentes temperaturas [adaptado: Incropera e Dewitt, 1995] .....	50
Figura 4.2 - Notação do modelo de preparação de misturas gasosas com H <sub>2</sub> O .....	52
Figura 4.3 – Fluxograma de cálculo da massa de água evaporada num ensaio de evaporação e da humidade relativa numa mistura gasosa.....	66
Figura 5.1 - Pressão parcial de amoníaco em função da concentração de amónia para diferentes temperaturas [adaptado: Perry e Green, 1984] .....	70
Figura 5.2 - Pressão parcial de vapor de água em função da concentração de amónia para diferentes temperaturas [adaptado: Perry e Green, 1984] .....	70

---

Figura 5.3- Notação do modelo de ensaio dum sensor de amoníaco, através do processo de evaporação.....	72
Figura 5.4 – Fluxograma de cálculo da fracção molar de amoníaco numa mistura gasosa .....	99
Figura 6.1 - Resultado da calibração do MFM1 com N <sub>2</sub> (04-01-2010) .....	102
Figura 6.2 - Resultado da calibração do MFM2 com AirS (03-01-2010) .....	102
Figura 6.3 - Massa final de solução calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de H <sub>2</sub> O .....	106
Figura 6.4 - Massa de H <sub>2</sub> O evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de H <sub>2</sub> O .....	107
Figura 6.5 – Incerteza da fracção molar de vapor de água em função do caudal de diluição .....	110
Figura 6.6 - Massa final de solução evaporada, calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de NH <sub>3</sub> .....	123
Figura 6.7 - Massa final de solução, calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de NH <sub>3</sub> .....	124
Figura 6.8 - Massa de NH <sub>3</sub> evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH <sub>3</sub> .....	125
Figura 6.9 - Massa de H <sub>2</sub> O evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH <sub>3</sub> .....	126
Figura 6.10 - Concentração final de NH <sub>3</sub> , observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH <sub>3</sub> .....	127
Figura 6.11 – Concentração de NH <sub>3</sub> em função da resposta do sensor de amoníaco .....	145
Figura 6.12 - Comparação da resposta do sensor de amoníaco utilizando uma garrafa previamente calibrada contendo 50 ppm de NH <sub>3</sub> e uma mistura preparada em laboratório, por diluição dinâmica (19-07-2010) .....	146
Figura 6.13 - Avaliação do tempo de resposta do sensor de amoníaco (23-05-2010) .....	147
Figura 6.14 - Resposta do sensor de amoníaco a 50 ppm e 270 ppm para diferentes gases de arraste (07-07-2010).....	147
Figura 6.15 - Resposta do sensor a 90 ppm, submetido a diferentes valores de pressão absoluta (05-07-2010) .....	148
Figura 6.16 - Diferentes “zero” do sensor, a diferentes concentrações (12-07-2010).....	149
Figura 6.17 - Resposta do sensor a variações de pressão absoluta e caudal de amostragem (12-06-2010) ....	150

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Apresentação dos coeficientes de sensibilidade, determinados por diferenciação numérica .....	31
Tabela 2.2 – Modelo do balanço da incerteza da mensuranda Y, conhecida a função de medição em termos das variáveis de entrada $X_i$ , segundo o procedimento GUM [adaptado: EA-04/02, 1999] .....	34
Tabela 4.1 - Pressão parcial de vapor de água em função da temperatura [adaptado: Incropera e Dewitt, 1995] .....	50
Tabela 4.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água .....	51
Tabela 4.3 – Coeficientes de sensibilidade da fracção molar de $H_2O$ na mistura final, $y_{vM}$ .....	61
Tabela 4.4 – Coeficientes de sensibilidade da humidade relativa na mistura final, HR .....	63
Tabela 5.1 - Pressão parcial de amoníaco em função da concentração de amoníaco e da temperatura [adaptado: Perry e Green, 1984] .....	69
Tabela 5.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de $NH_3$ .....	69
Tabela 5.3 - Pressão parcial da água em função da concentração de amoníaco e da temperatura [adaptado: Perry e Green, 1984] .....	71
Tabela 5.4 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de vapor de água .....	71
Tabela 5.5 - Dados da massa volúmica de uma solução de amónia para diferentes temperaturas .....	83
Tabela 5.6 - Coeficientes da função de regressão múltipla da massa volúmica de $NH_3$ em solução aquosa....	83
Tabela 5.7 - Coeficiente de sensibilidade do título ( $T_{H_2SO_4}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	86
Tabela 5.8 - Coeficiente de sensibilidade do volume de titulante ( $V_{titulante}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	87
Tabela 5.9 - Coeficiente de sensibilidade do volume da solução de trabalho ( $V_{pipeta}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	87
Tabela 5.10 - Coeficiente de sensibilidade do volume da solução de trabalho ( $V_{solTrabalho}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	87
Tabela 5.11 – Coeficiente de sensibilidade do volume do balão volumétrico ( $V_{balao}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	88
Tabela 5.12 - Coeficiente de sensibilidade da temperatura (T) associado à mensuranda ( $C^{III}$ ).....	88
Tabela 5.13 - Coeficientes de sensibilidade do caudal mássico à saída do vaso de evaporação, $G_{ml}$ .....	95
Tabela 5.14 Coeficientes de sensibilidade do caudal mássico experimental à saída do vaso de evaporação, $G_{ml}$ .....	96
Tabela 5.15 - Coeficientes de sensibilidade da fracção molar de $NH_3$ na mistura final, $y_{NH_3M}$ .....	99
Tabela 6.1 – Resultados da calibração de MFM1 com $N_2$ (04-01-2010) .....	103
Tabela 6.2 - Resultados da calibração do MFM2 com AirS (03-01-2010) .....	104
Tabela 6.3- Condições de ensaio e massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação de $H_2O$ .....	106
Tabela 6.4 – Massa de $H_2O$ evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de $H_2O$ ....	107
Tabela 6.5 – Quadro resumo das incertezas expandidas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de fracção molar de vapor de água, $y_{v1}$ .....	110

Tabela 6.6 – Quadro resumo das incertezas expandidas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de Humidade Relativa, HR.....	111
Tabela 6.7 – Balanço da incerteza da pressão parcial de vapor de água $P_{H_2O,S}$ à saída do vaso de evaporação, de $H_2O$ .....	113
Tabela 6.8 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água $y_{v1}$ de $1,9E3 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	113
Tabela 6.9- Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{ml}$ calculado nos ensaios de evaporação de $H_2O$ .....	114
Tabela 6.10 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água $y_{v1}$ de $1,9E-3 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	114
Tabela 6.11 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 10%.....	115
Tabela 6.12 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água, $y_{v1}$ , de $4,7E-3 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	115
Tabela 6.13 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 25%.....	116
Tabela 6.14 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água, $y_{v1}$ , de $9,5E-3 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	116
Tabela 6.15- Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 50%.....	117
Tabela 6.16 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água, $y_{v1}$ , de $1,4E-2 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	117
Tabela 6.17 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 75%.....	118
Tabela 6.18 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água, $y_{v1}$ , de $1,4E-2 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$ .....	118
Tabela 6.19 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 90%.....	119
Tabela 6.20 - Balanço da incerteza associada à massa evaporada de água dada pelo modelo, $m_{H_2O\text{evap}\text{calc}}$ .....	119
Tabela 6.21 - Concentração da solução ácida de titulante.....	121
Tabela 6.22 – Concentração inicial de $NH_3$ observada.....	121
Tabela 6.23 - Condições de ensaio e massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação.....	123
Tabela 6.24 – Massa evaporada de $NH_3$ e de $H_2O$ calculada e observada nos ensaios de evaporação.....	125
Tabela 6.25 – Concentração final de $NH_3$ observada e calculada.....	127
Tabela 6.26 - Quadro resumo das incertezas expandidas e relativas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de fracção molar de amoníaco, $y_{NH_3M}$ .....	133
Tabela 6.27 - Balanço da incerteza associada à preparação da solução de trabalho $C_{NH_3}^0$ .....	134
Tabela 6.28 - Balanço da incerteza associada à determinação da concentração do título de $H_2SO_4$ .....	134

Tabela 6.29 - Balanço da incerteza associada à determinação da concentração da solução de trabalho, $C^{\text{II}}$ ..	135
Tabela 6.30 – Balanço da incerteza associada à determinação da concentração da solução de trabalho nas unidades em uso no modelo, $C^{\text{III}}$ .....	135
Tabela 6.31 – Balanço da incerteza da pressão parcial de amoníaco $P_{\text{NH}_3,\text{S}}$ nos ensaios de evaporação .....	136
Tabela 6.32 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $4,1\text{E-}3 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	136
Tabela 6.33 - Balanço da incerteza da pressão parcial de $\text{H}_2\text{O}$ $P_{\text{H}_2\text{O},\text{S}}$ nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ .....	137
Tabela 6.34 - Balanço da incerteza da fracção molar de vapor de água $y_{\text{vI}}$ nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ .....	137
Tabela 6.35 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ calculado nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ ( $G_{\text{mo}}=0,132 \text{ g min}^{-1}$ ).....	138
Tabela 6.36 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ calculado nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ ( $G_{\text{mo}}=0,258 \text{ g min}^{-1}$ ).....	138
Tabela 6.37 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ calculado nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ ( $G_{\text{mo}}=0,556 \text{ g min}^{-1}$ ).....	139
Tabela 6.38 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ observado nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ ( $G_{\text{mo}}=0,258 \text{ g min}^{-1}$ ).....	139
Tabela 6.39 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico $G_{\text{ml}}$ observado nos ensaios de evaporação de $\text{NH}_3$ ( $G_{\text{mo}}=0,556 \text{ g min}^{-1}$ ).....	140
Tabela 6.40 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $3,0\text{E-}5 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	140
Tabela 6.41 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $9,0\text{E-}5 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	141
Tabela 6.42 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $1,5\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	141
Tabela 6.43 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $2,1\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	142
Tabela 6.44 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $2,7\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	142
Tabela 6.45 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco $y_{\text{NH}_3,\text{I}}$ de $3,3\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}^{-1}$ .....	143
Tabela 6.46 - Resposta do sensor de amoníaco nos diferentes ensaios .....	145
Tabela 6.47 – Influência da variação da pressão absoluta e do caudal de amostragem na resposta do sensor .....	149



## Lista de Siglas

AirS	Ar seco 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> )
AirR	Ar reconstituído (21% O <sub>2</sub> e 79% N <sub>2</sub> )
CA	Critério de Aceitação
CGPM	Conférence Générale des Poids et Méasures
CIPM	Comité International des Poids et Mesures
CJC	Cold Junction Compensation (Circuito de Junção Fria)
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
MRL	Material de Referência Laboratorial
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
DILAR	Software de cálculo do caudal e composição de uma mistura gasosa
EA	European Accreditation
EMA	Erro Máximo Admissível
EN	European Norm
EU	União Europeia
EUROLAB	European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories
EV	Electroválvula
f.e.m.	Força electromotriz
GUM	Guide for the Expression of the Uncertainty in Measurement
HCN	Acido Cianídrico
HR	Humidade Relativa
H <sub>2</sub> S	Ácido Sulfídrico
IMEKO	International Measurement Confederation
ISO	International Organization of Standardization
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
LPI	Lei de Propagação de Incertezas
Lp m	Litros por minuto
MFM	Medidor de caudal mássico (mass flow meter)
MGC	Mistura Gasosa de Calibração
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
NH3V	Software de cálculo da pressão de vapor de NH <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> O
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Azoto
NP	Norma Portuguesa
REGMUL	Software de cálculo de coeficientes de regressão multivariável
RICCAL	Software associado aos sistemas de controlo, medida e aquisição automática de dados
RO	Software de cálculo da massa volúmica (e concentração) de uma solução contendo amónia

OEM	Original Equipment Manufacturers
Pt100	Termo-resistência de platina com resposta
SI	Sistema Internacional de Unidades
UA	Universidade de Aveiro
VA	Válvula de agulha
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
Vol	Volume
VR	Válvula de regulação de caudal

## Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
$a$	Valor extremo de uma distribuição de probabilidade	[-]
$a_+$	Limite superior de uma função distribuição de probabilidade	[-]
$a_-$	Limite inferior de uma função distribuição de probabilidade	[-]
$a_0$	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]
$a_i$	Coefficientes de modelo de regressão de $i$ ésima ordem	[variável]
$a_L$	Área interfacial de bolhas por unidade de volume do vaso	$[\text{m}^2_{\text{bolha}} \text{m}^{-3}_{\text{vaso}}]$
$A_V$	Área da secção recta do vaso de evaporação perpendicular ao escoamento das bolhas	$[\text{m}^2_{\text{vaso}}]$
$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$	Coefficiente de sensibilidade (Lei de Propagação de Incertezas)	[-]
$C_i$	Concentração de um gás $i$ na mistura gasosa	[% v/v]
$C^I$	Concentração de amónia na solução de trabalho	$[\text{eq L}^{-1}_{\text{soltrab}}]$
$C^{II}$	Concentração de amónia na solução de trabalho	$[\text{gNH}_3 \text{L}^{-1}_{\text{soltrab}}]$
$C^{III}$	Concentração de amónia na solução de trabalho	$[\text{g NH}_3 100 \text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}]$
$C^{IV}$	Concentração de amónia na solução de trabalho	$[\text{gNH}_3 100\text{g}^{-1} \text{solução}]$
$C_{\text{NH}_3}$	Concentração de amoníaco na mistura gasosa	[ppm]
$C^{III}_{\text{NH}_3 \text{calc}}$	Concentração esperada de amónia na solução de trabalho	$[\text{g NH}_3 100 \text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}]$
$C^0_{\text{NH}_3}$	Concentração de amónia na solução de trabalho (antes da 2ª diluição)	$[\text{g NH}_3 100 \text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}]$
$C_{\text{stock}}$	Concentração de amónia na solução aquosa existente em laboratório	[% v/v ou % m/m]
$d$	Diâmetro de uma bolha	$[\text{m}_{\text{bolha}} \text{ ou } \text{mm}_{\text{bolha}}]$
$D$	Diâmetro interno de um vaso ou coluna	$[\text{m}_{\text{vaso}} \text{ ou } \text{cm}_{\text{vaso}}]$
$f_{TC}$	Factor de equivalência da aferição da concentração do título	$[\text{mol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3})^{-1}]$

$f_{TN}$	Factor de equivalência da titulação da concentração de $NH_3$	$[mol_{NH_3} (mol_{H_2SO_4})^{-1}]$
$G_m$	Caudal mássico de gás ou mistura gasosa	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{m1}$	Caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação (mistura1)	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{m2}$	Caudal mássico de gás de diluição (AirS)	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{mij}$	Caudal mássico do componente i através do sensor de caudal mássico j	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{mj}$	Caudal mássico de uma mistura gasosa através do sensor de caudal mássico j	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{mM}$	Caudal mássico de uma mistura gasosa final	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{mN_2}$	Caudal mássico de azoto	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_{m,Ref}$	Caudal mássico de gás referência	$[g \text{ min}^{-1}]$
$G_V$	Caudal volumétrico de gás ou de uma mistura gasosa	$[Lpm]$
$G_{Vj}$	Caudal volumétrico de gás da mistura j	$[Lpm]$
$G_{V,Ref}$	Caudal volumétrico de gás de referência	$[Lpm]$
$HR$	Humidade relativa	$[\%]$
$I$	Símbolo da grandeza de base intensidade de corrente eléctrica	$[Ampere]$
$k$	Factor de expansão	$[-]$
$K_L$	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida	$[m^3_{gas} m^{-2}_{bolha} s^{-1}]$
$(K_L a_L)$	Coefficiente de transferência de massa entre a fase líquida e a gasosa	$[m^3_{gas} m^{-3}_{vaso} s]$
$l$	Símbolo da grandeza de base comprimento	$[m]$
$L_V$	Caudal volumétrico de líquido	$[m^3_{líquido} s^{-1}]$
$m$	Símbolo da grandeza de base massa	$[kg]$
$m_{final,sol,calc.}$	Massa final de solução (calculada) num ensaio de evaporação	$[g]$
$m_{final,sol,obs.}$	Massa final de solução (observada) num ensaio de evaporação	$[g]$
$m_{H_2O,evap,calc}$	Massa de água evaporada (calculada) num ensaio de evaporação	$[g_{H_2O}]$
$m_{H_2O,evap,obs}$	Massa de água evaporada (observada) num ensaio de evaporação	$[g_{H_2O}]$
$m_{sol.}$	Massa de solução (observada) num ensaio de evaporação	$[g]$
$m_{sol,calc.}$	Massa de solução (observada) num ensaio de evaporação	$[g]$
$m_{Na_2CO_3}$	Massa de carbonato de sódio anidro	$[g_{Na_2CO_3}]$
$m_{NH_3}$	Massa de amónia (observada) na solução de trabalho	$[g_{NH_3}]$

$m_{NH_3,calc}$	Massa de amónia (calculada) na solução de trabalho	[g <sub>NH3</sub> ]
$m_{NH_3,evap,calc}$	Massa de amónia evaporada (calculada) num ensaio de evaporação	[g <sub>NH3</sub> ]
$m_{NH_3,evap,obs}$	Massa de amónia evaporada (observada) num ensaio de evaporação	[g <sub>NH3</sub> ]
$m_{sol,evap,calc}$	Massa de solução evaporada (calculada) num ensaio de evaporação	[g]
$m_{sol,evap,obs}$	Massa de solução evaporada (observada) num ensaio de evaporação	[g]
$m_v$	Massa do conjunto vaso mais água	[g]
$m_{vaso,vazio}$	Massa do vaso sem solução	[g]
$M_0$	Massa molar de uma mistura gasosa à entrada do vaso de evaporação	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$M_1$	Massa molar de uma mistura gasosa à saída do vaso de evaporação	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$M_G$	Massa molar de uma mistura gasosa	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$M_i$	Massa molar do componente gasoso <i>i</i>	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$M_{NH_3}$	Massa molar de vapor de água (=17 kg kmol <sup>-1</sup> )	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$M_v$	Massa molar de vapor de água (=18 kg kmol <sup>-1</sup> )	[kg kmol <sup>-1</sup> ]
$N$	Número de gases de uma mistura	[-]
$n$	Número de pontos de medição ou calibração	[-]
$n$	Símbolo da grandeza de base de quantidade de matéria	[mole]
$p$	Probabilidade de ocorrência	[-]
$P$	Pressão absoluta	[hPa, Pa]
$P_{atm}$	Pressão atmosférica	[Pa]
$P_{H_2O,S}$	Pressão parcial de saturação de vapor de água	[Pa <sub>H2O</sub> ]
$P_{NH_3,S}$	Pressão parcial de saturação de amoníaco	[Pa <sub>NH3</sub> ]
$q$	Quantidade, grandeza mensurável	[-]
$R^*$	Constante dos gases perfeitos (= 8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$R^2$	Coefficiente de correlação de um modelo de regressão	[-]
$R_i$	Resolução do instrumento <i>i</i>	[variável]

$s(q)$	Desvio padrão experimental da amostra	[variável]
$s(\bar{q})$	Desvio padrão experimental da média	[variável]
$s(X_i)$	Desvio padrão de uma variável aleatória de entrada	[variável]
$s(x_i)$	Estimativa do desvio padrão de uma grandeza de entrada	[variável]
$s^2(X_i)$	Variância de uma variável aleatória de entrada	[variável]
$s^2(x_i)$	Estimativa da variância de uma de uma grandeza de entrada	[variável]
$t$	Tempo, símbolo da grandeza de base tempo	[min ou s]
$T$	Temperatura termodinâmica	[K]
$T_{H_2SO_4}$	Concentração do título de $H_2SO_4$	[mol $_{H_2SO_4}$ (L $_{H_2SO_4}$ ) $^{-1}$ ]
$T_m$	Temperatura utilizada no algoritmo de cálculo da pressão barométrica (Temperatura do CJC)	[K, °C]
$T_{Ref}$	Temperatura de referência calculada tendo em conta as especificações do CJC e placa de multiplexagem	[K]
$T_P$	Temperatura do termómetro padrão	[K, °C]
$u(x_i)$	Incerteza padrão da estimativa da grandeza de entrada	[variável]
$u(y)$	Incerteza padrão da estimativa da grandeza de saída	[variável]
$u^2(y)$	Variância padrão da grandeza de saída [variável]	
$U$	Incerteza Expandida de medição	[variável]
$U_0$	Velocidade de subida de uma nuvem de bolhas em meio estagnado	[ms $^{-1}$ ]
$U_b$	Velocidade das bolhas	[ms $^{-1}$ ]
$U_{GS}$	Velocidade superficial do gás	[m $^3_{gás}$ m $^{-2}_{vaso}$ s $^{-1}$ ]
$U_{LS}$	Velocidade superficial do líquido	[m $^3_{líquido}$ m $^{-2}_{vaso}$ s $^{-1}$ ]
$U_r$	Incerteza relativa de medição	[%]
$V$	Resposta de um sensor (força electro motriz)	[Volt]
$V_{balão}$	Volume do balão volumétrico	[L $_{H_2O}$ ]
$V_{CJC}$	Força electro motriz medida do CJC	[Volt]

$V_{CMed}$	Força electromotriz do circuito de medição	[Volt]
$V_G$	Volume de gás	[m <sup>3</sup> <sub>gás</sub> ]
$V_G^0$	Volume molar de gás	[m <sup>3</sup> <sub>gás</sub> kmol <sup>-1</sup> ]
$V_L$	Volume de líquido	[m <sup>3</sup> <sub>líquido</sub> ]
$V_L^0$	Volume molar de líquido	[m <sup>3</sup> <sub>líquido</sub> kmol <sup>-1</sup> ]
$V_{Med}$	Força electromotriz do circuito de medição do termopar tendo em conta o ganho da placa de multiplexagem	[V]
Vol	Volume	[L, m <sup>3</sup> ]
$V_{Ref}$	Força electromotriz gerada pelo CJC à temperatura de referência	[mV]
$V_{pipstock}$	Volume da pipeta volumétrica com capacidade de 50mL	[L <sub>solstock</sub> ]
$V_{solrab}$	Volume da pipeta graduada com capacidade de 10mL	[L <sub>solucaotrab</sub> ]
$V_{soldiluid}$	Volume da pipeta volumétrica com capacidade de 20mL	[L <sub>solucaodil</sub> ]
$V_t$	Força electromotriz calculada do CJC	[mV]
$V_T$	Força electromotriz do termopar com junção de referência a 0 °C	[Volt]
$V_{titulante}$	Volume do titulante	[L <sub>H2SO4</sub> ]
$x_i$	Observação ou estimativa de uma variável aleatória ou grandeza de entrada	[variável]
$X_i$	Variável aleatória representando uma grandeza de entrada	[variável]
$y$	Estimativa de uma variável aleatória representando uma grandeza de saída	[variável]
$Y$	Variável aleatória representando uma grandeza de saída	[variável]
$y_i$	Fracção molar do componente i (referido a uma mistura)	[kmol kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ]
$y_{ij}$	Fracção molar do componente i na mistura j	[kmol <sub>i</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ]
$y_{i1}$	Fracção molar do gás ou vapor i à saída do evaporador (mistura 1)	[kmol <sub>i</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ]
$y_{i2}$	Fracção molar do gás ou vapor i na mistura gasosa 2	[kmol <sub>i</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ]

$y_{iM}$	Fracção molar do gás ou vapor $i$ na mistura gasosa final $M$	$[\text{kmol}_i \text{ kmol}_G^{-1}]$
$y_v$	Fracção molar de vapor de água numa mistura gasosa húmida	$[\text{kmol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kmol}_G^{-1}]$
$y_{\text{NH}_3}$	Fracção molar de amoníaco numa mistura gasosa húmida	$[\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_G^{-1}]$
$\mu$	Média de uma população ou amostragem	[-]
$\nu$	Número de graus de liberdade	[-]
$\nu_i$	Número de graus de liberdade associados uma grandeza	[-]
$\nu_{eff}$	Número de graus de liberdade efectivos (associados à grandeza de saída, $y$ )	[-]
$\Delta H^0$	Calor latente de vaporização	$[\text{J kmol}^{-1}]$
$\Delta m_{\text{H}_2\text{O},evap}$	Desvio absoluto ao modelo da massa de água evaporada	$[\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}]$
$\Delta S^0$	Varição da entropia	$[\text{J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$\varepsilon C_{\text{NH}_3}^{III}$	Desvio relativo ao modelo da massa final de amónia na solução de trabalho	[-]
$\varepsilon_G$	Retenção de gás (fracção volumétrica de gás total retido no vaso)	$[\text{m}^3_{\text{gas}} (\text{m}^3_{\text{vaso}})^{-1}]$
$\varepsilon m_{\text{H}_2\text{O},evap}$	Desvio entre a massa de água evaporada observada e a massa evaporada prevista pelo modelo	[-]
$\varepsilon m_{\text{NH}_3,evap}$	Desvio entre a massa de amónia evaporada observada e a massa evaporada prevista pelo modelo	[-]
$\varepsilon m_{sol,evap}$	Desvio entre a massa de solução evaporada observada e a massa evaporada prevista pelo modelo	[-]
$\rho$	Massa volúmica	$[\text{kg m}^{-3}]$
$\rho_{soltrab}$	Massa volúmica da solução de trabalho	$[\text{g}_{soltrab} \text{ cm}^{-3}_{soltrab}]$
$\rho_G$	Massa volúmica da fase gasosa	$[\text{kg m}^{-3}]$
$\rho_L$	Massa volúmica da fase líquida	$[\text{kg m}^{-3}]$
$\sigma$	Desvio padrão	[-]

## Subscriptos

<i>G</i>	Referente a uma mistura de $N$ componentes gasosos
<i>i</i>	Referente ao $i$ ésimo componente de uma mistura gasosa, de uma grandeza de entrada ou estimativa
<i>j</i>	Referente ao sensor de caudal mássico $j$ ou à mistura $j$
<i>M</i>	Referente a uma mistura de gases



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ENQUADRAMENTO

As relações sociais desde há muito sentiram a necessidade da medida de quantidade e qualidade, bem como a sua invariabilidade ao longo do espaço e tempo. Nestas mesmas circunstâncias, a sociedade de hoje está rodeada de sistemas de medição como por exemplo: os relógios, as balanças, os contadores de água e de gás, entre outros.

Na 21ª Conferência Geral de Pesos e Medidas<sup>1</sup> (1999) realizada no *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM) foi estimado que nos países industrializados as operações relacionadas com a medição correspondem de 4 a 6% do produto interno bruto, e que só na União Europeia estas actividades correspondem a várias centenas de biliões de euros por ano [BIPM, 2006; Castro, 2005]. Estes valores demonstram a importância que o estudo envolvente às medições vem ganhando, como factor de competitividade e formação de recursos humanos especializados para trabalhar nesta área.

“A Metrologia é a ciência das medições, que abrange todos os aspectos teóricos e práticos que asseguram a qualidade de produtos e serviços através da calibração dos instrumentos de medição, sejam eles analógicos ou digitais, e da realização de ensaios, sendo a base fundamental para a comparação e competitividade das empresas e da sociedade em geral. A Metrologia refere-se também ao conhecimento dos pesos e medidas e dos sistemas de unidades de todos os povos” [VIM, 2008].

Com a globalização e o comércio mundial a metrologia reforçou ainda mais o seu papel na nossa sociedade, nomeadamente na sua ligação ao controle da qualidade, acreditação de laboratórios, certificação e rastreabilidade das medições, entre outros. Assegurar a qualidade, comprovar a eficiência e apresentar resultados confiáveis, são algumas das exigências das nossas actividades diárias relacionadas ao comércio, indústria e meio ambiente.

A medição é uma fase entre as muitas operações unitárias envolvidas durante uma análise química e consequentemente o seu resultado depende de como estas foram realizadas, ou seja, das práticas laboratoriais aplicadas. Um requisito formal, e frequentemente legal, associado aos laboratórios de

---

<sup>1</sup> CGPM é o órgão de decisão na matéria de metrologia, e em particular, no que diz respeito ao sistema

química analítica é a introdução de medidas de garantia de qualidade assegurando a produção de resultados com a qualidade adequada ao objectivo pretendido. Contudo o resultado de uma qualquer medição só é completo se for conhecida a sua incerteza associada [GUM, 1995; Camões, 2001; JCGM 200, 2008].

A metrologia química surge como uma área interdisciplinar da química em que o seu campo de aplicação é associado principalmente ao uso de métodos de análise validados e ao conceito de rastreabilidade das análises químicas. Os padrões de medição em metrologia química são designados de materiais de referência, ou seja, soluções que são utilizadas para calibrar equipamentos (como por exemplo, sensores) capazes de detectar a substância que se quer medir num determinado produto ou processo.

Actualmente, a metrologia é essencial na investigação científica, sendo que esta é a base do desenvolvimento da própria metrologia. Neste sentido, o desenvolvimento e concepção de sistemas de medição permite avaliar as suas características técnicas e o seu desempenho.

Percebe-se assim a importância da metrologia química, nomeadamente da metrologia de gases, na preparação de misturas gasosas como materiais de referência e na avaliação das incertezas associadas ao resultado de uma medição.

## **1.2 OBJECTIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho contempla cinco objectivos principais.

O primeiro objectivo passa pela pesquisa e enquadramento dos documentos mais importantes relacionados com a metrologia de gases, nomeadamente a preparação de misturas gasosas contendo vapores (capítulo 1 e 2), a aplicação de procedimentos de calibração de sensores de medida e desenvolvimento de procedimentos de cálculo e avaliação de incertezas (capítulo 2).

O segundo objectivo passa pelo estabelecimento de um modelo de preparação de misturas gasosas a partir da vaporização (evaporação) de líquidos e diluição controlada de gases sob a forma de casos de estudo (capítulo 3,4).

O terceiro objectivo consiste na familiarização com a instalação experimental previamente desenvolvida em trabalhos anteriores, bem como a montagem dos vários componentes e sensores num sistema de medição capaz de proporcionar as condições analíticas e de ensaio, necessárias à validação dos modelos de preparação de misturas gasosas contendo vapores (capítulo 5).

O quarto objectivo inclui a análise dos resultados obtidos e nomeadamente o cálculo das incertezas de toda a cadeia de medida desenvolvida, partindo das medidas laboratoriais elementares até às

mensurandas finais, incluindo os sensores de fluxo mássico e de amoníaco que compõem o sistema de medição desenvolvido (capítulo 6).

O capítulo sete apresenta uma sùmula das principais conclusões/resultados obtidos durante a realização deste trabalho.

### **1.3 PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS CONTENDO VAPORES**

O uso de amostras gasosas contendo concentração conhecida de um ou mais componentes é utilizada em muitas situações do dia-a-dia da metrologia laboratorial e industrial, nomeadamente na medida e controlo de emissões de poluentes.

De acordo com o vocabulário internacional de metrologia VIM (2008) define-se uma medição padrão como uma medida de material, um instrumento de medida ou sistema de medição que pretende definir, realizar, conservar ou reproduzir uma unidade ou um ou mais valores de uma quantidade para servir de referência. Neste sentido, uma das entidades com intervenção internacional na área da metrologia, International Organization of Standardization ISO, classifica um material de referência (MR) como uma substância que tem uma ou mais características que sejam homogéneas e bem definidas, para que possam ser usadas para calibrar um dispositivo de medição, validar um método de medição ou determinar parâmetros escolhidos dos materiais.

Os materiais de referência têm sido cada vez mais utilizados em laboratórios de análise e especialmente quando se pretende analisar amostras ambientais caracterizadas por [Namiesnik e Zygmunt, 1999; Slominska *et al.*, 2010] :

- baixos níveis de concentração de substâncias,
- matrizes complexas,
- variabilidade espacial e temporal das amostras,
- possibilidade de interferências.

Os matérias de referência certificados (MRCs) são aqueles em que uma ou mais das suas propriedades são certificadas através de procedimentos que estabelecem a rastreabilidade às unidades fundamentais [VIM, 2008]. Cada material certificado é acompanhado por documentação, emitida por entidades competentes, onde é evidenciada a cadeia de rastreabilidade e apresentada uma incerteza à qual corresponde um determinado nível de confiança [Howarth e Redgrave, 2008; JCGM 200, 2008]. São frequentemente utilizados como calibradores.

A grande razão da sua utilização é a necessidade de atingir uma reprodutibilidade<sup>2</sup> nas medições realizadas e permitir uma comparação coerente dos resultados experimentais.

Além da calibração de equipamentos e validação dos procedimentos analíticos, os materiais de referência são uma ferramenta útil para controlo periódico do desempenho laboratorial e também para determinar a repetibilidade<sup>3</sup> e a incerteza associada à medição.

Os materiais de referência laboratoriais (MRL) são, geralmente, não certificados e preparados pelos laboratórios para seu uso interno, como por exemplo, na realização das verificações preliminares sobre o funcionamento correcto de um equipamento. Ainda que desempenhem um papel importante na avaliação da regularidade dos processos de medida, estes não podem substituir os materiais de referência certificados, utilizados nas fases de validação e calibração.

As características que melhor descrevem os materiais de referência certificados e laboratoriais são [Nelson, 1971; Kettrup e Greim, 2001]:

- ✓ a homogeneidade;
- ✓ a estabilidade;
- ✓ o valor de referência para os MRLs;
- ✓ o valor da incerteza;
- ✓ a representatividade.

---

<sup>2</sup> Define-se como uma aproximação entre os resultados de medições sucessivas da grandeza submetida à medição efectuadas com alteração das condições de medição (como por exemplo, o método de medição, o observador, os equipamentos de medição, os materiais de referência, entre outros) [JCGM 200, 2008].

<sup>3</sup> Define-se como uma “*propriedade do sistema de medição de fornecer indicações similares aproximadas para medições replicadas da mesma grandeza mensurável nas mesmas condições de medição*”. Estas condições são chamadas *condições de repetibilidade* e incluem: mesmo procedimento de medição; mesmo observador; mesmo instrumento de medição, utilizado nas mesmas condições; mesmo local; repetição num curto intervalo de tempo. A repetibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos das características da dispersão dos resultados [VIM, 2008; Ribeiro, 2007].

A diferença entre um material de referência certificado e laboratorial diz respeito à exactidão<sup>4</sup> e ao valor da incerteza associada a determinados parâmetros que os definem. No entanto, ambos são ferramentas indispensáveis na prática analítica.

A Figura 1.1 mostra a classificação de materiais de referência usados em práticas laboratoriais baseadas em parâmetros como [Kettrup e Greim, 2001; Switaj-Zawadka, *et al.*, 2005; Slominska *et al.*, 2010]:

- ✓ a composição química;
- ✓ as propriedades biológicas, clínicas, físicas e técnicas;
- ✓ a metrologia, coerente com o sistema de padrão internacional (SI);
- ✓ a incerteza inerente à determinação das concentrações de analito na amostra;

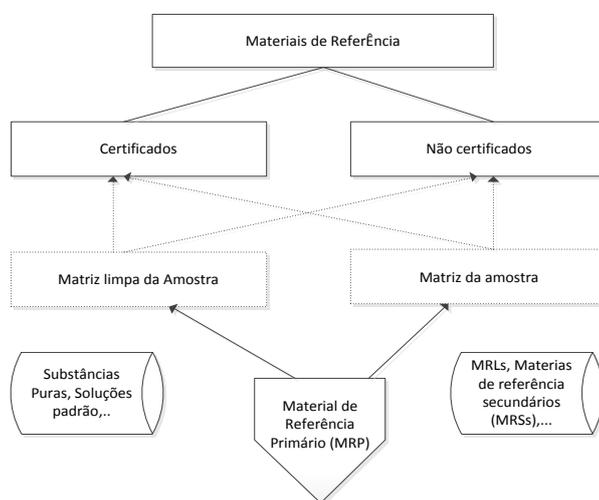


Figura 1.1 – Classificação de materiais de referência utilizados em laboratório [adaptado: Slominska *et al.*, 2010]

Para além de misturas gasosas padrão como modelos típicos de soluções padrão estas podem ser tratadas como materiais de referência de matriz limpa ou matriz-livre, em que a sua aplicação principal é a validação dos procedimentos analíticos.

<sup>4</sup> Define-se como uma aproximação entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro da grandeza que se pretende medir, por outras palavras, poderá ser definido como a conjugação de precisão e veracidade de uma medição [VIM, 2008]. Esta pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático não é significativo, por meio de estudos de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado na matriz limpa da amostra ou ainda na matriz da amostra, entre outros.

São escassos os materiais de referência destinados para compostos voláteis em meios gasosos. Quatro tipos podem ser distinguidos, como é demonstrado na Figura 1.2 [Nelson, 1971; Konieczka *et al.*, 2004; Naganowska-Nowak *et al.*, 2005].

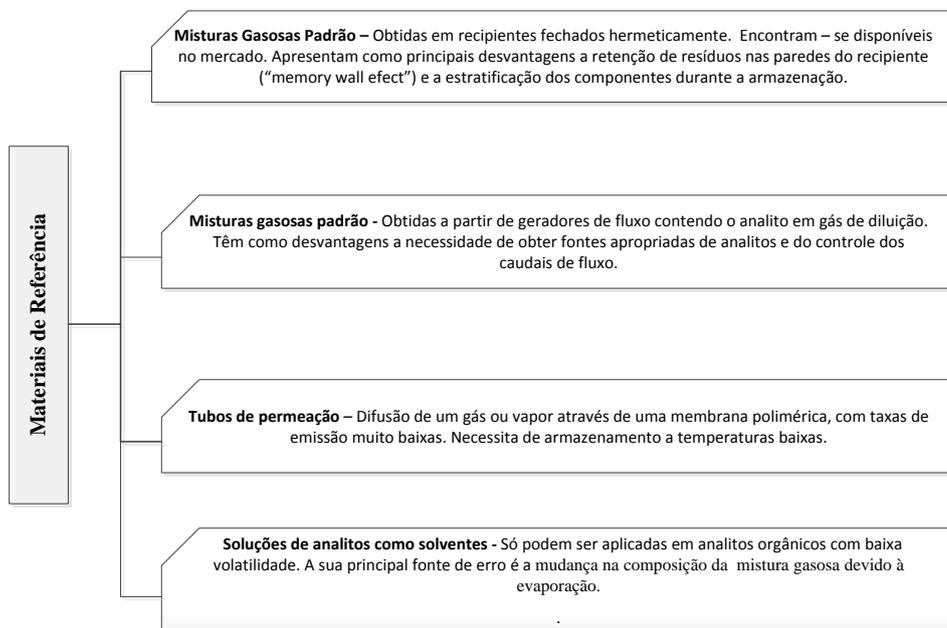


Figura 1.2 – Tipos de materiais de referência usados em compostos orgânicos voláteis [adaptado: Naganowska-Nowak *et al.*, 2005]

Hoje existe uma variedade de técnicas de preparação de misturas gasosas padrão em que a selecção de uma técnica adequada, ou seja, aquela que permitirá assegurar a obtenção de uma mistura gasosa padrão com os parâmetros operacionais desejados) depende da natureza dos analitos e do gás de diluição, bem como da quantidade necessária de substância a analisar na mistura [Nelson, 1971]. Antes de ser criado um sistema, têm de ser identificadas as concentrações, os volumes, os caudais, e os tempos de equilíbrio, que são necessários [Kettrup e Greim, 2001].

O progresso na monitorização ambiental resultou num aumento de requisitos colocados nas misturas gasosas de referência e a sua preparação levanta problemas de origem técnica e metodológica. O desenvolvimento de novas técnicas e dispositivos para a geração de misturas padrão tem sido objecto de vários estudos [Nelson, 1971; Wilbring e Schamaeh, 2001; Switaj-Zawadka *et al.*, 2006].

### 1.3.1 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

A aplicação de métodos analíticos centrou-se sobre a calibração de sensores, detectores, analisadores e monitores utilizados na medição [Slominska *et al.*, 2010]. As misturas gasosas como materiais de referência podem ser utilizadas nas seguintes tarefas [Nelson, 1971.; Naganowska-Nowak *et al.*, 2005] :

- calibrar os dispositivos de medição e controlo. Cada dispositivo, até mesmo o detector mais simples, deve ser calibrado periodicamente. O processo de calibração tem um grande impacto sobre a exactidão da medição;
- participar em medições interlaboratoriais (certificação de calibrações, entre outros);
- verificar as características e campo de aplicação de novos métodos de análise;
- estimar a incerteza da medição.

No entanto, frequentemente as misturas gasosas padrão são referenciadas na medida de poluentes atmosféricos ou até mesmo em estudos da cinética dos diferentes tipos de reacções químicas que ocorrem num estado gasoso [Konieczka *et al.*, 2004].

### 1.3.2 PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS DE CALIBRAÇÃO

Um pré-requisito necessário para assegurar a boa qualidade dos resultados analíticos é a verificação da fiabilidade dos equipamentos de medição e a determinação do intervalo de validade dos procedimentos analíticos. Considerando que a maioria das técnicas em uso de medição é baseada em medições relativas, tem de ser reconhecido que a calibração é um passo muito importante em procedimentos analíticos adequados.

O termo mistura gasosa de calibração (MGC) é denominado como uma mistura de gases que é geralmente composta por um gás complementar que contém pelo menos um constituinte de conhecida concentração. O gás complementar é um gás puro ou mistura de gases sendo, na maior parte dos casos, o principal componente da mistura de gases de calibração, com a finalidade de diluir os constituintes utilizados para a calibração [Kettrup e Greim, 2001].

Para que uma mistura de gás possa ser designada de "mistura de gás de calibração", tem de cumprir uma série de exigências específicas, das quais as mais importantes são[Nelson, 1971; Kettrup e Greim, 2001]:

- ✓ as concentrações dos componentes medidos são invariáveis com o tempo (estabilidade);
- ✓ o conhecimento da concentração da substância na mistura, com uma exactidão maior que o dispositivo que está a ser calibrado;
- ✓ as impurezas não podem influenciar o resultado da medição;
- ✓ na preparação, deve fazer-se uso apenas das variáveis de medida fundamentais como a massa, a temperatura e a pressão.
- ✓ todas as fontes possíveis de erros devem ser definidas com exactidão.

A Figura 1.3 define os diferentes tipos de misturas gasosas de calibração. Em relação à composição da mistura, enquadram-se em duas categorias: componente único e multicomponente. Relativamente à preparação de misturas gasosas estas podem ser classificadas como misturas primárias, em que as concentrações do analito são calculadas através da medição de parâmetros básicos (massa, volume, entre outros) e misturas secundárias, que são obtidas, por exemplo, com uma diluição adicional das misturas primárias [Slominska *et al.*, 2010].

Um outro tipo de mistura gasosa que pode ser distinguida contém apenas o gás de diluição e é chamada de "gás zero". Esta última merece especial atenção devido à sua ampla aplicabilidade, como exemplo servindo para a fixação do valor zero na instrumentação.

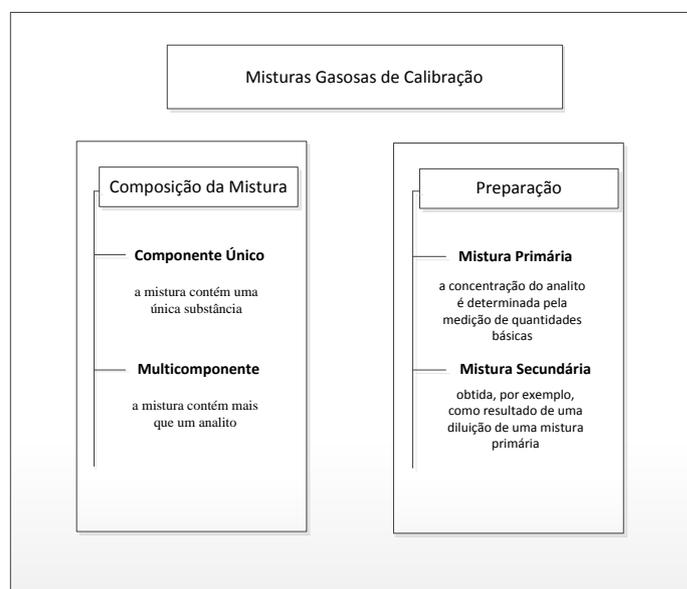


Figura 1.3 – Classificação de misturas gasosas de calibração [Slominska *et al.*, 2010]

Durante a preparação de misturas gasosas a quantidade de gás complementar é medido como volume ou tempo e caudal, a quantidade do analito como massa ou volume e a concentração da mistura calculada através destes parâmetros.

Todas as técnicas disponíveis de preparação de misturas gasosas de calibração se enquadram-se em três grupos básicos, esquematicamente apresentados na Figura 1.4:

- método estático;
- método dinâmico;
- método misto, constituindo uma combinação dos métodos estático e dinâmico.

Os métodos estáticos compreendem a introdução de uma quantidade específica do analito num recipiente fechado, contendo um volume conhecido de gás. São utilizados quando são necessários pequenos volumes com concentração não muito baixa do contaminante.

Em contraste com o método estático no método dinâmico são injectados, continuamente, os componentes a serem determinados num fluxo de gás de diluição, com caudal conhecido.

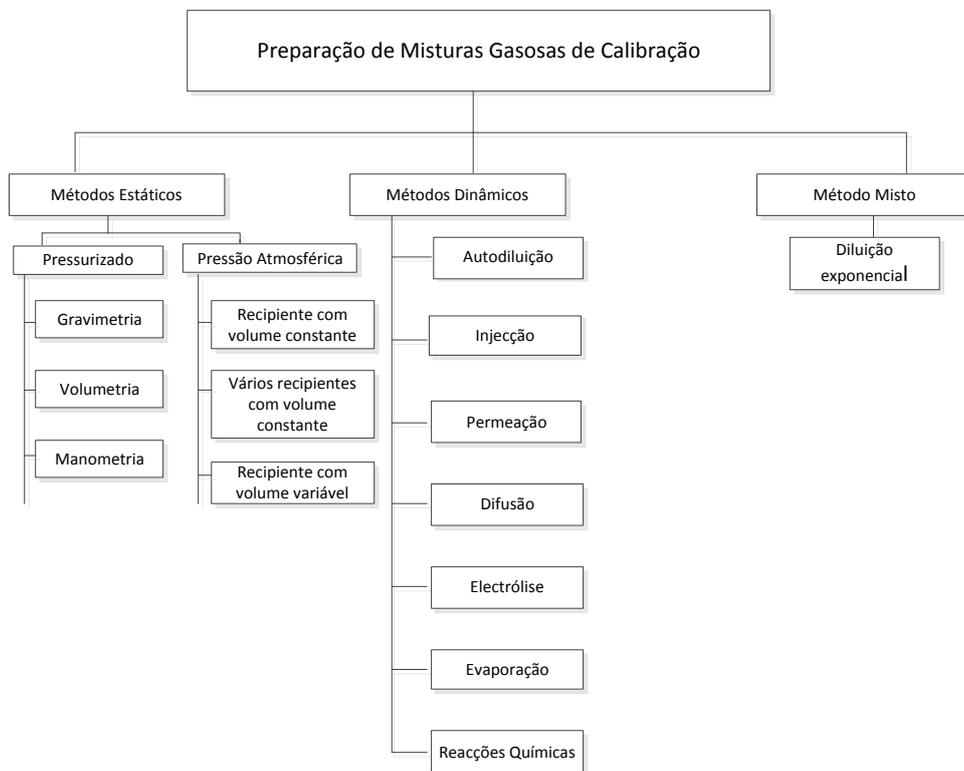


Figura 1.4 – Classificação dos diferentes tipos de preparação de misturas gasosas de calibração [adaptado: Kettrup e Greim, 2001]

O método dinâmico apesar de ser mais complexo apresenta vantagens relativamente ao método estático [Nelson, 1971; Kettrup e Greim, 2001]:

- não se encontra limitado pelo volume de mistura gasosa, aumentando o tempo disponível para calibrações e futuras investigações;

- simplicidade na mudança da concentração pretendida e maior exactidão desta;
- diminuição das perdas por interacção com superfícies (eliminadas pelo fluxo contínuo, tornando-se praticamente insignificantes depois de ser atingida a saturação).

Pelo fluxograma da Figura 1.5 é demonstrado o esquema básico para a produção de misturas gasosas através do método dinâmico. Facilmente se observa que cada sistema de produção de mistura gasosa padrão fica caracterizado pelo tipo de técnica utilizada para a produção controlada do contaminante. Nestas circunstâncias, os métodos encontram-se enumerados na Figura 1.4 e daremos mais importância neste trabalho à evaporação, pois foi a tecnologia utilizada.

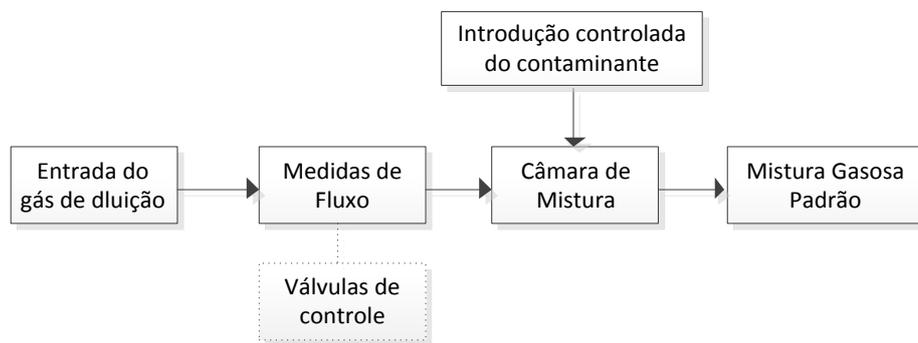


Figura 1.5 – Fluxograma sobre a produção de misturas gasosas através do método dinâmico

A preparação de misturas gasosas através da evaporação (como método dinâmico) consiste em passar um fluxo de gás diluente através de um líquido ou apenas sobre a sua superfície. A técnica baseia-se na saturação de um gás pelo vapor de um líquido. Neste método a saturação do gás pelo vapor é fulcral, em que a concentração do analito pretendida é obtida pela diluição do gás saturado em vapor do líquido. Apresenta como desvantagem a dificuldade da preparação de um fluxo de gás saturado com o vapor contendo o contaminante [Nelson, 1971; Konieczka *et al.*, 2004].

A tecnologia por evaporação encontrou muitas aplicações, nomeadamente na preparação de misturas gasosas contendo vapores através da vaporização de um pequeno caudal de líquido [Wilbring e Schamaeh, 2001].

A produção controlada de misturas gasosas contendo vapor de água e amoníaco (através da evaporação) foi o método utilizado neste trabalho.

## 2 METODOLOGIA DE TRABALHO

A metodologia usada neste trabalho compreende por um lado o conjunto de processos e princípios usados na preparação de misturas gasosas e que afectam o equilíbrio gás-líquido na preparação de misturas gasosas contendo vapores, a metodologia de calibração de sensores bem como a metodologia de análise de incertezas.

### 2.1 MISTURAS GASOSAS SECAS

Nesta secção é descrita a base teórica do modelo de diluição e calibração dinâmica para o efeito da calibração da resposta dos diferentes sensores, permitindo assim a geração de concentrações das diferentes espécies gasosas. Este modelo, com a utilização de sistemas de diluição dinâmica adequados pode ser aplicado com grande utilidade na calibração de sensores de composição e de caudal. A avaliação da respectiva resposta para diferentes concentrações do analito é assim conseguida através da variação do caudal do componente, ou o caudal de gás ou de diluição [Matos e Ferreira, 2010].

#### 2.1.1 MODELO DE DILUIÇÃO DINÂMICA – CASO GERAL

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.

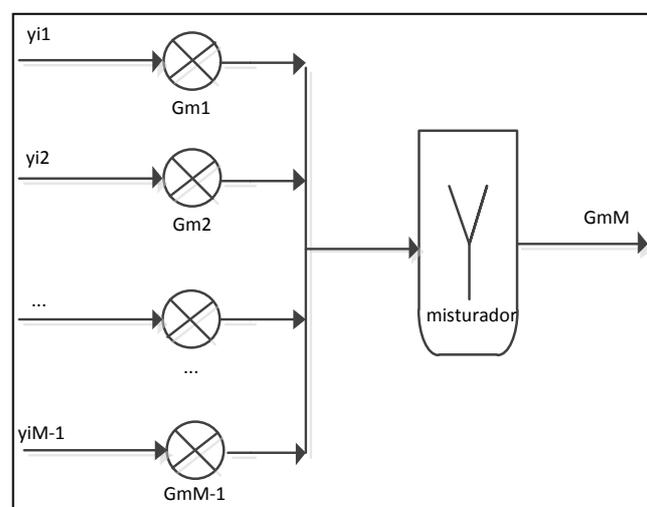


Figura 2.1- Esquema do modelo de diluição dinâmica [adaptado: Ferreira, 2008]

O caudal mássico da mistura resultante ( $M$ ) é dado por

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

A composição da mistura ( $M$ ) resultante pode ser estabelecida a partir do balanço mássico a cada componente ( $i=1, 2, \dots,N$ ) da mistura,

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

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

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

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

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

ou ainda

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

em que

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

com

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

Para o jésimo caudalímetro MFM, a massa molar do gás que o atravessa é dada por:

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

com

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

Re-escrevendo a Eq.2.6, vem

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

As respectivas variáveis do segundo membro, caudal mássico e composição, são conhecidas daí que,

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

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 seja, para o iésimo componente da mistura dos diferentes caudais, vem

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

Re-escrevendo a equação anterior na forma matricial, resulta um sistema de equações NxN, correspondendo a N espécies gasosas. A última linha da matriz é a equação da lei da conservação das espécies gasosas dada pela Eq. 2.8, ou seja

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

Deste modo o modelo anterior permite calcular a composição molar final (M) da mistura gasosa ( $y_{iM}$ ) em termos de um qualquer componente [Ferreira, 2008; Matos e Ferreira, 2010].

### 2.1.2 MODELO DE DILUIÇÃO DINÂMICA PARA DUAS MISTURAS GASOSAS

Para a medida de composição de apenas um componente da mistura gasosa à saída do misturador, sendo conhecido o caudal mássico e a composição do gás de calibração ( $G_{m1}$  e  $y_{i1}$ ) e a composição do gás que atravessa o sensor a calibrar ( $y_{i2}$ ), o balanço mássico correspondente à mistura de dois caudais em base molar ( $G_1$  e  $G_2$ ), o caudal molar da mistura ( $G_M$ ) é dado por [Rodrigues, 2009]:

$$G_1 + G_2 = G_M \quad (\text{Eq. 2.16})$$

e o caudal molar de cada espécie  $i$  por:

$$y_{i,1}G_1 + y_{i,2}G_2 = y_{i,M}G_M \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Resolvendo em ordem a  $y_{i,M}$ , vem

$$y_{i,M} = \frac{y_{i,1}G_{V1} + y_{i,2}G_{V2}}{(G_{V1} + G_{V2})} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Em termos de caudais mássicos a equação anterior é dada por:

$$y_{i,M} = \frac{\frac{y_{i,1}G_{m1}}{M_{G,1}} + \frac{y_{i,2}G_{m2}}{M_{G,2}}}{\left(\frac{G_{m1}}{M_{G,1}} + \frac{G_{m2}}{M_{G,2}}\right)} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Por outro lado, se for conhecida a concentração de um dado componente na mistura final ( $y_{iM}$ ), então é possível calcular um dos caudais da mistura,

$$G_{m2} = \frac{\frac{y_{i,1}G_{m1}}{M_{G,1}} - y_{i,M}G_{m1}}{\left(\frac{y_{i,M}}{M_{G,2}} + \frac{y_{i,2}}{M_{G,2}}\right)} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

A Eq. 2.20 é equivalente à resolução da matriz em ordem a  $G_{m2}$  dada pelo modelo de diluição dinâmica descrito na secção 2.1.

## 2.2 MISTURAS GASOSAS CONTENDO VAPORES A PARTIR DE SOLUÇÕES

A preparação de misturas gasosas através do ensaio com vapores tem sido uma prática comum e bastante aceite na indústria, apresentando resultados metrológicos do mesmo nível ou superior que as misturas em garrafas calibradas [Wilbring e Schmaeh, 2001; Slominska *et al.*, 2010].

Como referido anteriormente, o princípio da preparação destas misturas de vapor assenta no pressuposto da existência de equilíbrio termodinâmico entre a composição do líquido e a composição do gás de arraste, sendo este equilíbrio em função da temperatura.

### 2.2.1 PRINCÍPIO DO MODELO DE EQUILÍBRIO

A representação de um dado composto entre diferentes fases em contacto entre si obedece a um modelo de equilíbrio obtido pela segunda lei da termodinâmica, pela qual a energia de Gibbs de uma mistura evolui sempre no sentido do valor mínimo.

No caso particular de uma substância pura volátil, a distribuição dessa substância entre a fase líquida e a fase gasosa pode ser determinada através da equação de Clapeyron (ver Eq. 2.21), traduzindo a ideia de que a pressão de vapor desenvolvida por um líquido é dependente da temperatura (Matos e Pereira, 2003).

Assim, para uma mistura gás-líquido,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

e

$$\Delta V^0 = V_G^0 - V_L^0 \approx V_G^0 \quad (\text{Eq. 2.22})$$

em que,  $V_G^0$  e  $V_L^0$  o volume molar da fase gasosa e da fase líquida, respectivamente e  $\Delta S^0$  a variação da entropia de mudança de fase dada por:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Se o gás for ideal o volume molar vem dado por:

$$V_G^0 = \frac{R^* T}{P} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

que substituindo na Eq. 2.16,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^0 P}{R^* T^2} \quad (\text{Eq.2.25})$$

ou seja,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R^* T^2} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

No caso de soluções (solvente volátil e soluto) a presença de solutos modifica o equilíbrio em relação ao solvente puro (propriedades coligativas) ao nível da pressão de vapor desenvolvida, alterando propriedades em relação ao solvente puro (densidade, temperatura de ebulição e de congelação, entre outras).

A pressão parcial desenvolvida pelo componente na fase gasosa é determinada pela fracção molar do soluto na solução e pela pressão de vapor de saturação do solvente puro à mesma temperatura (Lei de Raoult),

$$P_A = y_A P_{sA} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

A aplicação dos referidos modelos teóricos ao equilíbrio químico de componentes entre fases apresenta limitações que resulta das simplificações ou aproximações introduzidas nos modelos, pelo que pode ser preferível usar modelos arbitrários de regressão estabelecidos a partir de dados tabelados, obtidos por via experimental, se estes existirem, naturalmente.

A desabsorção de um gás dissolvido num líquido (designada em língua inglesa por “stripping” ou “desorption”) é um processo físico-químico através da qual uma mistura gasosa contacta com uma mistura líquida, com a finalidade de separar um ou mais constituintes da mistura líquida. Esta pode ser usada, quer na recuperação de componentes, quer na remoção de poluentes gasosos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , entre outros) existentes num líquido, através da desabsorção do componente da fase líquida para a fase gasosa [Matos e Pereira, 2003].

### 2.2.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O processo de separação baseia-se na aplicação dos princípios de equilíbrio e de transferência de massa, ou seja, nas diferenças de concentração do analito a ser transferido entre a fase gasosa, em que se encontra, e a concentração na fase gasosa em equilíbrio com a concentração do analito na

fase líquida. Quanto maior for a diferença entre a concentração real do poluente e do valor correspondente ao equilíbrio de fases, maior é a transferência de massa, uma vez que atingido o equilíbrio já não se verifica transferência efectiva do soluto.

Na prática, o contacto gás-líquido pode efectuar-se por diversos processos, procurando maximizar a transferência de massa. Os processos em causa incluem: o uso de bolhas de gás através do uso de coluna de borbulhamento (“bubble columns”) ou uso de gotículas de líquido através de colunas de pulverização (“spray towers”). O equipamento e as condições de operação (caudal de gás e perda de carga) deverão permitir o maior contacto possível do líquido e do gás, aumentando assim a área interfacial, promovendo uma grande intensidade de renovação na interface gás-líquido, para maximizar a força motriz e minimizar a resistência à transferência de massa (Matos e Pereira, 2003; Devatine e Mietton-Peuchot, 2009; Martín, *et al.*, 2009).

No escoamento vertical ascendente em tubos, os regimes são classificados em relação aos caudais homogéneos e heterogéneos. Os caudais homogéneos estão associados a pequenas velocidades superficiais da fase gasosa, a bolhas praticamente uniformes e com pequeno diâmetro, com trajectórias praticamente verticais. São, normalmente, designados por regime de escoamento *bubble*.

Por outro lado, os caudais heterogéneos são constituídos por grandes e pequenas bolhas, com velocidades superficiais da fase gasosa maiores que no regime anterior. As bolhas com maior dimensão movem-se mais rapidamente do que as com menor, podendo mesmo “romper” ou causar coalescência. Podem ser classificados em regime *Slug*, *Churn* e *Annular* (ver Figura 2.2) [Kommareddi e Anderson, 2004; Garcia, 2005].

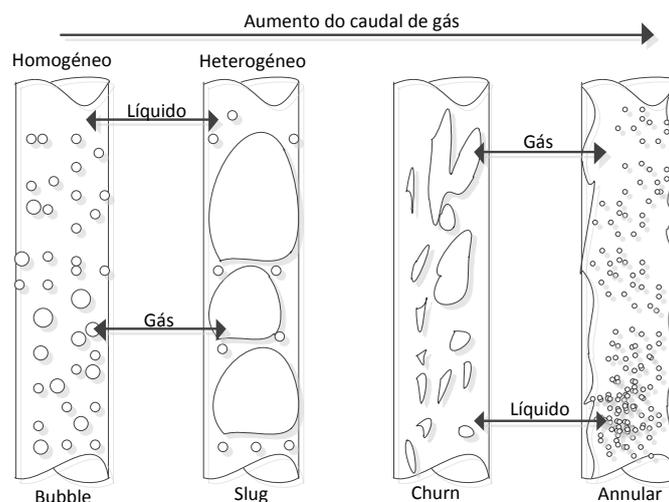


Figura 2.2 – Representação esquemática dos regimes de escoamento vertical ascendente de gás e líquido [adaptado: Kommareddi e Anderson, 2004]

O método de preparação de misturas gasosas utilizado no âmbito deste trabalho e desenvolvido em trabalhos anteriores [Ferreira, 2008; Rodrigues, 2009] consiste na introdução de um caudal de gás de arraste através de um difusor de aço inox colocado no fundo de um vaso de evaporação fechado onde são geradas micro-bolhas. Nas referidas condições foi possível obter um regime de escoamento *bubble*, capaz de arrastar como vapor os componentes presentes na solução líquida.

### 2.2.3 HIDRODINÂMICA DAS BOLHAS

Nesta subsecção são definidos alguns factores e parâmetros, que influenciam a hidrodinâmica de um escoamento bifásico (gás/líquido) num vaso de evaporação, “bubble column reactor”. Foram referenciados estudos realizados sobre este mesmo assunto.

O conhecimento de todas as variáveis e fenómenos existentes, no interior do vaso de evaporação, é essencial para uma boa compreensão e validação de todo o procedimento adoptado, tendo em consideração o modelo de equilíbrio assumido no presente trabalho. Os parâmetros hidrodinâmicos básicos usados para descrever o escoamento gás- líquido no interior do vaso, são os seguintes [Niklin, 1962; Akita e Yoshida, 1973; Garcia, 2005; Devatine e Mietton-Peuchot, 2009]:

- i. A velocidade representante da tendência natural das bolhas em moverem-se no líquido dada a diferença de densidades,  $U_0$  [ $m\ s^{-1}$ ] Esta é dependente do tamanho das bolhas, do espaçamento existente entre elas e das propriedades do próprio sistema.
- ii. A velocidade superficial da fase gasosa,  $U_{GS}$ , é representada pelo quociente entre o caudal volumétrico de gás,  $G_v$ , e a secção representativa do vaso de evaporação,  $A_v$ ,

$$U_{GS} = \frac{G_v}{A_v} [m^3_{gas}\ m_{vaso}^{-2}\ s^{-1}] \quad (\text{Eq. 2.28})$$

- iii. A velocidade superficial da fase líquida,  $U_{LS}$ , é representada pelo quociente entre o caudal volumétrico de líquido,  $L_v$ , e a secção representativa do vaso,  $A_v$ ,

$$U_{LS} = \frac{L_v}{A_v} [m^3_{liquido}\ m_{vaso}^{-2}\ s^{-1}] \quad (\text{Eq. 2.29})$$

- iv. A velocidade das bolhas,  $U_b$ , é caracterizada por três componentes: a velocidade superficial da fase gasosa,  $U_{GS}$ , a velocidade superficial da fase líquida,  $U_{LS}$  e a velocidade devida à impulsão,  $U_0$ . Assim sendo, para um escoamento ascendente bifásico, com a fase líquida “estagnada”,

$$U_b = \frac{G_V}{A_V} + U_o \quad [m \, s^{-1}] \quad (\text{Eq. 2.30})$$

- v. A retenção de gás,  $\varepsilon_G$ , (“gas holdup” ou “void fraction”) representa a fracção volumétrica do vaso de evaporação ocupada pelo gás,

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_V} \quad [m_{\text{gás}}^3 \, m_{\text{vaso}}^{-3}] \quad (\text{Eq. 2.31})$$

em que  $V_G$  representa o volume ocupado pelo gás e  $V_V$  o volume do vaso.

Diversos autores [Nicklin, 1962; Pousel e Iversen, 1998; Kommareddi e Anderson, 2004] baseiam-se no pressuposto que a retenção de gás é directamente proporcional à velocidade superficial da fase líquida e inversamente proporcional à velocidade média da bolha,

$$\varepsilon_G = \frac{U_{GS}}{U_b} \quad [m_{\text{gás}} \, m^{-1}] \quad (\text{Eq. 2.32})$$

A Eq.2.20 mostra que, o “gás holdup” é directamente dependente do tempo de residência das bolhas. Quanto maior for o tempo de residência das bolhas, maior é a retenção de gás, ou seja, quanto mais lenta for a velocidade das bolhas, mais tempo permanecerão na fase líquida e maior é a transferência de massa da fase gasosa para a líquida [Lage e Ribeiro, 2005].

Outras relações (ver Eq.2.21) foram concebidas e bastante utilizadas em estudos sobre a hidrodinâmica envolvente no interior de um vaso de evaporação, como por exemplo, a relação entre o coeficiente de transferência de massa entre a fase gasosa e a líquida ( $K_L a_L$ ) e a velocidade superficial da fase gasosa,  $U_G$ , para um vaso contendo água para consumo doméstico [Kommareddi e Anderson, 2004],

$$K_L a_L = \frac{0.874}{U_{GS}^{-0.979} - 1} \quad [m_{\text{líquido}}^3 \, m_{\text{vaso}}^{-3} \, s] \quad (\text{Eq. 2.33})$$

em que  $K_L$  [ $m_{\text{gas}}^3 \, m_{\text{bolha}}^{-2} \, s^{-1}$ ] representa o coeficiente de transferência de massa gás-líquido (baseado na força motriz global da fase líquida),  $a_L$  [ $m_{\text{bolha}}^2 \, m_{\text{vaso}}^{-3}$ ] representa a área interfacial por unidade de volume do vaso e  $U_{GS}$  [ $m_{\text{gás}}^3 \, m_{\text{vaso}}^{-2} \, s^{-1}$ ] a velocidade superficial da fase gasosa. Admite – se, assim, que o coeficiente de transferência de massa volumétrico é linearmente dependente da velocidade superficial da fase gasosa e esta é directamente proporcional à retenção de gás [Martín *et al.*, 2009].

Abdul-Majeed e Al-Mashat (2000) mencionaram uma expressão para  $U_o$  em que apresentam a influencia do diâmetro do vaso e do tamanho das bolhas,

$$U_o = 1.40 \left( 1 - \frac{d}{D} \right) \left( \frac{\sigma g (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{1/4} [m s^{-1}] \quad (\text{Eq. 2.34})$$

em que  $d$  é o diâmetro da bolha e  $D$  o diâmetro do vaso. Nestas circunstâncias, quanto menor for o diâmetro das bolhas menor a velocidade superficial da fase gasosa e conseqüentemente, maior é o tempo de residência, o que favorece a aproximação à condição de equilíbrio gás-líquido.

## 2.3 CALIBRAÇÃO DE SENSORES

No dia a dia adquire-se informação através de medições (como por exemplo, o peso, as horas do dia) sendo por isso importante que a informação obtida através de medições seja fiável e exacta, já que governa os processos de decisão que a cada instante é necessário adoptar.

As calibrações são a forma mais expedita para avaliar o desempenho das características dos sistemas de medição, assim como, a confiança dos resultados obtidos. Esta avaliação é possibilitada através da caracterização metrológica dos sistemas de medição com recurso a calibrações. Permite avaliar o grau exactidão, determinar a incerteza de medição e estabelecer ligações a cadeias de rastreabilidade de padrões de referência [Rodrigues, 2009].

A calibração consiste numa “operação que, em condições especificadas, num primeiro passo, estabelece a relação entre os valores da grandeza com incertezas de medição provenientes de padrões e as indicações correspondentes com incertezas de medição associadas e, num segundo passo, usa esta informação para estabelecer uma relação para obter o resultado de medição de uma indicação” [VIM, 2008]

Neste capítulo, são apresentados os princípios de medição e os procedimentos de calibração simples, para os sensores de caudal mássico de gás (*gas mass flow meter*), e de calibração dinâmica, para o sensor de amoníaco.

### 2.3.1 CALIBRAÇÃO DE MEDIDORES DE CAUDAL MÁSSICO

A calibração de um sensor de caudal mássico de gás (*MFM*) pode ser realizada por dois métodos distintos:

- Calibração simples ou por via directa, através do uso de instrumentos calibradores de

referência;

- Calibração dinâmica ou por via indirecta, através do uso de um caudal conhecido de substâncias traçadoras e da medida da concentração desse traçador após a mistura.

No âmbito deste trabalho foram utilizados quatro MFM, dois da marca Omron designados MFM1 e MFM4, com uma gama de medição de 0 a 1 Lpm<sup>5</sup>, um da marca Honeywell, designado MFM2, com uma gama de medição de 0 a 5 Lpm, e um designado MFM3 com uma gama de medição de 0 a 20 Lpm. As calibrações dos sensores MFM3 e MFM4 foram verificadas tendo em conta que se encontravam disponíveis os resultados de calibrações recentes.

Os sensores de fluxo de massa de gás são usados em metrologia dos gases, onde o fluxo gasoso é convertido numa grandeza analógica proporcional que pode ser medida ou avaliada por um qualquer processo de medida. Uma das mais interessantes grandezas analógicas são os sinais eléctricos em tensão ou corrente.

No presente trabalho o sensor de fluxo mássico de gás consiste numa resistência aquecida cujo valor depende da temperatura. Neste sentido, a temperatura da resistência varia devido ao fluxo de gás que se escoia nas vizinhanças, provocando a diminuição da temperatura e alteração da resistência eléctrica. A respectiva taxa de transferência de calor depende ainda da composição do gás e suas propriedades físicas como, densidade, condutividade térmica, calor específico, entre outras [ISO 6145-7, 2009, Rodrigues *et. al.*, 2009; Matos e Ferreira, 2010].

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

$$G_m = a_0 + a_1V \text{ [Volt]} \quad (\text{Eq.2.35})$$

ou polinomial tal como, por exemplo, por um polinómio de 2º grau,

$$G_m = a_0 + a_1V + a_2V^2 \text{ [Volt]} \quad (\text{Eq.2.36})$$

Por outro lado, o cauda mássico ( $G_m$ ) que atravessa o MFM é dado pela equação dos gases perfeitos,

$$PG_V M_G = G_m R^* T \quad (\text{Eq.2.37})$$

---

<sup>5</sup> De acordo com o sistema internacional de unidades o litro é  $10^{-3} \text{ m}^3$ , em que o  $\text{m}^3$  é uma unidade derivada do sistema SI.

em que  $M_G$  é a massa molecular do gás de calibração (puro ou mistura).

A “função de medição”, a partir da qual são obtidos os resultados e incertezas da calibração de MFM é dada por:

$$G_m = \frac{PG_v M_G}{R^*T} \quad (\text{Eq.2.38})$$

e o caudal volumétrico de gás que atravessa o sensor de fluxo mássico é representado por:

$$G_v = \frac{Vol}{t} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

A calibração de MFM é frequentemente efectuada por via directa com recurso a instrumentos padrão adequados, caudalímetros padrão, gasómetros, contadores de gás húmido, ou outros. Neste trabalho o instrumento utilizado para a calibração dos três sensores de caudal mássico, foi o contador de gás húmido (calibrador volumétrico) de 0,5 L rotação<sup>-1</sup>.

Os ensaios de calibração dos sensores foram efectuados com o programa RICCAL e os parâmetros das curvas de calibração foram calculados através do programa REGMUL.

A calibração dinâmica aplica-se à calibração de MFM (ver secção 2.1) de grandes caudais, devido ao facto de ser difícil possuir equipamentos padrão de grande capacidade e tecnicamente ser muitas vezes inviável [Matos e Ferreira, 2010]. A calibração do modelo de resposta de um MFM de caudal mássico ( $G_{m2}$ ) pode ser realizada a partir do modelo de diluição dinâmica anteriormente referido. No presente trabalho não foi utilizada a referente calibração, tendo sido utilizado dados de calibrações realizadas em trabalhos anteriores [Rodrigues, 2009].

### 2.3.2 CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE AMONÍACO

Os sensores electroquímicos de estado sólido são, frequentemente, utilizados para medição de concentração de gases. Estes dispositivos apresentam como principal vantagem, a possibilidade de converter informação química num sinal eléctrico passível de ser medido. A concentração de um determinado gás é efectuada através da medição da corrente eléctrica ou f.e.m. disponibilizada pelo sensor [Rodrigues, 2009].

A calibração de sensores de gás destina-se a determinar o modelo de resposta (Volt) em função da concentração de determinado gás a que o sensor é sujeito. A calibração pode ser simples ou dinâmica. A calibração simples é realizada, no mínimo, com duas misturas calibradas (o gás zero e o gás de calibração) caso o sensor apresente uma resposta linear.

Neste trabalho o sensor em causa, apresenta uma resposta não linear daí que seja necessário a calibração ao longo de toda a gama de medida. Assim, e não recorrendo à utilização de várias garrafas de misturas já calibradas, utilizou-se um equipamento de diluição dinâmica com a finalidade de preparar misturas gasosas de composição conhecida, a partir de uma mistura calibrada e de um gás de diluição (ver Anexo G1).

De acordo com a notação da Figura 2.3 e conhecida a composição e o caudal mássico da mistura gasosa à saída do vaso de evaporação ( $y_{i1}$  e  $G_{m1}$ ), esta é misturada com o gás de diluição, também de composição e caudal mássico conhecidos ( $y_{i2}$  e  $G_{m2}$ ). A composição final da mistura à saída do misturador, nomeadamente da fracção molar de  $\text{NH}_3$  pretendida ( $y_{\text{NH}_3, \text{M}}$ ) é determinada resolvendo a equação de balanço mássico do modelo de diluição dinâmica desenvolvida na subsecção 2.2.1.

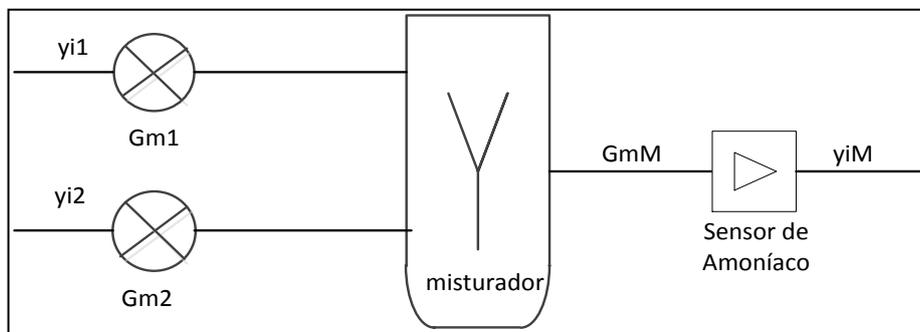


Figura 2.3 – Notação do modelo de calibração dinâmica do sensor de amoníaco

## 2.4 METODOLOGIA DE CÁLCULO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO

A incerteza é uma medida quantitativa da qualidade do resultado de uma medição, permite que os resultados da medição possam ser comparados com outros resultados, referências, especificações ou padrões [Howarth e Redgrave, 2008]. A existência de um erro de medição é intrínseca a qualquer medição, ou seja, os resultados de uma medição nunca são exactos. Mesmo após todas as correcções apropriadas serem efectuadas, o resultado de uma medição é a melhor estimativa do valor da mensuranda (grandeza que se pretende conhecer) [VIM, 2008].

O valor verdadeiro da mensuranda nunca pode ser determinado, devido à existência de uma incerteza de medição que está sempre associada ao resultado dessa mesma medição, caracterizando, desta forma, a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos à mensuranda. O valor de uma mensuranda só tem significado se a incerteza associada ao seu valor de grandeza for conhecida [Rodrigues, 2009].

É do conhecimento corrente que os equipamentos utilizados na medição não são perfeitos, as condições ambientais podem variar, bem como os procedimentos e os operadores serem susceptíveis a falhas. Nestas circunstâncias, é importante conhecer e avaliar os diferentes factores que caracterizam os sistemas de medição, a fim de minimizar o seu efeito.

A metodologia de cálculo de incertezas traduz – se na combinação de funções de probabilidades associadas a variáveis aleatórias de fontes de incerteza (grandezas de entrada) usando um determinado modelo matemático de forma a obter a função de probabilidade associada resultado da mensurada (grandeza de saída) [Ribeiro, 2007]

Devido à difícil aplicabilidade do método rigoroso e exacto de determinação da incerteza da medida por via analítica não recorrendo a aproximações têm surgido vias alternativas. A aproximação matemática usada no documento Guide for the Expression of the Uncertainty in Measurement (GUM) é uma metodologia de base estatística que tem vindo a ser usada nos laboratórios de metrologia e calibração [GUM, 1995; EA-4/02,1999; JCGM,100, 2008].

Neste contexto, a presente secção descreve de uma forma simplificada as etapas seguidas no desenvolvimento de uma folha de cálculo (programa Microsoft Excel) que tem como objectivo o cálculo das incertezas de medida de todos os processos referenciados neste trabalho. Estas etapas foram baseadas no documento Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration (EA-04/02, 1999) que é consistente com o GUM (1995). A referida metodologia foi considerada a que melhor se adequa aos objectivos pretendidos.

#### *2.4.1 CÁLCULO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO SEGUNDO A METODOLOGIA GUM*

A metodologia de avaliação e cálculo de incertezas proposta pelo GUM envolve a aplicação do desenvolvimento em série de Taylor de 1ª ordem, ou seja, a sua determinação requer uma análise probabilística, também, designada por Lei de Propagação de Incertezas (LPI).

O processo prático do cálculo de incertezas, envolve duas fases distintas [Ribeiro, 2007]: a fase de formulação e a fase de cálculo. A metodologia aqui descrita é apresentada em quatro passos (2.3.1.1 – 2.3.1.4), sendo que apenas o primeiro pertence à fase de formulação e os restantes à fase de cálculo.

#### 2.4.1.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA E AVALIAÇÃO DAS GRANDEZAS DE ENTRADA

De acordo com a metodologia GUM é necessário identificar uma representação matemática entre a mensuranda ( $Y$ ) e as grandezas de entrada ( $X_i$ ), através de uma função  $f$  designada por equação de medição:

$$Y = f(X_1, \dots, X_N). \quad (\text{Eq. 2.40})$$

As grandezas de entrada abrangem as que constam nos certificados de calibração dos padrões utilizados, nos manuais de equipamento ou literatura (tabelas gráficos, funções e modelos), as que intervêm no processo de medição e todas as grandezas de influência<sup>6</sup>. Conforme referido anteriormente, sendo os valores verdadeiros de  $X_i$  desconhecidos, na avaliação da incerteza combinada de uma medição têm de ser usados valores estimados  $x_i$  para uma estimativa da mensuranda  $Y$ , denotada por  $y$  (ver Eq. 2.41).

$$y = f(x) = f(x_1, \dots, x_N) \quad (\text{Eq. 2.41})$$

Contudo esta estimativa só pode ser realizada após eliminação de todas componentes sistemáticas<sup>7</sup> de erro conhecidos, surgindo assim a necessidade de identificar todas as correcções que terão de ser aplicadas aos resultados de medição [Cabral, 2004; Rodrigues, 2009].

A avaliação das componentes associadas a cada uma das grandezas de entrada pode resultar de uma avaliação singular da sua influência ou resultar de um subconjunto de componentes específicas que contribuem para a influência geral do parâmetro em causa. A avaliação das parcelas de cada componente associada a uma grandeza de entrada é realizada recorrendo com frequência a distribuições probabilísticas<sup>8</sup> [Ribeiro e Castro, 1999].

---

<sup>6</sup> Para uma maior aproximação à medida da mensuranda, a função matemática deverá considerar todas as grandezas de entrada que afectam a mensuranda de forma significativa [Euro lab, 2002]

<sup>7</sup> Segundo o GUM, uma perturbação da medição produz um efeito aleatório e um efeito sistemático. A componente aleatória é a que determina a incerteza da medição e a sistemática pode ser corresponde a um valor médio de um conjunto de observações pelo qual poderá ser determinado e corrigido.

<sup>8</sup> Uma distribuição de probabilidades descreve estatisticamente a “hipótese” que uma variável pode assumir ao longo de um espaço de observações.

### 2.4.1.2 INCERTEZAS PADRÃO PARA AS ESTIMATIVAS DAS GRANDEZAS DE ENTRADA

Esta etapa consiste na classificação das fontes de incerteza identificadas e na determinação do procedimento de quantificação da sua dispersão. O Guia GUM (1995) classifica as fontes de incerteza em dois tipos: “incertezas padrão tipo A” e “incertezas padrão tipo B”, apresentando, assim, duas vias distintas para obter as estimativas das suas variâncias,  $s^2(x_i)$ .

#### *Incertezas padrão tipo A*

A incerteza padrão tipo A é calculada a partir da análise estatística, através do cálculo do desvio-padrão, de uma série de observações independentes em condições de repetibilidade. Neste caso, a estimativa ( $\bar{q}$ ) de uma grandeza,  $q$ , que varia aleatoriamente, para a qual foram obtidas  $n$  observações ( $n > 1$ ) estaticamente independentes, sob as mesmas condições de medida, é dada pela média aritmética da  $n$  observações [Ribeiro, 2007; Rodrigues, 2009]:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i = \frac{q_1 + q_2 + \dots + q_n}{n} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

o desvio padrão experimental da medição é dado por,

$$s(q_i) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2} \quad (\text{Eq. 2.43})$$

e o desvio padrão experimental da média<sup>9</sup> é dado por:

$$s(\bar{q}) = \frac{s(q_i)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

---

<sup>9</sup> Para incertezas padrão do tipo A o desvio padrão é usado directamente como valor da incerteza padrão da respectiva grandeza de entrada, ou seja, para uma grandeza de entrada  $X_i$  determinada a partir de  $n$  observações, a incerteza padrão  $u(x_i)$  da sua estimativa ( $x_i = X_i$ ) é  $u(x_i) = s(X_i)$  [GUM, 1995; EA-04/02, 1999; Cabral, 2004; Ribeiro, 2007].

### *Incertezas padrão tipo B*

A avaliação de incertezas padrão tipo B distingue-se pelo recurso a meios alternativos da via análise estatística<sup>10</sup> com base em observações experimentais<sup>11</sup>. Possui como base a utilização de informação prévia e deverá ser considerada para os seguintes três casos [EA-04/02, 1999; Cabral, 2004]:

- i. Para valores singulares, ou seja, quando apenas é conhecido um valor associado à grandeza de entrada  $X_i$  que tenha resultado de: uma medição anterior, um valor de correção, valores da bibliografia, entre outros. Esse valor é adoptado para determinar a incerteza padrão  $u(x_i)$  associada à grandeza de entrada  $X_i$ .
- ii. Para as grandezas de entrada  $X_i$  cuja distribuição de probabilidade, associada, seja conhecida ou possa ser assumida, baseada em teoria ou experiência. Deverá considerar-se o valor espectável como uma estimativa de  $x_i$  e a raiz quadrada da variância da mesma distribuição, como a incerteza padrão  $u(x_i)$  da medida.
- iii. Quando apenas forem conhecidos ou puderem ser estimados os limites<sup>12</sup> superiores e inferiores,  $a_+$  e  $a_-$  como estimativa do valor da grandeza de entrada  $X_i$ , poderá ser assumida uma distribuição de probabilidade. Neste contexto iremos abordar a distribuição rectangular, em maior detalhe, pois para este caso foi a única utilizada. As distribuições triangular e em forma de U, podendo ser adoptadas na folha de cálculo elaborada, encontram-se explicitas no Anexo E1 e E2.

---

<sup>10</sup> Contudo, a variância de uma grandeza de entrada resulta da aplicação da expressão associada à referida função de probabilidade, isto é, o estimador apropriado à contabilização dessa dispersão é o seu desvio padrão [Ribeiro, 2007].

<sup>11</sup> Uma avaliação do Tipo B da incerteza padrão bem fundamentada pode ser tão confiável quanto uma avaliação do Tipo A, especialmente em uma situação de medição em que a avaliação do Tipo A é baseada somente em um número comparativamente pequeno de observações estatisticamente independentes [EA-04/16, 2003].

<sup>12</sup> Os limites podem ser determinados através das especificações do fabricante de um instrumento de medição, da gama de medição, da resolução dos equipamentos de medição, entre outros [Rodrigues, 2009].

Para o caso ii. a curva da distribuição de erros é representada pela Figura 2.4, e é baseada na lei do erro normal ou gaussiana. Segundo esta lei, todas as observações incluem erros aleatórios positivos ou negativos e as suas probabilidades de existirem são as mesmas [Cabral, 2004]

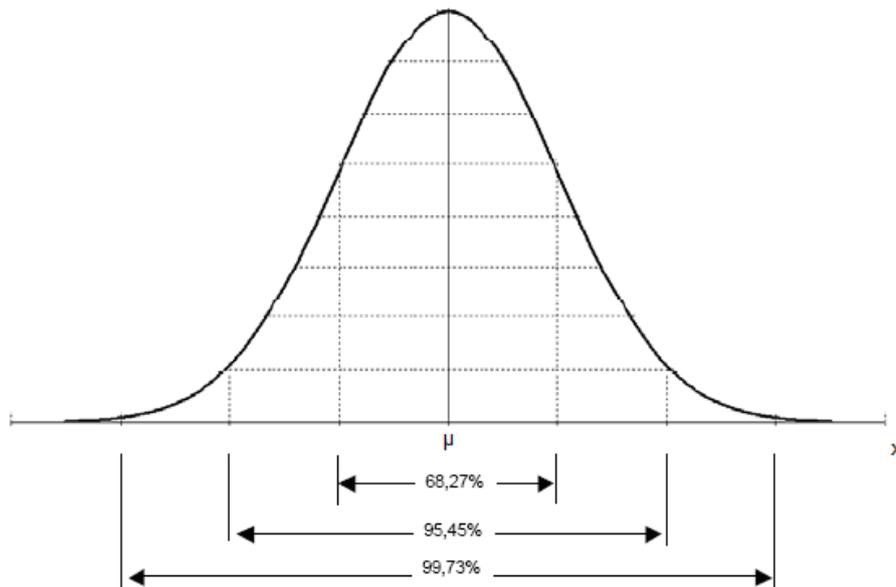


Figura 2.4 - Distribuição de probabilidade Normal [adaptado: Cabral, 2004; Rodrigues, 2009]

Para uma distribuição de probabilidade normal, a função densidade de probabilidade é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2s^2}} \quad (\text{Eq. 2.45})$$

onde o desvio padrão corresponde aos pontos de inflexão da função [Cabral, 2004].

Para o caso iii. se for considerada uma distribuição rectangular, existe uma probabilidade constante, ou uniforme, de o valor estar entre  $a_-$  e  $a_+$ . Uma estimativa do valor  $x_i$  é dado por:

$$x_i = \frac{1}{2}(a_+ + a_-) \quad (\text{Eq. 2.46})$$

e a variância estimada dada por,

$$s^2(x_i) = \frac{1}{12}(a_+ - a_-)^2 \quad (\text{Eq. 2.47})$$

Se se indicar a diferença entre os valores limites por  $2a$ ,

$$s^2(x_i) = \frac{1}{3}(a)^2 \quad (\text{Eq. 2.48})$$

Graficamente, esta distribuição é representada por:

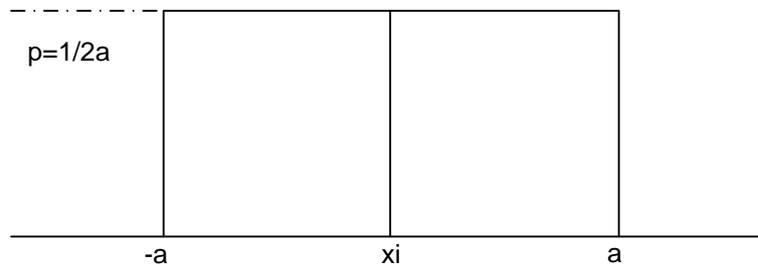


Figura 2.5 - Distribuição de probabilidade rectangular [adaptado por: Cabral, 2004; Rodrigues, 2009]

A função densidade de probabilidade é dada por [Cabral, 2004]:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{2a}, & (x_i - a) \leq x \leq (x_i + a) \\ 0, & \text{restantes } x \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.49})$$

#### 2.4.1.3 INCERTEZA PADRÃO DA ESTIMATIVA DA GRANDEZA SAÍDA<sup>13</sup>

Para que o resultado de uma medição seja expresso são requeridas dois componentes, a determinação da estimativa da grandeza de saída<sup>14</sup> e a incerteza de medição. A determinação do segundo componente requer o desenvolvimento do que se designa por Lei de Propagação de Incertezas.

A metodologia GUM abrange a aplicação do desenvolvimento em série de Taylor de 1ª ordem em torno do valor médio do parâmetro  $u_i$  caso a relação funcional em causa seja linear e da contabilização das componentes de ordem superior, caso seja não linear [Ribeiro, 2007]. Contudo,

---

<sup>13</sup> Alguns autores designam de incerteza padrão combinada associada à mensuranda/grandeza de saída,  $u_c(y)$ , ou incerteza de medição.

<sup>14</sup> O resultado da medição é obtido a partir da aplicação das estimativas das grandezas de entrada na função de medição,  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ .

neste trabalho, não foi aprofundado esta aplicação e apenas foi referenciado as expressões difundidas pelo GUM, usando uma nomenclatura simplificada.

A incerteza padrão de medição associada a uma estimativa de saída ou resultado de medição  $y$ , designada por  $u(y)$ , é determinada pelo cálculo do desvio padrão da mensuranda  $Y$ . Esta deve ser determinada a partir das estimativas  $x_i$  das grandezas de entrada  $X_i$  e suas incertezas padrão associadas  $u(x_i)$  e têm a mesma dimensão da estimativa. Para duas grandezas de entrada não correlacionadas<sup>15</sup> o quadrado da incerteza padrão associada com a estimativa de saída  $y$  é dado por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (\text{Eq. 2.50})$$

em que o resultado da medição é obtido a partir da aplicação da função de medição, a grandeza  $u_i(y) (i=1, 2, \dots, N)$  é a contribuição para a incerteza padrão associada à estimativa de saída resultante da incerteza padrão associada à estimativa de entrada  $x_i$ , com  $N$  representando o número de componentes. Assim,

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad (\text{Eq. 2.51})$$

onde  $c_i$  é o coeficiente de sensibilidade associada à estimativa de entrada  $x_i$ .

O coeficiente de sensibilidade representa, na prática, o quanto a estimativa de saída  $y$  é influenciada por variações da estimativa de entrada  $x_i$ , ou seja, o seu peso ponderal. Este pode ser determinado por duas vias distintas:

- i. através da derivada analítica da função de medição  $y=f(x_i)$ , utilizando a Eq.2.52,

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i} \quad (\text{Eq. 2.52})$$

em que

---

<sup>15</sup> Duas grandezas  $X_i$  e  $X_j$  podem ser consideradas não correlacionadas quando forem tratadas como uma constante, representarem valores resultantes de cálculos diferentes que foram realizados independentemente e forem medidas repetidamente (mas não simultaneamente em experiências diferentes) [EA-04/02, 1999; GUM, 1995]

$$X_i = x_1 \dots X_N = x_N \tag{Eq. 2.53}$$

resultando,

$$u_i(y) = u(x_i) \frac{\partial f}{\partial x_i} \tag{Eq. 2.54}$$

- ii. ou recorrendo à diferenciação numérica<sup>16</sup>, em que o coeficiente é obtido calculando a variação na estimativa de saída  $y$  devido a uma variação na estimativa de entrada  $x_i$ . A função pode ser expressa de uma forma aproximada por meio de uma interpolação polinomial, que ao diferenciar o seu polinómio, as suas derivadas podem ser avaliadas. Considerando cinco pontos em torno de  $x_i$  ( $x_{i-2}, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, x_{i+2}$ ) uniformemente espaçados por intervalos  $\Delta x_i = h$ ,  $f'(x_i)$  é dado por [Carnahan, 1961],

$$f'(x_i) = \frac{1}{12h} [f(x_{i-2}) - 8f(x_{i-1}) + 8f(x_{i+1}) - f(x_{i+2})] + \frac{h^4}{30} f^{(V)}(\epsilon) \tag{Eq. 2.55}$$

onde o último termo representa o erro associado à interpolação polinomial.

Neste trabalho, os coeficientes de sensibilidade foram calculados por ambas as vias, sendo os resultados obtidos por via numérica apresentados pela Tabela 2.1

Tabela 2.1 - Apresentação dos coeficientes de sensibilidade, determinados por diferenciação numérica

$x_i$	$f(x_i)$
$x_{i-2}$	$f(x_{i-2})$
$x_{i-1}$	$f(x_{i-1})$
$x_i$	$f(x_i)$
$x_{i+1}$	$f(x_{i+1})$
$x_{i+2}$	$f(x_{i+2})$
$f'(x_i)$	$c_i$

<sup>16</sup> A diferenciação numérica tende em aumentar erros na função aproximada. Esta via deve ser evitada, sempre que existirem valores empíricos susceptíveis ao cálculo analítico [Carnahan, 1961].

Se duas grandezas de entrada forem dependentes entre si, como por exemplo, se ambas dependerem da temperatura, as suas incertezas estão correlacionadas e a sua covariância estimada deve ser tido em conta na determinação da incerteza. O conhecimento de correlações entre as variáveis depende do conhecimento do processo de medição e da apreciação das dependências mútuas das grandezas de entrada. Contudo, neste trabalho as correlações não foram consideradas.

Para modelos simplificados, onde as equações de medição envolvem apenas somas e diferenças,  $y = (x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n)$ , a incerteza padrão associada ao resultado de medição  $y$  é dada por [Ribeiro, 2007; Rodrigues, 2009],

$$u(y) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2} \quad (\text{Eq. 2.56})$$

Para equações de medição que envolvam apenas produtos e quocientes,  $y = (x_1 * x_2 * x_3 / x_4 \dots x_n)$ , fica,

$$\frac{u(y)}{|y|} = \sqrt{\frac{u_1^2}{x_1^2} + \frac{u_2^2}{x_2^2} + \frac{u_3^2}{x_3^2} + \dots + \frac{u_n^2}{x_n^2}} \quad (\text{Eq. 2.57})$$

Caso a equação de medição envolva exponenciais vem,

$$\frac{u(y)}{|y|} = \sqrt{\frac{a^2 u_1^2(x_1)}{x_1^2} + \frac{b^2 u_2^2(x_2)}{x_2^2} + \dots + \frac{z^2 u_n^2(x_n)}{x_n^2}} \quad (\text{Eq. 2.58})$$

#### 2.4.1.4 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida associada a um resultado de medição  $y$ , é o valor que define um intervalo em torno desse mesmo resultado que se estima que contenha uma fracção significativa da distribuição de valores que possam ser atribuídos à mensuranda. Essa fracção pode ser exprimida como a probabilidade de cobertura ou o nível de confiança do intervalo [VIM, 2005].

Para se associar um determinado nível de confiança ao intervalo definido pela incerteza expandida é necessário atribuir uma distribuição de probabilidades associada ao resultado de medição e à sua incerteza padrão. Baseado nas condições de aplicabilidade do Guia GUM e na aplicação do Teorema do Limite Central, admite-se que a distribuição da grandeza de saída  $y$ , tem uma distribuição do tipo normal [EA-04/02, 1999, VIM, 1995; Cabral, 2004; Rodrigues, 2009].

Para uma distribuição do tipo normal, a incerteza padrão equivalente a uma unidade de desvio-padrão experimental representa um intervalo de confiança na ordem de 68%. As diferentes áreas específicas de aplicação exigem diferentes intervalos de confiança de modo a garantir um grau de

confiança aceitável. Em metrologia, por convenção, o adequado e utilizado na maioria dos casos corresponde a um intervalo de confiança de 95% [EA-04/02, 1999].

A incerteza expandida da medição,  $U$ , resulta da multiplicação da incerteza padrão por um factor de expansão ou de cobertura,  $k$ , variável consoante o nível de confiança pretendido e o tipo de distribuição. Assim sendo, é dada por<sup>17</sup>:

$$U = k u(y) \quad (\text{Eq. 2.59})$$

O factor de expansão  $k$  é estabelecido de acordo com o nível de confiança desejado. De acordo com o Guia GUM, no âmbito da metrologia industrial assume-se um factor de expansão de 2<sup>18</sup>.

A hipótese de uma distribuição do tipo normal nem sempre pode ser confirmada experimentalmente<sup>19</sup>. Neste contexto, existem diversas razões que, impedem a verificação desses requisitos, sendo a mais comum a realização de um número reduzido da distribuição de probabilidade *t-Student*, como forma de ponderar o factor de expansão em função do número de graus de liberdade efectivos [EA 04/02, 1999; Ribeiro, 2007]. Na elaboração da folha de cálculo da incerteza expandida presente neste trabalho o factor  $k=2$  foi assumido. Contudo, o procedimento de cálculo dos graus de liberdade efectivos encontram-se explícitos no Anexo E3.

#### 2.4.2 APRESENTAÇÃO DO RESULTADO FINAL

O resultado de uma medição e a respectiva incerteza é expresso da seguinte forma:

$$Y = y \pm U \quad (\text{Eq. 2.60})$$

---

<sup>17</sup> O resultado de uma medição  $y$  apresenta um intervalo de confiança representado por:  $y - U(y) \leq Y \leq y + U(y)$  em que  $Y$  é o valor verdadeiro da medição e  $U$  a incerteza expandida [EUROLAB, 2006].

<sup>18</sup> A ampliação do intervalo de confiança de 68% para 95% corresponde a uma relação equivalente de  $1\sigma$  para  $1,96\sigma$ , embora o Guia GUM admite uma utilização prática de  $k=2$  [EUROLAB, 2008; Ribeiro, 2007].

<sup>19</sup> A presunção de aplicabilidade da distribuição normal aos casos reais presume circunstâncias em que esta adequação se pode assumir: nos casos em que houver várias componentes da incerteza ( $N \geq 3$ ) correspondentes a grandezas independentes com distribuições de probabilidade conhecidas que contribuam para a incerteza da mensuranda em proporções comparáveis e se nenhuma das componentes obtidas por um método A for baseada numa amostra inferior a 10 observações [EA-04/02, 1999; Ribeiro, 2007]

em que  $y^{20}$  é o valor medido e  $U$  é a incerteza expandida<sup>21</sup> calculada anteriormente.

Em alguns casos pode ser apropriado utilizar a incerteza padrão relativa de medição, em que a incerteza padrão de medição associada a uma estimativa dividida pelo módulo desta estimativa, sendo portanto adimensional. Através deste conceito é permitido uma diferente percepção da incerteza padrão associada ao processo de medida e a detecção e correção de possíveis erros ao longo de todo o processo de cálculo. Neste trabalho, é usado num formato percentual e denotado por  $U_r$ . De forma a facultar a comparação e a compreensão da avaliação de incertezas de medição, o Guia GUM contém uma estrutura de tabela designada por *tabela de balanço de incertezas de medição*, adaptada pela Tabela 2.2. Esta contém toda a informação de suporte aos cálculos efectuados.

Tabela 2.2 – Modelo do balanço da incerteza da mensuranda Y, conhecida a função de medição em termos das variáveis de entrada  $X_i$ , segundo o procedimento GUM [adaptado: EA-04/02, 1999; GUM, 1995]

Variáveis de Entrada ( $X_i$ )	Estimativas ( $x_i$ )	Unidades	Distribuição	Variância $s^2(x_i)$	Incerteza Padrão ( $u(x_i)$ )	Coefficientes de Sensibilidade ( $c_i$ )	Unidades	Número de graus de liberdade ( $v_i$ )	Contribuições para Incerteza Padrão ( $u_i(y)$ )
$X_1$	$x_1$	-	-	$s^2(x_1)$	$u(x_1)$	$c_1$	-	-	$u_1(y)$
$X_2$	$x_2$	-	-	$s^2(x_2)$	$u(x_2)$	$c_2$	-	-	$u_2(y)$
$X_3$	$x_3$	-	-	$s^2(x_3)$	$u(x_3)$	$c_3$	-	-	$u_3(y)$
...	...	-	-	...	...	...	-	-	...
$X_n$	$x_n$	-	-	$s^2(x_n)$	$u(x_n)$	$c_n$	-	-	$u_n(y)$

Função de medição: $Y = f(X_i)$	<b>Valores Típicos</b>	<b>Cálculo da Incerteza Expandida</b>	
		Incerteza Padrão	$u(y)$
		Nº G. Liberdade Efectivos	$v_{eff}$
		Factor de Expansão	$k$
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b><math>U</math></b>
		Incerteza relativa [%]	$U_r$
		<b>Resultado da medição</b>	<b><math>Y = y \pm U</math></b>

<sup>20</sup> O valor numérico da grandeza medida deve ser arredondado, na sua expressão final, de forma a conter mais ou os mesmos algarismos significativos do que os da incerteza expressa. O valor numérico da incerteza deve ser apresentado com o máximo de dois algarismos significativos na sua expressão final [EA-04/02, 1999]

<sup>21</sup> Na prática, a incerteza do resultado pode ser especificada como incerteza padrão associada ao resultado de medida,  $u(y)$  ou como, incerteza expandida  $U(y) = k u(y)$ , embora usualmente se use a incerteza expandida. [EUROLAB, 2006]

A Figura 2.6 apresenta um fluxograma com os procedimentos e passos resumidos para a avaliação da incerteza expandida de medição, adoptados neste trabalho, segundo a metodologia GUM [GUM, 1995].

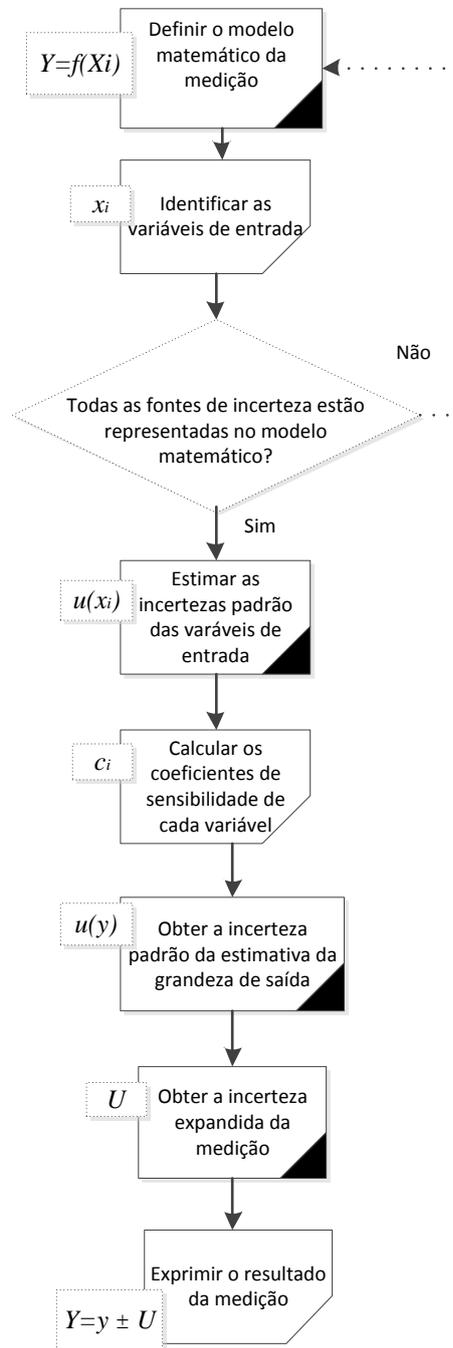


Figura 2.6 – Fluxograma dos passos adoptados para a expressão da incerteza de medição



### **3 SISTEMA DE MEDIÇÃO – DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E INSTRUMENTAÇÃO**

A actividade de medição tem um papel central no contexto da Metrologia, sendo possível a sua concretização pela interposição, entre a mensuranda e o observador, de um meio capaz de recolher a informação proveniente da grandeza sob observação e o fazer chegar ao receptor dessa informação. Esse elemento de ligação é designado por sistema de medição [Ribeiro, 2007].

Em trabalhos anteriores foi desenvolvido um sistema de medição aplicado à metrologia de gases, com um conjunto de funcionalidades que permitissem a medida de caudais de gases, de diluição dinâmica de gases e vapores e medição de gases em misturas [Matos, 1995; Oliveira e Cepêda, 2006; Ferreira, 2008; Rodrigues, 2009]

Para este efeito o sistema de medição concebido até à data foi sujeito a um constante “upgrade” proveniente de todo o desenvolvimento na área da instrumentação, procedimento de medida e de modelização. Partindo do conhecimento existente no laboratório em conjunto com os objectivos propostos e a tecnologia existente foi possível a estruturação de um equipamento constituído pelos seguintes componentes:

- I. Sistema pneumático de suporte de sensores;
- II. Sistema de preparação de mistura gasosas;
- III. Sistema de medição de composição gasosa;
- IV. Sistema de controlo e operação do sistema de medição;
- V. Conjunto de programas de tratamento de dados;

Nesta secção serão apresentadas as configurações actuais do sistema de medição, assim como os procedimentos utilizados no decorrer deste trabalho relativamente ao seu desenvolvimento, configuração, montagem, testes e verificações preliminares.

#### **3.1 SISTEMA PNEUMÁTICO**

O sistema pneumático de suporte aos diferentes sensores de composição gasosa diz respeito à infra-estrutura pneumática que é constituída por duas unidades distintas (ver Figura 3.1):

- a) Sistema de preparação de misturas gasosas que suporta o sistema de regulação e medida de caudais de gases e diluição dinâmica (ver Figura 3.3);
- b) Sistema de medição de misturas gasosas que suporta os restantes sensores e os dispositivos de controlo e aquisição de dados (ver Figura 3.8).



Figura 3.1 – Vista frontal do sistema de medição

Os circuitos pneumáticos foram construídos utilizando um conjunto de componentes através dos quais circulam gases: tubagem de *teflon* e com 6mm de diâmetro interno, ligações rápidas macho-tubo, ligações tubo em T e L, redutores de pressão em linha, válvulas direccionais de regulação de caudal<sup>22</sup> (VRC), um sistema de retenção de condensados (condensador) e um *venturi* para aspiração de caudal. As electroválvulas (EV) permitem a selecção automática de diferentes tipos de percursos para o gás

### 3.2 SISTEMA DE PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS

A unidade de suporte ao circuito pneumático de diluição (ver Figura 3.2 e Figura 3.3) concebida e desenvolvida no âmbito deste projecto apresenta as seguintes funcionalidades:

- I. Preparação de misturas gasosas ou contendo vapores – através de uma unidade de medição que integra um dispositivo de diluição dinâmica de gases<sup>23</sup> com a capacidade de fazer

<sup>22</sup> As válvulas de regulação de caudal são do tipo banjo.

<sup>23</sup> Através de um procedimento de balanço mássico (ver modelo de diluição dinâmica na secção 2) o software apresenta os resultados relativos à composição e ao caudal mássico da mistura.

diluições controladas de gases e pode ser utilizado para calibração de sistema de medição de gases. A regulação do caudal de gás à entrada é realizada através de válvulas de agulha (VRC);

- II. Medição de caudais mássicos – utilizando três medidores de caudal mássico (ver Anexo G2) de gás MFM (Gas Mass Flow Meter) de diferentes gamas de medição MFM1 (0-1 Lpm), MFM2 (0-5 Lpm) e MFM3 (0-20 Lpm);
- III. Mistura de envio para amostra e exaustão directa – o gás proveniente dos sensores de caudal mássico é misturado numa câmara de mistura que possui duas saídas, uma para o sistema de medida a calibrar e uma saída para a exaustão, à pressão atmosférica;
- IV. Evaporação de líquidos através do suporte de um vaso – utilizando um dispositivo destinado à preparação de vapores a partir de líquidos puros (H<sub>2</sub>O) ou de soluções (H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>) associado ao sistema de diluição de gases.

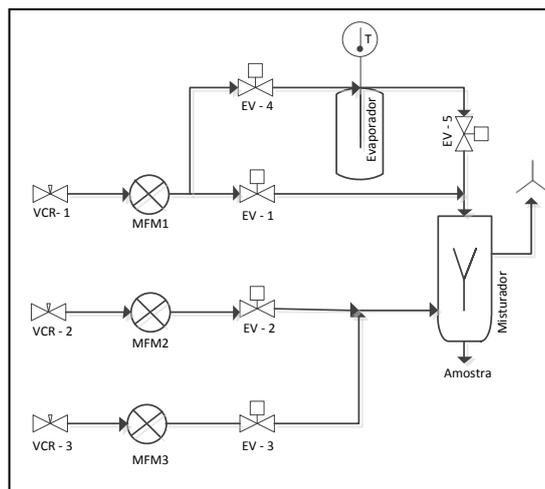


Figura 3.2 – Esquema do circuito pneumático do sistema de diluição



Figura 3.3 – Vista exterior e interior do sistema de diluição de misturas gasosas

Dar-se-á mais atenção à quarta funcionalidade, pois é parte integrante e fundamental de todo o processo de medição e desenvolvimento dos casos de estudo um e dois, realizados no âmbito deste projecto. O dispositivo trata-se de um vaso estanque em aço inoxidável com capacidade aproximada de 300 cm<sup>3</sup>; a tampa do vaso suporta um acessório para colocação de um sensor de temperatura (termopar), uma entrada de gás, saída de gás/vapores e um dispositivo difusor de aço inox sinterizado (Ver Figura 3.4).

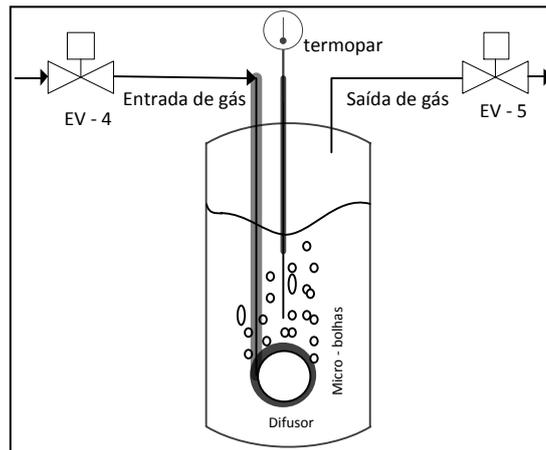


Figura 3.4 - Vaso de preparação de misturas gasosas contendo vapores [adaptado: Rodrigues, 2009]

O processo de desenvolvimento faz uso do difusor de gás colocado no fundo do vaso, gerador de bolhas de gás, tendo em vista atingir a condição de saturação do vapor no gás à saída do vaso (ver Figura 3.5).



Figura 3.5 - Sistema de evaporação de soluções aquosas

Como já referido anteriormente, a determinação da composição da mistura gasosa assenta no pressuposto da existência de equilíbrio entre o conteúdo de vapor de gás de arraste, a composição e a temperatura do líquido (ver secção 2). Nestas circunstâncias, foi verificado a adequação e bom

funcionamento do vaso de evaporação. Foram realizados ensaios e testes utilizando um copo transparente em vez do vaso, de modo a que fosse possível a visualização da geração das bolhas através do difusor (ver Figura 3.6). Conseguiu-se ter uma noção elementar do tamanho e tempo de residência das bolhas ajudando na compreensão dos pressupostos adjacentes ao processo, como por exemplo, o ajuste do caudal de arraste.



Figura 3.6 – Visualização da geração de bolhas através do difusor

### 3.3 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE COMPOSIÇÃO GASOSA

O sistema de medição de composição gasosa (ver Figura 3.7) foi desenvolvido em trabalhos anteriores com o objectivo principal de analisar a fracção gasosa produzida num processo biológico aeróbio de tratamento de resíduos biodegradáveis, nomeadamente ao nível da concentração de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> [Ferreira, 2008].

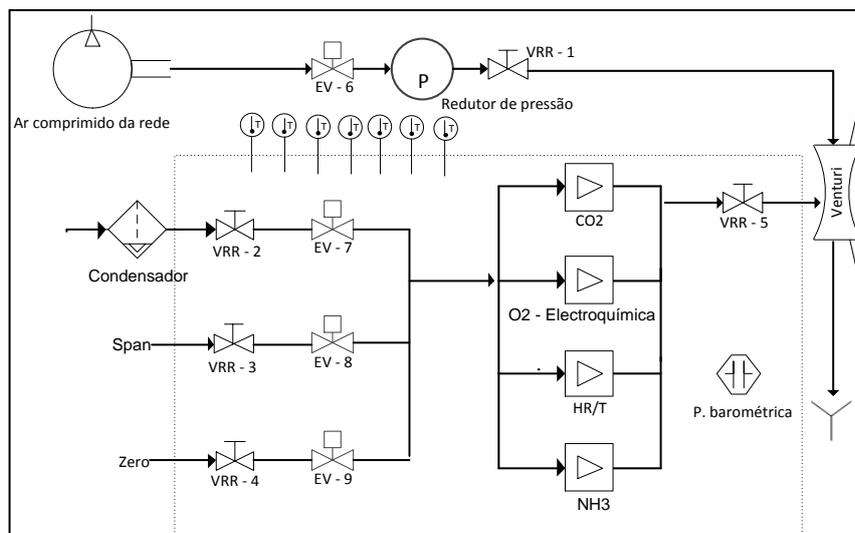


Figura 3.7 – Circuito pneumático do sistema de medição da composição gasosa [adaptado: Rodrigues, 2009]

Foi desenvolvida uma unidade de suporte a um circuito pneumático de distribuição de gás pelos diferentes sensores de composição gasosa (ver Figura 3.8). Inclui sete sensores de temperatura (termopar embainhado de tipo K, NiAl-CrNi), um sensor de pressão atmosférica (Vaisala PMB100), um sensor de humidade relativa (polímero sensor de humidade relativa) e temperatura (Pt100), um sensor de oxigénio (célula electroquímica), um sensor de dióxido de carbono (NDIR) e por fim, um sensor de amónia.



Figura 3.8 - Vista exterior e interior do sistema de medição de gases

Tal qual como na secção anterior que se deu mais atenção ao vaso de evaporação, nesta secção dar-se-á ao sensor de amoníaco. O sensor utilizado neste trabalho é da marca Figaro, modelo TGS826 (ver especificações no Anexo G3) e o seu princípio de medida é baseado no conceito da condutividade<sup>24</sup> aplicado a semicondutores de estado sólido. Neste contexto, na presença de um gás detectável, a condutividade do sensor aumenta dependendo da concentração de gases. A escolha do sensor Figaro é justificada pela sensibilidade ao amoníaco, a sua gama de detecção<sup>25</sup> (30–300 ppm) e seu baixo custo<sup>26</sup>.

O sistema de medição de gases é, também, constituído por uma entrada para amostra, uma entrada de ar zero, uma entrada de gás de calibração, um conjunto de electroválvulas de selecção de entrada

<sup>24</sup> Foi realizado um simples circuito eléctrico que converte a variação da condutividade para um sinal que corresponde à concentração do gás.

<sup>25</sup> Ideal para aplicações tais como controlo da amónia em produção pecuária (como por exemplo, aviários), detecção de amoníaco em sistemas de refrigeração ou sistemas de tratamento de efluente, entre outros.

<sup>26</sup> A pesquisa de sensores e componentes foi orientada para dispositivos de medida específicos disponíveis no mercado, orientados para aplicações designadas de Original Equipment Manufacturers (aplicações OEM) e caracterizados por um baixo custo [Matos e Ferreira, 2010].

e um sistema de aspiração. O sistema de aspiração é constituído por uma válvula reguladora de caudal (do tipo “macho roscado”), uma electroválvula, um regulador de pressão na linha, um *venturi*, um regulador de caudal e uma saída para a exaustão.

### 3.4 CALIBRAÇÃO DE SENSORES

#### 3.4.1 SENSORES DE CAUDAL MÁSSICO

O procedimento de calibração simples de MFM adoptado neste trabalho é descrito no Anexo A1 e o material necessário foi o seguinte (ver Figura 3.9):

- o sensor de caudal mássico a calibrar;
- um contador gás húmido 0,5 L rotação<sup>-1</sup>;
- um termopar, previamente calibrado;
- um sensor de pressão atmosférica, previamente calibrado;
- os gases de calibração (N<sub>2</sub> da garrafa com redutor de pressão e AirS, AirR e N<sub>2</sub> da rede do departamento);
- as válvulas de regulação, tubos e acessórios de ligação;
- o sistema pneumático e de aquisição de dados.

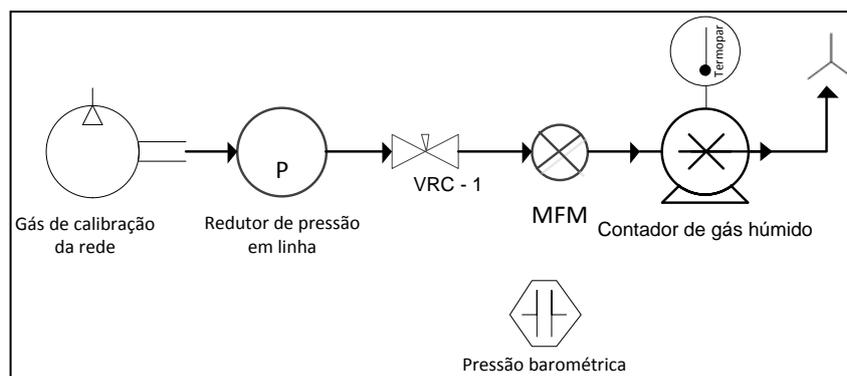


Figura 3.9 - Circuito pneumático de calibração simples de um caudalímetro

#### 3.4.2 SENSOR DE AMONÍACO

O procedimento de calibração dinâmica do sensor de amoníaco foi efectuado de acordo com o indicado no Anexo A2 e foi utilizada a seguinte instrumentação (ver Figura 3.10):

- sensor de amoníaco;
- dois sensores de caudal mássico calibrados;
- estrutura de geração de vapor [Ferreira, 2008];
- sistema de diluição dinâmica [Ferreira, 2008; Rodrigues, 2009];
- sensor de temperatura calibrado (termopar);
- sensor de pressão absoluta calibrado;
- modelo matemático para relacionar as diferentes variáveis;
- solução de trabalho de  $\text{NH}_3$ , a evaporar (referenciada a sua preparação e determinação da respectiva concentração no Anexo B2 e B4);
- gás de diluição e de arraste ( $\text{AirS}$  e  $\text{N}_2$ )
- acessórios de ligação, redutores de pressão, válvulas de regulação e tubos;
- computador e sistema de aquisição automática de dados (programa RICCAL).

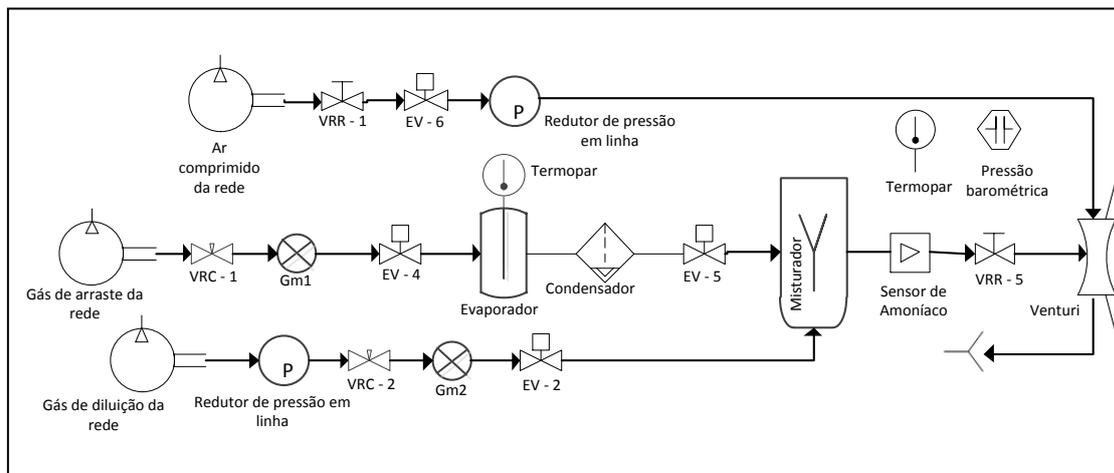


Figura 3.10 – Dispositivo experimental de calibração dinâmica do sensor de amoníaco

### 3.5 CONTROLO E OPERAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

Tendo em conta a complexidade das tarefas a realizar, a forma mais apropriada é baseada num sistema de aquisição e controlo automático de dados.

### 3.5.1 *EQUIPAMENTO DE CONTROLO E AMOSTRAGEM*

O sistema electrónico de controlo e amostragem usado neste trabalho é efectuado a partir de uma placa de controlo e aquisição automática de dados que opera o sistema eléctrico e electrónico (hardware) a partir da sua programação (software).

A 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 8bits OD). As entradas analógicas que suportam as ligações físicas aos sensores, transmitindo as respectivas respostas para o computador, encontram-se ligadas à placa de aquisição de dados.

A saída digital é usada para operar e controlar o funcionamento do hardware: a selecção de termopares para medida da temperatura, a selecção de entrada analógica (FOAM17), a selecção e a operação do circuito de relés (Placa Advantech, modelo PCLD786) de comando do circuito do gás e sistema pneumático (sistema de diluição e sistema de monitorização de gases) [Ferreira, 2008].

### 3.5.2 *PROGRAMAÇÃO DE CONTROLO E AMOSTRAGEM*

A operação do sistema de medida e controlo inclui operações tais como: o controlo pneumático dos circuitos de gás em cada instante, as funções básicas de leitura de temperatura, da pressão atmosférica e dos vários sensores de, acordo com o período de amostragem, as funções de calibração e as funções de ensaio de evaporação. Todas estas tarefas só são praticáveis mediante a programação adequada da placa de aquisição referida. Esta programação aplicável à placa de aquisição automática de dados foi desenvolvida em linguagem QuickBasic v.4.5, para o sistema operativo MS-DOS.

No âmbito das aplicações que este trabalho se insere, foi desenvolvida uma actualização das versões anteriores dos programas VIVCAL e NUNCAL [Ferreira, 2008, Rodrigues, 2009]. Para este efeito é utilizado um programa RICCAL, cuja interface está representada na Figura 3.11, de funcionalidades múltiplas (ver Anexo F). Este programa inclui a implementação dos modelos de resposta dos sensores, conceitos de calibração, preparação de misturas gasosas e vapores, permitindo através da aquisição automática de dados fazer o controlo do sistema de diluição e sistema de medição de gases.

Através de um ensaio de evaporação (com  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ), o programa RICCAL calcula a massa de solução evaporada, a massa de  $\text{NH}_3$  evaporada e a concentração de  $\text{NH}_3$  na solução ao longo do ensaio.

```

"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 3.11- Menu principal do programa de aquisição automática de dados RICCAL

### 3.6 TRATAMENTO E ANÁLISE DE RESULTADOS

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

- I. O programa REGMUL de cálculo dos coeficientes de regressão multivariável, usado na determinação dos modelos arbitrários de regressão [Ferreira, 2008];
- II. O programa DILAR de cálculo do caudal mássico ( $G_{m,M}$ ) e da composição de uma mistura gasosa ( $y_{iM}$ ) a partir de um conjunto de misturas gasosas de caudal mássico e composição conhecidos, podendo uma delas ser usada para preparar uma mistura contendo vapores a partir da evaporação de um líquido puro ou uma solução, desde que seja conhecido uma relação de equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa.
- III. O programa NH3V de cálculo da pressão de vapor de  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , a partir da temperatura e/ou da concentração de  $\text{NH}_3$  no líquido.

- IV. O programa RO de cálculo da concentração de uma solução contendo amónia ( $C''$ ) e da massa volúmica ( $\rho_{solução}$ ) a partir da titulação ácido-base de uma amostra da referida solução.



## **4 CASO DE ESTUDO 1 - ENSAIO DE EVAPORAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**

A preparação de misturas gasosas contendo concentrações conhecidas de vapor de água, tendo em vista a calibração de sensores de humidade por exemplo, pode ser efectuada recorrendo a diversos processos. No presente estudo o objectivo foi o de validar um processo de evaporação de água pura por arraste com um gás, comparando a massa de água evaporada medida ao fim de um determinado tempo com a quantidade de vapor teoricamente arrastado pelo gás durante o mesmo período de tempo, considerando que o processo de evaporação ocorre de acordo com um modelo de equilíbrio.

Na situação de equilíbrio qualquer líquido a uma determinada temperatura desenvolve uma pressão parcial de vapor de equilíbrio que depende exclusivamente do líquido em causa e da temperatura. Esta relação de equilíbrio é traduzida pela equação de Clapeyron (ver secção 2.2).

No âmbito da preparação de misturas gasosas de vapores é indispensável uma avaliação sobre o desempenho do sistema experimental, relativamente ao pressuposto de equilíbrio admitido. A evaporação da água exige energia térmica que necessita de ser fornecida. No presente caso o vaso de evaporação, construído em aço, encontra-se exposto ao ar e recebe essa energia através da parede, a partir do ar ambiente.

### **4.1 PRINCÍPIO DE MEDIÇÃO**

A determinação da quantidade de vapor de água existente no gás de arraste à saída do vaso de evaporação contendo água líquida pura, assenta no pressuposto da existência de equilíbrio, ou seja, o gás arrasta consigo vapor na condição de saturação, dependendo apenas da natureza do líquido (neste caso água destilada) e da temperatura deste.

O gás de arraste é introduzido no líquido através de um difusor, produzindo micro-bolhas que em contacto com a água líquida ficam à mesma temperatura e apresentam uma pressão parcial de vapor correspondente à pressão de vapor de saturação da água a essa temperatura.

Para o caso da água, a pressão de vapor de saturação aparece tabelada na literatura (ver Tabela 4.1 e Figura 4.1). Nestas circunstâncias, através do programa desenvolvido em trabalhos anteriores (REGMUL) foi escolhido o modelo que representasse os dados adequadamente.

Tabela 4.1 - Pressão parcial de vapor de água em função da temperatura [adaptado: Incropera e Dewitt, 1995]

$T [K]$	$P_{H_2O} [Pa_{H_2O}]$	$T [K]$	$P_{H_2O} [Pa_{H_2O}]$	$T [K]$	$P_{H_2O} [Pa_{H_2O}]$
273	611	355	510E2	480	179E4
275	697	360	621E2	490	218E4
280	990	365	751E2	500	264E4
285	1387	370	904E2	510	317E4
290	1917	373	101E3	520	377E4
295	2617	375	108E3	530	446E4
300	3531	380	129E3	540	524E4
305	4712	385	152E3	550	612E4
310	6221	390	179E3	560	711E4
315	8132	400	246E3	570	822E4
320	105E2	410	330E3	580	945E4
325	135E2	420	437E3	590	108E5
330	172E2	430	570E3	600	124E5
335	217E2	440	733E3	610	137E5
340	271E2	450	932E3	620	159E5
345	337E2	460	117E4	625	169E5
350	416E2	470	146E4	-	-

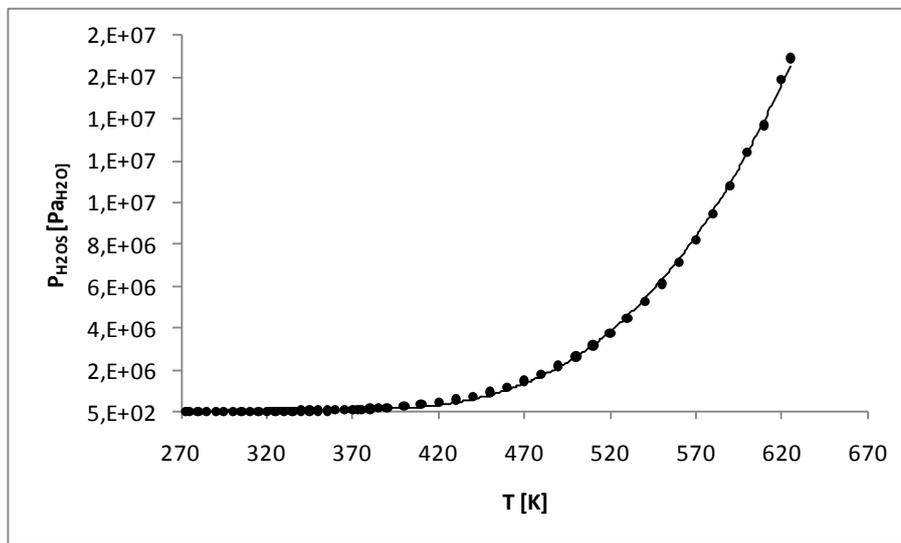


Figura 4.1 - Pressão parcial de vapor de água para diferentes temperaturas [adaptado: Incropera e Dewitt, 1995]

A expressão de regressão proposta (ver Eq. 3.1) inclui as condições de aplicabilidade e os coeficientes de regressão dados na Tabela 4.2.

$$P_{H_2O,S} [Pa] = 10^5 \text{Exp} \left( a_0 + a_1 T + a_2 \left( \frac{1}{T} \right) + a_3 T^2 + a_4 T^3 \right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

com  $T$  em  $K$ .

Tabela 4.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água [Matos e Pereira, 2003]

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	$r^2$	n
2,2512E+02	-2,0291E-01	-6,3335E+04	1,5873E-04	-3,1617E-08	275-625	,999	50

## 4.2 MODELO DE EQUILÍBRIO DO VAPOR DE ÁGUA

### 4.2.1 MODELO TEÓRICO DE EVAPORAÇÃO DE ÁGUA

Assumindo as condições de equilíbrio, sendo conhecido a temperatura ( $T$ ), a pressão ( $P$ ) de um vaso gerador de vapor, contendo água pura no estado líquido, atravessado por um caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ) e a composição do gás de arraste ( $y_{i0}$ ), é possível calcular o caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ) e as respectivas composições à saída do vaso ( $y_{i1}$  e  $y_{v1}$ ). Considerando que um vaso admite à entrada um dado caudal mássico ( $G_{m0}$ ) de um gás seco e de acordo com a notação da Figura 4.2, então ocorrendo a evaporação e arraste de vapor de água através das bolhas, o caudal mássico que sai do vaso é dado por:

$$G_{m0} + G_{mv} = G_{m1} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

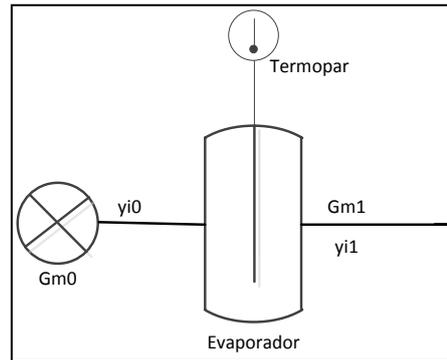
e para o vapor de água ( $i = v$ ) tem-se,

$$G_{mv0} + G_{m0v} = G_{m1v} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Na condição de saturação à temperatura do vaso a fracção molar de vapor na mistura à saída do vaso de evaporação é dada por:

$$y_{v1} = \frac{P_{H_2O,S}}{P} \quad (\text{Eq.4.4})$$

em que  $P_{H_2O,S}$  é dado pela Eq. 4.1.


 Figura 4.2 - Notação do modelo de preparação de misturas gasosas com H<sub>2</sub>O

O balanço molar total em torno do vaso de evaporação é dado por:

$$G_0 + G_V = G_1 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

com

$$G_0 = \frac{G_{m0}}{M_0} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

e

$$G_1 = \frac{G_{m1}}{M_1} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

sendo

$$M_0 = \sum y_{i0} M_i \quad (\text{Eq. 4.8})$$

e

$$M_1 = \sum y_{i1} M_i \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Para determinar a composição da mistura à saída do gerador de vapor realiza-se o balanço mássico a cada componente  $i$ . Como o gerador de vapor (V) apenas introduz vapor de água ( $G_V = G_{Vv}$ ) o caudal molar de vapor é dado por,

$$G_{v0} + G_{Vv} = G_{v1} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

com

$$G_{v0} = G_0 y_{v0} = \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

e

$$G_{v1} = G_1 y_{v1} = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

De onde se conclui que,

$$G_V = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} - \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

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

$$G_{i0} = G_{i1} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

com

$$G_{i0} = G_0 y_{i0} = \frac{G_{m0}}{M_0} y_{i0} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

e

$$G_{i1} = G_1 y_{i1} = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{i1} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

Para  $G_0(1 - y_{v0}) = G_1(1 - y_{v1})$  (Eq. 4.17) e juntando as equações Eq. 4.5 e Eq. 4.13,

$$G_0 + \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} - \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} = G_1 \quad (\text{Eq. 4.18})$$

Neste sentido,

$$\frac{G_{m0}}{M_0} (1 - y_{v0}) = \frac{G_{m1}}{M_1} (1 - y_{v1}), \quad (\text{Eq. 4.19})$$

como

$$\frac{G_{m0}}{M_0} y_{i0} = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{i1} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

e

$$\frac{G_{m1}}{M_1} = \frac{G_{m0}}{M_0} \frac{(1 - y_{v0})}{(1 - y_{v1})} \quad (\text{Eq. 4.21})$$

resulta

$$\frac{G_{m0}}{M_0} y_{i0} = \frac{G_{m0}}{M_0} \frac{(1 - y_{v0})}{(1 - y_{v1})} y_{i1} \quad (\text{Eq. 4.22})$$

que resolvendo em ordem a  $y_{i1}$ , obtém-se,

$$y_{i1} = y_{i0} \frac{(1 - y_{v1})}{(1 - y_{v0})} \quad (\text{Eq. 4.23})$$

A massa molar do gás de calibração,  $M_1$ , é assim dada por:

$$M_1 = \sum y_{i1} M_i \quad (\text{Eq. 4.24})$$

O caudal mássico do gás,  $G_{m1}$ , é calculado através da seguinte forma:

$$G_{m1} = \frac{G_{m0} (1 - y_{v0})}{M_0} \frac{M_1}{(1 - y_{v1})} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

ou

$$G_{m1} = G_{m0} \frac{M_1}{M_0} \frac{(1 - y_{v0})}{(1 - y_{v1})} \quad (\text{Eq. 4.26})$$

#### 4.2.2 PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS COM VAPOR DE ÁGUA

A preparação de misturas gasosas contendo vapor de água 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. Para a avaliação desse pressuposto procedeu-se à realização de ensaios de evaporação, com a finalidade de comparar a massa de água evaporada medida experimentalmente ao fim de um determinado tempo com a massa de água evaporada de acordo com o modelo atrás desenvolvido para a fase gasosa.

Para esse efeito parte-se da massa inicial de solução de  $H_2O$  ( $t=0$ ), que se coloca no vaso de evaporação nas condições de pressão ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ) ambiente. A partir de um determinado

instante o vaso é atravessado por um determinado caudal mássico de gás de arraste conhecido ( $G_{m0}$ ), com composição conhecida ( $y_{i0}$ ) e massa molar ( $M_0$ ).

#### 4.2.2.1 MASSA DE ÁGUA EVAPORADA DE ACORDO COM O MODELO

Nas condições explícitas anteriormente, para cada instante  $t$  calcula-se a pressão de vapor de água, na condição de saturação, dada pela Eq. 4.1, a fracção molar de vapor dada pela Eq. 4.4 e a composição de mistura húmida à saída do vaso de evaporação dada pela Eq. 4.24. A massa molar e o caudal mássico da mistura à saída do vaso de evaporação é dada pela Eq. 4.24 e Eq. 4.25, respectivamente.

De acordo com a Eq. 4.26, o caudal evaporado de água pode ser calculado por

$$G_{mv} = G_{m1} - G_{m0} \quad (\text{Eq. 4.27})$$

Trata-se, de facto, de um valor instantâneo ( $G_{mv}(t)$ ) variável em função das condições ( $P$ ,  $T$ ,  $G_{m0}$ ,  $y_{i0}$ ) que se verificam em cada momento. Assim, pode-se determinar a taxa de evaporação de  $H_2O$  por:

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = -G_{mv} \quad (\text{Eq. 4.28})$$

ou seja, a massa teoricamente evaporada até um determinado instante  $t$  é dada por:

$$m_{H_2O\text{evapcalc}}(t) = \int_0^t G_{mv}(t) dt = \sum G_{mvk} \Delta t \quad (\text{Eq. 4.29})$$

em que  $G_{mvk}$  são os registos ao longo do tempo do caudal de vapor de água produzido pelo líquido.

A massa de solução que permanece até um dado instante  $t$  é dada por:

$$m_{\text{final,sol,calc}}(t) = m_{\text{sol}}(0) - \int_0^t G_{mv}(t) dt \quad (\text{Eq. 4.30})$$

O procedimento que permite, através do programa de aquisição de dados RICCAL (ver secção 3.4 e anexo F), obter a massa final e evaporada de vapor de água calculada é descrito no Anexo B1.

#### 4.2.2.2 MASSA DE ÁGUA EVAPORADA MEDIDA EXPERIMENTALMENTE

A realização dos ensaios de evaporação permitem obter a massa final de água evaporada observada (ver procedimento descrito no Anexo B1), ou seja, até um determinado instante  $t$  a massa de solução que permanece no vaso de evaporação é dada por:

$$m_{final,sol.,obs.}(t) = m_V(t) - m_{vaso,vazio} \quad (\text{Eq. 4.31})$$

em que  $m_V(t)$  é a massa do conjunto vaso mais água, no instante  $t$ , e  $m_{vaso,vazio}$  é a massa do vaso sem solução. Da mesma forma, num determinado instante  $t$  a massa de água evaporada observada é dada por:

$$m_{H_2O,evap,obs}(t) = m_V(t) - m_V(0) \quad (\text{Eq. 4.32})$$

em que  $m_V(t)$  é a massa do conjunto vaso mais água, no instante  $t$ , e  $m_V(0)$  é a massa do conjunto no instante inicial.

### 4.3 INCERTEZA DA FRACÇÃO MOLAR DE VAPOR DE ÁGUA NO GÁS DE ARRASTE DE ACORDO COM O MODELO DE EQUILÍBRIO

Tendo em conta o modelo da mensuranda  $y_{v,i}$  (ver secção 4.1) e a aplicação da metodologia de cálculo da incerteza da referida mensuranda, de acordo com o descrito na secção 2, o procedimento de cálculo da incerteza associado à preparação de misturas gasosas contendo vapor de água, é separado em duas etapas, o cálculo da pressão parcial de vapor de água na condição de saturação ( $P_{H_2O,s}$ ) e o cálculo da fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $y_{v,i}$ ).

#### 4.3.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $P_{H_2O,s}$

A função de medida da pressão parcial de vapor de água é dependente apenas da temperatura do líquido puro, podendo ser generalizada por:

$$P_{H_2O,s} = f(T) \quad (\text{Eq. 4.33})$$

ou seja, como descrito na Eq. 4.1, com  $T$  em  $K$ .

A incerteza associada à medida da temperatura encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 4.3.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

O coeficiente de sensibilidade da temperatura em relação à pressão de vapor de saturação da água ( $c_T$ ) dado pela Eq. 4.34 foi determinado a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.1, ou seja de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_T = \frac{dP_{H_2O,S}}{dT} = 10^5 \cdot \left( a_1 + a_2 \left( \frac{1}{T^2} \right) + 2 \cdot a_3 T + 3 \cdot a_4 T^2 \right) \exp \left( a_0 + a_1 T + a_2 \left( \frac{1}{T} \right) + a_3 T^2 + a_4 T^3 \right) \quad (\text{Eq. 4.34})$$

Nas condições experimentais usadas na validação do referido modelo, e usando o valor típico da temperatura ( $T=290K$ ), o coeficiente de sensibilidade obtido foi de  $120 Pa_{H_2O} K^{-1}$ .

#### 4.3.2 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $y_{vl}$

A função de medida da fracção molar à saída do vaso de evaporação ( $y_{vl}$ ) é caracterizada pelas grandezas de entrada: pressão parcial de vapor de água na condição de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) e pressão atmosférica ( $P$ ) como é enunciado na Eq. 4.4 e dada genericamente por:

$$y_{vl} = f(P_{H_2O,S}, P) \quad (\text{Eq. 4.35})$$

com a pressão parcial de vapor de água em  $Pa_{H_2O}$  a pressão absoluta em  $Pa$ .

A incerteza associada à medida da pressão atmosférica encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 4.3.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da pressão parcial da água, na condição de saturação, e da pressão absoluta em relação à fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $c_{PS}$  e  $c_P$ ) dados pela Eq. 4.36 e Eq. 4.37 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.4 tendo em conta a Eq. 2.52.

$$c_{PS} = \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial P_{H_2O,S}} = \frac{1}{P} \quad (\text{Eq. 4.36})$$

$$c_P = \frac{\partial y_{H_2O}}{\partial P} = -\frac{P_{H_2O,S}}{(P)^2} \quad (\text{Eq. 4.37})$$

Para as condições experimentais adoptadas na preparação de uma mistura gasosa contendo vapores de água, os valores típicos das diferentes variáveis são:

$$T = 290K$$

$$P = 1,013 \times 10^5 Pa$$

$$P_{H_2O,S} = 1917,17 Pa_{H_2O}$$

o coeficiente de sensibilidade da pressão de vapor de água em relação à fracção molar de vapor, à saída do vaso de evaporação, é de  $9,9 \cdot 10^{-6} kmol_v, kmol_G^{-1} Pa^{-1}_{H_2O}$  e o coeficiente de sensibilidade da pressão absoluta associada à mensuranda é de  $-1,9 \cdot 10^{-7} kmol_v, kmol_G^{-1} Pa^{-1}$ .

#### 4.4 INCERTEZA DE MISTURAS GASOSAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE ÁGUA

A preparação de misturas gasosas contendo vapor de água com uma composição conhecida assenta no pressuposto, tal como referido anteriormente, de que o processo de evaporação origina uma mistura gasosa com uma composição em vapores dada pelo equilíbrio com a fase líquida (mistura gasosa saturada), dependente da pressão absoluta ( $P$ ) da temperatura ( $T$ ) de acordo com a Eq. 4.1 e 4.4. Através do caudal mássico do gás de arraste à entrada do vaso de evaporação ( $G_{m0}$ ) e respectiva composição molar ( $y_{i0}$ ), é possível a determinação do caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação,  $G_{m1}$ , (ver Eq. 4.26) e a respectiva composição gasosa ( $y_{v1}$ ).

##### 4.4.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $G_{m1}$

Considerando a Eq. 4.26 e admitindo que o gás de arraste  $G_{m0}$  não contenha vapor ( $y_{v0}=0$ ), a função de medida da mensuranda associada ao cálculo do caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação, sendo generalizada por:

$$G_{m1} = f(G_{m0}, y_{v1}) \quad (\text{Eq. 4.38})$$

vem dada por:

$$G_{m1} = G_{m0} \frac{M_1}{M_0} \frac{1}{1 - y_{v1}} \quad (\text{Eq. 4.39})$$

em que

$$M_1 = \sum y_{i1} M_i = \sum y_{i0} (1 - y_{v1}) M_i \quad (\text{Eq. 4.40})$$

e

$$M_0 = \sum y_{i0} M_i \quad (\text{Eq. 4.41})$$

Pode reescrever-se como:

$$G_{m1} = G_{m0} \left( 1 + \frac{M_v}{M_0} \frac{y_{v1}}{1 - y_{v1}} \right) \quad (\text{Eq. 4.42})$$

A incerteza associada à medida do caudal mássico do gás de arraste encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 4.4.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade do caudal mássico de entrada e da fracção molar de vapor à saída do vaso em relação ao caudal mássico à saída do vaso ( $c_{G_{m0}}$  e  $c_{y_{v1}}$ ) dados pela Eq. 4.43 e Eq. 4.44 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.42 e de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_{G_{m0}} = \frac{dG_{m1}}{dG_{m0}} = \frac{-M_v}{M_0 (y_{v1} - 1)} - \frac{M_v}{M_0} + 1 \quad (\text{Eq. 4.43})$$

$$c_{y_{v1}} = \frac{dG_{m1}}{dy_{v1}} = \frac{M_v G_{m0}}{M_0 (y_{v1} - 1)^2} \quad (\text{Eq. 4.44})$$

Para as condições experimentais adoptadas e na preparação de uma mistura gasosa contendo vapores de água com os valores típicos de:

$$G_{m0} = 0,556 \text{ g min}^{-1}$$

$$y_{v1} = 0,019 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$$

o coeficiente de sensibilidade do caudal mássico do gás de arraste em relação ao caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação é de  $1,01 \text{ g min}^{-1} (\text{g min}^{-1})^{-1}$  e o coeficiente de sensibilidade da fracção molar de vapor de água à saída do vaso de evaporação relativamente à mensuranda é de  $0,37 \text{ g min}^{-1} (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$ .

#### 4.4.2 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $y_{vM}$

A função de medida da fracção molar de vapor da mistura gasosa final ( $y_{vM}$ ) após o procedimento de diluição dinâmica com ar seco, como descrito anteriormente, é representada genericamente, por:

$$y_{vM} = f(G_{m1}, G_{m2}, y_{v1}) \quad (\text{Eq. 4.45})$$

ou seja, a função de medida que permite determinar a concentração de H<sub>2</sub>O na mistura final (ver secção 2.1.2) é dada por,

$$y_{vM} = \frac{\frac{y_{v1} G_{m1}}{M_1} + \frac{y_{v2} G_{m2}}{M_2}}{\frac{G_{m1}}{M_1} + \frac{G_{m2}}{M_2}} \quad (\text{Eq. 4.46})$$

em que  $M_1$  é dado pela Eq. 4.24 e  $M_2 = \sum y_{i2} M_i$  (Eq. 4.47).

A fracção molar de H<sub>2</sub>O no gás de diluição ( $y_{v2}$ ) é nula.

Foi adoptada uma aproximação quanto à massa molar da mistura gasosa de diluição ( $M_2$ ) pela massa molar de azoto, sabendo que o erro sistemático cometido é por excesso inferior a 2% (fracção molar de vapor de água, em equilíbrio, nas condições de operação).

A incerteza associada à medida do caudal mássico do gás de diluição encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

##### 4.4.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da fracção molar à saída do vaso, do caudal mássico de gases à saída do vaso e do caudal mássico da mistura gasosa de diluição relativamente à mensuranda ( $c_{y_{v1}}$ ,  $c_{G_{m1}}$  e  $c_{G_{m2}}$ ) dados pela Eq. 4.48, Eq. 4.49 e Eq. 4.50, respectivamente, foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.46, ou seja, de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_{y_{v1}} = \frac{\partial y_{vM}}{\partial y_{v1}} = \frac{\frac{G_{m1}}{M_{N_2}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)} \quad (\text{Eq. 4.48})$$

$$c_{G_{m1}} = \frac{\partial y_{vM}}{\partial G_{m1}} = \frac{\frac{y_{v1} G_{m2}}{M_{N_2} M_{AirS}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 4.49})$$

$$c_{G_{m2}} = \frac{\partial y_{vM}}{\partial G_{m2}} = \frac{-\frac{y_{v1} G_{m1}}{M_{N_2} M_{AirS}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 4.50})$$

Para as condições experimentais adoptadas e tomando como exemplo a preparação de uma mistura gasosa contendo vapores de água, foram utilizados os seguintes valores típicos:

$$\begin{aligned} y_{v1} &= 0,017 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1} \\ G_{m1} &= 0,565 \text{ g min}^{-1} \\ G_{m2} &= 0,065 \text{ g min}^{-1} \\ M_{N_2} &= 28 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{AirS} &= 28,9 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Os coeficiente de sensibilidade das variáveis de entrada: fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ), caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ) e caudal mássico do gás de diluição ( $G_{m2}$ ), em relação à mensuranda ( $y_{vM}$ ) são de  $0,9 \text{ (kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ (kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1})^{-1}$ ,  $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ (kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ (g min}^{-1})^{-1}$  e  $-0,024 \text{ (kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ (g min}^{-1})^{-1}$ , respectivamente. Os coeficientes de sensibilidade obtidos associados às diferentes fracções molares de vapor de água encontram-se na Tabela 4.3.

Os caudais mássicos utilizados para que fosse possível obter a concentração de vapor de água pretendida foram determinados pelo programa DILAR. Os resultados encontram-se no Anexo C (ver Tabela C 2).

Tabela 4.3 – Coeficientes de sensibilidade da fracção molar de H<sub>2</sub>O na mistura final,  $y_{vM}$

$y_{vM}$	$\frac{\partial y_{vM}}{\partial y_{v1}}$	$\frac{\partial y_{vM}}{\partial G_{m1}}$	$\frac{\partial y_{vM}}{\partial G_{m2}}$
<b>1,9E-3</b>	9,8E-2	6,1E-5	-3,1E-5
<b>4,7E-3</b>	2,5E-1	1,3E-4	-4,9E-4
<b>9,5E-3</b>	5,0E-1	1,7E-4	-4,0E-3
<b>1,4E-2</b>	7,5E-1	1,3E-4	-1,4E-2
<b>1,7E-2</b>	9,0E-1	6,1E-5	-2,4E-2

## 4.5 INCERTEZA DA HUMIDADE RELATIVA NUMA MISTURA GASOSA

De modo a ser possível um melhor desempenho futuro no ensaio metroológico de um sensor de humidade relativa, foi calculada a incerteza expandida associada ao resultado de medição. Para a realização desse ensaio é necessário que uma solução pura de H<sub>2</sub>O seja submetida a vaporização através de um caudal de arraste e, se necessário, diluída com um caudal de gás de diluição (AirS).

### 4.5.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - HR

A função de medida associada à humidade relativa, expressa em percentagem, numa mistura gasosa (*HR*) é caracterizada pelas grandezas de entrada: fracção molar à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ), pressão parcial de vapor de água na condição de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) e pressão absoluta ( $P$ ) como é enunciado na Eq. 4.45 e dada genericamente por:

$$HR = f(y_{vM}, P_{H_2O,S}, P) \quad (\text{Eq. 4.50})$$

ou seja,

$$HR = \frac{y_{vM} P}{P_{H_2O,S}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.51})$$

A incerteza associada à medida da pressão atmosférica encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 4.5.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da fracção molar à saída do vaso, da pressão absoluta e da pressão parcial de saturação relativamente à humidade relativa da mistura gasosa ( $c_{y_{v1}}$ ,  $c_P$  e  $c_{P_S}$ ) dados pela Eq. 4.52, Eq. 4.53 e Eq. 4. 54 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.51, ou seja, de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_{y_{v1}} = \frac{dHR}{dy_{v1}} = \frac{P}{P_{H_2O,S}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.52})$$

$$c_P = \frac{dHR}{dP} = \frac{y_{v1}}{P_{H_2O,S}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.53})$$

$$c_{PS} = \frac{dHR}{dP_{H_2O,S}} = - \frac{y_{v1} P}{(P_{H_2O,S})^2} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.54})$$

Para as condições experimentais adoptadas e tomando exemplo uma preparação de uma mistura gasosa contendo 90% de humidade relativa, ou seja,

$$T = 290K$$

$$P = 1,013 \times 10^5 Pa$$

$$P_{H_2O,S} = 1917,17 Pa_{H_2O}$$

$$y_{v1} = 0,017 kmol_v kmol_G^{-1}$$

Os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: fracção molar de vapor de água à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ), pressão absoluta ( $P$ ) e pressão de vapor de saturação da água ( $P_{H_2O,S}$ ) relativamente à mensuranda ( $HR$ ) são de  $5300 (kmol_v kmol_G)^{-1}$ ,  $-0,047 (kmol_v kmol_G^{-1} Pa^{-1})$  e  $8,9 \cdot 10^{-4} (kmol_v kmol_G^{-1} Pa^{-1})_{H_2O}$ , respectivamente.

A Tabela 4.4 apresenta os coeficientes de sensibilidade calculados para os diferentes valores de humidade relativa.

Tabela 4.4 – Coeficientes de sensibilidade da humidade relativa na mistura final, HR

$HR$	$\frac{\partial HR}{\partial y_{v1}}$	$\frac{\partial HR}{\partial P_{H_2O,S}}$	$\frac{\partial HR}{\partial P}$
10	5,3E3	9,9E-5	-5,2E-3
25	5,3E3	2,5E-4	-1,3E-2
50	5,3E3	4,9E-4	-2,6E-2
75	5,3E3	7,4E-4	-3,9E-2
90	5,3E3	8,9E-4	-4,7E-2

#### 4.6 INCERTEZA DA MASSA DE ÁGUA EVAPORADA NUM ENSAIO

A preparação de misturas gasosas contendo vapor de água a partir de água pura no estado líquido assenta no pressuposto de que o processo origina uma mistura em equilíbrio entre a fase gasosa e a fase líquida. Como descrito anteriormente ( ver secção 4.2.2) para a avaliação desse pressuposto procedeu-se à realização de ensaios de evaporação com a finalidade de comparar a massa medida experimentalmente ao fim de um determinado tempo com a massa de água evaporada de acordo com o modelo estabelecido.

Com o objectivo da validação do pressuposto atrás referido é calculada a incerteza expandida associada ao resultado da medida da massa de água evaporada de acordo com o modelo matemático.

#### 4.6.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $m_{H_2O_{evap,calc}}$ .

Considerando a Eq. 4.28, a função de medida da mensuranda associada à massa de água evaporada calculada após um ensaio de evaporação, pode ser generalizada por:

$$m_{H_2O_{evap,calc}} = f(G_{m1}, y_{v1}, \Delta t) \quad (\text{Eq. 4.55})$$

Através da equação dos gases perfeitos para a mistura à saída do vaso de evaporação dada por:

$$G_{v1} = \frac{G_{m1} RT}{P M_1} \quad (\text{Eq. 4.56})$$

e o caudal volumétrico de vapor,

$$G_{vv1} = G_{v1} y_{v1} \quad (\text{Eq. 4.57})$$

resulta o caudal mássico de vapor à saída do vaso de evaporação,

$$G_{mv1} = \frac{P G_{vv1} M_v}{RT} \quad (\text{Eq. 4.58})$$

Reescrevendo a Eq. 4.28 fica:

$$m_{H_2O_{evap,calc}} = \frac{M_v}{M_1} G_{m1} y_{v1} \Delta t \quad (\text{Eq. 4.59})$$

com  $M_1$  dado pela Eq. 4.24.

A incerteza associada à medida da duração do ensaio de evaporação encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

##### 4.6.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da duração do ensaio de evaporação, da fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação e do caudal mássico da mistura à saída do vaso de evaporação

relativamente à massa de água evaporada ( $c_{\Delta t}$ ,  $c_{y_{v1}}$  e  $c_{G_{m1}}$ ) dados pela Eq. 4.60, Eq. 4.61 e Eq. 4.62 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.59, de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_{\Delta t} = \frac{\partial m_{H_2O}}{\partial \Delta t} = \frac{M_v}{M_1} G_{m1} y_{v1} \quad (\text{Eq. 4.60})$$

$$c_{y_{v1}} = \frac{\partial m_{H_2O}}{\partial y_{v1}} = \frac{M_v}{M_1} G_{m1} \Delta t \quad (\text{Eq. 4.61})$$

$$c_{G_{m1}} = \frac{\partial m_{H_2O}}{\partial G_{m1}} = \frac{M_v}{M_1} y_{v1} \Delta t \quad (\text{Eq. 4.62})$$

Para as condições experimentais adoptadas no ensaio nº10 ( $m_{H_2O_{evap,calc}}=3,24 \text{ g}_{H_2O}$ ) de evaporação de um líquido puro (ver Tabela C 1), fazendo uso dos valores típicos de:

$$y_{v1} = 1,9E - 2 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$$

$$G_{m1} = 0,61 \text{ g}_1 \text{ min}^{-1}$$

$$\Delta t = 437 \text{ min}$$

$$M_v = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_1 = 28 \text{ g mol}^{-1}$$

os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: duração do ensaio de evaporação ( $\Delta t$ ), fracção molar à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ) e caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ) em relação à mensuranda ( $m_{H_2O_{evap,calc}}$ ) são de  $5,3 \text{ g}_{H_2O} \text{ min}^{-1}$ ,  $170 \text{ g}_{H_2O} (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1})^{-1}$  e de  $0,0074 \text{ g}_{H_2O} (\text{g}_{v1} \text{ min}^{-1})^{-1}$ , respectivamente.

A Figura 4.3 apresenta de uma forma sumária um fluxograma com os procedimentos de cálculo da massa de água evaporada, num ensaio de evaporação, e da humidade relativa numa mistura gasosa.

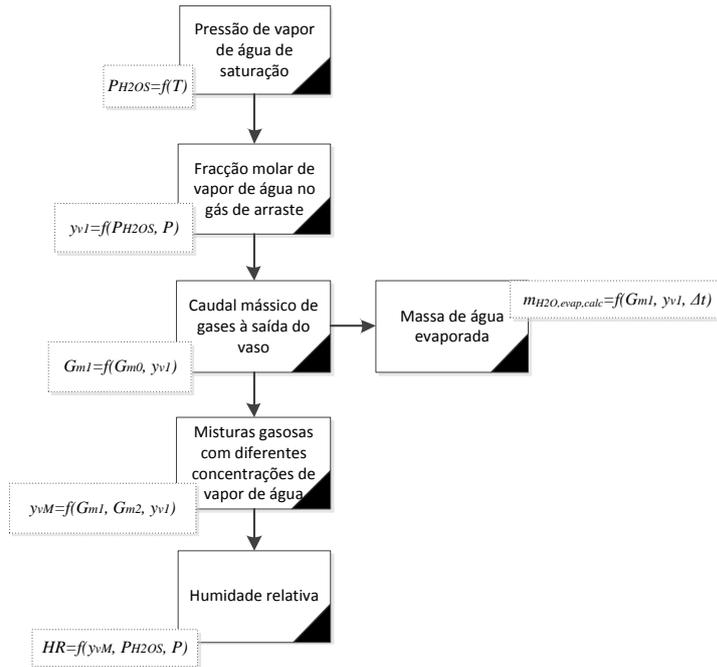


Figura 4.3 – Fluxograma de cálculo da massa de água evaporada num ensaio de evaporação e da humidade relativa numa mistura gasosa

## 5 CASO DE ESTUDO 2 – ENSAIO DE EVAPORAÇÃO DE AMONÍACO

O interesse deste processo reside na simplicidade e acessibilidade dos equipamentos e materiais necessários, quando comparados com a alternativa de misturas em garrafas ou por vaporização total de soluções aquosas de concentração conhecida a temperaturas mais elevadas.

Tendo em vista a avaliação do modelo de resposta de um sensor de amoníaco em fase gasosa para concentrações<sup>27</sup> na gama de 30 a 300 ppm foram determinadas as condições de preparação necessárias, usando como princípio de medição o pressuposto de equilíbrio gás-líquido entre a mistura aquosa de amónia e a fase gasosa com que se encontra em contacto.

A preparação de misturas gasosas contendo amoníaco com concentrações conhecidas foi efectuada por diluição dinâmica de uma mistura gasosa preparada por borbulhamento de um gás numa solução de amónia sob temperatura, pressão e concentração conhecidos.

Os procedimentos relacionados com a preparação e a determinação das concentrações de NH<sub>3</sub> quer em fase líquida quer em fase gasosa compreendem cinco fases distintas:

- Preparação da solução aquosa de amónia para evaporação, designada de “solução de trabalho”;
- Aferição do título de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- Preparação e determinação da concentração de NH<sub>3</sub> na solução de trabalho, C<sup>III</sup> (g NH<sub>3</sub> 100g<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O);
- Preparação de uma mistura gasosa primária contendo NH<sub>3</sub> por evaporação ( $y_{NH_3,I}$ );
- Preparação de misturas gasosas diluídas de NH<sub>3</sub> ( $y_{NH_3,M}$ );

Para a realização de um ensaio de evaporação de NH<sub>3</sub>, a solução de trabalho foi submetida a vaporização com um dado caudal gás de arraste a temperatura e pressão ambiente e, seguida de

---

<sup>27</sup> Tendo em conta o sistema internacional de unidades SI, as unidades frequentemente utilizadas nesta área de trabalho são equivalente, 1 % v/v=1·10<sup>-2</sup> mol mol<sup>-1</sup>; 1 ppm=1·10<sup>-6</sup> mol mol<sup>-1</sup>; 1 ppb=1·10<sup>-9</sup> mol mol<sup>-1</sup> [Rodrigues, 2009].

diluição com um caudal de gás de diluição, de modo a ser possível a geração de diferentes concentrações tendo em vista o ensaio de um sensor de amoníaco em fase gasosa.

Adicionalmente procedeu-se a alguns ensaios de validação do procedimento de preparação de misturas gasosas, através da caracterização do processo de vaporização.

Não foi efectuada a validação experimental directa da concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa exposta ao sensor em estudo.

## 5.1 PRINCÍPIO DE MEDIÇÃO

Quando um dado gás entra em contacto com um líquido ocorre a transferência de componentes entre o gás e o líquido, de acordo com um processo que tem o seu princípio na difusão. Esta transferência ocorre até à circunstância em que se verifique o equilíbrio entre as diferentes fases. Este equilíbrio depende do tempo de residência do gás, da temperatura e da concentração do líquido em solutos.

O modelo desenvolvido neste estudo assenta no pressuposto do equilíbrio, admitindo que o equilíbrio se estabelece instantaneamente. A validação deste pressuposto foi efectuada para o caso de um solvente puro (sem solutos) e também no presente caso como será analisado posteriormente neste trabalho.

O exercício de construção de um modelo de regressão linear da pressão parcial de amoníaco, em função da temperatura  $T$  e da concentração de  $\text{NH}_3$  na fase líquida  $C^{III}$  foi realizado para a gama de aplicação ( $\text{ppm}^{28} \text{NH}_3$ ) ao sensor de  $\text{NH}_3$  em estudo. Nestas circunstâncias, foram seleccionados os dados para a construção do modelo (ver Tabela 5.1 e Figura 5.1) e através do programa de desenvolvido em trabalhos anteriores (REGMUL) foi escolhido o modelo de regressão que representasse os dados adequadamente.

---

<sup>28</sup> Tendo em conta o sistema internacional de unidades SI, as unidades frequentemente utilizadas nesta área de trabalho são equivalente,  $1\%v/v=1\cdot 10^{-2} \text{ mol mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ ppm}=1\cdot 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ ppb}=1\cdot 10^{-9} \text{ mol mol}^{-1}$  [Rodrigues, 2009].

Tabela 5.1 - Pressão parcial de amoníaco em função da concentração de amoníaco e da temperatura [adaptado: Perry e Green, 1984]

$T [K]$	$P_{NH_3} [Pa_{NH_3}]$	$C^{III}$ [g NH <sub>3</sub> 100 g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	$T [K]$	$P_{NH_3} [Pa_{NH_3}]$	$C^{III}$ [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

A expressão de regressão proposta (ver Eq. 5.1) inclui as condições de aplicabilidade e os coeficientes de regressão são dados na Tabela 5.2.

$$P_{NH_3,S} [Pa_{NH_3}] = \text{Exp}(a_0) + a_1 \ln C^{III} + a_2 T + a_3 (\ln(C^{III}))^2 + a_4 T^2 \quad (\text{Eq.5.1})$$

Tabela 5.2 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de NH<sub>3</sub>

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	Gama [Pa <sub>NH<sub>3</sub></sub> ]	$r^2$	n
-19,1676	1,0283	0,1279	0,0193	-0,0001	273-303	105,5-10625,8	0,999	46

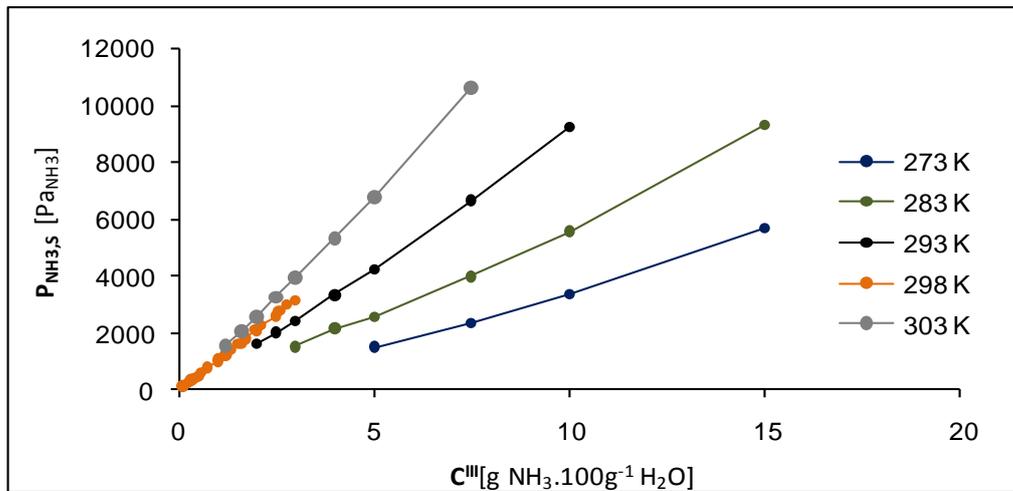


Figura 5.1 - Pressão parcial de amoníaco em função da concentração de amónia para diferentes temperaturas [adaptado: Perry e Green, 1984]

Naturalmente que para além do amoníaco, também ocorre a evaporação de água provocada pelo gás de arraste. A pressão parcial de vapor de água depende da temperatura  $T$  e da concentração de  $\text{NH}_3$  na solução  $C^{\text{III}}$  (ver Tabela 5.3 e Figura 5.2).

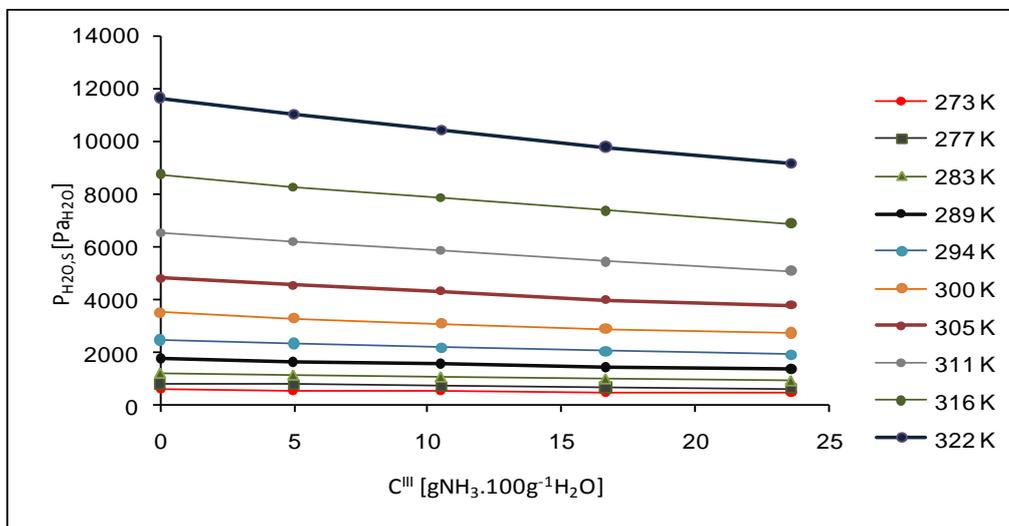


Figura 5.2 - Pressão parcial de vapor de água em função da concentração de amónia para diferentes temperaturas [adaptado: Perry e Green, 1984]

Tabela 5.3 - Pressão parcial da água em função da concentração de amoníaco e da temperatura [adaptado: Perry e Green, 1984]

$T [K]$	$P_{H_2O} [Pa_{H_2O}]$	$C^{III}$ [g $NH_3$ ,100 g $^{-1}$ $H_2O$ ]	$T [K]$	$P_{H_2O} [Pa_{H_2O}]$	$C^{III}$ [g $NH_3$ ,100 g $^{-1}$ $H_2O$ ]
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

O modelo de regressão seleccionado é representado pela Eq. 4.2 e os coeficientes de regressão são dados na Tabela 5.4.

$$P_{H_2O,S} [Pa_{H_2O}] = \text{Exp} \left( a_0 + a_1 C^{III} + a_2 T + a_3 (C^{III})^2 + a_4 T^2 \right) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Tabela 5.4 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão parcial de vapor de água [Matos e Peireira, 2003]

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	Gama [Pa <sub>H2O</sub> ]	$r^2$	n
-27,4502	-0,0121	0,1784	0,0001	-0,0002	273-322	482,6-11652,2	0,999	50

Os modelos de regressão seleccionados para descrever a dependência funcional em ambos os casos foram estabelecidos arbitrariamente.

## 5.2 MODELO DE EQUILÍBRIO NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O

### 5.2.1 MODELO TEÓRICO DE EVAPORAÇÃO DE AMÓNIA

Tal como referido anteriormente, admitindo que o equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa se estabelece instantaneamente e de acordo com a notação da Figura 5.3 a concentração de amoníaco à saída do misturador pode ser determinada e é descrita seguidamente.

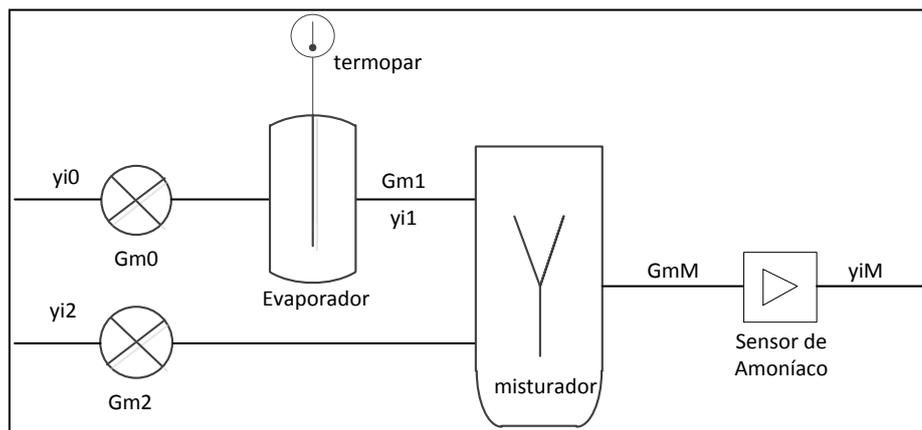


Figura 5.3- Notação do modelo de ensaio dum sensor de amoníaco, através do processo de evaporação

Através das equações 4.1 e 4.2 é possível o cálculo da pressão de vapor de saturação de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O e, conseqüentemente, as fracções molares dos vapores na mistura gasosa, na condição de saturação, à saída do vaso de evaporação, são dadas por:

$$y_{NH_3,1} = \frac{P_{NH_3,S}}{P} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$$y_{v1} = \frac{P_{H_2O,S}}{P} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Considerando que o gás de arraste se encontra isento de  $\text{NH}_3$  e seguindo a metodologia descrita para a preparação de misturas de vapor de água, (Eq. 5.5 – Eq. 5.23) a composição molar da mistura gasosa à saída do vaso de evaporação ( $i \neq \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) é calculada através de:

$$y_{i1} = y_{i0} \frac{(1 - y_{\text{NH}_3,1} - y_{v1})}{(1 - y_{v0})} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Com base no balanço mássico ao gás de arraste seco, o caudal mássico da mistura à saída do vaso de evaporação (mistura em 1) é dado por:

$$G_{m1} \frac{1}{M_1} (1 - y_{v1} - y_{\text{NH}_3,1}) = G_{m0} \frac{1}{M_0} (1 - y_{v0}) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

ou seja,

$$G_{m1} = G_{m0} \frac{M_1}{M_0} \frac{(1 - y_{v0})}{(1 - y_{v1} - y_{\text{NH}_3,1})} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

em que

$$M_0 = \sum y_{i0} M_i \quad (\text{Eq. 5.8})$$

e

$$M_1 = \sum y_{i1} M_i = (1 - y_{v1} - y_{\text{NH}_3,1}) M_0 \quad (\text{Eq. 5.9}).$$

Resolvendo a equação de balanço mássico em torno do misturador de acordo com a metodologia desenvolvida na secção 2.1.2 é possível a determinação da composição final da mistura à saída do misturador ( $y_{iM}$ ), incluindo a fracção molar de amoníaco pretendida ( $y_{\text{NH}_3,M}$ ).

### 5.2.2 PREPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS COM AMONÍACO

A exemplo do caso anterior de preparação de misturas gasosas contendo vapor de água a partir de água pura, também neste caso o processo de evaporação origina uma mistura gasosa saturada (em equilíbrio entre fase líquida e gasosa) com a diferença de existirem dois componentes ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ ). Também neste caso afigura-se indispensável a validação do pressuposto de equilíbrio, tendo sido concebidos para o efeito um conjunto de ensaios de evaporação, embora de âmbito restrito, ou seja

a comparação entre resultados observados experimentalmente e resultados provenientes do modelo de equilíbrio proposto, nomeadamente tendo em conta:

- ✓ a massa de amónia evaporada ao fim de um dado tempo;
- ✓ a massa total de solução após determinado tempo de ensaio;
- ✓ a concentração líquida de  $\text{NH}_3$ .

Nas condições de pressão ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ) ambiente, coloca-se cerca de 200mL de uma solução aquosa de  $\text{NH}_3$  num vaso de evaporação e efectua-se a monitorização a intervalos de tempo constante ( $\Delta t$ ), do caudal de gás ( $G_{m0}$ ), de composição conhecida ( $y_{i0}$ ) e massa molar ( $M_0$ ), com uma concentração inicial da solução ( $C^{\text{III}}$ ) determinada por titulação ácido-base (ver Anexo B4), correspondente a uma massa inicial da solução,  $m_{\text{inic},\text{sol}}(t=0)$ , determinada por gravimetria.

#### 5.2.2.1 MASSA DE AMÓNIA EVAPORADA DE ACORDO COM O MODELO

De forma análoga à evaporação de soluções puras (ver secção 4.2.2.1) a taxa de evaporação total da solução contendo vapores é calculada por:

$$\frac{dm_{\text{inic},\text{sol}}}{dt} = -(G_{m\text{NH}_3} + G_{mv}) \quad (\text{Eq. 5.10})$$

e a massa de solução final e evaporada que permanece até um dado instante  $t$  são dadas por:

$$m_{\text{final},\text{sol},\text{calc}}(t) = m_{\text{inic},\text{sol}}(0) - \int_0^t (G_{m\text{NH}_3}(t) + G_{mv}(t)) dt \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$m_{\text{sol},\text{evap},\text{calc}}(t) = m_{\text{sol}}(0) - m_{\text{final},\text{sol},\text{calc}}(t) \quad (\text{Eq. 5.12})$$

Os caudais mássicos,  $G_{m\text{NH}_3}$  e  $G_{mv}$ , são introduzidos pelas equações,

$$G_{m\text{NH}_3} = \frac{G_{m1}}{M_1} y_{\text{NH}_3,1} M_{\text{NH}_3} \quad (\text{Eq. 5.13})$$

$$G_{mv} = \left( \frac{G_{m1}}{M_1} y_{v1} - \frac{G_{m0}}{M_0} y_{v0} \right) M_v \quad (\text{Eq. 5.14})$$

com  $M_0$  e  $M_1$  dados pela Eq. 4.8 e Eq. 4.9, respectivamente.

A taxa de evaporação de água é descrita pela Eq. 4.28 e relativamente à amónia é calculada por:

$$\frac{dm_{NH_3}}{dt} = -G_{mNH_3} \quad (\text{Eq. 5.15})$$

ou seja, a massa de amónia teoricamente evaporada até um determinado instante  $t$  é dada por:

$$m_{NH_3\text{evapcalc}}(t) = \int_0^t G_{mNH_3}(t) dt = \sum G_{mNH_3,k} \Delta t \quad (\text{Eq. 5.16})$$

em que  $G_{mvk}$  são os registos ao longo do tempo do caudal de amoníaco produzido pela líquido.

e a massa de  $NH_3$  que permanece até um dado instante  $t$  é dada por:

$$m_{NH_3\text{calc}}(t) = m_{NH_3}(0) - \int_0^t G_{mNH_3}(t) dt \quad (\text{Eq. 5.17})$$

Admitindo que o equilíbrio entre a fase líquida e a gasosa é verificado para cada instante,  $t$ , a concentração esperada de amónia, é calculada por:

$$C_{NH_3\text{calc}}^{III}(t) = \frac{m_{NH_3,\text{calc}}(t)}{m_{\text{sol},\text{calc}}(t) - m_{NH_3,\text{calc}}(t)} 100 \quad (\text{Eq. 5.18})$$

#### 5.2.2.2 MASSA DE SOLUÇÃO EVAPORADA MEDIDA EXPERIMENTALMENTE

A determinação da concentração observada de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) através da titulação ácido-base (ver Anexo B4) permite obter a massa de  $NH_3$  presente no instante inicial ( $t=0$ ) na solução, ou seja,

$$m_{NH_3}(0) = C^{III}(0) \frac{100}{100 + C^{III}(0)} m_{\text{mic},\text{sol}}(0) \quad (\text{Eq. 5.19})$$

Analogamente à evaporação de soluções puras, a realização de ensaios de evaporação permite determinar experimentalmente ao fim de um período de ensaio ( $t$ ) a massa de solução que permanece ( $m_{\text{final},\text{sol},\text{obs}}$ ) e a massa de solução evaporada ( $m_{\text{sol},\text{evap},\text{obs}}$ ), por gravimetria. Nestas circunstâncias, a massa de amoníaco que permanece na solução ( $m_{NH_3\text{obs}}(t)$ ) tendo em conta os resultados observados, calcula-se por:

$$m_{NH_3,\text{obs}}(t) = \frac{100 C^{III}(t)}{C^{III}(t) + 100} m_{\text{sol},\text{evap},\text{obs}}(t) \quad (\text{Eq. 5.20})$$

ou seja, a massa de  $NH_3$  evaporada observada é dada por:

$$m_{NH_3, \text{evap}, \text{obs}}(t) = m_{NH_3}(0) - m_{NH_3, \text{obs}}(t) \quad (\text{Eq. 5.21})$$

e a massa de água evaporada observada no presente caso de estudo é calculada por:

$$m_{H_2O, \text{evap}, \text{obs}}(t) = m_{\text{final}, \text{sol}, \text{obs}}(t) - m_{NH_3, \text{evap}, \text{obs}}(t) \quad (\text{Eq. 5.22})$$

### 5.3 INCERTEZA DA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO DE AMONÍACO

Através do ensaio do modelo de equilíbrio de  $NH_3$  foi determinada a concentração na fase líquida capaz de proporcionar um pequeno caudal de gás com uma concentração com cerca de 4000 ppm de  $NH_3$  [Ferreira, 2008]. Para esse efeito seria necessária uma solução de amónia com uma concentração de cerca de  $0,50 \text{ gNH}_3 \text{ } 100\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ . Com base no sistema de diluição dinâmica existente, esta concentração permite gerar diluições em fase gasosa a partir de cerca de 30ppm.

A preparação desta solução foi realizada a partir de uma solução comercial de amónia (Merck Ref. UN 2672) de 25%, correspondendo uma concentração ( $\rho_{\text{soltrab}} = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ) de  $25 \text{ gNH}_3 \text{ } 100\text{g}^{-1}\text{solução}$ .

O procedimento de preparação da solução é referido em pormenor no Anexo B1.

#### 5.3.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $C_{NH_3}^0$

A função de medida associada à preparação da solução aquosa de amoníaco necessária para a realização dos ensaios de evaporação, com a concentração  $C_{NH_3}^0$ , é caracterizada pelas grandezas de entrada: concentração da solução aquosa de amoníaco existente no laboratório ( $C_{\text{stock}}$ ), volume do balão volumétrico ( $V_{\text{balãovol}}$ ), volume da pipeta volumétrica ( $V_{\text{pipetastock}}$ ) e a densidade de solução stock ( $\rho_{\text{stock}}$ ) é dada genericamente por:

$$C_{NH_3}^0 = f(C_{\text{stock}}, V_{\text{pipetastock}}, V_{\text{balao}}, \rho_{\text{stock}}) \quad (\text{Eq. 5.23})$$

ou seja,

$$C_{NH_3}^0 = \frac{V_{\text{pipetastock}} C_{\text{stock}}}{V_{\text{balao}}} \rho_{\text{stock}} \quad (\text{Eq. 5.24})$$

A sua análise dimensional é dada por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{solução}} \right] = [L_{solstock}] \left[ \frac{g_{NH_3}}{100g_{solstock}} \right] \left[ \frac{1}{L_{solucao}} \right] \left[ \frac{g_{sol.stock}}{L_{sol.stock}} \right]$$

As incerteza de medida da pipeta volumétrica e do balão volumétrico estão na Tabela E 2do Anexo E4.

### 5.3.1.1 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE

Para as seguintes condições experimentais utilizadas para a preparação da solução de trabalho usada nos ensaios de evaporação de amónia,

$$\begin{aligned} V_{pipetastock} &= 0,05L_{solstock} \\ V_{balao} &= 2L_{solucao} \\ C_{stock} &= 25\%_{vol} \\ \rho_{stock} &= 910g_{solstock} L_{sol.stock} \end{aligned}$$

a estimativa grosseira da concentração da solução de trabalho ( $C_{0NH_3}$ ) é de  $0,62 gNH_3 100g^{-1}$  solução.

## 5.4 INCERTEZA DO TÍTULO DE TITULANTE

A aferição da concentração da solução ácida de titulante (título de  $H_2SO_4$ ) foi efectuada através do uso de massas de carbonato de sódio anidro (seco ao ar  $105^\circ C$ ), de acordo com o procedimento descrito no Standard Methods (1995) e presente no Anexo B3.

### 5.4.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $T_{H_2SO_4}$

A função de medida da mensuranda (título de  $H_2SO_4$ ) é estabelecida por balanço mássico em termos da massa de carbonato de sódio e do volume de titulante, sendo dada genericamente por:

$$T_{H_2SO_4} = f(m_{Na_2CO_3}, V_{titulante}) \quad (\text{Eq. 5.25})$$

ou seja,

$$T_{H_2SO_4} = f_{TC} \frac{m_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3} V_{titulante}} \quad (\text{Eq. 5.26})$$

em que o factor de equivalência de titulação ácido-base do sistema de medida usado ( $f_{TC}$ ) é unitário, ou seja, uma mole de  $Na_2CO_3$  é equivalente de titulação ácido-base a uma mole de  $H_2SO_4$ . Assim a análise dimensional é dada por

$$\left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{L_{H_2SO_4}} \right] = \left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{mol_{Na_2CO_3}} \right] \left[ \begin{array}{c} \frac{g_{Na_2CO_3}}{g_{Na_2CO_3}} \\ \frac{mol_{Na_2CO_3}}{mol_{Na_2CO_3}} \end{array} \right] \left[ \frac{1}{L_{H_2SO_4}} \right]$$

A incerteza de medida da bureta encontra-se na Tabela E 2 do Anexo E4.

#### 5.4.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da massa de carbonato de sódio e do volume de titulante em relação à concentração do título de  $H_2SO_4$  ( $c_m$  e  $c_{Vt}$ ) foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 4.25, ou seja, de acordo com a Eq. 2.52. Neste sentido, o coeficiente de sensibilidade da massa de  $Na_2CO_3$  ( $m_{Na_2CO_3}$ ) associado à concentração do título é dada por:

$$c_m = \frac{\partial T_{H_2SO_4}}{\partial m_{Na_2CO_3}} = f_{TC} \frac{1}{M_{Na_2CO_3} V_{titulante}} \quad (\text{Eq. 5.27})$$

virando a análise dimensional dada por:

$$\left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{g_{Na_2CO_3} L_{H_2SO_4}} \right] = \left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{mol_{Na_2CO_3}} \right] \left[ \frac{mol_{Na_2CO_3}}{g_{Na_2CO_3} L_{H_2SO_4}} \right]$$

Analogamente, o coeficiente de sensibilidade do volume de titulante ( $V_{titulante}$ ) associado à mensuranda é representado por:

$$c_{Vt} = \frac{\partial T_{H_2SO_4}}{\partial V_{titulante}} = -f_{TC} \frac{m_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3} (V_{titulante})^2} \quad (\text{Eq. 5.28})$$

Resultando da análise dimensional,

$$\left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{L_{H_2SO_4}^{-2}} \right] = \left[ \frac{mol_{H_2SO_4}}{mol_{Na_2CO_3}} \right] \left[ \frac{g_{Na_2CO_3} mol_{Na_2CO_3}}{g_{Na_2CO_3} L_{H_2SO_4}^{-2}} \right]$$

Nas condições experimentais utilizadas para a determinação da concentração do título de  $H_2SO_4$  e considerando os valores típicos dados por:

$$m_{Na_2CO_3} = 0,0350 g_{Na_2CO_3}$$

$$V_{titulante} = 36,8 \cdot 10^{-3} L_{H_2SO_4}$$

o coeficiente de sensibilidade da massa de  $Na_2CO_3$  relativamente à concentração do título é de 0,26 ( $mol_{H_2SO_4} L^{-1}_{H_2SO_4} g^{-1}_{Na_2CO_3}$ ) e o coeficiente de sensibilidade do volume de titulante em relação à mensuranda é de -0,24 ( $mol_{H_2SO_4} L^{-1}_{H_2SO_4} L^{-1}_{H_2SO_4}$ ).

Relativamente à estimativa da incerteza da grandeza de entrada associada à balança foi assumido um critério de aceitação (CA) no valor de cinco vezes superior à resolução da balança ( $R_{balança}=0,0001g$ ). Uma forma, fácil e comum, de validar as incertezas de medição ao longo do tempo é especificar limites adequados, como por exemplo CA ou EMA, onde  $CA \geq |Erro| + |Incerteza|$  para cada instrumento de medida [Rodrigues, 2009].

## 5.5 INCERTEZA DA CONCENTRAÇÃO DE AMÓNIA NA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A expressão da concentração em amoníaco da solução de trabalho ocorre sob diferentes formas (unidades) cuja utilidade ou interesse está relacionada com o modelo de aplicação ou procedimento. Neste âmbito há quatro formas a considerar traduzidas em outras tantas notações/unidades cujo único objectivo é o de assegurar a rastreabilidade.

A concentração em  $NH_3$  da solução de trabalho, cuja estimativa foi dada por  $C^0_{NH_3}$ , é determinada por titulação ácido-base ( $C^I [eq L^{-1}_{soltrab}]$ ) através do uso de uma solução titulante aferida de acordo com o procedimento descrito no Standard Methods (1995) e presente no Anexo B. Por conveniência pode exprimir-se a concentração da solução de trabalho em termos ponderais dada por  $C^{II} [g_{NH_3} L^{-1}_{soltrab}]$ . Contudo a expressão da concentração de trabalho nas unidades em uso no modelo de equilíbrio  $C^{III} [g_{NH_3} 100g^{-1}H_2O]$  exige o conhecimento da massa volúmica da solução,  $\rho_{solucao} [g_{soltrab} cm^{-3}_{soltrab}]$ , que por sua vez se encontra tabelada em função da temperatura e da concentração da solução de trabalho dada por  $C^{IV} [g_{NH_3} 100g^{-1}_{soltrab}]$ .

### 5.5.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $C^{II}$

A função de medida da concentração da solução de trabalho em amónia ( $C^{II}$ ) é estabelecida por balanço mássico em termos do volume da amostra da solução de trabalho requerida para a diluição,

( $V_{sol.trabalho}$ ), do volume do balão volumétrico usado para a diluição ( $V_{balao}$ ), do volume da solução diluída de  $NH_3$  necessária para a titulação ( $V_{pipeta}$ ), do título da solução titulante ( $T_{H_2SO_4}$ ) e do volume de titulante utilizado ( $V_{titulante}$ ), sendo dada genericamente por:

$$C'' = f(T_{H_2SO_4}, V_{titulante}, V_{sol.trabalho}, V_{balao}, V_{pipeta}) \quad (\text{Eq. 5.29})$$

e especificamente por:

$$C'' = C' M_{NH_3} = f_{TN} \frac{T_{H_2SO_4} V_{titulante}}{V_{pipeta}} \frac{V_{balao}}{V_{sol.trabalho}} M_{NH_3} \quad (\text{Eq. 5.30})$$

em que o factor de equivalência de titulação do  $NH_3$ ,  $f_{TN}$ , é igual a dois, ou seja, duas moles de  $NH_3$  é equivalente de titulação ácido-base a uma mole de  $H_2SO_4$ . A análise dimensional é dada por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab}} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{\frac{mol_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4}}{L_{H_2SO_4}}}{L_{solução}} \right] \left[ \frac{L_{solução}}{L_{soltrab}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right]$$

As incertezas de medida dos instrumentos utilizados estão Tabela E 2 do anexo E4.

#### 5.5.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada, identificadas anteriormente, em relação à concentração de amónia na solução de trabalho ( $c_{Tt}$ ,  $c_{Vt}$ ,  $c_{Vb}$ ,  $c_{Vp}$  e  $c_{Vst}$ ) dadas pelas Eqs. 5.31, 5.32, 5.33, 5.34 e 5.35 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.30 e de acordo com a Eq. 2.52. Nestas circunstâncias, o coeficiente de sensibilidade do título da solução titulante ( $T_{H_2SO_4}$ ) relativamente à concentração de amónia é dado por:

$$c_{Tt} = \frac{dC''}{dT_{H_2SO_4}} = f_{TN} M_{NH_3} \frac{V_{titulante} V_{balao}}{V_{pipeta} V_{sol.trabalho}} \quad (\text{Eq. 5.31})$$

e sua análise dimensional é representada por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3} L_{H_2SO_4}}{L_{soltrab} mol_{H_2SO_4}} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right] \left[ \frac{L_{H_2SO_4} L_{solução}}{L_{solução} L_{soltrab}} \right]$$

O coeficiente de sensibilidade do volume de  $H_2SO_4$  utilizado para a titulação ácido-base da solução de trabalho associado à mensuranda é dada por:

$$c_{V_t} = \frac{dC''}{dV_{titulante}} = f_{TN} M_{NH_3} \frac{T_{H_2SO_4} V_{balao}}{V_{pipeta} V_{sol.trabalho}} \quad (\text{Eq. 5.32})$$

vindo a sua análise dimensional por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab} L_{H_2SO_4}} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right] \left[ \frac{mol_{H_2SO_4} L_{solução}}{L_{H_2SO_4} L_{soltrab}} \right]$$

Analogamente, o coeficiente de sensibilidade do volume do balão de diluição é dada por:

$$c_{V_b} = \frac{dC''}{dV_{balao}} = f_{TN} M_{NH_3} \frac{T_{H_2SO_4} V_{titulante}}{V_{pipeta} V_{sol.trabalho}} \quad (\text{Eq. 5.33})$$

vindo da análise dimensional,

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab} L_{solução}} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right] \left[ \frac{mol_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4}}{L_{H_2SO_4} L_{solução} L_{soltrab}} \right]$$

Comparativamente, o coeficiente de sensibilidade do volume de amostra da solução de trabalho (após a diluição) utilizada para a titulação ácido-base é dada por:

$$c_{V_p} = \frac{dC''}{dV_{pipeta}} = f_{TN} M_{NH_3} \frac{T_{H_2SO_4} V_{titulante} V_{balao}}{V_{pipeta}^2 V_{sol.trabalho}} \quad (\text{Eq. 5.34})$$

vindo a sua análise dimensional, por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab} L_{solução}} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right] \left[ \frac{mol_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4} L_{solução}}{L_{H_2SO_4}^2 L_{solução} L_{soltrab}} \right]$$

Finalmente, o coeficiente de sensibilidade do volume de amostra utilizado para a diluição da solução de trabalho associado à concentração de  $\text{NH}_3$  ( $C^{II}$ ) é representado por:

$$c_{Vst} = \frac{dC^{II}}{dV_{sol.trabalho}} = f_{TN} M_{NH_3} \frac{T_{H_2SO_4} V_{titulante} V_{balao}}{V_{pipeta} V_{sol.trabalho}^2} \quad (\text{Eq. 5.35})$$

e a sua análise dimensional por:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab}^2} \right] = \left[ \frac{mol_{NH_3}}{mol_{H_2SO_4}} \right] \left[ \frac{g_{NH_3}}{mol_{NH_3}} \right] \left[ \frac{\frac{mol_{H_2SO_4}}{L_{H_2SO_4}} L_{H_2SO_4} L_{solução}}{L_{solução} L_{soltrab}^2}} \right]$$

Foram usados os seguintes valores típicos para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade da função de medida da mensuranda,  $C^{II}$ :

$$\begin{aligned} T_{H_2SO_4} &= 0,0183 mol_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4}^{-1} \\ V_{titulante} &= 0,0195 L_{H_2SO_4} \\ V_{sol.trabalho} &= 0,005 L_{soltrab} \\ V_{balao} &= 0,1 L_{solução} \\ V_{pipeta} &= 0,02 L_{solução} \end{aligned}$$

Os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: concentração do título ( $T_{H_2SO_4}$ ), volume de titulante ( $V_{titulante}$ ), volume pipetado para a titulação ácido-base ( $V_{sol.trabalho}$ ), volume do balão volumétrico ( $V_{balao}$ ), e volume de amostra da solução de trabalho após a diluição ( $V_{pipeta}$ ), em relação à mensuranda ( $C^{II}$ ) são de  $660 (g_{NH_3} L_{soltrab}^{-1}) L_{H_2SO_4} mol_{H_2SO_4}^{-1}$ ,  $3,3 \cdot 10^9 (g_{NH_3} L_{soltrab}^{-1}) L_{H_2SO_4}^{-1}$ ,  $-1200 (g_{NH_3} L_{soltrab}^{-1}) L_{soltrab}^{-1}$ ,  $610 (g_{NH_3} L_{soltrab}^{-1}) L_{solução}^{-1}$  e  $-300 (g_{NH_3} L_{soltrab}^{-1}) L_{solução}^{-1}$ , respectivamente.

### 5.5.2 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $\rho_{soltrab}$

A função de medida foi obtida utilizando o programa de regressão linear múltipla REGMUL, e através da escolha de um modelo arbitrário que representasse os dados provenientes da literatura de uma forma apropriada (ver Tabela 5.5). Esta pode ser generalizada por:

$$\rho_{solução} = f(C^{IV}, T) \quad (\text{Eq. 5.36})$$

Tabela 5.5 - Dados da massa volúmica de uma solução de amónia para diferentes temperaturas

$C^{IV}$ [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> solução]	$\rho_{\text{solução}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]		Referências
	20 °C	25 °C	
0	0,9991	0,9983	Incropera e Dewitt (1995)
1	0,9939	0,9930	Perry e Green (1984)
2	0,9895	0,9880	Perry e Green (1984)
4	0,9811	0,9800	Perry e Green (1984)
8	0,9651	0,9640	Perry e Green (1984)

A expressão da regressão proposta é dada pela Eq.5.37, incluindo os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade (ver Tabela 5.6).

A unidade de medida da massa volúmica da solução de trabalho de NH<sub>3</sub> é de [g<sub>soltrab</sub> cm<sup>-3</sup><sub>soltrab</sub>].

$$\rho_{\text{soltrab}} = a_0 + a_1 C^{IV} + a_2 T + a_3 C^{IV} + a_4 T^2 \quad (\text{Eq. 5.37})$$

com  $T$  em [K] e  $C^{IV}$  em [g<sub>NH3</sub> 100g<sup>-1</sup><sub>soltrab</sub>] ou como percentagem, em massa.

Tabela 5.6 - Coeficientes da função de regressão múltipla da massa volúmica de NH<sub>3</sub> em solução aquosa

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	Gama [K]	Gama	$r^2$	n
						[gNH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> solução]		
1,367	0,00486	0,00228	0,0000785	0,00000349	293-298	0-8	0,999	10

Nestas circunstâncias, a concentração de NH<sub>3</sub> ( $C^{IV}$ ) na solução pode ser determinada através da função de medida, generalizada por:

$$C^{IV} = f(C^{II}, \rho_{\text{soltrab}}) \quad (\text{Eq. 5.38})$$

ou seja,

$$C^{IV} = \frac{C^{II}}{10 \cdot \rho_{\text{soltrab}}} \quad (\text{Eq. 5.39})$$

A análise dimensional,

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{100 g_{soltrab}} \right] = \frac{\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab}} \right]}{1000 \left[ \frac{cm^3_{soltrab}}{L_{soltrab}} \right] \left[ \frac{g_{soltrab}}{cm^3_{soltrab}} \right]} \left[ \frac{100 g_{soltrab}}{100 g_{soltrab}} \right]$$

### 5.5.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

De acordo com a Eq. 2.52, os coeficientes de sensibilidade da concentração de  $NH_3$  na solução de trabalho e da temperatura relativamente à massa volúmica da solução de trabalho dados pelas Eqs. 5.40 e 5.41 ( $c_{CIV}$  e  $c_T$ ) foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.39. O coeficiente de sensibilidade da concentração de amónia associado à massa volúmica da solução é dado por:

$$c_{CIV} = \frac{d\rho_{Solução}}{dC^{IV}} = a_1 + 2 \cdot a_3 C_{NH_3} \quad (\text{Eq. 5.40})$$

Da mesma forma, o coeficiente de sensibilidade da temperatura ( $T$ ) em relação à mensuranda é calculado por:

$$c_T = \frac{d\rho_{Solução}}{dT} = a_2 + 2 \cdot a_4 T \quad (\text{Eq.5.41})$$

Nas condições experimentais utilizadas para a determinação da massa volúmica da solução aquosa contendo amónia, foram considerados os valores típicos são dados por:

$$C^{IV} = 6,1 g_{NH_3} 100g_{soltrab}^{-1} = 6,1\% \\ T = 290K$$

Os coeficientes de sensibilidade desta mensuranda não foram utilizados, porque se recorreu a um procedimento alternativo, explicado na secção 5.5.4.

### 5.5.3 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $C^{III}$

A função de medida da mensuranda ( $C^{III}$ ) é estabelecida por balanço mássico em termos da concentração de  $NH_3$  ( $C^{II}$ ), e da massa volúmica da solução ( $\rho_{soltrab}$ ). É dada genericamente por:

$$C^{III} = f(C^{II}, \rho_{soltrab}) \quad (\text{Eq. 5.42})$$

ou seja,

$$C^{III} = C^{II} \frac{100}{1000 \rho_{soltrab} - C^{II}} \quad (\text{Eq. 5.43})$$

A análise dimensional da função de medida é demonstrada da seguinte forma:

$$\left[ \frac{g_{NH_3}}{100g_{H_2O}} \right] = \left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab}} \right] \frac{1}{\left[ \frac{g_{soltrab}}{cm^3_{soltrab}} \right] 1000 \left[ \frac{cm^3_{soltrab}}{L_{soltrab}} \right] - \left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{soltrab}} \right]} \left[ \frac{100g_{H_2O}}{100g_{H_2O}} \right]$$

### 5.5.3.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da concentração da amónia na solução de trabalho, em termos ponderais, e da massa volúmica da solução em relação à mensuranda dados pelas Eqs. 5.44 e 5.45 ( $c_{cII}$  e  $c_{mv}$ ) foram determinados a partir da diferenciação analítica da eq. 5.43, ou seja, de acordo com a Eq. 2.52.

O coeficiente de sensibilidade da concentração de  $NH_3$  ( $C^{II}$ ) em relação à mensuranda ( $C^{III}$ ) é dado por:

$$c_{cII} = \frac{dC^{III}}{dC^{II}} = - \frac{1}{\rho_{Soltrab} - (C^{II})^2} \quad (\text{Eq. 5.44})$$

e o coeficiente de sensibilidade da massa volúmica da solução ( $\rho_{solução}$ ) relativamente à concentração de amónia é dado por:

$$c_{mv} = \frac{dC^{III}}{d\rho} = \frac{1}{\rho_{Soltrab} - C^{II}} \quad (\text{Eq. 5.45})$$

Nas condições experimentais utilizadas para a determinação da concentração de amónia ( $C^{III}$ ) na solução de trabalho foram considerados os valores típicos são dados por:

$$C^{II} = 0,61 g_{NH_3} L_{soltrab}$$

$$\rho_{solução} = 0,9957 g_{soltrab} cm_{soltrab}^{-3}$$

Os coeficientes de sensibilidade desta mensuranda não foram utilizados, porque se recorreu a um procedimento alternativo explicado na secção seguinte.

5.5.4 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE GLOBAL DA MENSURANDA  $C^{III}$

A discussão de um procedimento que em vez de seguir uma sequência em série, envolve um procedimento global entre a mensuranda final  $C^{III}$  e as variáveis de medida prende-se fundamentalmente com o facto de ser necessário recorrer a um procedimento iterativo no âmbito do cálculo da referida mensuranda. Assim, a definição dos coeficientes de sensibilidade ficou dificultada num dos passos do procedimento de cálculo. Entendeu-se, de modo a ser mais simples, usar o procedimento numérico de diferenciação da mensuranda  $C^{III}$ , utilizando a fórmula para o cálculo da derivada em cinco pontos distintos dados pela Eq. 2.55 com um intervalo,  $h$ , constante. Através do programa, anteriormente referido, RO e fazendo variar as estimativas de entrada, foram calculadas as cinco mudanças na estimativa de saída (concentrações de amónia).

Nas condições experimentais estabelecidas, foram usados os seguintes valores típicos para o cálculo dos diferentes coeficientes de sensibilidade da mensuranda:

$$\begin{aligned}
 T_{H_2SO_4} &= 0,00913 \text{ mol}_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4}^{-1} \\
 V_{titulante} &= 0,0195 L_{H_2SO_4} \\
 V_{sol. trabalho} &= 0,005 L_{soltrab} \\
 V_{balao} &= 0,1 L_{solução} \\
 V_{pipeta} &= 0,02 L_{solução} \\
 T &= 290K
 \end{aligned}$$

O coeficiente de sensibilidade do título ( $T_{H_2SO_4}$ ) em relação à concentração de amónia ( $C^{III}$ ) é de  $68 (gNH_3 100g^{-1}H_2O) L_{H_2SO_4} mol_{H_2SO_4}^{-1}$ , com um intervalo constante de  $0,5 \cdot 10^{-4} mol_{H_2SO_4} L_{H_2SO_4}^{-1}$  como se pode constatar na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Coeficiente de sensibilidade do título ( $T_{H_2SO_4}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$T_{H_2SO_4}$ [mol <sub>H2SO4</sub> L <sup>-1</sup> <sub>H2SO4</sub> ]	$C^{III}$ [g NH3 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
<b>0,00903</b>	0,6049
<b>0,00908</b>	0,6083
<b>0,00913</b>	0,6117
<b>0,00918</b>	0,6151
<b>0,00923</b>	0,6184
$f'(0,0183)=$	6,8E1

Relativamente ao volume de titulante ( $V_{titulante}$ ), necessário ao procedimento de titulação ácido-base da solução de trabalho, o coeficiente de sensibilidade obtido foi de  $32 (gNH_3 100g^{-1}H_2O) L_{H_2SO_4}^{-1}$ , com um intervalo de  $0,5 \cdot 10^{-3} L_{H_2SO_4}$  (ver Tabela 5.8).

Tabela 5.8 - Coeficiente de sensibilidade do volume de titulante ( $V_{titulante}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$V_{titulante}$ [L <sub>H2SO4</sub> ]	$C^{III}$ [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
<b>0,0185</b>	0,5800
<b>0,0190</b>	0,5959
<b>0,0195</b>	0,6117
<b>0,0200</b>	0,6275
<b>0,0205</b>	0,6434
$f'(0,0195)=$	3,2E1

O coeficiente de sensibilidade do volume da solução de trabalho ( $V_{pipeta}$ ), já diluída, relativamente à mensuranda é de  $-31 (gNH_3 100g^{-1}H_2O) L^{-1}_{solucao}$ , para um intervalo de  $0,2 \cdot 10^{-3} L_{solucao}$  (ver Tabela 5.9).

Tabela 5.9 - Coeficiente de sensibilidade do volume da solução de trabalho ( $V_{pipeta}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$V_{pipeta}$ [L <sub>solução</sub> ]	$C^{III}$ [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
<b>0,0196</b>	0,6243
<b>0,0198</b>	0,6179
<b>0,0200</b>	0,6117
<b>0,0202</b>	0,6056
<b>0,0204</b>	0,5996
$f'(0,0200)=$	-3,1E1

O coeficiente de sensibilidade da grandeza de entrada associado ao volume da solução de trabalho ( $V_{sol.trabalho}$ ), pipetada para seguidamente ser diluída com água destilada, é de  $-120 (gNH_3 100g^{-1}H_2O) L^{-1}_{soltrab}$ , para um intervalo  $h$  de  $0,4 \cdot 10^{-4} L_{soltrab}$ , como se observa na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Coeficiente de sensibilidade do volume da solução de trabalho ( $V_{sol.trabalho}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$V_{sol.trabalho}$ [L <sub>soluçãotrab</sub> ]	$C^{III}$ [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
<b>0,00492</b>	0,6217
<b>0,00496</b>	0,6167
<b>0,00500</b>	0,6117
<b>0,00504</b>	0,6068
<b>0,00508</b>	0,6020
$f'(0,00500)=$	-1,2E2

O coeficiente de sensibilidade do volume do balão volumétrico ( $V_{balao}$ ) associado à concentração de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) é de  $6,0 (gNH_3 100g^{-1}H_2O) L^{-1}_{solucaodil}$ , com um intervalo de  $0,1E-3L_{solucaodil}$  (ver Tabela 5.11).

Tabela 5.11 – Coeficiente de sensibilidade do volume do balão volumétrico ( $V_{balao}$ ) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$V_{balao} [L_{solucaodil}]$	$C^{III} [g NH_3 100g^{-1} H_2O]$
<b>0,0998</b>	0,6105
<b>0,0999</b>	0,6111
<b>0,1000</b>	0,6117
<b>0,1001</b>	0,6123
<b>0,1002</b>	0,6129
$f'(0,1000)=$	6,0

Finalmente, o coeficiente de sensibilidade da temperatura ( $T$ ) em relação à mensuranda é de  $1,6 \cdot 10^{-4} (gNH_3 100g^{-1}H_2O)K^{-1}$ , com um intervalo de  $1K$  (ver Tabela 5.12).

Tabela 5.12 - Coeficiente de sensibilidade da temperatura (T) associado à mensuranda ( $C^{III}$ )

$T[K]$	$C^{III} [g NH_3 100g^{-1} H_2O]$
288	0,6106
289	0,6108
290	0,6109
291	0,6111
292	0,6113
$f'(290)=$	1,6E-4

## 5.6 INCERTEZA DA FRACÇÃO MOLAR DE AMONÍACO NO GÁS DE ARRASTE DE ACORDO COMO MODELO DE EQUILÍBRIO

Neste trabalho, a preparação de misturas gasosas contendo  $NH_3$  (amoníaco) é efectuada por arraste com bolhas de gás seco a partir de uma solução aquosa de amónia. Este processo de vaporização da solução aquosa de amónia, aqui designado por evaporação, permite produzir misturas gasosas com determinado teor em vapores de  $NH_3$  e  $H_2O$ , em função da temperatura da solução e do conteúdo desta em  $NH_3$ . O modelo teórico do conteúdo em  $NH_3$  da mistura gasosa emergente da solução (bolhas) assenta no pressuposto de equilíbrio, encontrando-se tabelado na literatura os valores quer

de pressão de NH<sub>3</sub> quer de vapor de água em função das variáveis referidas, como descrito na secção 4.1.

A validade deste modelo foi aferida através de ensaios experimentais de vaporização em conformidade com o descrito na secção 5.2 e no anexo B. Nestas circunstâncias, a avaliação da incerteza associada à evaporação de NH<sub>3</sub> é realizada em duas etapas, o cálculo de  $P_{NH3S}$  e de  $y_{NH3I}$ .

### 5.6.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $P_{NH3S}$

A função de medida da pressão parcial de amoníaco na condição de saturação é caracterizada pelas variáveis de entrada: temperatura ( $T$ ) e concentração de amónia,  $C^{III}$ , (ver Eq. 5.46), podendo ser generalizada da seguinte forma:

$$P_{NH3,S} = f(T, C^{III}) \quad (\text{Eq. 5.46})$$

ou seja, como referido na Eq. 5.1, com  $T$  em [K],  $C^{III}$  em [gNH<sub>3</sub> 100g<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O] e  $P_{NH3S}$  em [Pa<sub>NH3</sub>].

A incerteza associada à medida da temperatura encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.6.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da concentração de amónia na solução de trabalho e da temperatura relativamente à pressão de amoníaco de saturação ( $c_{CI}$  e  $c_T$ ) dados pelas Eqs. 5.46 e 5.48 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.1 e de acordo com a Eq. 2.52.

$$c_{CI} = \frac{dP_{NH3,S}}{dC^{III}} = \left( \frac{a_1}{C^{III}} + \frac{(2a_3 \ln(C^{III}))}{C^{III}} \right) \text{Exp} \left( a_4 T^2 + a_2 T + a_3 \ln(C^{III})^2 + a_1 \ln(C^{III} + a_0) \right) \quad (\text{Eq. 5.47})$$

$$c_T = \frac{dP_{NH3,S}}{dT} = (a_2 + 2a_4 T) \text{Exp} \left( a_3 (C^{III})^2 + a_1 C^{III} + a_4 T^2 + a_2 T + a_0 \right) \quad (\text{Eq. 5.48})$$

Nas condições experimentais utilizadas para a determinação da pressão parcial de NH<sub>3</sub> na condição de saturação, considerando os valores típicos dados por:  $C^{III}=0,624 \text{ gNH}_3 \text{ 100g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  e  $T=290\text{K}$ , os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: concentração de amónia na solução ( $C^{III}$ ) e temperatura ( $T$ ) relativamente à mensuranda ( $P_{NH3,S}$ ) são de  $68 \text{ Pa}_{NH3} \text{ gNH}_3 \text{ 100g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  e de  $21 \text{ Pa}_{NH3} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

### 5.6.2 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $y_{NH_3}$

A fracção molar de amoníaco da mistura gasosa em equilíbrio à saída do vaso de evaporação é caracterizada pela pressão de vapor de saturação do  $NH_3$  e pressão absoluta, como demonstrado na Eq.5.49. Nestas circunstâncias a função de medida, generalizada, é dada por:

$$y_{NH_3,1} = f(P, P_{NH_3,S}) \quad (\text{Eq. 5.49})$$

com  $P$  em [Pa] e  $P_{NH_3,S}$  em [ $Pa_{NH_3}$ ], como referido na Eq. 5.3.

A incerteza associada à medida da pressão absoluta encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.6.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da pressão de amoníaco de saturação e da pressão absoluta em relação à fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação ( $c_{PS}$  e  $c_P$ ) dados pelas Eqs. 5.50 e 5.51 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.3, em concordância com a Eq. 2.52.

$$c_{PS} = \frac{\partial y_{NH_3,1}}{\partial P_{NH_3,S}} = \frac{1}{P} \quad (\text{Eq. 5.50})$$

$$c_P = \frac{\partial y_{NH_3,1}}{\partial P} = -\frac{P_{NH_3,S}}{P^2} \quad (\text{Eq. 5.51})$$

Nas condições experimentais estabelecidas para a determinação da fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação foram considerados os valores típicos dados por:

$$T = 290K$$

$$C^m = 0,624 g NH_3 \cdot 100g^{-1} H_2O$$

$$P = 1,013 \times 10^5 Pa$$

$$P_{NH_3,S} = 419,38 Pa_{NH_3}$$

os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: pressão de saturação de amoníaco ( $P_{NH_3,S}$ ) e pressão absoluta ( $P$ ) em relação à mensuranda dada pela fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação ( $y_{NH_3,1}$ ) são de  $9,9 \cdot 10^{-6} Pa^{-1}_{NH_3}$  e de  $-4,1 \cdot 10^{-8} Pa^{-1}$ , respectivamente.

## 5.7 INCERTEZA ASSOCIADA À EVAPORAÇÃO DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AMÓNIA

Durante os ensaios de vaporização de  $\text{NH}_3$  o gás de arraste também vaporiza  $\text{H}_2\text{O}$  da solução. De acordo com Perry e Green (1984), a pressão parcial de vapor depende da temperatura e da concentração de  $\text{NH}_3$  na solução (ver secção 5.1).

Relativamente ao cálculo da incerteza expandida associada à preparação de misturas gasosas contendo amoníaco, a incerteza associada à fracção molar de vapor de água à saída do vaso de evaporação ( $y_v$ ) é muito inferior relativamente à incerteza associada à fracção molar de amoníaco à saída do evaporador ( $y_{\text{NH}_3}$ ). Neste sentido, a sua contribuição é negligenciável para efeitos de cálculo da incerteza expandida associada à medição final pretendida. Contudo esta fonte de incerteza foi avaliada individualmente nesta secção.

### 5.7.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $P_{\text{H}_2\text{O},s}$

Como já referido, a função de medida da pressão parcial de vapor de água é dependente da temperatura e da concentração de amónia, podendo ser generalizada por:

$$P_{\text{H}_2\text{O},s} = f(T, C^{\text{III}}) \quad (\text{Eq. 5.52})$$

ou seja, como descrito na Eq. 5.2, com  $T$  em [K] e  $C^{\text{III}}$  em [ $\text{gNH}_3$   $100\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ].

A incerteza associada à medida da temperatura encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.7.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da temperatura e da concentração de amónia na solução de trabalho em relação à pressão de vapor de saturação ( $c_T$  e  $c_{\text{CIII}}$ ) dados pela Eq. 5.53 e 5.54 foram determinados a partir de diferenciação analítica da Eq. 5.2,

$$c_T = \frac{dP_{\text{H}_2\text{O},s}}{dT} = \exp(a_3 C^{\text{III}} + a_1 C^{\text{III}} + a_4 T^2 + a_2 T + a_0) (a_2 + 2 \cdot a_4 T) \quad (\text{Eq. 5.53})$$

$$c_{\text{CIII}} = \frac{dP_{\text{H}_2\text{O},s}}{dC^{\text{III}}} = \exp(a_3 (C^{\text{III}})^2 + a_1 C^{\text{III}} + a_4 T^2 + a_2 T + a_0) (a_1 + 2 \cdot a_3 C^{\text{III}}) \quad (\text{Eq. 5.54})$$

Nas condições experimentais utilizadas para a determinação da pressão parcial de vapor de água na condição de saturação, considerando os valores típicos da concentração de amónia de  $0,624 \text{ gNH}_3$

$100g^{-1}H_2O$  e da temperatura de  $290 K$ , os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: concentração de amónia ( $C_{III}$ ) e temperatura ( $T$ ) relativamente à mensuranda ( $P_{H_2O,S}$ ) são de  $-23 Pa_{H_2O} gNH_3 100g^{-1}H_2O$  e de  $0,12 Pa_{H_2O} K^{-1}$ , respectivamente.

### 5.7.2 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $y_{v1}$

Como descrito anteriormente, a função de medida da fracção molar de vapor de água à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ) é caracterizada pelas grandezas de entrada: pressão parcial de  $H_2O$  ( $P_{H_2O,S}$ ) e pressão absoluta ( $P$ ) como é enunciado na equação seguinte:

$$y_{v1} = f(P_{H_2O,S}, P) \quad (\text{Eq. 5.55})$$

com a pressão parcial de vapor de água em  $Pa_{H_2O}$  e a pressão absoluta em  $Pa$ .

A incerteza associada à medida da pressão absoluta encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.7.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da pressão de vapor de saturação e da temperatura em relação à fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $c_{PS}$  e  $c_P$ ) dados pelas Eq. 5.56 e Eq. 5.57 foram determinados a partir de diferenciação analítica da Eq. 5.4 (de acordo com a Eq. 2.52),

$$c_{PS} = \frac{\partial y_{v1}}{\partial P_{H_2O,S}} = \frac{1}{P} \quad (\text{Eq. 5.56})$$

$$c_P = \frac{\partial y_{v1}}{\partial P} = -\frac{P_{H_2O,S}}{(P)^2} \quad (\text{Eq. 5.57})$$

Para as condições experimentais adoptadas e utilizando como valores típicos:

$$T = 290K$$

$$P = 1,013 \cdot 10^5 Pa$$

$$P_{H_2O,S} = 1917,17 Pa_{H_2O}$$

os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: pressão de vapor de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) e pressão absoluta ( $P$ ), relativamente à mensuranda ( $y_{v1}$ ) de  $9,9 \cdot 10^{-6} (kmol_v kmol^{-1}_G) Pa^{-1}_{H_2O}$  e de  $-1,8 \cdot 10^{-7} (kmol_v kmol^{-1}_G) Pa^{-1}$ , respectivamente.

## 5.8 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA AO CAUDAL MÁSSICO $G_{m1}$

A preparação de misturas gasosas contendo  $\text{NH}_3$  assenta no pressuposto, tal como referido anteriormente, de que o processo de evaporação origina uma mistura gasosa com uma composição em vapores dada pelo equilíbrio com a fase líquida (mistura gasosa saturada), dependente da pressão absoluta ( $P$ ), da temperatura ( $T$ ) e da concentração da solução aquosa de amoníaco ( $C^{III}$ ), de acordo com a Eq. 5.3 para o amoníaco e a Eq.5.4 para o vapor de água.

Se conhecermos o caudal mássico do gás de arraste à entrada do vaso de evaporação, ( $G_{m0}$ ) e respectiva composição molar ( $y_{i0}$ ), é possível determinar o caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação,  $G_{m1}$  (ver Eq. 5.7) e a respectiva composição gasosa ( $y_{i1}$ ). Assim sendo,

$$G_{m1} = G_{m0} + G_{mv} + G_{m\text{NH}_3} \quad (\text{Eq. 5.58})$$

em que  $G_{m\text{NH}_3}$  é dado pela Eq. 5.13 e  $G_{mv}$  pela Eq.5.14.

Devido à necessidade de proceder à validação do modelo de equilíbrio descrito usando um método alternativo, independente, de determinar a mensuranda  $G_{m1}$  a partir do caudal mássico evaporado de vapores de água e  $\text{NH}_3$  procedeu-se à realização de ensaios de evaporação. Durante os ensaios de evaporação foram monitorizadas as variáveis do modelo de medida e calculados os caudais de evaporação instantâneos, como demonstrado na secção seguinte.

Adicionalmente, para cada ensaio de evaporação foram efectuadas medidas da massa inicial e final da solução após um determinado período de ensaio, bem como do caudal de agente de vaporização ( $G_{m0}$ ) e da concentração inicial e final em  $\text{NH}_3$  da solução. Este procedimento permite dispor de um modelo da mensuranda alternativo e proceder ao cálculo da incerteza expandida respectiva.

Nestas circunstâncias é possível a comparação das mensurandas e respectivas incertezas.

### 5.8.1 INCERTEZA DE $G_{m1}$ COM BASE NO MODELO DE EQUILÍBRIO

Tendo em conta à Eq. 5.3 e Eq. 5.4, a função de medida da mensuranda associada ao cálculo do caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação é caracterizada pelas fontes de incerteza: caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ), fracção molar de vapor de água à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ) e fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação ( $y_{\text{NH}_3,1}$ ). Nestas circunstâncias a variável dependente pode ser generalizada por:

$$G_{m1} = f(G_{m0}, y_{v1}, y_{\text{NH}_3,1}) \quad (\text{Eq. 5.59})$$

Considerando o balanço mássico dada pela Eq. 5.58 e tendo em conta as Eqs. 5.13 e 5.14 aplicadas a uma mistura de gás de arraste seca ( $y_{v,0}=0$ ) e isenta de  $\text{NH}_3$  ( $y_{\text{NH}_3,0}=0$ ), e ainda a Eq. 5.9, pode deduzir-se que a função de medida da mensuranda ( $G_{m1}$ ) associada às suas grandezas de entrada é dada por:

$$G_{m1} = G_{m0} \left( 1 + \frac{M_v y_{v1} + M_{\text{NH}_3} y_{\text{NH}_3,1}}{M_0 (1 - y_{v1} - y_{\text{NH}_3,1})} \right) \quad (\text{Eq. 5.60})$$

A incerteza associada à medida do caudal mássico do gás de arraste encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.8.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade do caudal mássico do gás de arraste, da fracção molar de vapor à saída do vaso e da fracção molar de amoníaco à saída do vaso relativamente ao caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $c_{Gm}$ ,  $c_{yv}$  e  $c_{yN}$ ) dados pela Eq. 5.61, Eq. 4.62 e Eq. 5.63 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.60 (de acordo com a Eq. 2.52).

$$c_{Gm} = \frac{dG_{m1}}{dG_{m0}} = 1 + \frac{y_{v1} M_v + y_{\text{NH}_3,1} M_{\text{NH}_3}}{(1 - y_{v1} - y_{\text{NH}_3,1})} \quad (\text{Eq. 5.61})$$

$$c_{yv} = \frac{dG_{m1}}{dy_{v1}} = \frac{-G_{m0} (y_{\text{NH}_3,1} - M_v)}{M_0 (y_{v1} + y_{\text{NH}_3,1} - 1)^2} \quad (\text{Eq. 5.62})$$

$$c_{yN} = \frac{dG_{m1}}{dy_{\text{NH}_3,1}} = \frac{-G_{m0} (y_{\text{NH}_3,1} - 17)}{M_0 (y_{v1} + y_{\text{NH}_3,1} - 1)^2} \quad (\text{Eq. 5.63})$$

Para as condições experimentais adoptadas e na preparação de uma mistura gasosa de amoníaco requerendo os seguintes valores típicos:

$$\begin{aligned} G_{m0} &= 0,254 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \\ y_{v1} &= 0,019 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G \\ y_{\text{NH}_3,1} &= 0,004 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_G \end{aligned}$$

os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ), fracção molar de vapor de água ( $y_{v1}$ ) e fracção molar de amoníaco ( $y_{\text{NH}_3,1}$ ) em relação à mensuranda

( $G_{m1}$ ) são de  $1,01 (g \text{ min}^{-1}) (g \text{ min}^{-1})^{-1}$ , de  $0,17 (g \text{ kmol}_G) (\text{min kmol}_v)^{-1}$  e de  $0,16 (g \text{ kmol}_G) (\text{min kmol}_{NH_3})^{-1}$ , respectivamente.

A Tabela 5.13 apresenta os coeficientes de sensibilidade dos diferentes caudais mássicos calculados através do modelo descrito anteriormente.

Tabela 5.13 - Coeficientes de sensibilidade do caudal mássico à saída do vaso de evaporação,  $G_{m1}$

$G_{m1}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial y_{V1}}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial y_{NH31}}$	$\frac{\partial y_{VM}}{\partial G_{m0}}$
<b>0,134</b>	8,9E-2	8,4E-2	1,0
<b>0,258</b>	1,7E-1	1,6E-1	1,0
<b>0,565</b>	3,7E-1	3,5E-1	1,0

### 5.8.2 INCERTEZA DE $G_{m1}$ DE BASE EXPERIMENTAL

A função de medida do caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação (determinado experimentalmente) é caracterizada pelas fontes de incerteza: caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ), massa inicial do vaso ( $m_i$ ) antes do ensaio de evaporação, massa final do vaso ( $m_f$ ) depois do ensaio de evaporação e o tempo ( $t$ ) como é enunciado na Eq. 4.70. Nestas circunstâncias pode ser generalizada da seguinte forma:

$$G_{m1} = f(m_i, m_f, t, G_{m0}) \quad (\text{Eq. 4.69})$$

onde,

$$G_{m1} = G_{m0} + \frac{m_f - m_i}{t} \quad (\text{Eq. 4.70})$$

Com  $G_{m0}$  em  $g \text{ min}^{-1}$ ,  $m_f$  e  $m_i$  em gramas ( $g$ ) e  $t$  em segundos ( $s$ ).

As incertezas associadas às medidas do caudal mássico do gás de arraste e da duração do ensaio encontram-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

#### 5.8.2.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da massa da solução de trabalho antes e após de evaporada e da duração do ensaio de evaporação em relação ao caudal mássico de gases à saída do vaso de

evaporação ( $c_{mf}$ ,  $c_{mi}$  e  $c_t$ ) dados pela Eq. 5.71, Eq. 5.72 e Eq. 5.73 foram determinados a partir de diferenciação analítica da Eq. 5.70,

$$c_{mf} = \frac{dG_{m1}}{dm_f} = \frac{1}{t} \quad (\text{Eq. 5.71})$$

$$c_{mi} = \frac{dG_{m1}}{dm_i} = -\frac{1}{t} \quad (\text{Eq. 5.72})$$

$$c_t = \frac{dG_{m1}}{dt} = -\frac{m_f + m_i}{t^2} \quad (\text{Eq. 5.73})$$

Conforme se depreende da função mensuranda, o coeficiente de sensibilidade do caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ) associado à mensuranda é unitário.

Para as condições experimentais adoptadas e tomando como exemplo o ensaio nº14 de evaporação de amónia (ver Tabela C 3), ou seja, utilizando os seguintes valores típicos:

$$G_{m0,N_2} = 0,132g \cdot min^{-1}$$

$$m_i = 199,39g$$

$$m_f = 197,61g$$

$$t = 215min$$

Os coeficientes de sensibilidade das variáveis de entrada: massa inicial e final de solução ( $m_i$  e  $m_f$ ) e tempo ( $t$ ) em relação à mensuranda ( $G_{m1}$ ) são de  $-0,0024 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,0024 \text{ min}^{-1}$  e  $-9,8 \cdot 10^{-6} \text{ g min}^{-2}$ , respectivamente.

A Tabela 5.14 apresenta os coeficientes de sensibilidade dos diferentes caudais mássicos obtidos experimentalmente.

Tabela 5.14 Coeficientes de sensibilidade do caudal mássico experimental à saída do vaso de evaporação,  $G_{m1}$

$G_{m1}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial m_f}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial m_i}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial t}$	$\frac{\partial G_{m1}}{\partial G_{m0}}$
<b>0,258</b>	2,4E-3	-2,4E-3	-9,8E-6	1
<b>0,562</b>	2,3E-3	-2,3E-3	-1,4E-5	1

## 5.9 INCERTEZA DE MISTURAS GASOSAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMONÍACO

Seguidamente, esta mistura gasosa pode ser diluída com um dado caudal mássico de gás de diluição ( $G_{m2}$ ) de composição molar conhecida ( $y_{i2}$ ) dando origem a uma mistura com um caudal mássico ( $G_{mM}$ ) dado pela Eq. 2.20 e composição ( $y_{iM}$ ) determinada por balanço mássico de acordo com a Eq. 2.19.

### 5.9.1 ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA - $y_{NH3M}$

A função de medida da fracção molar de amoníaco na mistura gasosa final é caracterizada pelas variáveis de entrada: caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ), caudal mássico do gás de diluição ( $G_{m2}$ ) e fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação,  $y_{NH3,1}$ , (ver Eq. 5.3) e pode ser representada, genericamente, da seguinte forma:

$$y_{NH3,M} = f(G_{m1}, G_{m2}, y_{NH3,1}) \quad (\text{Eq. 5.74})$$

ou seja, a função de medida que permite determinar a concentração de amoníaco na mistura final é dada por:

$$y_{NH3,M} = \frac{\frac{y_{NH3,1} G_{m1}}{M_1} + \frac{y_{NH3,2} G_{m2}}{M_2}}{\frac{G_{m1}}{M_1} + \frac{G_{m2}}{M_2}} \quad (\text{Eq. 5.75})$$

em que  $M_1 = \sum y_{i1} M_i$  (Eq. 5.76) e  $M_2 = \sum y_{i2} M_i$  (Eq. 5.77).

A fracção molar de amoníaco no gás de diluição ( $y_{NH3,2}$ ) é nula. Foi adoptada uma aproximação quanto à massa molar da mistura gasosa pela massa molar de azoto, sabendo que o erro sistemático cometido é por excesso inferior a 2% (fracção molar de vapor de água e amoníaco, em equilíbrio, nas condições de operação).

A incerteza associada à medida do caudal mássico do gás de diluição encontra-se na Tabela E 1 do Anexo E4.

## 5.9.1.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE

Os coeficientes de sensibilidade da fracção molar à saída do vaso, do caudal mássico do gás de arraste e de diluição relativamente à fracção molar da mistura gasosa final ( $c_{yN}$ ,  $c_{Gm1}$ ,  $c_{Gm2}$ ) dados pela Eqs. 5.78, 5.79 e 5.80 foram determinados a partir da diferenciação analítica da Eq. 5.75 (de acordo com a Eq. 2.52),

$$c_{yN} = \frac{\partial y_{NH_3,M}}{\partial y_{NH_3,1}} = \frac{\frac{G_{m1}}{M_{N_2}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)} \quad (\text{Eq. 5.78})$$

$$c_{Gm1} = \frac{\partial y_{NH_3,M}}{\partial G_{m1}} = \frac{\frac{y_{NH_3,1} G_{m2}}{M_{N_2} M_{AirS}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 4.79})$$

$$c_{Gm2} = \frac{\partial y_{NH_3,M}}{\partial G_{m2}} = \frac{-\frac{y_{NH_3,1} G_{m1}}{M_{N_2} M_{AirS}}}{\left( \frac{G_{m1}}{M_{N_2}} + \frac{G_{m2}}{M_{AirS}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 5.80})$$

Para as condições experimentais adoptadas e tomando como exemplo a preparação de uma mistura gasosa de amoníaco contendo 30 ppm ( $y_{NH_3M} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ ), usando azoto como gás de arraste e ar seco como gás de diluição, ou seja,

$$\begin{aligned} G_{m1} &= 0,14 \text{ g min}^{-1} \\ G_{m2} &= 18,98 \text{ g min}^{-1} \\ M_{N_2} &= 28 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{AirS} &= 28,9 \text{ g mol}^{-1} \\ y_{NH_3,1} &= 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G^{-1} \end{aligned}$$

Os coeficiente de sensibilidade das variáveis de entrada: fracção molar de amoníaco à saída do vaso ( $y_{NH_3,1}$ ), caudal mássico de gases à saída do vaso ( $G_{m1}$ ) e caudal mássico do gás de diluição ( $G_{m2}$ ) são de 0,0072 ( $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ ) ( $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ )<sup>-1</sup>,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ )<sup>-1</sup> ( $\text{g min}^{-1}$ )<sup>-1</sup> e  $-1,6 \cdot 10^{-8}$  ( $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ )<sup>-1</sup> ( $\text{g min}^{-1}$ )<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os coeficientes de sensibilidade das diferentes medidas de fracção molar de amoníaco são apresentados na Tabela 5.15.

Os caudais mássicos utilizado para que fosse possível obter a concentração de NH<sub>3</sub> na fase gasosa pretendida foram determinados pelo programa, referido anteriormente, DILAR. Os resultados encontram-se em Anexo (ver Anexo C3).

Tabela 5.15 - Coeficientes de sensibilidade da fracção molar de NH<sub>3</sub> na mistura final,  $y_{NH3M}$

$y_{NH3M}$	$\frac{\partial y_{NH3M}}{\partial y_{NH31}}$	$\frac{\partial y_{NH3M}}{\partial G_{m1}}$	$\frac{\partial y_{NH3M}}{\partial G_{m2}}$
3,0E-5	7,2E-3	1,4E-4	-1,6E-6
9,0E-5	2,1E-2	1,4E-4	-6,8E-6
1,5E-4	3,5E-2	1,4E-4	-1,9E-5
2,1E-4	4,9E-2	1,4E-4	-3,7E-5
2,7E-4	7,5E-2	1,4E-4	-2,8E-5
3,3E-4	7,7E-2	1,4E-4	-4,2E-6

A Figura 5.4 apresenta de uma forma sumária um fluxograma com os procedimentos de cálculo da fracção molar de amoníaco numa mistura gasosa.

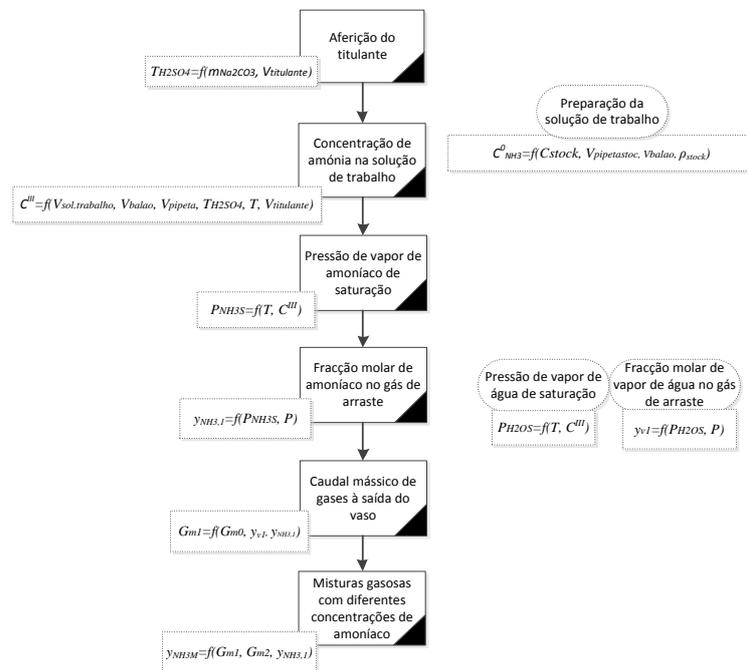


Figura 5.4 – Fluxograma de cálculo da fracção molar de amoníaco numa mistura gasosa



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio do sistema de medição permitiu obter o conjunto de dados apresentados, analisados e discutidos nas secções seguintes. Estes resultados referem-se aos ensaios de calibração simples de sensores de caudal, aos ensaios realizados ao sensor de amoníaco de modo a ser avaliado um modelo de resposta e aos ensaios de preparação de vapores de amoníaco e água. De acordo com a metodologia do Guia GUM foram estimadas as incertezas associadas à preparação de misturas gasosas.

### 6.1 CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE CAUDAL MÁSSICO

Nesta secção apresentam-se os resultados do modelo de resposta dos sensores de caudal mássico, MFM1 e MFM2, que aqui é designado como calibração (verificação/comparação). O equipamento de referência utilizado para o efeito (contador de gás húmido), embora não dispondo de um certificado de calibração, já havia sido usado em estudos anteriores com sensores idênticos, dando origem a resultados de calibração comparáveis aos obtidos através do uso de calibradores certificados [Ferreira, 2008; Rodrigues, 2009].

#### 6.1.1 MFM1 OMRON (0-1 LPM)

A calibração simples do sensor de caudal MFM1 foi efectuada para 13 pontos ao longo da gama de medição e de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

A Tabela 6.1 apresenta os dados da calibração do sensor com azoto e a Figura 6.1 apresenta graficamente o resultado da calibração efectuada ao MFM1 e a respectiva equação de regressão. Após uma análise ao modelo de resposta obtido, verifica-se que a resposta do sensor está de acordo com observações apresentadas em trabalhos anteriores e indicações do fabricante (ver Anexo G3).

#### 6.1.2 MFM2 HONEYWELL (0-5 LPM)

O método de ensaio para estabelecer o modelo de resposta do sensor de caudal Honeywell foi também o da calibração simples. O ensaio deste sensor foi efectuada para 33 pontos ao longo da gama de medição e de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

Com os dados da calibração do sensor com ar seco apresentados na Tabela 6.2, foi elaborado um gráfico (ver Figura 6.2) que apresenta o modelo de resposta associado a esta calibração. Observa-se que a resposta do sensor está de acordo com o apresentado em trabalhos anteriores e o indicado pelo fabricante (ver Anexo G3).

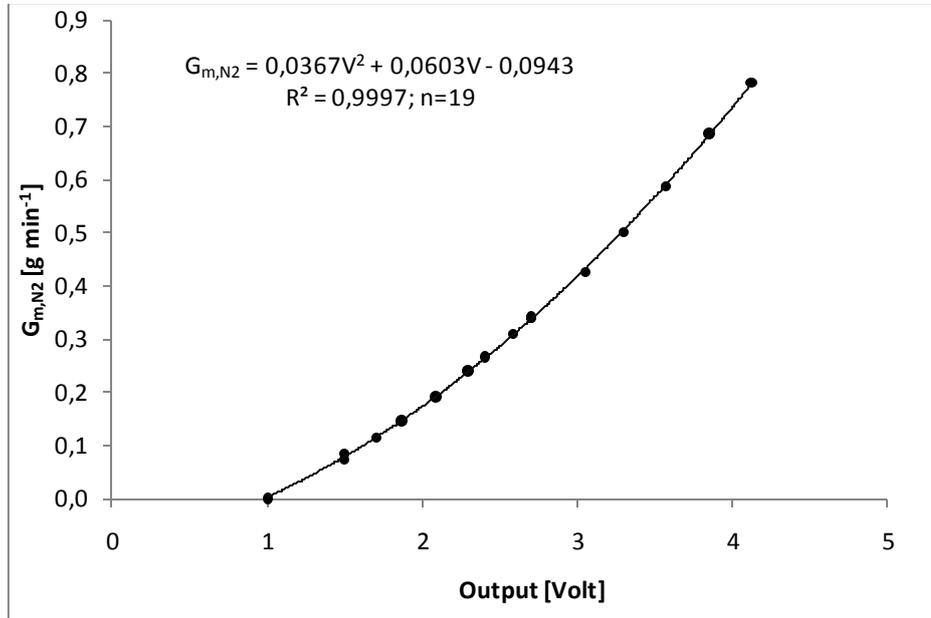


Figura 6.1 - Resultado da calibração do MFM1 com N<sub>2</sub> (04-01-2010)

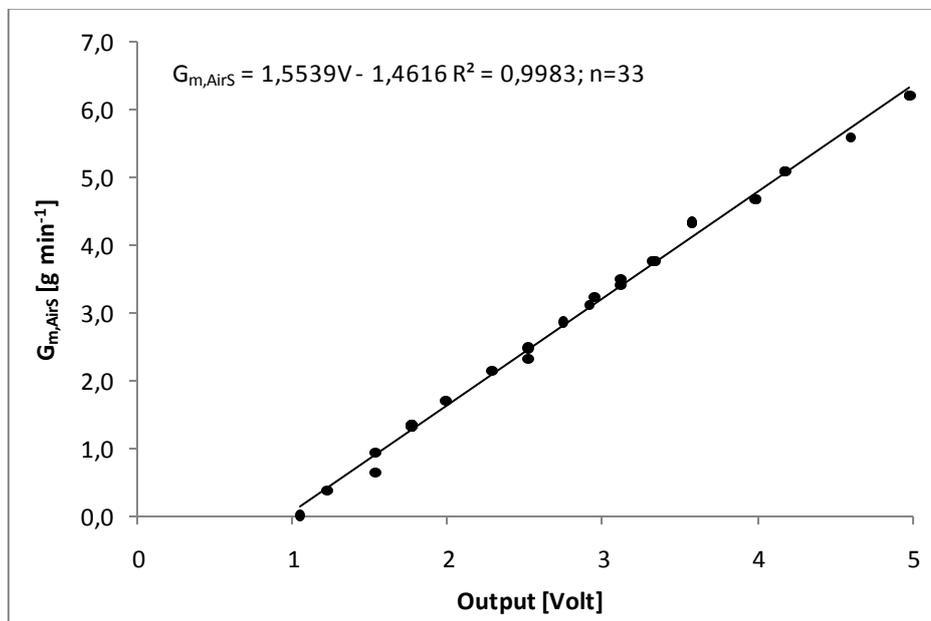


Figura 6.2 - Resultado da calibração do MFM2 com AirS (03-01-2010)

Tabela 6.1 – Resultados da calibração de MFM 1 com N<sub>2</sub> (04-01-2010)

<b>n</b>	<b>M<sub>G</sub> [g mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>v,Ref</sub> [Lpm]</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>G<sub>m,Ref</sub> [g min<sup>-1</sup>]</b>	<b>Output [Volt]</b>
1	28,02	0,000	100949	301,584	0,000	1,003
2	28,02	0,066	100953	302,032	0,075	1,499
3	28,02	0,076	100962	302,294	0,085	1,499
4	28,02	0,102	100976	302,060	0,115	1,708
5	28,02	0,130	100998	301,924	0,146	1,869
6	28,02	0,130	101002	301,921	0,146	1,869
7	28,02	0,170	101004	302,359	0,192	2,088
8	28,02	0,170	101004	302,428	0,192	2,089
9	28,02	0,276	101010	302,970	0,310	2,588
10	28,02	0,237	101016	303,114	0,266	2,407
11	28,02	0,214	101019	302,860	0,240	2,295
12	28,02	0,303	101023	302,791	0,341	2,707
13	28,02	0,303	101023	303,076	0,341	2,709
14	28,02	0,379	101023	303,007	0,426	3,056
15	28,02	0,446	101026	302,734	0,502	3,302
16	28,02	0,446	101029	302,719	0,502	3,307
17	28,02	0,523	101031	302,854	0,588	3,577
18	28,02	0,607	101034	300,925	0,687	3,853
19	28,02	0,690	101036	299,699	0,783	4,127

Tabela 6.2 - Resultados da calibração do MFM2 com AirS (03-01-2010)

<b>n</b>	<b>M<sub>G</sub> [g mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>G<sub>v,Ref</sub> [Lpm]</b>	<b>P [Pa]</b>	<b>T [K]</b>	<b>G<sub>m,Ref</sub> [g min<sup>-1</sup>]</b>	<b>Output [Volt]</b>
1	28,97	0,000	101696	289,504	0,000	1,047
2	28,97	0,000	101689	289,395	0,000	1,048
3	28,97	0,303	101690	289,093	0,372	1,221
4	28,97	0,303	101692	288,984	0,372	1,221
5	28,97	0,303	101691	288,992	0,372	1,221
6	28,97	0,514	101694	289,106	0,630	1,533
7	28,97	0,759	101691	289,315	0,929	1,532
8	28,97	1,084	101691	289,412	1,327	1,768
9	28,97	1,084	101696	289,292	1,327	1,769
10	28,97	1,084	101696	289,133	1,328	1,768
11	28,97	1,379	101692	289,197	1,689	1,986
12	28,97	1,379	101693	289,243	1,689	1,989
13	28,97	1,379	101695	289,079	1,690	1,987
14	28,97	1,751	101696	289,165	2,145	2,285
15	28,97	1,750	101699	289,209	2,145	2,285
16	28,97	1,896	101706	289,319	2,322	2,521
17	28,97	2,023	101700	289,132	2,479	2,521
18	28,97	2,334	101703	289,234	2,860	2,747
19	28,97	2,639	101698	289,326	3,231	2,947
20	28,97	2,529	101701	288,548	3,106	2,914
21	28,97	2,844	101701	288,162	3,497	3,115
22	28,97	2,759	101702	287,635	3,398	3,116
23	28,97	3,036	101697	286,844	3,749	3,317
24	28,97	3,033	101688	286,464	3,751	3,346
25	28,97	3,500	101699	286,563	4,328	3,576
26	28,97	3,500	101696	286,954	4,322	3,578
27	28,97	3,793	101702	288,064	4,666	3,993
28	28,97	3,793	101704	288,576	4,657	3,988
29	28,97	4,138	101704	288,903	5,075	4,179
30	28,97	4,138	101707	288,911	5,075	4,181
31	28,97	4,552	101702	288,736	5,585	4,605
32	28,97	5,055	101704	288,978	6,198	4,986
33	28,97	5,055	101704	288,905	6,200	4,978

## 6.2 CASO DE ESTUDO 1

Os ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O foram realizados com a finalidade de comparar, ao fim dado período de tempo, a massa de H<sub>2</sub>O evaporada esperada de acordo com o modelo de equilíbrio atrás desenvolvido, com a massa de água evaporada observada experimentalmente através de ensaio em condições controladas. Caso os resultados fossem sensivelmente idênticos, seria assim possível validar todo o procedimento experimental inerente e garantir a condição de equilíbrio entre a fase gasosa e a fase líquida.

Como já referido anteriormente, no âmbito dos processos metrológicos é importante determinar as incertezas associadas aos procedimentos da cadeia de medida. Através da metodologia apresentada pelo Guia GUM foi calculada a incerteza expandida associada ao resultado da medição (massa de água evaporada).

### 6.2.1 RESULTADOS OBSERVADOS

Foram realizados 16 ensaios de evaporação (ver Anexo C1), num total de 87 horas, dos quais foram seleccionados 11. Os restantes foram descartados com a justificação de as condições gerais de operação não serem mantidas, como por exemplo: instabilidade dos caudais, variações bruscas na temperatura e pressão, entre outros.

De acordo com os pressupostos estudados na secção 2.2.3 foi verificado que as condições de ensaio de evaporação são reprodutíveis. Alguns parâmetros que influenciam a hidrodinâmica de um escoamento bifásico (gás/líquido) foram identificados. Observou-se que as bolhas possuem um diâmetro ( $d$ ) variável entre 1 e 2 mm<sub>vaso</sub>, o vaso de evaporação tem um diâmetro interno ( $D$ ) de 6 cm<sub>vaso</sub>, a altura do líquido a evaporar é de 7 cm<sub>vaso</sub> e o tempo de residência das bolhas ( $t$ ) observado é de, aproximadamente, 0,1s.

No início de cada ensaio, o sistema de aquisição de dados solicitava a massa de água inicial no vaso de evaporação ( $m_{sol}(0)$ ) e eram registados (a intervalos de tempo de 2 segundos) a pressão atmosférica ( $P$ ), a temperatura da água no vaso ( $T$ ) e o caudal mássico de gás de arraste admitido ao vaso de evaporação ( $G_{m0}(t)$ ), a partir da leitura de sensores. Para cada registo era ainda acrescentado o caudal volumétrico do gás de arraste ( $G_{v0}(t)$ ), o caudal de vapor arrastado ( $G_{mv}(t)$ ) descrito pela Eq. 4.28, a composição gasosa da mistura de saída (ver Eq. 4.23) e a massa de água que permanece a cada instante no vaso (ver Eq. 4.30).

As condições médias gerais de operação durante o ensaio, a massa final de solução calculada pelo modelo e a massa de solução observada para os vários ensaios de evaporação, de acordo com as

Eqs. 4.30 e 4.31, respectivamente, encontram-se na Tabela 6.3 e podem ser visualizados na Figura 6.3.

Tabela 6.3- Condições de ensaio e massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O

Ensaio	Tempo [min]	P [Pa]	T [K]	G <sub>m1</sub> [g min <sup>-1</sup> ]	G <sub>v,AirS</sub> [Lpm]	m <sub>sol,inic.</sub> [g]	m <sub>final,sol.obs.</sub> [g]	m <sub>final,sol.calc.</sub> [g]
1	454	102057	290,52	0,85	0,69	198,10	193,17	193,43
2	422	101906	288,18	0,74	0,60	193,05	189,52	189,76
3	472	101575	287,37	0,53	0,43	196,76	194,20	194,27
4	384	102455	288,54	0,51	0,41	199,47	197,21	197,40
5	437	102216	287,77	0,61	0,49	196,37	193,20	193,67
6	320	101958	290,85	0,49	0,40	185,01	182,98	183,06
7	205	101612	290,45	0,48	0,39	208,33	207,02	207,14
8	160	102030	294,26	0,46	0,38	202,76	201,50	201,63
9	330	101953	292,41	0,49	0,40	197,28	194,97	195,06
10	280	100404	293,72	0,49	0,41	190,21	188,00	188,14
11	215	100578	293,81	0,47	0,39	187,21	185,63	185,69

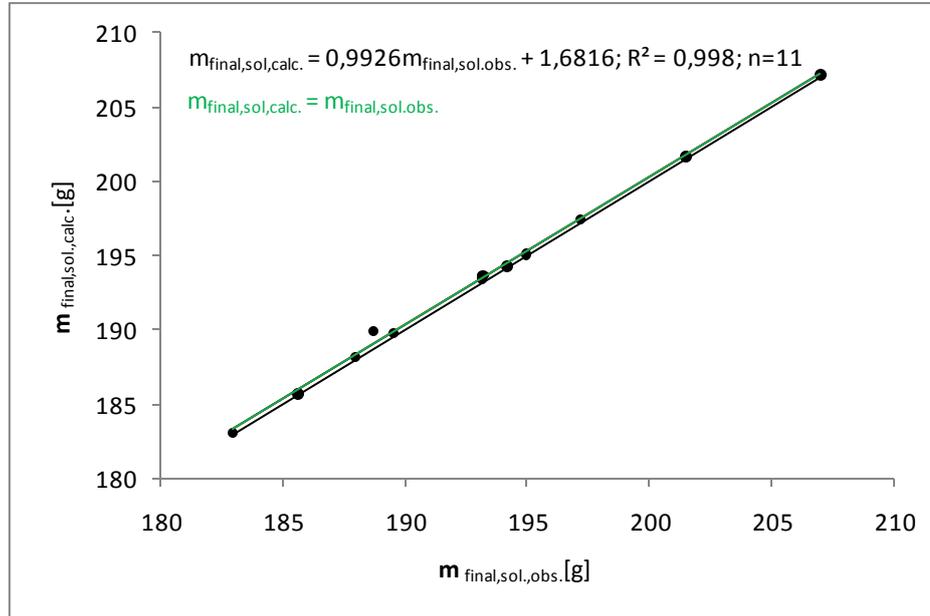


Figura 6.3 - Massa final de solução calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O

A tabela 6.4 apresenta a massa de H<sub>2</sub>O evaporada calculada de acordo com o modelo de equilíbrio proposto neste trabalho (ver Eq. 4.29), a massa de água evaporada observada experimentalmente

(ver Eq. 4.32) e o desvio absoluto ( $\Delta$ ) e relativo ( $\epsilon$ ) entre os dois resultados (ver Eqs. 6.1 e 6.2). Os resultados são representados graficamente através da Figura 6.4.

Tabela 6.4 – Massa de H<sub>2</sub>O evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O

Ensaio	$m_{H_2O, evap., obs.} [g]$	$m_{H_2O, evap., calc.} [g]$	$\epsilon m_{H_2O, evap.}$	$\Delta m_{H_2O, evap.} [g]$
1	4,93	4,67	0,05	0,26
2	3,53	3,29	0,07	0,24
3	2,56	2,49	0,03	0,07
4	2,26	2,07	0,08	0,19
5	3,17	2,70	0,15	0,47
6	2,03	1,95	0,04	0,08
7	1,31	1,19	0,09	0,12
8	1,26	1,13	0,11	0,13
9	2,31	2,22	0,04	0,09
10	2,21	2,07	0,06	0,14
11	1,58	1,52	0,04	0,06

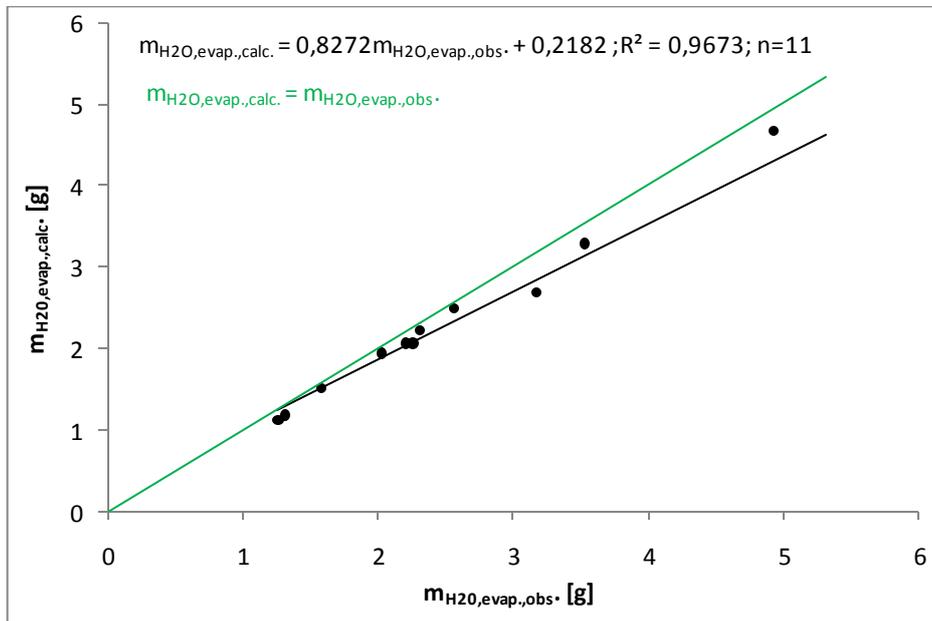


Figura 6.4 - Massa de H<sub>2</sub>O evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O

$$\Delta m_{H_2O, evap.} = m_{H_2O, evap., obs.}(t) - m_{final, sol., calc.}(t) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

$$\epsilon m_{H_2O, evap.} = \frac{m_{H_2O, evap., obs.}(t) - m_{final, sol., calc.}(t)}{m_{H_2O, evap., obs.}(t)} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

### 6.2.2 INCERTEZA EXPANDIDA

Como referido anteriormente, o cálculo da incerteza expandida associada à evaporação de H<sub>2</sub>O foi realizada através da metodologia descrita no Guia GUM (1995) e todo o procedimento teve como base a compreensão científica dos princípios teóricos envolvidos e a experiência prática (ver secção 2.4 e 4). A avaliação da incerteza de medição funciona, assim, como uma técnica de validação do método utilizado para a preparação de misturas gasosas contendo vapor de água.

#### 6.2.2.1 FRACÇÃO MOLAR DE VAPOR DE ÁGUA NO GÁS DE ARRASTE DE ACORDO COM O MODELO DE EQUILÍBRIO

Nesta secção são apresentadas as incertezas expandidas associadas às mensurandas dadas pela pressão de vapor de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) e pela fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $y_{v,l}$ ). Quanto à primeira mensuranda, esta é influenciada apenas pela temperatura (grandeza de entrada  $T$ ) tendo em conta o modelo apresentado (ver Eq. 4.1). A incerteza expandida referida pode ser observada na Tabela 6.7. Recorda-se que a incerteza da temperatura do processo de medida foi caracterizada anteriormente [Rodrigues, 2009].

Considerando o valor típico da temperatura (290K) nos ensaios de evaporação da água (ver secção 4.3.1 e Tabela 6.7) o resultado da medição é de  $1917 \pm 150 Pa_{H_2O}$ , correspondendo a uma incerteza relativa ( $U_r$ ) de, aproximadamente, 8%. Contudo, se a incerteza expandida da temperatura (ver Tabela E 2) pudesse ser reduzida para 0,5 K, poder-se-ia verificar que a incerteza da mensuranda dada pela pressão de vapor de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) seria de apenas  $62 Pa_{H_2O}$  ( $U_r = 3,25\%$ ).

Relativamente à segunda mensuranda, o resultado da medição tem como fontes de incerteza a pressão parcial de vapor de água  $P_{H_2O,S}$  e a pressão atmosférica  $P$ . Pode concluir-se que a incerteza expandida da mensuranda é condicionada largamente pela incerteza da medida da pressão de vapor, conforme se observa na Tabela 6.8 e que o resultado da medição da fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação é de  $0,019E-2 \pm 0,0015 kmol_v kmol_G^{-1}$ . Através do gráfico existente na mesma tabela observa-se que a contribuição da incerteza padrão ( $u_f(y)$ ) da fonte de incerteza  $P_{H_2O,S}$  é de 99% e a da pressão absoluta ( $P$ ) de 1%, de acordo com a Eq. 2.51.

Da mesma forma que na primeira mensuranda, se a incerteza expandida da temperatura (ver Tabela E 2) fosse reduzida para 0,5K, verificar-se-ia que a incerteza expandida da fracção molar de vapor à saída do vaso seria apenas de  $0,0006,3 kmol_v kmol_G^{-1}$  ( $U_r = 3,34\%$ ).

### 6.2.2.2 CAUDAL MÁSSICO DE GASES À SAÍDA DO VASO DE EVAPORAÇÃO ( $G_{ml}$ )

Em relação à mensuranda dada pelo caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{ml}$ ) como descrito na Eq. 4.42 esta apresenta uma incerteza expandida de  $0,014 \text{ g min}^{-1}$  associada a estimativa da grandeza de saída (ver Tabela C 7) de  $0,563 \text{ g min}^{-1}$ . Através da Tabela 6.9 constata-se que a variável de entrada que apresenta maior contribuição para a incerteza padrão (ver Eq. 2.51) é o caudal mássico do gás de arraste ( $G_{m0}$ ) com 96%. No entanto, se pudesse ser reduzida a incerteza expandida do caudal mássico do gás de arraste (ver Tabela E 2) para 1% do valor medido pelo sensor de fluxo mássico a incerteza expandida seria de  $0,0058 \text{ g min}^{-1}$  ( $U_r = 1,03\%$ ).

### 6.2.2.3 MISTURAS GASOSAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE ÁGUA

Tal como referido na secção 4.3.2. a preparação de misturas gasosas contendo vapor de água baseia-se no pressuposto, de que o processo de evaporação origina uma mistura gasosa com uma composição em vapores ( $y_{vl}$ ) dependente da pressão absoluta  $P$ , da temperatura  $T$ , como verificado na secção 6.2.1. Assim, para obter misturas gasosas contendo vapor de água com diferentes concentrações, há necessidade de proceder à diluição da mistura (saturada) à saída do vaso de evaporação  $G_{ml}$  com um caudal de gás de diluição  $G_{m2}$ , como descrito na Eq. 4.46.

Para determinar as variáveis de entrada que afectam a mensuranda só falta referir as duas fontes de incerteza relacionadas com a resolução dos dispositivos sensores de fluxo mássico MFM1 e MFM2, que ao longo do processo de cálculo se verifica que a contribuição para as suas incertezas padrão são praticamente nulas (nunca superior a 1%).

De acordo com as Tabelas 6.10, 6.12, 6.14, 6.16 e 6.18 foi construída uma tabela resumo (ver Tabela 6.5) das incertezas expandidas associadas ao processo de preparação de misturas gasosas com diferentes fracções molares de vapor de água<sup>29</sup>. Através das mesmas, observa-se que as contribuições para a incerteza padrão (constantes ao longo da medição) resultante da estimativa das variáveis de entrada: fracção molar de vapor ( $y_{vl}$ ), caudal mássico do gás de arraste ( $G_{ml}$ ) e caudal mássico do gás de diluição são de 97%, 2% e 1%, respectivamente. As incertezas relativas correspondentes a cada uma das estimativas da grandeza de saída foram praticamente constantes, apresentando um valor de aproximadamente 8%.

---

<sup>29</sup> A selecção das diferentes fracções molares de vapor foi efectuada de modo a ser possível preparar misturas gasosas com 10%, 25%, 50%, 75% e 90% de Humidade Relativa (ver Anexo C1).

Na Figura 6.5 podem ser visualizada a evolução das incertezas expandidas associadas a cada estimativa da fracção molar à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ), mantendo como constante o caudal mássico de gases ( $G_{m1}$ ) e variando o caudal do gás de diluição ( $G_{m2}$ ).

Analogamente à secção anterior se a incerteza expandida da temperatura pudesse ser reduzida para  $0,5K$  a incerteza expandida associada a uma mistura gasosa de , por exemplo,  $0,017 \text{ kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$  seria de  $0,00057 \text{ kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$  ( $U_r = 3,34\%$ ).

Tabela 6.5 – Quadro resumo das incertezas expandidas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de fracção molar de vapor de água,  $y_{v1}$

$y_{v1}$ [ $\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	$U$ [ $\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$ ]
<b>1,9E-03</b>	1,50E-04
<b>4,7E-03</b>	3,80E-04
<b>9,5E-03</b>	7,70E-04
<b>1,4E-02</b>	1,20E-03
<b>1,7E-02</b>	1,40E-03

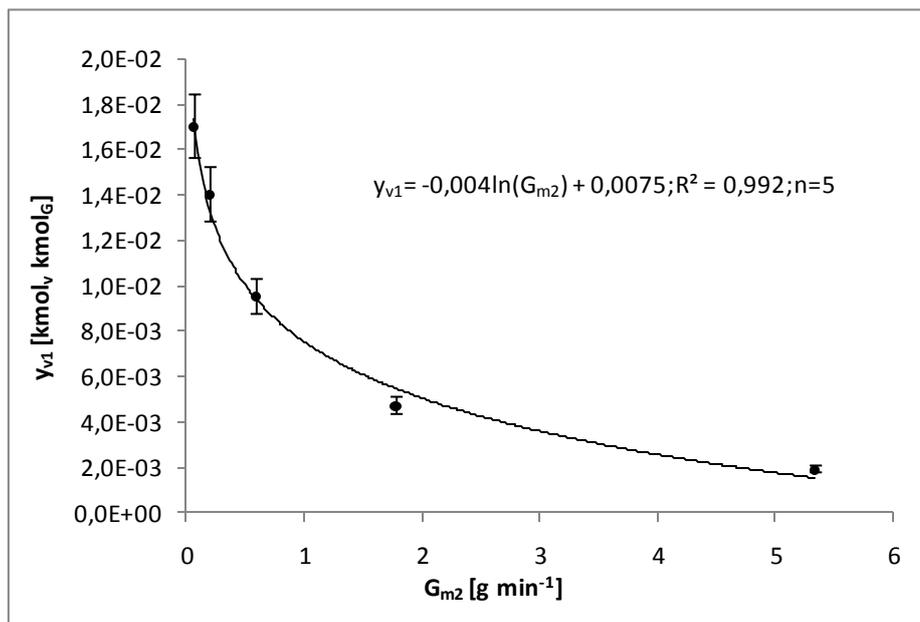


Figura 6.5 – Incerteza da fracção molar de vapor de água em função do caudal de diluição

#### 6.2.2.4 HUMIDADE RELATIVA NUMA MISTURA GASOSA

Analogamente à secção anterior e através das Tabelas 6.11, 6.13, 6.15, 6.17 e 6.19 foi construída uma tabela resumo (ver Tabela 6.6) das diferentes incertezas expandidas, associadas à mensuranda HR e, influenciadas pelas grandezas de entrada: fracção de vapor à saída do vaso de evaporação,

pressão de vapor de saturação e pressão absoluta. Os valores das incertezas relativas correspondentes a cada estimativa da mensuranda são constantes e aproximadamente de 11%.

As contribuições da incerteza padrão (ver Eq. 2.51) das variáveis de entrada variam ao longo da gama de medida adoptada. Nestas circunstâncias, a contribuição da incidência padrão da fracção molar à saída do evaporador ( $y_{v1}$ ) varia entre 51% e 54% e relativamente à pressão de vapor de saturação ( $P_{H_2O,s}$ ) entre 46% e 49. Salienta-se que a contribuição ( $u_i(y)$ ) da fracção molar de vapor e pressão de vapor de saturação aumenta com o aumento da humidade relativa na misturas gasosas.

Tabela 6.6 – Quadro resumo das incertezas expandidas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de Humidade Relativa, HR

HR [%]	$U$ [%]
10	1,1
25	2,8
50	5,7
75	8,6
90	10,3

Conforme a analogia seguida anteriormente, se a incerteza expandida da temperatura pudesse ser reduzida para 0,5K, a incerteza expandida associada a uma mistura gasosa contendo 90% de HR seria de 4,8% ( $U_r = 5,4\%$ ).

#### 6.2.2.5 MASSA DE ÁGUA EVAPORADA NUM ENSAIO

Nesta secção, é apresentada a incerteza expandida associada à massa de água evaporada durante um ensaio de evaporação ( $m_{H_2O\text{evapcalc}}$ ). Esta mensuranda, é influenciada pelas fontes de incerteza: caudal mássico à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ), fracção molar à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ) e duração do ensaio ( $\Delta t$ ), tendo em conta o modelo apresentado (ver Eq. 4.59).

A incerteza expandida associada à massa de água evaporada durante ensaio nº10 ( $m_{H_2O\text{evapcalc}} = 3,24 g_{H_2O}$ ) é de 0,32  $g_{H_2O}$ , apresentando uma incerteza relativa de 10%, como apresentado na Tabela 6.20. Através do gráfico existente na mesma tabela observa-se que a contribuição da incerteza padrão (ver Eq. 2.51) das variáveis de entrada: fluxo mássico à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ), fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ) e duração do ensaio ( $\Delta t$ ) são 0%, 59% e 41%, respectivamente. Contudo, se a incerteza expandida da temperatura pudesse ser reduzida para 0,5K, a incerteza expandida associada à massa de água evaporada durante o ensaio nº10, seria de 0,21  $g_{H_2O}$  ( $U_r = 6,5\%$ ).



Tabela 6.7 – Balanço da incerteza da pressão parcial de vapor de água  $P_{H_2O,S}$  à saída do vaso de evaporação de  $H_2O$

Variável de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
T	1,2	K	N	3,6E-01	0,6	1,2E+02	$P_{a_{H_2O}} K^{-1}$	50	7,3E+01

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
T [K]	290	Incerteza Padrão	7,3E+01
$P_{H_2O,S}$ (290K) [Pa <sub>H<sub>2O</sub></sub> ]	1917	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
		Factor de Expansão	2,1
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>150</b>
		Incerteza relativa [%]	7,8
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1917 ± 150</b>

**Distribuição da Incerteza**

Tabela 6.8 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água  $y_{v1}$  de 1,9E3 kmol<sub>v</sub> kmol<sub>G</sub><sup>-1</sup>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$P_{H_2O,S}$	1,5E+02	$P_{a_{H_2O}}$	N	5,6E+03	7,5E+01	9,9E-06	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) Pa^{-1}_{H_2O}$	50	7,4E-04
P	60	Pa	N	9,0E+02	3,0E+01	-1,9E-07	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) Pa^{-1}$	50	5,6E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
T [K]	2,9E+02	Incerteza Padrão	7,4E-04
P [Pa]	1,0E+05	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$P_{H_2O,S}$ (290K) [Pa]	1,9E+03	Factor de Expansão	2,1
$y_{v1}$ [kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]	1,9E-2	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,5E-03</b>
		Incerteza relativa [%]	8,0
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1,9E-2 ± 1,5E-3</b>

**Distribuição da Incerteza**

Tabela 6.9- Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  calculado nos ensaios de evaporação de  $H_2O$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$kmol_v kmol_G^{-1}$	N	5,7E-07	7,6E-04	3,7E-01	$(g kmol_G) (min kmol_v)^{-1}$	50	2,8E-04
$G_{m0}$	0,014	$g min^{-1}$	N	4,8E-05	7,0E-03	1,0E+00	$(g min^{-1}) (g min^{-1})^{-1}$	50	7,0E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $g min^{-1}$ ]	0,563	Incerteza Padrão	7,0E-03
$G_{m0}$ [ $g min^{-1}$ ]	0,556	Nº G.Liberdade Efectivos	5,0E+01
$M_0$ [ $g mol^{-1}$ ]	2,8E+01	Factor de Expansão	2,1
$y_{v1}$ [ $kmol_v kmol_G^{-1}$ ]	0,019	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,014</b>
		Incerteza relativa [%]	2,6
		<b>Resultado da medição</b>	<b>0,563 ± 0,014</b>

**Distribuição da Incerteza**

- yv1
- Gm0

Tabela 6.10 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água  $y_{v1}$  de  $1,9E-3 kmol_v kmol_G^{-1}$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$kmol_v kmol_G^{-1}$	N	5,7E-07	7,6E-04	9,8E-02	$(kmol_v kmol_G) (kmol_v kmol_G)^{-1}$	50	7,4E-05
$G_{m1}$	0,014	$g min^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	6,1E-05	$(kmol_v kmol_G^{-1} g) (g min^{-1})^{-1}$	50	4,4E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$g min^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	6,1E-05	$(kmol_v kmol_G^{-1} g) (g min^{-1})^{-1}$	500000	1,8E-08
$G_{m2}$	0,1335	$g min^{-1}$	N	4,5E-03	6,7E-02	-3,1E-05	$(kmol_v kmol_G^{-1} g) (g min^{-1})^{-1}$	50	2,1E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$g min^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-3,1E-05	$(kmol_v kmol_G^{-1} g) (g min^{-1})^{-1}$	500000	9,0E-09

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $g min^{-1}$ ]	0,56	Incerteza Padrão	7,4E-05
$G_{m2}$ [ $g min^{-1}$ ]	5,341	Nº G.Liberdade Efectivos	5,0E+01
$M_{N2}$ [ $g mol^{-1}$ ]	2,8E+01	Factor de Expansão	2,1
$M_{Ar}$ [ $g mol^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,5E-04</b>
$y_{vM}$ [ $kmol_v kmol_G^{-1}$ ]	1,9E-03	Incerteza relativa [%]	8,1
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1,9E-3 ± 1,5E-4</b>

**Distribuição da Incerteza**

- yv
- Gm1
- Resolução Gm1
- Gm2
- Resolução Gm2

Tabela 6.11 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 10%

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	1,5E-4	kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup>	N	5,8E-09	7,6E-05	5,3E+03	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> ) (kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> ) <sup>-1</sup>	50	0,45
P	60	Pa <sup>-1</sup>	N	9,0E+02	3,0E+01	9,9E-05	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) Pa <sup>-1</sup>	50	0,0030
P <sub>H2OS</sub>	1,5E+02	Pa <sup>-1</sup> <sub>H2O</sub>	N	5,6E+03	7,5E+01	-5,2E-03	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) Pa <sup>-1</sup> <sub>H2O</sub>	50	0,39

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	5,6E-01
$y_{vM}$ [kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]	0,0019	Nº G. Liberdade Efectivos	9,9E+01
P <sub>H2OS</sub> (290K) [Pa]	1,9E+03	Factor de Expansão	2,0
<b>HR [%]</b>	<b>10%</b>	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,1</b>
		Incerteza relativa [%]	11
		<b>Resultado da medição</b>	<b>10 ± 1,1</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 0%   ■ 46%   ■ yv  
■ P   ■ PH2O,S  
■ 54%

Tabela 6.12 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água,  $y_{v1}$ , de 4,7E-3 kmol<sub>v</sub> kmol<sub>G</sub><sup>-1</sup>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup>	N	5,7E-07	7,6E-04	2,5E-01	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> ) (kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> ) <sup>-1</sup>	50	1,9E-04
G <sub>m1</sub>	0,014	g min <sup>-1</sup>	N	5,2E-05	7,2E-03	1,3E-04	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) (g min <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	50	9,2E-07
Resolução G <sub>m1</sub>	0,0005	g min <sup>-1</sup>	R	8,3E-08	2,9E-04	1,3E-04	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) (g min <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	500000	3,7E-08
G <sub>m2</sub>	0,1335	g min <sup>-1</sup>	N	4,5E-03	6,7E-02	-4,9E-04	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) (g min <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	50	3,3E-05
Resolução G <sub>m2</sub>	0,0005	g min <sup>-1</sup>	R	8,3E-08	2,9E-04	-4,9E-04	(kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ) (g min <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	500000	1,4E-07

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
G <sub>m1</sub> [g min <sup>-1</sup> ]	0,56	Incerteza Padrão	1,9E-04
G <sub>m2</sub> [g min <sup>-1</sup> ]	5,341	Nº G. Liberdade Efectivos	5,3E+01
M <sub>N2</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	2,8E+01	Factor de Expansão	2,0
M <sub>AirS</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>3,9E-04</b>
$y_{vM}$ [kmol <sub>v</sub> kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]	4,7E-03	Incerteza relativa [%]	8,2
		<b>Resultado da medição</b>	<b>4,7E-3 ± 3,9E-4</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 0%   ■ 0%   ■ 2%  
■ 97%   ■ 1%  
■ Gm1   ■ Resolução Gm1  
■ Gm2   ■ Resolução Gm2

Tabela 6.13 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 25%

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,00039	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	3,8E-08	1,9E-04	5,3E+03	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	1,1
P	60	$\text{Pa}^{-1}$	N	9,0E+02	3,0E+01	2,5E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ Pa}^{-1}$	50	0,0074
$P_{\text{H}_2\text{O,S}}$	1,5E+02	$\text{Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	N	5,6E+03	7,5E+01	-1,3E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	50	0,98

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	1,4
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	0,0047	Nº G. Liberdade Efectivos	9,9E+01
$P_{\text{H}_2\text{O,S}} (290\text{K}) [\text{Pa}]$	1,9E+03	Factor de Expansão	2,0
HR [%]	25%	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>2,9</b>
		Incerteza relativa [%]	<b>11</b>
		<b>Resultado da medição</b>	<b>25 ± 32,8</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 0% ■ 46% ■ 54% ■ 0%

■ yv  
■ P  
■ PH2O,S

Tabela 6.14 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água,  $y_{v1}$ , de  $9,5\text{E-}3 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	5,7E-07	7,6E-04	5,0E-01	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	3,8E-04
$G_{m1}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	1,7E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,2E-06
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,7E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,9E-08
$G_{m2}$	0,0148	$\text{g min}^{-1}$	N	5,5E-05	7,4E-03	-4,0E-03	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,0E-05
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-4,0E-03	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	1,2E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1} [\text{g min}^{-1}]$	0,56	Incerteza Padrão	3,8E-04
$G_{m2} [\text{g min}^{-1}]$	0,59	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$M_{\text{N}_2} [\text{g mol}^{-1}]$	2,8E+01	Factor de Expansão	2,1
$M_{\text{Ar,S}} [\text{g mol}^{-1}]$	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>7,7E-04</b>
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	9,5E-03	Incerteza relativa [%]	8,2
		<b>Resultado da medição</b>	<b>9,5E-3 ± 7,7E-4</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 0% ■ 0% ■ 2% ■ 1% ■ 97%

■ yv  
■ Gm1  
■ Resolução Gm1  
■ Gm2  
■ Resolução Gm2

Tabela 6.15- Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 50%

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,00077	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	1,5E-07	3,9E-04	5,3E+03	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	2,0
P	60	$\text{Pa}^{-1}$	N	9,0E+02	3,0E+01	4,9E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ Pa}^{-1}$	50	0,015
$P_{\text{H}_2\text{O,S}}$	1,5E+02	$\text{Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	N	5,6E+03	7,5E+01	-2,6E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) \text{ Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	50	2,0

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	2,82
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	0,0095	Nº G.Liberdade Efectivos	9,9E+01
$P_{\text{H}_2\text{O,S}} (290\text{K}) [\text{Pa}]$	1,9E+03	Factor de Expansão	2,0
HR [%]	50%	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>5,7</b>
		Incerteza relativa [%]	11
		<b>Resultado da medição</b>	<b>50 ± 5,7</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ yv (51%)  
■ P (0%)  
■ PH2O,S (49%)

Tabela 6.16 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água,  $y_{v1}$ , de  $1,4E-2 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	5,7E-07	7,6E-04	7,5E-01	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	5,7E-04
$G_{m1}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	1,3E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	9,3E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,3E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	3,7E-08
$G_{m2}$	0,0049	$\text{g min}^{-1}$	N	6,1E-06	2,5E-03	-1,4E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,4E-05
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-1,4E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	3,9E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1} [\text{g min}^{-1}]$	0,56	Incerteza Padrão	5,7E-04
$G_{m2} [\text{g min}^{-1}]$	0,197	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$M_{\text{N}_2} [\text{g mol}^{-1}]$	2,8E+01	Factor de Expansão	2,1
$M_{\text{Ar,S}} [\text{g mol}^{-1}]$	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,2E-03</b>
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	1,4E-02	Incerteza relativa [%]	8,2
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1,4E-2 ± 1,2E-3</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ yv (97%)  
■ Gm1 (0%)  
■ Resolução Gm1 (0%)  
■ Gm2 (2%)  
■ Resolução Gm2 (1%)

Tabela 6.17 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 75%

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0012	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	3,4E-07	5,8E-04	5,3E+03	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	3,1
P	60	$\text{Pa}^{-1}$	N	9,0E+02	3,0E+01	7,4E-04	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) \text{ Pa}^{-1}$	50	0,022
$P_{\text{H}_2\text{O,S}}$	1,5E+02	$\text{Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	N	5,6E+03	7,5E+01	-3,9E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) \text{ Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	50	2,9

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	4,2
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	0,014	Nº G. Liberdade Efectivos	9,9E+01
$P_{\text{H}_2\text{O,S}} (290\text{K}) [\text{Pa}]$	1,9E+03	Factor de Expansão	2,0
HR [%]	75%	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>8,6</b>
		Incerteza relativa [%]	11
		<b>Resultado da medição</b>	<b>75 ± 8,6</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 49% ■ 0% ■ 51%

- $y_v$
- P
- $P_{\text{H}_2\text{O,S}}$

Tabela 6.18 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de vapor de água,  $y_{v1}$ , de  $1,4\text{E}-2 \text{ kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_v$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}$	N	5,7E-07	7,6E-04	9,0E-01	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_v \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	6,8E-04
$G_{m1}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	6,1E-05	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	4,4E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	6,1E-05	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	1,8E-08
$G_{m2}$	0,0016	$\text{g min}^{-1}$	N	6,5E-07	8,1E-04	-2,4E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,9E-05
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-2,4E-02	$(\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	6,8E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1} [\text{g min}^{-1}]$	0,56	Incerteza Padrão	6,8E-04
$G_{m2} [\text{g min}^{-1}]$	0,065	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$M_{\text{N}_2} [\text{g mol}^{-1}]$	2,8E+01	Factor de Expansão	2,1
$M_{\text{Ar,S}} [\text{g mol}^{-1}]$	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,4E-3</b>
$y_{vM} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	1,7E-2	Incerteza relativa [%]	8,2
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1,7E-2 ± 1,4E-3</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 97% ■ 0% ■ 0% ■ 2% ■ 1%

- $y_v$
- $G_{m1}$
- Resolução  $G_{m1}$
- $G_{m2}$
- Resolução  $G_{m2}$

Tabela 6.19 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com humidade relativa, HR, de 90%

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0014	kmol, kmol <sup>-1</sup> G	N	4,9E-07	7,0E-04	5,3E+03	(kmol, kmol <sub>G</sub> ) (kmol, kmol <sub>G</sub> ) <sup>-1</sup>	50	3,7
P	60	Pa <sup>-1</sup>	N	9,0E+02	3,0E+01	8,9E-04	(kmol, kmol <sup>-1</sup> G) Pa <sup>-1</sup>	50	0,027
P <sub>H2O,S</sub>	1,5E+02	Pa <sup>-1</sup> H <sub>2O</sub>	N	5,6E+03	7,5E+01	-4,7E-02	(kmol, kmol <sup>-1</sup> G) Pa <sup>-1</sup> H <sub>2O</sub>	50	3,5

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	5,1
$y_{vM}$ [kmol, kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]	0,017	Nº G.Liberdade Efectivos	9,9E+01
P <sub>H2O,S</sub> (290K) [Pa]	1,9E+03	Factor de Expansão	2,0
HR [%]	90%	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>10,3</b>
		Incerteza relativa [%]	11
		<b>Resultado da medição</b>	<b>90 ± 10,3</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ yv (49%)  
■ P (0%)  
■ PH2O,S (51%)

Tabela 6.20 - Balanço da incerteza associada à massa evaporada de água dada pelo modelo,  $m_{H2Oevapcalc}$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$G_{m1}$	1,5E-02	g <sub>v1</sub> min <sup>-1</sup>	N	5,8E-05	7,6E-03	7,4E-03	g <sub>H2O</sub> (g <sub>v1</sub> min <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	50	5,7E-05
$y_{v1}$	1,5E-03	kmol, kmol <sup>-1</sup> G	N	5,7E-07	7,6E-04	1,7E+02	g <sub>H2O</sub> (kmol <sub>v</sub> kmol <sup>-1</sup> G) <sup>-1</sup>	50	1,3E-01
$\Delta t$	3,3E-02	min	N	2,8E-04	1,7E-02	5,3E+00	g <sub>H2O</sub> min <sup>-1</sup>	50	8,9E-02

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$y_{v1}$ [kmol, kmol <sub>G</sub> <sup>-1</sup> ]	1,9E-02	Incerteza Padrão	0,2
$G_{m1}$ [g <sub>v1</sub> min <sup>-1</sup> ]	0,61	Nº G.Liberdade Efectivos	8,8E+01
$G_{mv1}$ [g <sub>v1</sub> min <sup>-1</sup> ]	7,4E-03	Factor de Expansão	2,0
$\Delta t$ [min]	437	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,32</b>
$M_v$ [g mol <sup>-1</sup> ]	18	Incerteza relativa [%]	10
$M_i$ [g mol <sup>-1</sup> ]	28	<b>Resultado da medição</b>	<b>3,24 ± 0,32</b>
$m_{H2Oevapcalc}$ [g <sub>H2O</sub> ]	3,24		

**Distribuição da Incerteza**

■ Gm1 (41%)  
■ yv1 (59%)  
■ Δt (0%)

## 6.3 CASO DE ESTUDO 2

Os ensaios de evaporação de  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  de acordo com o modelo de equilíbrio para a fase gasosa, com o determinado por via experimental a partir da medida em fase líquida em relação aos mesmos parâmetros.

Analogamente à evaporação da água foi calculada a incerteza expandida do resultado da medição,  $y_{\text{NH}_3}$ , através da metodologia descrita pelo Guia GUM (1995). A importância do seu cálculo é justificada na medida que o resultado final está dependente de uma cadeia relativamente longa de medidas.

### 6.3.1 RESULTADOS OBSERVADOS

#### 6.3.1.1 AFERIÇÃO DO TITULANTE

Previamente aos ensaios de evaporação, foi realizada a aferição do titulante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de modo a que fosse possível calcular a concentração de  $\text{NH}_3$  na solução de trabalho, por titulação ácido-base, quer antes quer após o processo de arraste de vapor com gás a partir do vaso de evaporação (ver Anexo B3). Durante o decorrer do trabalho foram preparadas 6 soluções como se observa na Tabela 6.21.

#### 6.3.1.2 CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AMÓNIA NA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A concentração inicial de amónia na solução de trabalho foi determinada por titulação ácido-base<sup>30</sup> (ver Anexo B4). Para cada ensaio foram realizadas 9 titulações, ou seja, foram retiradas três amostras da solução de trabalho sendo cada uma delas diluída e titulada 3 vezes. Foi realizada a média ponderal das amostras.

Na Tabela 6.22 pode ser observado a concentração inicial de  $\text{NH}_3$  contida na solução de trabalho usada em cada ensaio.

---

<sup>30</sup> Recorda-se que antes da titulação ácido-base da solução de trabalho é realizada uma diluição de 5 mL da solução de trabalho ( $V_{\text{sol.trabalho}}$ ) num balão volumétrico ( $V_{\text{balao}}$ ) contendo água destilada e, de seguida, é pipetado ( $V_{\text{pipeta}}$ ) 20 mL dessa mesma solução já diluída.

Tabela 6.21 - Concentração da solução ácida de titulante

Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	m <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> [g]	V <sub>titulante</sub> [L]	T <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> [mol <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> L <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> ]	$\overline{T}_{H_2SO_4}$ [mol <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> L <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> ]
	0,035	0,0368	0,017945	
Solução #1	0,021	0,0220	0,018010	0,017999
	0,024	0,0251	0,018041	
	0,023	0,0251	0,017289	
Solução #2	0,021	0,0203	0,019519	0,018531
	0,023	0,0231	0,018786	
	0,021	0,0216	0,018344	
Solução #3	0,024	0,0244	0,018559	0,018507
	0,030	0,0304	0,018620	
	0,021	0,0225	0,017610	
Solução #4	0,022	0,0231	0,017969	0,017695
	0,018	0,0194	0,017506	
	0,030	0,0310	0,018259	
Solução #5	0,032	0,0322	0,018751	0,018626
	0,026	0,0260	0,018868	
	0,031	0,0341	0,017153	
Solução #6	0,041	0,0445	0,017384	0,017298
	0,023	0,0250	0,017358	

Tabela 6.22 – Concentração inicial de NH<sub>3</sub> observada

Ensaio	V <sub>titulante</sub> [L]	T <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> [mol <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> L <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> ]	C <sup>III</sup> [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]
1	0,0210	0,0185	0,661
2	0,0215	0,0177	0,648
3	0,0215	0,0177	0,647
4	0,0215	0,0177	0,647
5	0,0215	0,0177	0,648
6	0,0206	0,0185	0,648
7	0,0206	0,0185	0,647
8	0,0206	0,0185	0,649
9	0,0218	0,0173	0,641

Os valores da concentração inicial de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) apresentados e usados no procedimento de cálculo do programa de aquisição de dados, durante os ensaios de evaporação, foram calculados para uma densidade de solução, aproximada, de 1000 g/L e não com base na densidade dada pelo modelo (ver Eq. 5.37). Esta última foi essencialmente usada no procedimento de avaliação de incertezas, correspondendo a um valor de  $0,9957 \text{ g}_{soltrab} \text{ cm}^{-3}_{soltrab}$ , equivalente a  $0,624 \text{ gNH}_3 \text{ 100g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ .

### 6.3.1.3 MASSA DE SOLUÇÃO EVAPORADA

Foram realizados 22 ensaios de evaporação (ver Anexo C2), num total de 126 horas, dos quais foram seleccionados 9. Os restantes ensaios não foram tidos em conta por terem sido detectados erros de medição (como por exemplo, uma determinação incorrecta da concentração inicial de  $\text{NH}_3$  na solução de trabalho, má leitura da temperatura, entre outros) ou as condições gerais de operação não foram mantidas.

Da mesma forma que nos ensaios de evaporação da água, no início de cada ensaio, o sistema de aquisição de dados solicitava a massa de solução inicial no vaso de evaporação ( $m_{sol,0}$ ) e a concentração inicial de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) e eram registados (a intervalos de tempo de 2 segundos) a pressão atmosférica ( $P$ ), a temperatura da água no vaso ( $T$ ) e o caudal mássico de gás de arraste admitido ao vaso de evaporação ( $G_{m0}(t)$ ), a partir da leitura de sensores. Para cada ensaio era ainda registado o caudal volumétrico do gás de arraste ( $G_{v0}(t)$ ), o caudal de vapor arrastado ( $G_{m1}(t)$ ) descrito pela Eq. 5.7, a composição gasosa da mistura de saída (ver Eq. 5.5) e a massa de amónia e água que permanece a cada instante no vaso (ver Eqs. 5.16 e 4.30).

As condições médias de ensaio, a massa de solução evaporada obtida pelo modelo (ver Eq. 5.12) e a massa de solução evaporada observada, dada por gravimetria, para os vários ensaios de evaporação (realizados pelo procedimento descrito no Anexo B1) encontram-se na Tabela 6.23 e podem ser visualizados na Figura 6.6. O desvio relativo ( $\mathcal{E}$ ) entre os dois resultados é dado pela Eq. 6.3.

$$\mathcal{E}m_{sol,evap} = \frac{m_{sol,evap,obs}(t) - m_{sol,evap,calc}(t)}{m_{sol,evap,obs}(t)} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Tabela 6.23 - Condições de ensaio e massa final de solução calculada e observada dos vários ensaios de evaporação

Ensaio	Tempo [min]	T [K]	P [Pa]	$G_{ml}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$G_{V,AirS}$ [Lpm]	$m_{sol,inic.}$ [g]	$m_{sol,evap.,obs.}$ [g]	$m_{sol,evap.,calc.}$ [g]	$\epsilon m_{sol,evap.}$
1	215	291	102159	0,46	0,376	199,39	1,78	1,49	0,16
2	430	286	102051	0,52	0,415	198,95	2,64	2,51	0,05
3	245	290	102027	0,51	0,412	198,43	1,84	1,72	0,07
4	340	289	101538	0,39	0,319	199,36	2,08	1,82	0,12
5	240	293	101117	0,50	0,409	199,00	2,09	2,00	0,04
6	290	290	100625	0,48	0,399	198,82	2,08	2,01	0,03
7	410	287	100689	0,46	0,372	199,28	2,21	2,22	0,00
8	255	293	102021	0,47	0,387	198,32	2,11	2,05	0,03
9	235	291	102192	0,46	0,371	199,05	1,68	1,58	0,06

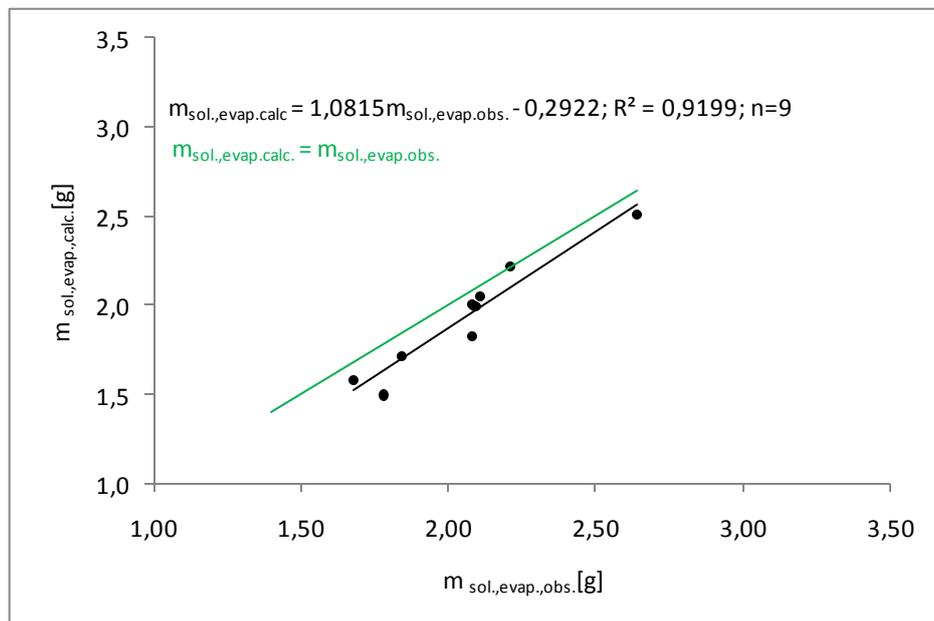


Figura 6.6 - Massa final de solução evaporada, calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

A massa final de solução obtida pelo modelo e a massa final de solução observada encontram na Tabela C 4 no Anexo C2 e são representadas através da Figura 6.7.

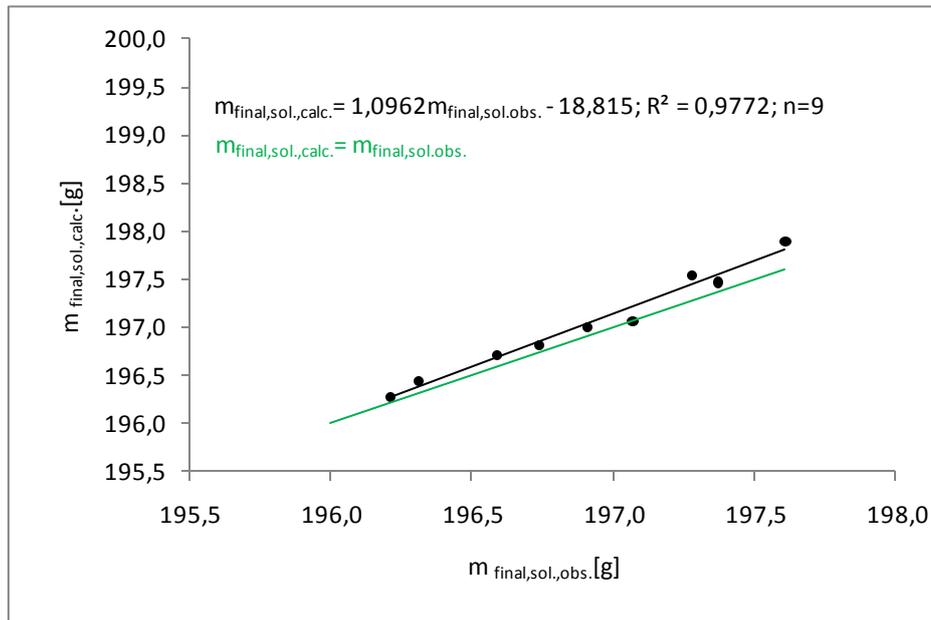


Figura 6.7 - Massa final de solução, calculada e observada obtida nos vários ensaios de evaporação de  $\text{NH}_3$

#### 6.3.1.4 MASSA DE AMONÍACO E ÁGUA EVAPORADA

A massa de amoníaco evaporada calculada pelo modelo dada pela Eq. 5.16 e a massa de amoníaco evaporada observada experimentalmente, a partir das titulações ácido-base, (ver Eq. 5.21) para os vários ensaios de evaporação encontram-se na Tabela 6.24 e podem ser visualizados na Figura 6.8. Na mesma figura são apresentados os desvios relativos ao modelo ( $\epsilon$ ) dados pelas Eqs. 6.2 e 6.5.

$$\epsilon_{m_{\text{NH}_3,\text{evap}}} = \frac{m_{\text{NH}_3,\text{evap,obs}}(t) - m_{\text{NH}_3,\text{evap,calc.}}(t)}{m_{\text{NH}_3,\text{evap,obs}}(t)} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

A massa de  $\text{H}_2\text{O}$  evaporada num ensaio de evaporação de uma solução contendo amónia recorrendo ao modelo descrito anteriormente (ver Eq. 4.29) é comparada com a massa de  $\text{H}_2\text{O}$  evaporada observada (ver Eq. 5.22). Os resultados experimentais podem ser observados na Tabela 6.24 e representados graficamente na Figura 6.9.

Tabela 6.24 – Massa evaporada de NH<sub>3</sub> e de H<sub>2</sub>O calculada e observada nos ensaios de evaporação

Ensaio	$m_{H_2O, \text{evap.}, \text{obs.}}$ [g]	$m_{H_2O, \text{evap.}, \text{calc.}}$ [g]	$\epsilon m_{H_2O, \text{evap.}}$	$m_{NH_3, \text{evap.}, \text{obs.}}$ [g]	$m_{NH_3, \text{evap.}, \text{calc.}}$ [g]	$\epsilon m_{NH_3, \text{evap.}}$
1	1,49	1,24	0,19	0,29	0,26	0,10
2	2,25	2,08	0,06	0,39	0,43	-0,09
3	1,55	1,44	0,08	0,29	0,28	0,04
4	1,78	1,53	0,14	0,30	0,29	0,04
5	1,76	1,68	0,05	0,33	0,32	0,05
6	1,75	1,69	0,04	0,33	0,32	0,03
7	1,85	1,86	0,00	0,36	0,36	0,00
8	1,79	1,74	0,03	0,32	0,31	0,02
9	1,40	1,32	0,07	0,28	0,26	0,09

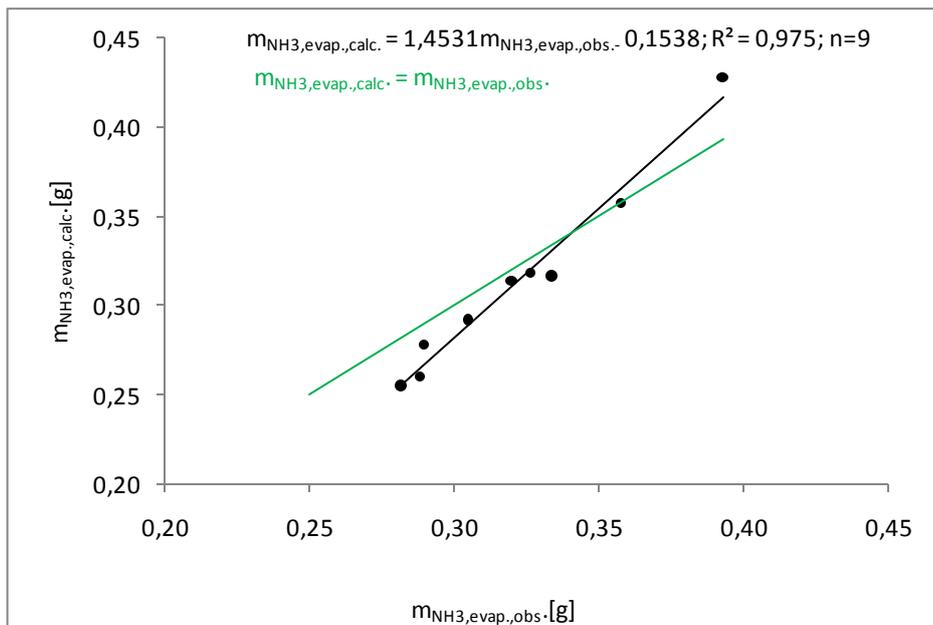


Figura 6.8 - Massa de NH<sub>3</sub> evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

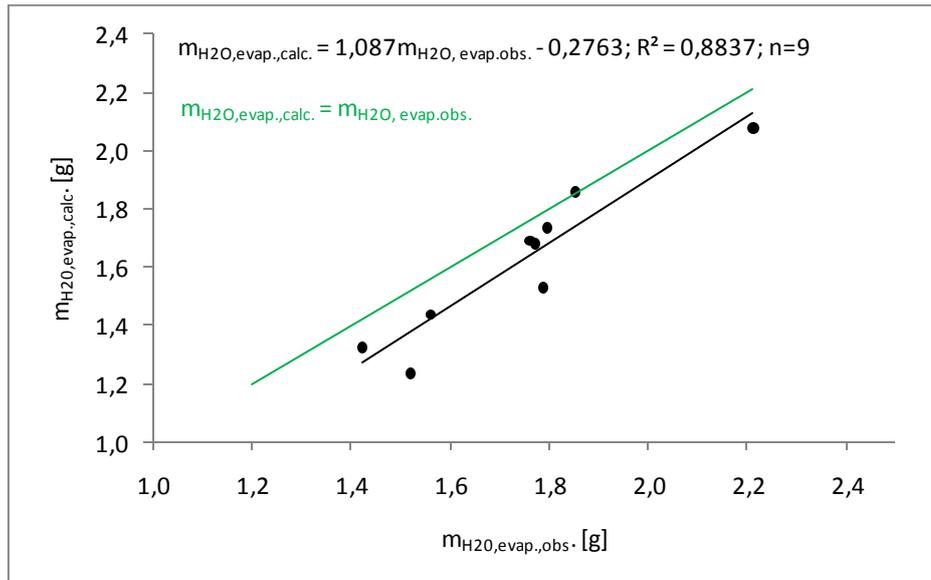


Figura 6.9 - Massa de H<sub>2</sub>O evaporada, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

### 6.3.1.5 CONCENTRAÇÃO FINAL DE AMÓNIA NA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A validação do modelo de equilíbrio estabelecido para os ensaios de evaporação, só é possível com a determinação da concentração final de NH<sub>3</sub> observada ( $C^{III}$ ) por titulação ácido-base<sup>31</sup> (ver Anexo B4). Neste âmbito, no fim de cada ensaio foram retiradas três amostras da solução de trabalho já evaporada, sendo cada uma delas titulada 3 vezes e calculada a sua média ponderal. Na Tabela 6.25 encontram -se os resultados das titulações ácido-base, a concentração de amónia<sup>32</sup> no final do ensaio calculada pelo modelo, bem como seu o desvio relativo da pela Eq. 6.6 ( $\epsilon C^{III}_{NH_3}$ ). Na Figura 6.10 pode ser visualizado o modelo de regressão linear seleccionado para a concentração final de NH<sub>3</sub>,  $C^{III}_{NH_3, calc.}$ .

$$\epsilon C^{III}_{NH_3} = \frac{C^{III}(t) - C^{III}_{NH_3, calc.}(t)}{C^{III}(t)} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

<sup>31</sup> Recordar-se que antes da titulação ácido-base da solução de trabalho é realizada uma diluição de 5 mL da solução de trabalho ( $V_{sol. trabalho}$ ) num balão volumétrico ( $V_{balao}$ ) contendo água destilada e, de seguida, é pipetado ( $V_{pipeta}$ ) 20 mL dessa mesma solução já diluída.

<sup>32</sup> Os valores de  $C^{III}$  apresentados foram corrigidos para uma densidade de solução, aproximada, de 1000 g/L e não tendo em conta densidade verdadeira dada pelo modelo.

Tabela 6.25 – Concentração final de NH<sub>3</sub> observada e calculada

Ensaio	V <sub>titulante</sub> [L]	T <sub>H2SO4</sub> [mol <sub>H2SO4</sub> L <sup>-1</sup> <sub>H2SO4</sub> ]	C <sup>III</sup> [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	C <sup>III</sup> NH <sub>3,calc.</sub> [g NH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	$\varepsilon C_{NH_3}^{III}$
1	0,0165	0,0185	0,519	0,578	-0,114
2	0,0151	0,0177	0,454	0,489	-0,076
3	0,0168	0,0177	0,504	0,513	-0,016
4	0,0165	0,0177	0,497	0,506	-0,018
5	0,0161	0,0177	0,483	0,498	-0,031
6	0,0155	0,0185	0,487	0,493	-0,012
7	0,0150	0,0185	0,471	0,474	-0,006
8	0,0156	0,0185	0,491	0,495	-0,007
9	0,0159	0,0186	0,502	0,524	-0,044

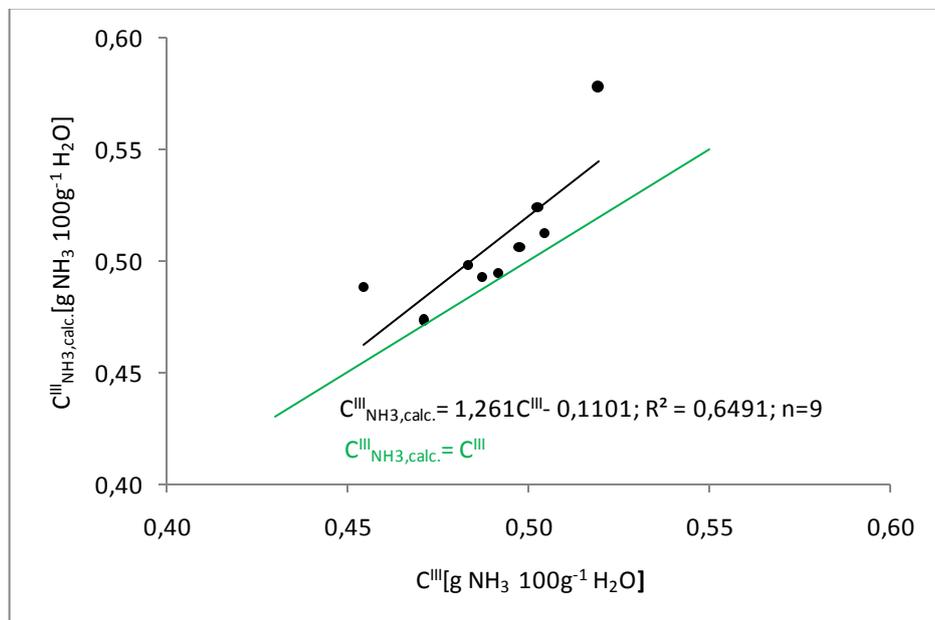


Figura 6.10 - Concentração final de NH<sub>3</sub>, observada e calculada nos vários ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

### 6.3.2 INCERTEZA EXPANDIDA

Analogamente ao caso de estudo relativo ao vapor de água, o calculo da incerteza expandida associada à preparação de misturas gasosas contendo amoníaco foi baseado na metodologia descrito no Guia GUM (1995) (ver secção 2.3 e 4) e a todo o conhecimento teórico e prático envolvido neste estudo.

Como mencionado na secção 5.1, para a preparação de misturas gasosas contendo amoníaco de diferente concentrações, é necessário a realização de um ensaio de evaporação de amónia em que a

solução de trabalho é submetida a vaporização com um dado caudal gás de arraste e seguida de diluição com um caudal de gás de diluição.

Nesta secção iremos avaliar detalhada e individualmente a incerteza expandida associada a cada procedimento necessário à preparação de misturas gasosas contendo amoníaco. Estes procedimentos passam pela determinação da concentração do titulante a utilizar na determinação da concentração de amónia na solução de trabalho a evaporar, na evaporação de vapor de água e na determinação caudal mássico à saída do vaso de evaporação.

Embora o procedimento associado à preparação da solução de trabalho não colabore para o cálculo da incerteza expandida associada à preparação de misturas gasosas, avaliou-se separadamente a sua incerteza expandida associada.

#### 6.3.2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

A incerteza expandida associada à estimativa grosseira da concentração inicial da solução de trabalho  $C_{NH_3}^0$  ( $0,624 \text{ g } NH_3 \text{ } 100\text{g}^{-1}H_2O$ ) é descrita através da Tabela 6.27 e é influenciada pela concentração de uma solução aquosa de amoníaco ( $25 \text{ g } NH_3 \text{ } 100\text{g}^{-1}\text{solução.}$ ) com uma contribuição para a incerteza padrão (ver Eq. 2.51) de 100%.

#### 6.3.2.2 AFERIÇÃO DO TITULANTE

As grandezas de entrada responsáveis pela incerteza expandida associada à determinação da concentração do título de  $H_2SO_4$  são a massa medida através da balança electrónica com uma resolução de  $0,0001\text{g}$  e o volume da bureta utilizada durante as titulações ácido-base de  $50 \text{ mL}$ . As contribuições da incerteza padrão (ver Eq. 2.51) das variáveis de entrada são de 84% e 16%, em relação à massa de  $Na_2CO_3$  e ao volume do titulante utilizado, respectivamente. O resultado da medição apresentado na Tabela 6.28 é de  $9,03E-3 \pm 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$  e a incerteza relativa correspondente é de aproximadamente 1,7%.

#### 6.3.2.3 CONCENTRAÇÃO DE AMÓNIA NA SOLUÇÃO DE TRABALHO

O resultado da concentração de  $NH_3$  ( $C^{III}$ ) da solução de trabalho, antes e depois de sujeita a evaporação, é determinada através de titulação ácido-base, em que as suas grandezas de entrada são:

- Volume da solução de trabalho  $V_{sol.trabalho}$  (5 mL) medido através de uma pipeta graduada

de 10mL;

- Volume do balão volumétrico  $V_{bal\tilde{a}o}$  de capacidade 200 mL;
- Volume da solução diluída  $V_{pipeta}$  medido através de uma pipeta volumétrica de 20 mL;
- Título de  $H_2SO_4$  ( $T_{H_2SO_4}$ ) determinado anteriormente;
- Volume do titulante  $V_{titulante}$  necessário para a titulação ácido-base, medido através de uma bureta de 50 mL.

De acordo com a Tabela 6.29 constata-se que o resultado da concentração de amónia, em termos ponderais, ( $C^{II}$ ) é de  $6,1 \pm 0,12 \text{ g}_{NH_3} \text{ L}^{-1} \text{ solu\c{c}\tilde{a}o}$ , com uma incerteza relativa correspondente de 2%. Relativamente às contribuições da incerteza padrão das variáveis de entrada (ver Eq. 2.51), a grandeza com mais influência é a concentração do titulante, seguido o volume da pipeta graduada e o volume da bureta, com 49%, 27% e 18%, respectivamente (as restantes variáveis de entrada representam apenas 3%).

O cálculo da incerteza expandida associada à concentração de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) é apresentado na Tabela 6.30, verificando-se que apresenta as mesmas fontes de incerteza relativamente a  $C^{II}$  e ainda a grandeza temperatura ( $T$ ), tendo em conta a massa volúmica da solução. O resultado da medição é de  $0,624 \pm 0,012 \text{ g}_{NH_3} \text{ } 100\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  e a incerteza relativa correspondente é de aproximadamente 2%. A grandeza de entrada temperatura ( $T$ ) tem uma contribuição da incerteza padrão de 1% e as restantes grandezas de entrada mantêm aproximadamente as mesmas contribuições ( $u_i(y)$ ) do que verificado para a mensuranda  $C^{II}$ .

#### 6.3.2.4 FRACÇÃO MOLAR DE AMONÍACO NO GÁS DE ARRASTE DE ACORDO COM O MODELO DE EQUILÍBRIO

Nesta secção, são descritas as incertezas expandidas associadas às mensurandas pressão de vapor de saturação de amoníaco ( $P_{NH_3,s}$ ) e fracção molar de amoníaco à saída do evaporador ( $y_{NH_3,l}$ ).

A primeira mensuranda, é influenciada pela grandeza de entrada temperatura ( $T$ ) e pela concentração de  $NH_3$  na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) de acordo com o modelo apresentado na Eq. 5.1. Tendo em consideração os valores típicos da temperatura de 290 K e da concentração de  $NH_3$  na solução de trabalho de  $0,624 \text{ g}_{NH_3} \text{ } 100\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  (ver secção 4.2.4 e Tabela 6.31) o resultado da medição é de  $419 \pm 27 \text{ Pa}_{NH_3}$  e a incerteza relativa correspondente é de 6,4%. As contribuições da incerteza padrão (ver Eq. 2.51) para a grandeza de entrada temperatura ( $T$ ) é de 75% e para a concentração de amónia na solução de trabalho ( $C^{III}$ ) de 25%.

Em relação à fracção molar de amoníaco à saída do vaso, o resultado da medição tem como grandezas de entrada a pressão parcial de amoníaco ( $P_{NH_3,S}$ ) e a pressão absoluta ( $P$ ). Através da Tabela 6.32 observa-se que o resultado da medição é de  $0,0041 \pm 0,00027 \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ , correspondendo a uma incerteza relativa 6,5%. De acordo com o gráfico existente na mesma tabela observa-se que a grandeza de entrada pressão de parcial de amoníaco na condição de saturação ( $P_{NH_3,S}$ ) e a pressão atmosférica ( $P$ ) apresentam uma contribuição da incerteza padrão de 99% e 1%, respectivamente.

Conforme a analogia seguida no caso de estudo de evaporação de soluções puras, se a incerteza expandida da temperatura (ver Tabela E 1) pudesse ser reduzida para 0,5K, a incerteza expandida associada à pressão de vapor de amoníaco na condição de saturação seria de  $13 \text{ Pa}_{NH_3}$  ( $U_r = 3,2\%$ ) e a incerteza expandida associada à fracção molar de vapor de amoníaco à saída do vaso de  $0,00014 \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$  ( $U_r = 3,3\%$ ).

#### 6.3.2.5 FRACÇÃO MOLAR DE VAPOR DE ÁGUA NO GÁS DE ARRASTE DE ACORDO COM O MODELO DE EQUILÍBRIO

Como explicito na secção 5.7 a evaporação de vapor de água em ensaios de evaporação de  $NH_3$  foi considerada negligenciada para efeitos de cálculo da incerteza expandida. Contudo é justificada uma avaliação da incerteza expandida associada à mensurandas: pressão de vapor de saturação ( $P_{H_2O,S}$ ) e fracção molar de vapor à saída do vaso de evaporação ( $y_{v1}$ ).

A grandeza de saída associada à pressão de vapor de saturação é influenciada por duas grandezas de entrada (ver Eq. 5.2): a temperatura ( $T$ ) e concentração de amónia a evaporar ( $C^{III}$ ). Através da Tabela 6.33 observa-se que para os valores típicos da temperatura de  $290 \text{ K}$  e concentração de amónia na solução de  $0,624 \text{ g}_{NH_3} \text{ } 100 \text{ g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ , o resultado de medição é de  $1886 \pm 146 \text{ Pa}_{H_2O}$  e a incerteza relativa correspondente de 7,8%. A fonte de incerteza temperatura tem uma contribuição da incerteza padrão de 100%.

Em relação à segunda mensuranda, o resultado da medição tem como fontes de incerteza a pressão parcial de vapor de água  $P_{H_2O,S}$  e a pressão absoluta  $P$  (ver Eq. 5.4). Através da

Tabela 6.34 verifica-se que o resultado da medição é de  $0,019 \pm 0,0015 \text{ kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$  correspondendo a uma incerteza relativa de 8%. De acordo com gráfico existente na mesma tabela observa-se que a contribuição da incerteza padrão da fonte de incerteza pressão de vapor de saturação é de 99% e de 1%, relativamente à pressão atmosférica ( $P$ ).

Da mesma forma que na secção anterior, se a incerteza expandida da temperatura pudesse ser reduzida para 0,5K, a incerteza expandida associada à pressão de vapor de água de saturação

( $P_{H_2O}$ ) seria de  $61 Pa_{H_2O}$  ( $Ur = 3,23\%$ ) e a incerteza expandida à fracção molar de vapor de água à saída do vaso ( $y_{vI}$ ) de  $0,00062 kmol_v kmol^{-1}_G$  ( $Ur = 3,31\%$ ).

#### 6.3.2.6 CAUDAL MÁSSICO DE GASES À SAÍDA DO VASO DE EVAPORAÇÃO

Em conformidade com o referido na secção 5.8 foi sugerida uma avaliação pormenorizada e individual do caudal mássico dos gases à saída do evaporador ( $G_{mI}$ ) para os três caudais mássicos de gás de arraste utilizados nos ensaios de evaporação. Também, foi determinada a incerteza expandida do caudal mássico  $G_{mI}$  determinado por via experimental (ver Eq. 5.70), possibilitando a comparação com o determinado pelo modelo de cálculo explícito pela Eq. 5.60.

As Tabelas 6.35, 6.36 e 6.37 apresentam os resultados das medições associadas à mensuranda do caudal mássico de gases à saída do evaporador ( $G_{mI}$ ) de  $0,134 \pm 0,0034 g min^{-1}$ ,  $0,258 \pm 0,0066 g min^{-1}$  e por fim,  $0,565 \pm 0,014 g min^{-1}$ . As incertezas relativas correspondentes são de 2,6%.

Da análise às referidas tabelas pode concluir-se que as contribuições da incerteza padrão (ver Eq. 2.51) das variáveis de entrada fracção molar de vapor de água e amoníaco e caudal mássico do gás de arraste ( $y_{vI}$ ,  $y_{NH_3,I}$  e  $G_{m0}$ , respectivamente) são constantes para os diferentes valores da mensuranda, em que a maior contribuição está associada ao caudal de arraste ( $G_{m0}$ ) com 95%, de seguida 4% relativamente à fracção molar de vapor de água à saída do evaporador ( $y_{vI}$ ) e 1% associado à fracção molar de amoníaco à saída do evaporador ( $y_{NH_3,I}$ ).

Comparativamente aos caudais mássicos à saída do vaso de evaporação determinados experimentalmente<sup>33</sup>, observa-se através das Tabelas 6.38 e 6.39 que os resultados das medições são de  $0,258 g min^{-1} \pm 0,0065 g min^{-1}$  e  $0,562 g min^{-1} \pm 0,014 g min^{-1}$ . As incertezas relativas correspondentes são de 2,5% e a contribuição da incerteza padrão da fonte de incerteza associada ao caudal de arraste  $G_{m0}$  é de de 100% (em ambos os valores da grandeza de saída).

Por outro lado, se a incerteza expandida do caudal mássico do gás de arraste (ver Tabela E 1) fosse reduzida para 1% do valor medido pelo sensor de fluxo mássico, a incerteza expandida do caudal mássico determinado pelo modelo ( $G_{mI}=0,565$ ) seria de  $0,0058 g min^{-1}$  ( $Ur = 1,0\%$ ) e a incerteza expandida do caudal mássico determinado experimentalmente ( $G_{mI}=0,562$ ) seria de  $0,0057 g min^{-1}$  ( $Ur = 1,0\%$ ).

---

<sup>33</sup> Foram considerados os resultados dos ensaios n° 12 e 14 (ver Tabela C 3) pois foram os ensaios em que os caudais mássicos utilizados mais se aproximavam dos que se pretendiam comparar.

### 6.3.2.7 MISTURAS GASOSAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMONÍACO

De forma análoga à preparação de misturas gasosas contendo vapor de água, as fontes de incerteza que caracterizam as misturas gasosas com diferentes concentrações de amoníaco são: a fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação ( $y_{NH3I}$ ), o caudal mássico de gases à saída do evaporador ( $G_{m1}$ ), o caudal mássico do gás de diluição ( $G_{m2}$ ) e as resoluções dos sensores de fluxo mássico MFM1 e MFM2.

Durante os ensaios de evaporação foram utilizados diferentes caudais de arraste ( $G_{m0}$ ) pelo que a incerteza expandida associada ao caudal de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ) depende da concentração de amoníaco que se pretende preparar.

Através de uma análise às Tabelas 6.40, 6.41, 6.42, 6.43, 6.44 e 6.45 foi elaborada uma tabela resumo (ver Tabela 6.26) das incertezas expandidas e relativas associadas ao processo de medida das diferentes fracções molares de amoníaco<sup>34</sup>. Em conformidade com os gráficos existentes nas tabelas referenciadas, confirma-se que as contribuições da incerteza padrão associada a cada fonte de incerteza diferem ao longo da gama de medição da mensuranda.

Na preparação de uma mistura gasosa contendo  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$  a contribuição da incerteza padrão da variável de entrada fracção molar de amoníaco à saída do vaso de evaporação ( $y_{vI}$ ) é de 60%. Ao longo da gama de medição da mensuranda a contribuição ( $u_i(y)$ ) desta grandeza vai aumentando até atingir um valor máximo de 69% (para as estimativas da grandeza de saída a partir de  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ ).

Em relação à grandeza de entrada associada ao caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação ( $G_{m1}$ ) a contribuição da incerteza padrão tem um valor máximo de 15% em misturas gasosas com  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$  e um valor mínimo de 5% para misturas gasosas contendo  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G$ . Comparativamente à fonte de incerteza relativa ao caudal mássico do gás de diluição ( $G_{m2}$ ) apresenta uma contribuição ( $u_i(y)$ ) de 22% como valor mínimo e 25% para os valores mais elevados da gama de medição do sensor.

---

<sup>34</sup> A selecção das diferentes fracções molares de  $NH_3$  foi efectuada de modo a ser possível preparar misturas gasosas dentro da gama de operação do sensor de amoníaco ( 30-300ppm).

Tabela 6.26 - Quadro resumo das incertezas expandidas e relativas associadas à preparação de misturas gasosas com diferentes valores de fracção molar de amoníaco,  $y_{NH3M}$ 

$y_{NH3M}$ [ $\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	$U$ [%]	$U_r$ [%]
<b>3,0E-05</b>	2,2E-06	7,3
<b>9,0E-05</b>	6,2E-06	6,9
<b>1,5E-04</b>	1,0E-05	6,9
<b>2,1E-04</b>	1,4E-05	6,8
<b>2,7E-4</b>	1,9E-05	6,9
<b>3,3E-04</b>	2,3E-05	7,5

Conforme a analogia seguida anteriormente se a incerteza expandida da temperatura pudesse ser reduzida para  $0,5K$ , a incerteza expandida associada a uma mistura gasosa contendo  $0,00030 \text{ kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$  seria de ( $U_r = 5,4\%$ ).

Tabela 6.27 - Balanço da incerteza associada à preparação da solução de trabalho  $C_{NH_3}^0$ 

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$\nu_i$	$u_i(y)$
$C_{stock}$	0,25	%	N	1,6E-02	1,3E-01	2,5E-02	$g_{NH_3} (100g_{H_2O} \%)^{-1}$	50	3,1E-03
$V_{pipetastock}$	5,0E-5	$L_{stock}$	R	8,3E-04	2,9E-02	3,1E-04	$g_{NH_3} (100g_{H_2O} L_{stock})^{-1}$	500000	9,0E-06
$V_{balao}$	6,0E-4	$L_{solucao}$	R	1,2E-01	3,5E-01	-7,8E-06	$g_{NH_3} (100g_{H_2O} L_{H_2O})^{-1}$	500000	2,7E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$C_{NH_3}^0 [g NH_3 100g^{-1} H_2O]$	0,624	Incerteza Padrão	3,1E-03
		Nº G.Liberdade Efectivos	5,0E+01
		Factor de Expansão	2,1
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,0064</b>
		Incerteza relativa [%]	1,0
		<b>Resultado da medição</b>	<b>0,624 ± 0,0064</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 100%    ■ 0%    ■ 0%  
■ Cstock    ■ Vpipevol.    ■ Vbalaovol.

 Tabela 6.28 - Balanço da incerteza associada à determinação da concentração do título de  $H_2SO_4$ 

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$\nu_i$	$u_i(y)$
$m_{Na_2CO_3}$	0,0005	$g_{Na_2CO_3}$	R	8,3E-08	2,9E-04	0,26	$(mol L^{-1}_{H_2SO_4}) g^{-1}_{Na_2CO_3}$	500000	7,4E-05
$V_{titulante}$	0,0001	$L_{H_2SO_4}$	R	3,3E-09	5,8E-05	-0,24	$(mol L^{-1}_{H_2SO_4}) L^{-1}_{H_2SO_4}$	500000	1,4E-05

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$T_{H_2SO_4} [mol L^{-1}]$	9,0E-03	Incerteza Padrão	0,000075
		Nº G.Liberdade Efectivos	5,4E+05
		Factor de Expansão	2,0
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,5E-04</b>
		Incerteza relativa [%]	1,7
		<b>Resultado da medição</b>	<b>9,0E-3 ± 1,5E-4</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 84%    ■ 16%  
■ m Na2CO3    ■ Vtitulante

Tabela 6.29 - Balanço da incerteza associada à determinação da concentração da solução de trabalho, C<sup>II</sup>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
V <sub>sol.trabalho</sub>	0,000040	L <sub>soltrab</sub>	R	5,3E-10	2,3E-05	-1,2E+03	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> soltrab	500000	0,028
V <sub>balao</sub>	0,00010	L <sub>solução</sub>	R	3,3E-09	5,8E-05	6,1E+01	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> solução	500000	0,0035
V <sub>pipeta</sub>	0,000020	L <sub>solução</sub>	R	1,3E-10	1,2E-05	-3,0E+02	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> solução	500000	0,0035
T <sub>titulante</sub>	0,00015	mol <sub>Na2CO3</sub> ·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N	5,7E-09	7,5E-05	6,6E+02	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sub>H2SO4</sub> mol <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	0,05
V <sub>titulante</sub>	0,0001	L <sub>H2SO4</sub>	R	3,3E-09	5,8E-05	3,1E+02	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500000	0,018

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
C <sup>II</sup> [gNH <sub>3</sub> /L]	6,05	Incerteza Padrão	0,060
		Nº G.Liberdade Efectivos	105
		Factor de Expansão	2,0
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,12</b>
		Incerteza relativa [%]	2,0
		<b>Resultado da medição</b>	<b>6,1 ± 0,12</b>

**Distribuição da Incerteza**

- Vsol.trabalho
- Vbalao
- Vpipeta
- TH2SO4
- Vtitulante

Tabela 6.30 – Balanço da incerteza associada à determinação da concentração da solução de trabalho nas unidades em uso no modelo, C<sup>III</sup>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
V <sub>sol.trabalho</sub>	0,00004	L <sub>soltrab</sub>	R	5,3E-10	2,3E-05	-1,2E+02	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> soltrab	500000	2,9E-03
V <sub>balao</sub>	0,00010	L <sub>solução</sub>	R	3,3E-09	5,8E-05	6,0E+00	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> solução	500000	3,5E-04
V <sub>pipeta</sub>	0,00002	L <sub>solução</sub>	R	1,3E-10	1,2E-05	-3,1E+01	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> solução	500000	3,6E-04
T <sub>H2SO4</sub>	0,00015	mol <sub>H2SO4</sub> L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N	5,7E-09	7,5E-05	6,8E+01	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sub>H2SO4</sub> mol <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	5,1E-03
T	1,2	K	N	3,6E-01	6,0E-01	1,6E-04	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) K <sup>-1</sup>	50	1,1E-04
V <sub>titulante</sub>	0,0001	L <sub>H2SO4</sub>	R	3,3E-09	5,8E-05	3,2E+01	(gNH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> soltrab) L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500000	9,3E-09

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
T [K]	290	Incerteza Padrão	6,1E-03
V <sub>titulante</sub> [L]	0,020	Nº G. Liberdade Efectivos	105
T <sub>H2SO4</sub> [mol L <sup>-1</sup> ]	0,0091	Factor de Expansão	2,0
V <sub>pipeta</sub> [L]	0,020	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,012</b>
V <sub>balao</sub> [L]	0,10	Incerteza relativa [%]	1,99
V <sub>sol.trabalho</sub> [L]	0,0050	<b>Resultado da medição</b>	<b>0,624 ± 0,012</b>
C <sup>III</sup> [gNH <sub>3</sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	0,624		

**Distribuição da Incerteza**

- Vsol.trabalho
- Vbalao
- Vpipeta
- TH2SO4
- T
- Vtitulante

Tabela 6.31 – Balanço da incerteza da pressão parcial de amoníaco  $P_{\text{NH}_3,S}$  nos ensaios de evaporação

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
T	1,2	K	N	3,60E-01	6,0E-01	2,1E+01	$P_{\text{NH}_3} \text{ K}^{-1}$	50	12
$C^{\text{III}}$	0,012	$\text{g}_{\text{NH}_3} 100\text{g}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	N	3,86E-05	6,2E-03	6,79E+02	$P_{\text{NH}_3} (\text{g}_{\text{NH}_3} 100\text{g}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$	50	4,2

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
T [K]	290	Incerteza Padrão	13,09
$C^{\text{III}}$ [ $\text{g}_{\text{NH}_3} 100\text{g}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ ]	0,624	Nº G. Liberdade Efectivos	6,8E+01
$P_{\text{NH}_3,S}$ (290K) [Pa]	419	Factor de Expansão	2,04
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>27</b>
		Incerteza relativa [%]	6,4
		<b>Resultado da medição</b>	<b>419 ± 27</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 45%      ■ T  
■ 55%      ■ CIII

 Tabela 6.32 – Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{\text{NH}_3,1}$  de  $4,1\text{E-}3 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ 

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$P_{\text{NH}_3,S}$	27	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	N	1,8E+02	1,3E+01	9,9E-06	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) \text{ Pa}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	50	1,3E-04
P	60	Pa	N	9,0E+02	3,0E+01	-4,1E-08	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) \text{ Pa}^{-1}$	50	1,2E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	1,3E-04
$P_{\text{NH}_3,S}$ (290K) [Pa]	419	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$y_{\text{NH}_3,1}$ [ $\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ ]	4,1E-03	Factor de Expansão	2,1
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>2,7E-04</b>
		Incerteza relativa [%]	6,5
		<b>Resultado da medição</b>	<b>4,1E-3 ± 2,7E-4</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 99%      ■ PNH3,S  
■ 2%      ■ P

Tabela 6.33 - Balanço da incerteza da pressão parcial de H<sub>2</sub>O P<sub>H<sub>2</sub>O,S</sub> nos ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$\nu_i$	$u_i(y)$
T	1,2	K	N	0,36	6,0E-01	1,2E+2	P <sub>aH<sub>2</sub>O</sub> K <sup>-1</sup>	50	7,1E+01
C <sup>III</sup>	0,012	g <sub>NH<sub>3</sub></sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	N	0,000039	6,2E-03	-2,3E+1	P <sub>aH<sub>2</sub>O</sub> (g <sub>NH<sub>3</sub></sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>	50	1,4E-01

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
T [K]	290	Incerteza Padrão	71
P <sub>H<sub>2</sub>O,S</sub> (290K) [Pa]	1886	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
C <sup>III</sup> [g <sub>NH<sub>3</sub></sub> 100g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O]	0,624	Factor de Expansão	2,1
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>146</b>
		Incerteza relativa [%]	7,8
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1886 ± 146</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ T 100%    ■ CIII 0%

Tabela 6.34 - Balanço da incerteza da fracção molar de vapor de água y<sub>v1</sub> nos ensaios de evaporação de NH<sub>3</sub>

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$\nu_i$	$u_i(y)$
P <sub>H<sub>2</sub>O,S</sub>	146	P <sub>aH<sub>2</sub>O</sub>	N	5,3E+03	7,3E+01	9,9E-06	(kmol <sub>v</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ) Pa <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	50	7,2E-04
P	60	Pa	N	9,0E+02	3,0E+01	-1,8E-07	(kmol <sub>v</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ) Pa <sup>-1</sup>	50	5,5E-06

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
P [Pa]	1,0E+05	Incerteza Padrão	7,2E-04
P <sub>H<sub>2</sub>O,S</sub> (290K) [Pa]	1886	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
y <sub>v1</sub> [kmol <sub>v</sub> kmol <sup>-1</sup> <sub>G</sub> ]	1,9E-02	Factor de Expansão	2,1
		<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,5E-03</b>
		Incerteza relativa [%]	8,0
		<b>Resultado da medição</b>	<b>1,9E-2 ± 1,5E-3</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ PH<sub>2</sub>O,S 99%    ■ P 1%

Tabela 6.35 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  calculado nos ensaios de evaporação de  $NH_3$  ( $G_{m0}=0,132 \text{ g min}^{-1}$ )

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$	N	5,6E-07	7,5E-04	8,9E-02	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_v)^{-1}$	50	6,7E-05
$y_{NH31}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	8,4E-02	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_{NH3})^{-1}$	50	1,1E-05
$G_{m0}$	0,0033	$\text{g min}^{-1}$	N	2,7E-06	1,6E-03	1	$(\text{g min}^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,7E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m0} [\text{g min}^{-1}]$	0,132	Incerteza Padrão	0,0017
$M_o [\text{g mol}^{-1}]$	28,0	Nº G.Liberdade Efectivos	5,0E+01
$y_{NH3,1} [\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G]$	0,0041	Factor de Expansão	2,1
$y_{v1} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	0,019	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,0034</b>
$G_{m1} [\text{g min}^{-1}]$	0,134	Incerteza relativa [%]	<b>2,6</b>
<b>Resultado da medição</b>			<b>0,134 ± 0,0034</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 96%    ■ 4%    ■ 0%

■  $y_{v1}$     ■  $y_{NH31}$     ■  $G_{m0}$

Tabela 6.36 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  calculado nos ensaios de evaporação de  $NH_3$  ( $G_{m0}=0,258 \text{ g min}^{-1}$ )

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$	N	5,6E-07	7,5E-04	1,7E-01	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_v)^{-1}$	50	1,3E-04
$y_{NH31}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	1,6E-01	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_{NH3})^{-1}$	50	2,2E-05
$G_{m0}$	0,0063	$\text{g min}^{-1}$	N	1,0E-05	3,2E-03	1	$(\text{g min}^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,2E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m0} [\text{g min}^{-1}]$	0,254	Incerteza Padrão	0,0032
$M_o [\text{g mol}^{-1}]$	2,8E+01	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$y_{NH3,1} [\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G]$	0,0041	Factor de Expansão	2,1
$y_{v1} [\text{kmol}_v \text{ kmol}_G^{-1}]$	0,019	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,0066</b>
$G_{m1} [\text{g min}^{-1}]$	0,258	Incerteza relativa [%]	<b>2,6</b>
<b>Resultado da medição</b>			<b>0,258 ± 0,0066</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 96%    ■ 4%    ■ 0%

■  $y_{v1}$     ■  $y_{NH31}$     ■  $G_{m0}$

Tabela 6.37 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  calculado nos ensaios de evaporação de  $NH_3$  ( $G_{m0}=0,556 \text{ g min}^{-1}$ )

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{v1}$	0,0015	$\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$	N	5,6E-07	7,5E-04	3,7E-01	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_v)^{-1}$	50	2,8E-04
$y_{NH31}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	3,5E-01	$(\text{g kmol}_G) (\text{min kmol}_{NH3})^{-1}$	50	4,8E-05
$G_{m0}$	0,0139	$\text{g min}^{-1}$	N	4,8E-05	7,0E-03	1	$(\text{g min}^{-1}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	7,1E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m0}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,556	Incerteza Padrão	0,0071
$M_o$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$y_{NH3,1}$ [ $\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	0,0041	Factor de Expansão	2,1
$y_{v1}$ [ $\text{kmol}_v \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	0,019	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,014</b>
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,565	Incerteza relativa [%]	<b>2,6</b>
<b>Resultado da medição</b>			<b>0,565 ± 0,014</b>

**Distribuição da Incerteza**

■  $y_{v1}$  9%  
■  $y_{NH31}$  1%  
■  $G_{m0}$  90%

Tabela 6.38 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  observado nos ensaios de evaporação de  $NH_3$  ( $G_{m0}=0,258 \text{ g min}^{-1}$ )

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$m_f$	0,00050	g	R	8,3E-08	2,9E-04	2,4E-03	$\text{min}^{-1}$	500000	7,0E-07
$m_i$	0,00050	g	R	8,3E-08	2,9E-04	-2,4E-03	$\text{min}^{-1}$	500000	7,0E-07
t	0,033	min	N	2,8E-04	1,7E-02	-9,8E-06	$\text{g min}^{-2}$	50	1,6E-07
$G_{m0}$	0,0063	$\text{g min}^{-1}$	N	1,0E-05	3,2E-03	1	$\text{g min}^{-1} (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,2E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,258	Incerteza Padrão	3,2E-03
$G_{m0}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,254	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$m_i$ [g]	198,68	Factor de Expansão	2,1
$m_f$ [g]	197,04	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,0065</b>
t [min]	410	Incerteza relativa [%]	2,5
<b>Resultado da medição</b>			<b>0,258 ± 0,0065</b>

**Distribuição da Incerteza**

■  $m_f$  0%  
■  $m_i$  0%  
■ t 0%  
□  $G_{m0}$  100%

Tabela 6.39 - Balanço da Incerteza associada ao caudal mássico  $G_{m1}$  observado nos ensaios de evaporação de  $NH_3$  ( $G_{m0}=0,556 \text{ g min}^{-1}$ )

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$m_r$	0,00050	g	R	8,3E-08	2,9E-04	2,3E-03	$\text{min}^{-1}$	500000	6,7E-07
$m_i$	0,00050	g	R	8,3E-08	2,9E-04	-2,3E-03	$\text{min}^{-1}$	500000	6,7E-07
t	0,033	min	N	2,8E-04	1,7E-02	-1,4E-05	$\text{g min}^{-2}$	50	2,4E-07
$G_{m0}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	4,8E-05	7,0E-03	1	$\text{g min}^{-1} (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	7,0E-03

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,562	Incerteza Padrão	0,0070
$G_{m0}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,556	Nº G. Liberdade Efectivos	5,0E+01
$m_i$ [g]	198,95	Factor de Expansão	2,1
$m_r$ [g]	196,31	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>0,014</b>
t [min]	430	Incerteza relativa [%]	2,5
<b>Resultado da medição</b>			<b>0,562E-4 ± 0,014</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 0% (mf)  
■ 0% (mi)  
■ 0% (t)  
■ 100% (Gm0)

Tabela 6.40 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{NH3,1}$  de  $3,0E-5 \text{ kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{NH3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	7,2E-03	$(\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	9,8E-07
$G_{m1}$	0,0034	$\text{g min}^{-1}$	N	3,0E-06	1,7E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	2,5E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,2E-08
$G_{m2}$	0,47	$\text{g min}^{-1}$	N	5,6E-02	2,4E-01	-1,6E-06	$(\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,7E-07
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-1,6E-06	$(\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,5E-10

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,13	Incerteza Padrão	1,1E-06
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	18,98	Nº G. Liberdade Efectivos	7,1E+01
$M_{N2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{AirS}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>2,2E-06</b>
$y_{NH3,1}$ [ $\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	7,3
$y_{NH3,M}$ [ $\text{kmol}_{NH3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	3,0E-05	<b>Resultado da medição</b>	<b>3,0E-5 ± 2,2E-6</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 42% ( $y_{NH3,1}$ )  
■ 32% ( $G_{m1}$ )  
■ 4% (Resolução  $G_{m1}$ )  
■ 22% (Resolução  $G_{m2}$ )  
■ 0% ( $y_{NH3,1}$ ,  $G_{m1}$ , Resolução  $G_{m1}$ ,  $G_{m2}$ , Resolução  $G_{m2}$ )

Tabela 6.41 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{NH_3,1}$  de  $9,0E-5 \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{NH_3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	2,1E-02	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	2,8E-06
$G_{m1}$	0,007	$\text{g min}^{-1}$	N	1,1E-05	3,3E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	4,8E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,2E-08
$G_{m2}$	0,31	$\text{g min}^{-1}$	N	2,4E-02	1,6E-01	-6,8E-06	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,1E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-6,8E-06	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	2,0E-09

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,26	Incerteza Padrão	3,1E-06
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	12,45	Nº G. Liberdade Efectivos	6,6E+01
$M_{N_2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{Air}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>6,2E-06</b>
$y_{NH_3,1}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	6,9
$y_{NH_3,M}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	9,0E-05	<b>Resultado da medição</b>	<b>9,0E-5 ± 6,2E-6</b>

**Distribuição da Incerteza**

- yNH31: 35%
- Gm1: 16%
- Resolução Gm1: 1%
- Gm2: 48%
- Resolução Gm2: 0%
- yNH31: 1%

- yNH31
- Gm1
- Resolução Gm1
- Gm2
- Resolução Gm2

Tabela 6.42 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{NH_3,1}$  de  $1,5E-4 \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{NH_3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	3,5E-02	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G) (\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G)^{-1}$	50	4,7E-06
$G_{m1}$	0,0066	$\text{g min}^{-1}$	N	1,1E-05	3,3E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	4,7E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,1E-08
$G_{m2}$	0,18	$\text{g min}^{-1}$	N	8,5E-03	9,2E-02	-1,9E-05	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,7E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-1,9E-05	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	5,5E-09

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,26	Incerteza Padrão	5,0E-06
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	7,36	Nº G. Liberdade Efectivos	6,4E+01
$M_{N_2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{Air}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,0E-05</b>
$y_{NH_3,1}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	6,9
$y_{NH_3,M}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	1,5E-04	<b>Resultado da medição</b>	<b>1,5E-4 ± 1,0E-5</b>

**Distribuição da Incerteza**

- yNH31: 38%
- Gm1: 10%
- Resolução Gm1: 1%
- Gm2: 51%
- Resolução Gm2: 0%
- yNH31: 1%

- yNH31
- Gm1
- Resolução Gm1
- Gm2
- Resolução Gm2

Tabela 6.43 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{\text{NH}_3,1}$  de  $2,1\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ 

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{\text{NH}_3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$	N	1,8E-08	1,4E-04	4,9E-02	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}) (\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}})^{-1}$	50	6,6E-06
$G_{m1}$	0,0066	$\text{g min}^{-1}$	N	1,1E-05	3,3E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	4,6E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,1E-08
$G_{m2}$	0,13	$\text{g min}^{-1}$	N	4,2E-03	6,5E-02	-3,7E-05	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	2,4E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-3,7E-05	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	1,1E-08

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,26	Incerteza Padrão	7,0E-06
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	5,18	Nº G. Liberdade Efectivos	6,3E+01
$M_{\text{N}_2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{\text{Ar}}/\text{S}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,4E-05</b>
$y_{\text{NH}_3,1}$ [ $\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	6,8
$y_{\text{NH}_3,M}$ [ $\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ ]	2,1E-04	<b>Resultado da medição</b>	<b>2,1E-4 ± 1,4E-5</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 53% ■  $y_{\text{NH}_3,1}$   
■ 7% ■  $G_{m1}$   
■ 1% ■ Resolução  $G_{m1}$   
■ 0% ■  $G_{m2}$   
■ 0% ■ Resolução  $G_{m2}$

 Tabela 6.44 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{\text{NH}_3,1}$  de  $2,7\text{E-}4 \text{ kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ 

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{\text{NH}_3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$	N	1,8E-08	1,4E-04	7,5E-02	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}}) (\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}_{\text{G}})^{-1}$	50	1,0E-05
$G_{m1}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	1,0E-06
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	4,0E-08
$G_{m2}$	0,18	$\text{g min}^{-1}$	N	8,0E-03	8,9E-02	-2,8E-05	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	50	3,0E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-2,8E-05	$(\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}) (\text{g min}^{-1})^{-1}$	500000	8,1E-09

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,56	Incerteza Padrão	9,1E-05
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	8,71	Nº G. Liberdade Efectivos	6,4E+01
$M_{\text{N}_2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{\text{Ar}}/\text{S}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>1,9E-05</b>
$y_{\text{NH}_3,1}$ [ $\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	6,9
$y_{\text{NH}_3,M}$ [ $\text{kmol}_{\text{NH}_3} \text{ kmol}^{-1}_{\text{G}}$ ]	2,7E-04	<b>Resultado da medição</b>	<b>2,7E-4 ± 1,9E-5</b>

**Distribuição da Incerteza**

■ 55% ■  $y_{\text{NH}_3,1}$   
■ 5% ■  $G_{m1}$   
■ 1% ■ Resolução  $G_{m1}$   
■ 0% ■  $G_{m2}$   
■ 0% ■ Resolução  $G_{m2}$

Tabela 6.45 - Balanço da incerteza associada à preparação de uma mistura gasosa com uma fracção molar de amoníaco  $y_{NH_3,1}$  de  $3,3E-4 \text{ kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$

Variáveis de Entrada	Estimativas	Unidades	Distribuição	Variância	$u(x_i)$	$c_i$	Unidades	$v_i$	$u_i(y)$
$y_{NH_3,1}$	0,00027	$\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$	N	1,8E-08	1,4E-04	7,7E-02	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}_G)$	50	1,0E-05
$G_{m1}$	0,014	$\text{g min}^{-1}$	N	5,2E-05	7,2E-03	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G)$	50	9,9E-07
Resolução $G_{m1}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	1,4E-04	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G)$	500000	3,9E-08
$G_{m2}$	0,18	$\text{g min}^{-1}$	N	7,7E-03	8,8E-02	-4,2E-05	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G)$	50	3,7E-06
Resolução $G_{m2}$	0,0005	$\text{g min}^{-1}$	R	8,3E-08	2,9E-04	-4,2E-05	$(\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G)$	500000	1,2E-08

Valores Típicos		Cálculo da Incerteza Expandida	
$G_{m1}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	0,56	Incerteza Padrão	1,1E-05
$G_{m2}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	7,019	Nº G. Liberdade Efectivos	6,3E+01
$M_{N_2}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,0	Factor de Expansão	2,0
$M_{Ar/S}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	28,9	<b>Resultado da Incerteza Expandida</b>	<b>2,3E-05</b>
$y_{NH_3,1}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	4,1E-03	Incerteza relativa [%]	7,5
$y_{NH_3,M}$ [ $\text{kmol}_{NH_3} \text{ kmol}^{-1}_G$ ]	3,3E-04	<b>Resultado da medição</b>	<b>3,3E-4 ± 2,3E-5</b>

**Distribuição da Incerteza**

Componente	Porcentagem
$y_{NH_3,1}$	39%
$G_{m1}$	56%
Resolução $G_{m1}$	4%
Resolução $G_{m2}$	1%
$G_{m2}$	0%

## 6.4 AVALIAÇÃO DO MODELO DE RESPOSTA DO SENSOR DE AMONÍACO

A utilização de sensores para medida de  $\text{NH}_3$  em fase gasosa carece de uma avaliação do modelo de resposta desses sensores em função da concentração de  $\text{NH}_3$ . Em secção anterior vimos como foi possível preparar misturas gasosas contendo diferentes concentrações de  $\text{NH}_3$ .

Nesta secção será apresentado um modelo de resposta do sensor e serão avaliadas as características de resposta do sensor em função de diferentes condições ou factores que a seguir se discriminam.

### 6.4.1 MODELO DE RESPOSTA DO SENSOR DE AMONÍACO

A determinação do modelo de resposta do sensor de amoníaco foi efectuada através da vaporização da solução de trabalho de amónia ( $C^{\text{III}}$ ) com gás de arraste (AirR ou  $\text{N}_2$ ) seguido de diluição com um caudal de ar seco (AirS) de modo a gerar diferentes concentrações de  $\text{NH}_3$  em fase gasosa, de acordo com o modelo de equilíbrio já referido.

O método de ensaio para estabelecer o modelo de resposta do sensor de amoníaco foi de acordo com o descrito na secção 3.4.2. O ensaio deste sensor foi efectuada para 23 pontos ao longo da gama de medição (30-300 ppm) e de acordo com a Eq. 6.7.

$$C_{\text{NH}_3} [\text{ppm}] = y_{\text{NH}_3\text{M}} \cdot 10^6 \quad (\text{Eq. 6.7})$$

A Tabela 6.46 apresenta os resultados obtidos nos diferentes ensaios ao sensor de amoníaco e a Figura 6.11 mostra a dependência não linear da resposta do sensor em relação à concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa, como nos indica o fabricante ( ver Anexo G3).

No âmbito da validação do modelo obtido, foi comparado um ensaio à resposta do sensor quando submetido a uma concentração gasosa de 50ppm de  $\text{NH}_3$  preparada pelo procedimento descrito neste trabalho, com a resposta do sensor utilizando um garrafa calibrada não certificada, contendo a mesma concentração de  $\text{NH}_3$  ( ver Figura 6.12). Observou-se uma resposta do sensor semelhante nos dois ensaios.

Tabela 6.46 - Resposta do sensor de amoníaco nos diferentes ensaios

Ensaio	Output [Volt]	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> [ppm]
1	3,74	374
2	3,71	39
3	3,37	153
4	3,32	134
5	3,44	148
6	2,69	34
7	2,70	34
8	2,77	38
9	2,91	58
10	2,71	35
11	2,89	49
12	2,91	51
13	3,02	64
14	3,13	83
15	3,06	74
16	3,15	86
17	3,13	82
18	3,54	208
19	3,63	232
20	3,68	278
21	3,75	339
22	3,78	350
23	3,78	345

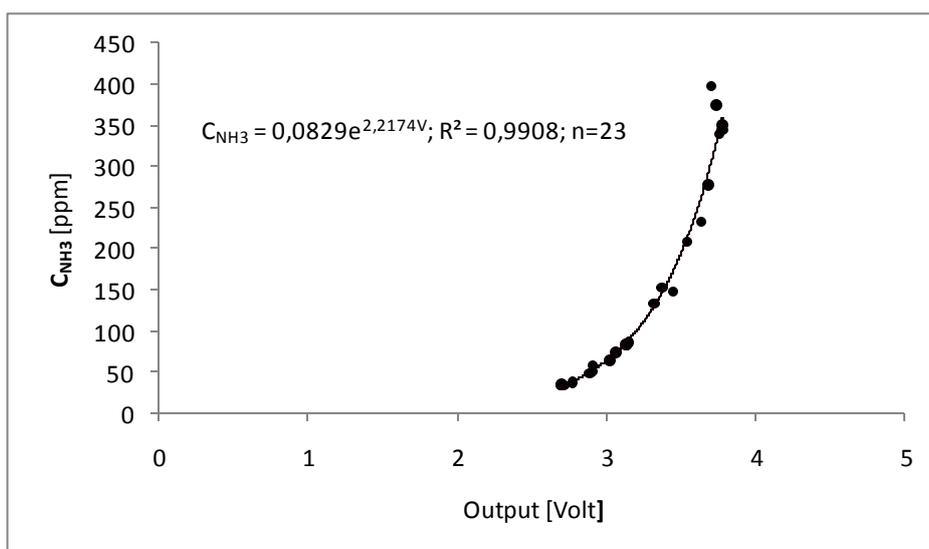


Figura 6.11 – Concentração de NH<sub>3</sub> em função da resposta do sensor de amoníaco

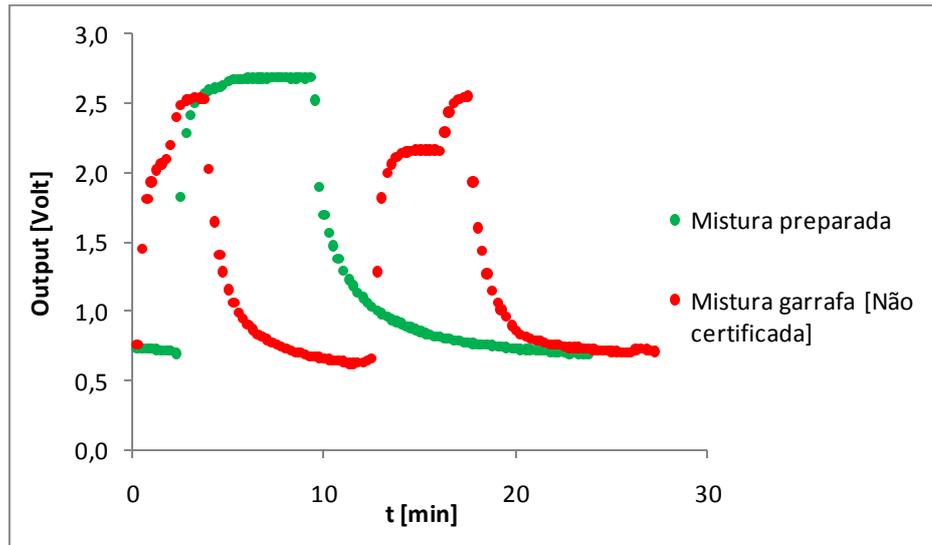


Figura 6.12 - Comparação da resposta do sensor de amoníaco utilizando uma garrafa previamente calibrada contendo 50 ppm de  $\text{NH}_3$  e uma mistura preparada em laboratório, por diluição dinâmica (19-07-2010)

#### 6.4.2 CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA EM FUNÇÃO DE DIFERENTES FACTORES

Ao longo de todo o processo de determinação do modelo de resposta do sensor foram estudados os diferentes factores que possam influenciar o procedimento de validação do mesmo, tais como: o tempo e o zero da resposta do sensor, a utilização de diferentes gases de arraste, a variação da pressão absoluta e a variação do caudal de amostragem. Para este efeito foram realizados ensaios em que possam justificar a reprodutibilidade do presente modelo, bem como a sua legitimidade.

Para melhor interpretação de resultados foi utilizado um “método modelo”, em que se baseia, primeiramente, na estabilização da resposta do sensor relativamente ao zero, de seguida o sensor é submetido a um ensaio ascendente até a sua resposta ser estável e por fim, é realizado um ensaio descendente nas mesmas condições. O ensaio descendente é conseguido através de um “curto-circuito” ao sistema, ou seja, o sistema de evaporação é excluído do ensaio, conectando o gás de arraste directamente ao sistema de medição.

##### 6.4.2.1 TEMPO DE RESPOSTA

Inicialmente, os diferentes tempos de resposta do sensor foram avaliados, de forma a conseguir uma maior objectividade e determinação dos ensaios seguintes. Através da Figura 6.13 (ver Anexo D1) observa-se que o tempo de resposta do sensor relativamente a ensaios ascendentes é inferior do que nos ensaios descendentes. Em ensaios ascendentes a resposta do sensor é estabilizada em

menos do que 5 minutos, enquanto que no processo inverso chega mesmo a ultrapassar os 50 minutos, após o sensor ser submetido a altas concentrações.

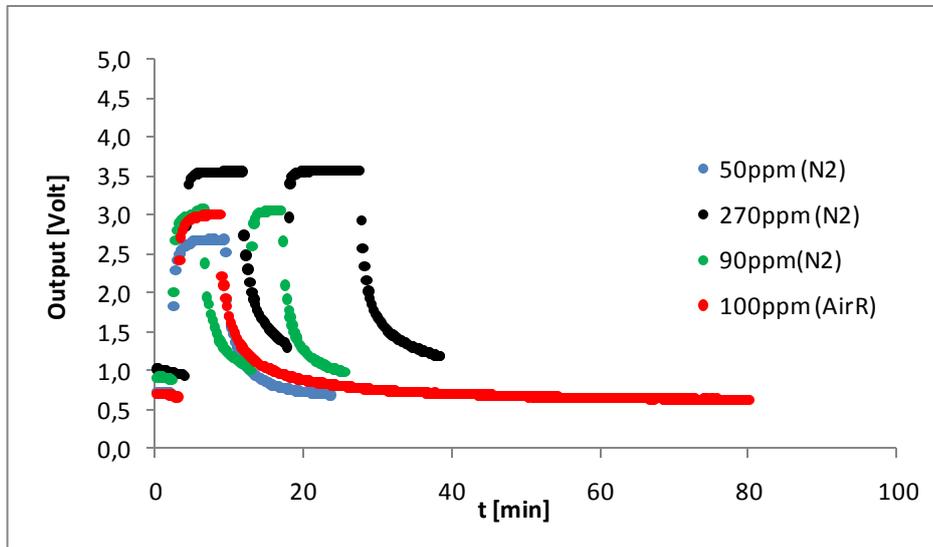


Figura 6.13 - Avaliação do tempo de resposta do sensor de amoníaco (23-05-2010)

#### 6.4.2.2 GÁS DE ARRASTE

Utilizando diferentes gases de arraste, a Figura 6.14 (ver Anexo D2) apresenta a resposta do sensor quando submetidos a concentrações altas e baixas de amoníaco. Verificou-se que não houve alterações da resposta ao sensor relativamente aos diferentes tipos de gases de arraste utilizados.

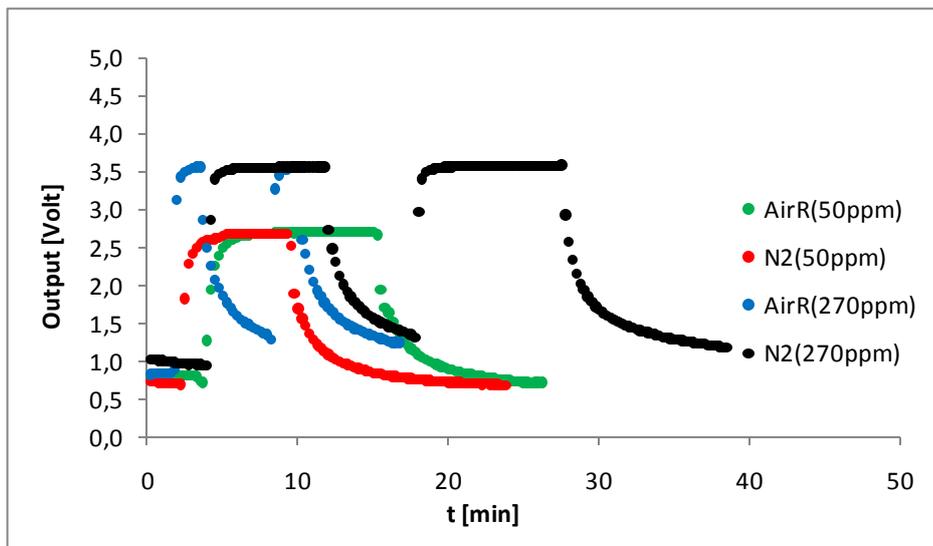


Figura 6.14 - Resposta do sensor de amoníaco a 50 ppm e 270 ppm para diferentes gases de arraste (07-07-2010)

### 6.4.2.3 PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Utilizando o método descrito anteriormente, a pressão atmosférica registada pelo sistema de medição foi avaliada para os diferentes gases de arraste, como pode ser verificado na Figura 6.15 (ver Anexo D3). A resposta do modelo foi reprodutível embora tenha sido observado uma ligeira diferença (Volt), quando se operou com uma pressão atmosférica superior 4 hPa.

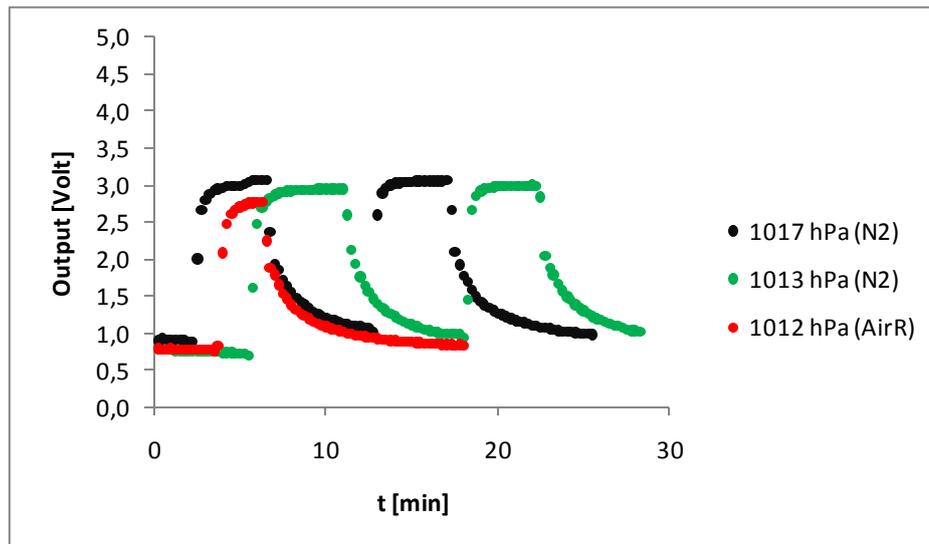


Figura 6.15 - Resposta do sensor a 90 ppm, submetido a diferentes valores de pressão absoluta (05-07-2010)

### 6.4.2.4 ZERO DA RESPOSTA DO SENSOR

Devido à instabilidade constatada em relação aos valores próximos do nulo, este parâmetro foi analisado minuciosamente tendo sido trocado toda a tubagem com possíveis contaminações anteriores. Através de ensaios descendentes, o “zero” do sensor foi analisado, como representado na Figura 6.16 (ver Anexo D4). Verifica-se que o tempo de resposta do sensor ao seu “zero” é maior quanto maior for a concentração a que o sensor foi submetido no ensaio ascendente.

### 6.4.2.5 CAUDAL DE AMOSTRAGEM

Para que a influência do caudal de amostragem no zero da resposta do sensor pudesse ser avaliada, foi colocado o sensor de fluxo mássico MFM4 ( $G_{m3}$ ) à entrada do sistema de aspiração. A interferência de  $G_{m3}$  relativamente à pressão a que o sensor está sujeito, foi monitorizada através de um manómetro de coluna de água em que a diferença de níveis indica a variação da pressão para os diferentes caudais de ensaio de gás zero, através do sistema de diluição.

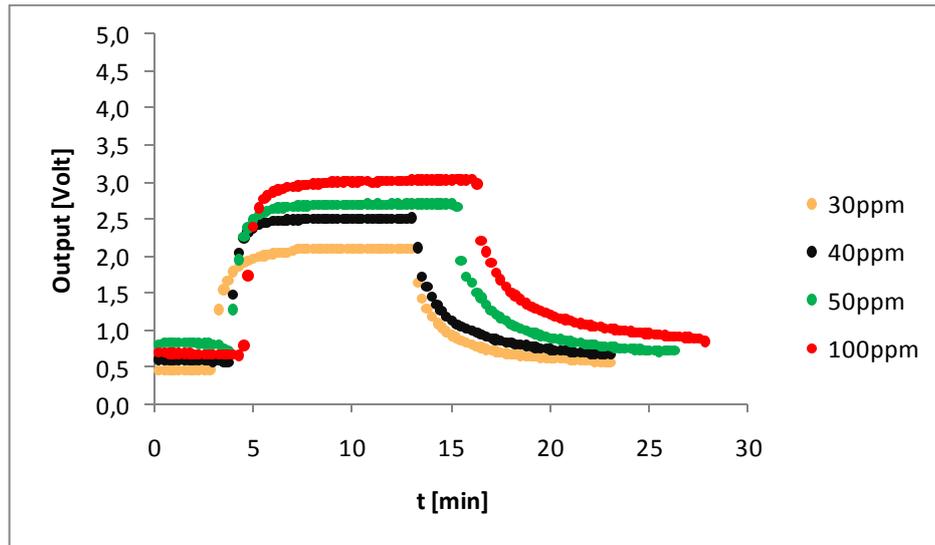


Figura 6.16 - Diferentes “zero” do sensor, a diferentes concentrações (12-07-2010)

Tabela 6.47 – Influência da variação da pressão absoluta e do caudal de amostragem na resposta do sensor

n	$G_{m3}$ [g min <sup>-1</sup> ]	V [Volt]	$\Delta p$ [cm]
1	0,82	0,80	7,0
2	0,71	0,74	7,0
3	0,27	0,73	6,7
4	0,69	0,64	7,0
5	0,79	0,61	7,0
6	0,95	0,59	7,0
7	0,80	0,59	7,0
8	0,62	0,59	7,0
9	0,30	0,61	7,0
10	0,96	0,56	7,0
11	0,70	0,58	7,0
12	0,70	0,58	2,7
13	0,88	0,51	12,0
14	0,70	0,54	12,6

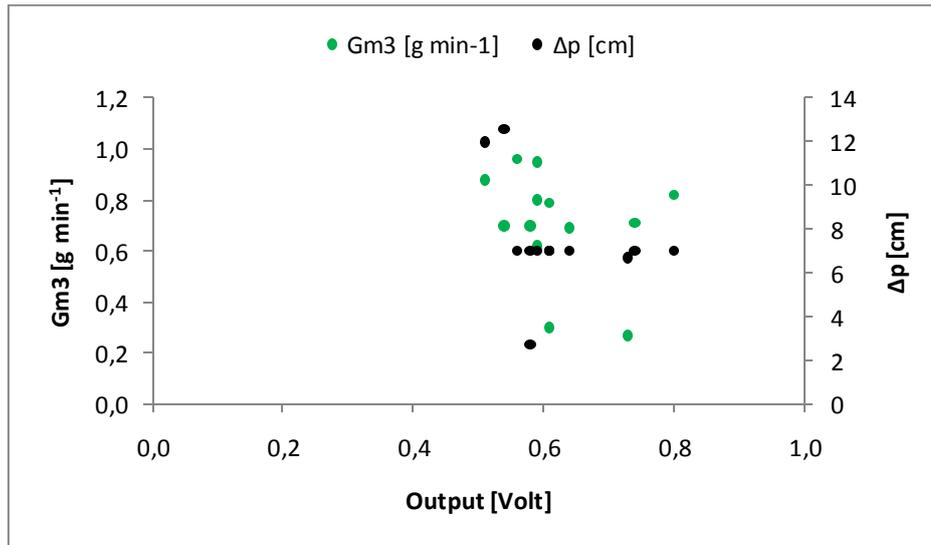


Figura 6.17 - Resposta do sensor a variações de pressão absoluta e caudal de amostragem (12-06-2010)

Como é representado na Tabela 6.47 e Figura 6.17 as variações de  $G_{m3}$  têm influência na resposta do sensor. Quando o caudal mássico,  $G_{m3}$ , é aumentado, a variação de pressão aumenta e, para as mesmas condições, a resposta do sensor diminui.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 7.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

A realização do presente trabalho teve por objectivo a avaliação e o desenvolvimento de um sistema de medição de gases, assente numa infra-estrutura experimental já existente no laboratório, incluindo de programação (software) necessário para a respectiva operação. O sistema de medição actual permite a diluição controlada de gases, a preparação de misturas gasosas a partir de vapores e a monitorização da composição gasosa através de um sistema de sensores. Os estudos efectuados tiveram a sua incidência em relação a vapores de água e amoníaco, preparados por arraste com gases a partir da vaporização (evaporação) de líquidos. Em qualquer dos casos foi desenvolvido um processo (ou procedimento) de preparação de misturas gasosas (contendo vapores) por diluição dinâmica com base em modelos de equilíbrio presentes na literatura e em ensaios experimentais, para em seguida proceder à análise dos resultados obtidos com base numa metodologia de cálculo de incerteza de medição proposta pelo Guia GUM (1995) tendo em vista determinar a incerteza expandida associada à medição, bem como a influência das diferentes variáveis de medida em relação a essa medição.

A preparação de misturas gasosas contendo vapor de água a partir de água pura no estado líquido tinha também por objectivo avaliar a própria técnica experimental e, nomeadamente, as condições de aplicação do conceito de equilíbrio líquido-vapor, subjacente ao procedimento de medida.

A preparação de misturas gasosas contendo amoníaco assenta na mesma tecnologia do caso anterior, com a diferença de que o líquido a evaporar é uma solução aquosa de amónia de concentração conhecida.

A preparação de misturas gasosas contendo vapores tinha por objectivos a calibração do modelo de resposta de sensores de humidade e de amoníaco em misturas gasosas, ou seja, deveria permitir gerar misturas gasosas de concentração conhecida com uma determinada incerteza associada.

Foram desenvolvidos um conjunto de procedimentos de ensaio e calibração do sensor de amoníaco, registados, os modelos de resposta em função de diferentes variáveis e ainda várias aplicações de programação. Os factores que influenciam a resposta do sensor foram ensaiados e identificados.

Nesta secção apresentam-se as conclusões mais relevantes adquiridas através do trabalho desenvolvido no âmbito teórico e experimental, algumas limitações encontradas e algumas sugestões para trabalho futuro.

### 7.1.1 CASO DE ESTUDO 1

Os ensaios realizados fizeram uso de um sistema de evaporação dado por um vaso metálico exposto ao ar, contendo um difusor de gás de arraste, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, alimentado por um caudal de gás de arraste, monitorizados em permanência, partindo de uma dada quantidade de água pura, operando durante um período de tempo especificado e medindo a massa de água no final do ensaio.

Foram ensaiados diferentes caudais tendo em vista a avaliação da condição de equilíbrio atrás referida para o processo de evaporação.

Os resultados obtidos que se apresentam Tabela 6.3 mostram que os desvios absolutos nos diferentes ensaios entre a massa de H<sub>2</sub>O prevista pelo modelo de equilíbrio e a massa obtida experimentalmente são em regra inferiores à incerteza expandida associada à massa de água evaporada prevista pelo procedimento de medida (modelo). Nestas circunstâncias e tendo em conta as incertezas associadas às diferentes variáveis de entrada pode concluir-se que não há razões para crer que hajam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais, ou de outro modo, pode concluir-se que o modelo de equilíbrio gás-líquido apresentado neste trabalho é válido para a determinação da mensuranda.

Conclui-se, também, que como forma de manter ou minimizar os referidos desvios, dever-se-á realizar os ensaios de evaporação com um caudal de gás de arraste não muito superior a 0,5 g min<sup>-1</sup>. Admitindo-se que quanto maior for o tempo de residência das bolhas maior é a transferência de massa para a fase gasosa e conseqüentemente, maior é a oportunidade de atingir o equilíbrio.

Relativamente ao cálculo da incerteza expandida associada à preparação de misturas gasosas contendo vapor de água, conclui-se que a fonte de incerteza que mais contribui para a incerteza expandida associada à medição de misturas gasosas contendo vapor é a temperatura. Recordar-se que a calibração dos termopares utilizados no presente trabalho foi realizada em projectos anteriores, apresentando uma incerteza expandida de 1,2 K, sendo pertinente a realização de uma nova calibração de forma a baixar este valor de incerteza.

### 7.1.2 CASO DE ESTUDO 2

As condições de ensaio do sistema experimental foram essencialmente idênticas ao caso anterior, com a diferença de se partir de uma dada massa de solução aquosa de NH<sub>3</sub> de concentração conhecida, operando durante um período de tempo especificado e medindo a massa total de solução no final do ensaio e ainda a respectiva concentração em amónia.

A partir dos ensaios de evaporação foi possível concluir que o modelo de equilíbrio apresentado anteriormente possibilita estimar a massa de  $\text{NH}_3$  evaporada, a massa total de solução e a concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa (ver Tabela 6.23 e Tabela 6.24).

Através da Tabela 6.25 conclui-se que a composição da mistura gasosa em termos da concentração esperada de  $\text{NH}_3$  é inferior à determinada experimentalmente, ou seja, a massa de  $\text{NH}_3$  que o modelo prevê evaporar é superior ao que realmente é observado. Os desvios médios (relativos) encontrados são pequenos e da ordem de 3,6%.

Essencial ao modelo de equilíbrio é a avaliação da incerteza expandida associada à determinação da concentração de amónia em solução. A fonte de incerteza com maior influência na incerteza expandida associada a esta mensuranda, é a incerteza do volume medido na bureta utilizada na titulação ácido-base do título.

Relativamente à incerteza expandida da medição do caudal mássico de gases à saída do vaso de evaporação, a fonte de incerteza que mais condiciona o seu resultado é o caudal mássico do gás de arraste. Conclui-se que a incerteza expandida associada à medição do caudal mássico de gases à saída do evaporador determinada experimentalmente é praticamente idêntica à calculada pelo modelo (ver Tabela 6.36 e Tabela 6.39).

De forma análoga à preparação de misturas gasosas de vapores contendo vapor de água, a grandeza de entrada que mais afecta o resultado final da medição da fracção molar de amoníaco na mistura gasosa é a temperatura. Contudo, as incertezas expandidas associadas ao procedimento de preparação de misturas gasosas contendo  $\text{NH}_3$  apresentam valores aceitáveis relativamente ao desenvolvimento laboratorial pretendido (como por exemplo,  $C_{\text{NH}_3} = 30 \pm 2,2$  ppm).

Verificou-se que é possível preparar misturas gasosas de vapor de amoníaco para o ensaio e calibração de sensores de amoníaco, com incertezas relativas de 6,8% a 7,5% na gama de 30 a 330 ppm.

### 7.1.3 *SENSORES DE MEDIDA*

No que diz respeito aos procedimentos de medida da composição gasosas aplicados a vapores (água e  $\text{NH}_3$ ), foi possível concluir que a tecnologia descrita de evaporação e diluição dinâmica, baseada nomeadamente no uso sensores de fluxo mássico, tem condições de resposta para serem aplicados ao ensaio de sensores de composição. Neste âmbito foi verificada a capacidade de gerar de misturas de composição e incerteza conhecidas, bem como identificados os principais variáveis condicionantes da referida incerteza.

A título de exemplo, neste trabalho, realizou-se o ensaio e a análise da resposta do sensor de amoníaco quando sujeito a misturas gasosas contendo vapores de  $\text{NH}_3$  preparadas em laboratório através do método de diluição dinâmica. Foi determinado um modelo de resposta do sensor de amoníaco que demonstrou uma dependência não linear da resposta do sensor em relação à concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa, como indicado pelo fabricante. A resposta do sensor foi comparada utilizando uma garrafa previamente calibrada que, mesmo não garantindo ligações às cadeias de rastreabilidade nacionais e internacionais, permitiu confirmar a resposta do mesmo.

Através do estudo dos diferentes factores que possam afectar as condições de medida do sensor de amoníaco conclui-se que este é reprodutível quando é submetido a diferentes valores de pressão atmosférica e a diferentes misturas de gás de arraste.

Quando o sensor é submetido a ensaios do tipo estímulo degrau a sua resposta é bastante demorada e variável com as concentrações de  $\text{NH}_3$  a que previamente foi sujeito (“efeito memória”). A variação do caudal de amostragem, reflectindo-se em variações bruscas da pressão a que o sensor é sujeito, influencia a resposta do sensor. Estes efeitos mostraram dificuldades quando à reprodutibilidade da resposta do sensor, a que não é estranho o modelo de resposta logarítmico que o sensor apresenta (característico de sensores electroquímicos).

Contudo, a resposta do sensor a concentrações relativamente baixas (na ordem de 50 ppm) permitiram mostrar necessidade de continuar o seu estudo, nomeadamente ao nível do próprio circuito electrónico e das diferentes condições de serviço.

## **7.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO**

Embora os procedimentos de trabalho utilizados estejam de acordo com as práticas de avaliação metrológica ao nível da determinação de incertezas, não foram garantidas as ligações às cadeias de rastreabilidade nacional e internacional, através da utilização de padrões de medida certificados pelos organismos metrológicos. Os procedimentos de calibração dos sensores de fluxo mássico e do sensor de amoníaco não foram desenvolvidos com recurso a equipamentos padrão devidamente calibrados ou MRC (como por exemplo, o contador de gás húmido e a balança).

## **7.3 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO**

Não tendo sido efectuada a validação experimental da concentração de  $\text{NH}_3$  na mistura gasosa, sugere-se que sejam recolhidas amostras gasosas para um sistema de absorção de amoníaco contendo uma solução ácida, de modo a que seja possível determinar a sua quantidade através do

procedimento de titulação ácido-base. Neste sentido, a validação experimental realizada é independente do modelo de equilíbrio estabelecido.

Não tendo sido possível em tempo útil a avaliação da incerteza expandida associada à medida da massa e concentração de amónia, sugere-se a sua determinação de forma a facilitar o processo de validação do modelo de equilíbrio estabelecido para soluções contendo amónia.

No âmbito da aplicação do sistema de monitorização desenvolvido, sugere-se um ensaio prático em casos reais existentes no nosso dia a dia como por exemplo, a aplicação do sistema de controlo e aquisição de dados em instalações portadoras de sistemas de refrigeração, aviários, reactores biológicos de compostagem ou mesmo em aterros.

---

## Referências Bibliográficas

- [1] APHA (1995) “Standard methods for water and wastewater” 19<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, Washington DC.
- [2] ABDUL-MAJAEED, G. H., AL-MASHAT, A. M. (2000) “ A mechanistic model for vertical and inclined two-phase slug flow” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 27, 59-67.
- [3] AKITA, K., YOSHIDA, F. (1973) – “Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns – Effect of liquid properties” *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 12, 76-80.
- [4] BIPM (2006) – “The International System of Units” 8<sup>th</sup> edition, Organisation Intergouvernementale de la Convention du Mètre.
- [5] CABRAL, Paulo (2004) – “Erros e Incertezas nas Medições” Instituto Electrotécnico Português, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [6] CAMÕES, M. F. (2001) – “Quantificação da incerteza nas medições analíticas” Tradução e adaptação do Guia EURACHEM/CITAC.
- [7] CARNAHAN, B., LUTHER, H., WILKES, J.(1969) – “Applied Numerical Methods” John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [8] CASTRO, C. N. (2005) – “A ciência da medição como instrumento de credibilidade” Curso de mestrado de Ciências da Terra, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- [9] DEVATINE, A., MIETTON-PEUCHOT, M. (2009) – “a Mathematical approach for oxygenation using micro bubbles. Application to the micro -oxygenation of wine” *Chemical Engineering Science* 64, 1909-1917.
- [10] EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION OF LABORATORIES (1999) – “EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration” Paris.
- [11] EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION OF LABORATORIES (2003) – “EA-4/16 EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing”.
- [12] EUROLAB (2002) – “Measurement Uncertainty in Testing” Technical report n°1, European Federation of National Association Measurement, Testing and Analytical Laboratories, Berlin.
- [13] EUROLAB (2006) – “Guide to the evaluation of measurement uncertainty for quantitative test results” Technical report n°1, European Federation of National Association Measurement, Testing and Analytical Laboratories, Paris.
- [14] EUROLAB (2008) – “The Eurolab Cooking-Book” European Federation of National Association Measurement, Testing and Analytical Laboratories.
- [15] FERREIRA, V. (2008) – “Desenvolvimento de um Sistema de Monitorização para um Processo de Compostagem”, Universidade de Aveiro, Aveiro, Tese de Mestrado.
- [16] GARCIA, V. R. R. (2005) – “Oxigenação em borbulhadores verticais e inclinados” Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Tese de Doutoramento.
- [17] GUM (1995) – “Guide to the expression of the uncertainty in measurement”, BIPM/IEC/FCC/ISO/OIML/IUPAC.
- [18] HOWARTH, P., REDGRAVE F. (2008) – “Metrology in Short” 3 rd edition, EURAMET .

- [19] INCROPERA F.P., DEWITT, D.P. (1995). "Introduction to Heat Transfer", John Wiley & Sons, New York.
- [20] ISO 6145 – 7 (2009) – "Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers" 2nd edition, International Organization for Standardization, Geneva.
- [21] JCGM 100 (2008) – "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement", IPM/IECIIFCC/ILAC/ISO/IUPAC/IUPAP/OIML.
- [22] JCGM 200 (2008) – "International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)" BIPM.
- [23] KETTRUP, A., GREIM, H., (2001) – "Analyses of hazardous substances in air" Investigation of health hazardous of chemical compounds in work area, Vol. 3, Wiley – vch, Germany.
- [24] KONIECZKA, P., SWITAJ-ZAWADKA, A., NAMIESNIK, J. (2004) – "Gaseous standard mixtures – the challenge of obtaining small amounts of measurands" Trends in Analytical Chemistry 23, 450-458.
- [25] KOMMAREDDY, A., ANDERSON, G. (2004) – "Analysis of currents and mixing in a modified bubble column reactor" ASAE/CSAE Annual International Meeting, 1-4 August, Canada.
- [26] LAGE, P. L. C., RIBEIRO C. P. (2005) – "Gas-liquid direct-contact evaporation: a review" Chemical Engineering & Technology 28, 1081-1107.
- [27] M3003 (2007) – "The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement" 2<sup>nd</sup> edition, UKAS.
- [28] MARTÍN, M., MONTES, J. F., GALÁN, M. A. (2009) – "Physical explanation of the empirical coefficients of gas-liquid mass transfer equations" Chemical Engineering Science 64, 410-425.
- [29] MATOS, M. A. A. (1995) – "Formação e redução de NOx na combustão de coque em leito fluidizado" Universidade de Aveiro, Aveiro, Tese de Doutoramento.
- [30] MATOS, M. A. A., PEREIRA, F. J. M. A. (2003). "Propriedades e caracterização de efluentes gasosos", in Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos, apontamentos teóricos da disciplina, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- [31] MATOS, M., FERREIRA, V. (2010) – "Gas Mass Flow Meters: Principles and applications" Flow Measurement and Instrumentation 21, 143-149.
- [32] MILTON, J., WILLIAMS, J., BENNETT, J. (2007) – "Modernizing the SI: towards an improved, accessible and enduring system" Metrologia 44, 356–364.
- [33] M+W Instruments, (2008) – "Analogue and digital Mass Flow Meters and Controllers for Gases" Mass-Stream®, M+W Instruments GmbH, Germany.
- [34] NAGANOWSKA-NOWAL, A., KONIECZKA, P., PRZYJAZNY, A., Namiesnik, J. (2005) – "Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures" Critical Reviews in Analytical Chemistry 35, 31-55.
- [35] NAMIESNIK, J., ZYGMUNT, B. (1999) – "Role of reference materials in analysis of environmental pollutants" The Science of the Total Environment 228, 243-257
- [36] NELSON, G. (1971) – "Controlled test atmospheres – Principles and Techniques", Ann Arbor Science Publishers, Inc.
- [37] NICKLIN, D. J. (1962) – "Two-phase bubble flow" Chemical Engineering Science 17, 693-702.
- [38] NORDTEST (2002) – "Uncertainty - to a certain level", Norden, Nordic Innovation Center. OSLO.

- 
- [39] NP EN ISO 10012 (2005) – “Sistemas de gestão da medição – “Requisitos para processos de medição e equipamentos de medição”, Lisboa, IPQ.
- [40] NP EN ISO/IEC 17025 (2005) – “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração” Lisboa, IPQ.
- [41] OLIVEIRA, R., CEPÊDA, T. (2006) – “Desenvolvimento de sistemas de instrumentação aplicados em processos de controlo da emissão de poluentes gasosos”, Projecto, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- [42] “PCLD – 779 Multiplexer and Amplifier Board”, (1992), User’s Manual, Advantech Co., Ltd.
- [43] PEREIRA, Z., REQUEIJO J. (2008) – “Qualidade, Planeamento e Controlo Estatístico de Processos” Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- [44] PERRY, R., GREEN, D. (1984) – “Perry's Chemical Engineers Handbook”, 6<sup>th</sup> edition, McGraw Hill.
- [45] POULSEN, B. R., IVERSON, J. J. L. (1998) – “Characterization of Gas Transfer and Mixing in a Bubble Column Equipped with a Rubber Membrane Diffuser” *Biotechnology and Bioengineering*. 58, 633-641.
- [46] RIBEIRO, A. S., CASTRO, M. P. (1999) – Métodos de Avaliação das Incertezas Associadas à Calibração por Comparação Directa de Instrumentos de Medição de Comprimento” *Informação Técnica - Metrologia, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa*.
- [47] RIBEIRO, A. (2007) – “Avaliação de Incertezas de Medição em Sistemas Complexos Lineares e Não-Lineares” Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Tese de Doutoramento.
- [48] RODRIGUES, R. C., RIBEIRO, C.P., LAGE, P. L.C. (2008) – “On the estimation of the gas-side mass-transfer coefficient during the formation and ascension of bubbles” *Chemical Engineering Journal* 137, 282-293.
- [49] RODRIGUES, N. (2009) – “Metrologia aplicada ao desenvolvimento de sistemas de medição” Universidade de Aveiro, Aveiro, Tese de Mestrado.
- [50] RODRIGUES, N., GOMES, P., FERNANDES, E., FERRIEIRA, C., SAMPAIO, J. (2009) – “Gas analyzers calibration by dynamic dilution for monitoring air pollution and air emissions” XIX IMEKO World Congress, Fundamental and Applied metrology, 6-11 September, Lisbon.
- [51] SŁOMINSKA, M., KONIECZKA, P., NAMIESNIK, J. (2010) – “Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media” *Trends in Analytical Chemistry* 29, 419-429.
- [52] SWITAJ-ZAWADKA, A., KONIECZKA, P., BIERNAT, J.F., WÓJCIK, J., NAMIESNIK, J. (2005) – “Chemically modified glass fiber as a matrix-free reference material for volatile compounds” *Analytical Chemistry* 77, 3018-3020.
- [53] SWITAJ-ZAWADKA, A., KONIECZKA, P., BIERNAT, J. F., TAKAO, Y., MITA, KOMAR, S., WESOŁOWSKI, M., PRZYJAZNY, A., NAMIESNIK, J. (2006) – “Production of gaseous matrix-free reference materials - Application of thermoanalytical techniques” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 86, 531-536.
- [54] UKAS: LAB.12 (2000) – “The Expression of Uncertainty in Testing” 1<sup>st</sup> Edition, UKAS.
- [55] VIM (2005) – “Vocabulário Internacional de Metrologia, Termos Fundamentais e Gerais” 3<sup>a</sup> edição, IPQ.

- [56] VIM (2008) – “Vocabulário Internacional de Metrologia, Conceitos básicos, Conceitos gerais Termos associados” GUIA ISO/IEC 99, versão Portuguesa, 3ª edição, IPQ.
- [57] WILBRING, P., SCHMAEH, M. (2001) – “A Portable Calibration Gas Generator for H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub> and Mercury” International Conference on Emissions Monitoring, 25-27 de Abril, Holanda.

Sites Visitados:

- [URL1] <http://www.figarosensor.com>
- [URL2] <http://www.omron.com>
- [URL3] <http://www.honeywell.com/>
- [URL4] <http://climetua.fis.ua.pt/previsao/portugal/d02/pressao.php?lang=pt>
- [URL5] <http://www.b-on.pt/>
- [URL6] <http://www.bipm.org/>
- [URL7] <http://www.euro lab.org/>



## **Anexo A – Procedimentos de calibração**

### **A1 – Calibração simples de MFM**

O procedimento de calibração adoptado foi realizado de acordo com os passos:

- i. Fazer a montagem dos componentes necessários à calibração de acordo com a Figura 3.9;
- ii. Ligar os sistemas de medição e esperar um tempo mínimo de aquecimento de 30 minutos;
- iii. Ajustar a pressão de saída da rede ou da garrafa, através de manorredutores;
- iv. Iniciar o programa RICCAL;
- v. Ler o valor da pressão atmosférica e da temperatura do CJC, através da opção A;
- vi. Seleccionar a opção N (calibração simples de caudalímetros) do programa RICCAL, introduzindo os dados solicitados (gases usados, número de misturas, entre outros);
- vii. Ajustar o caudal do MFM a calibrar com a respectiva válvula de controlo de caudal (VRC) e deixar estabilizar a resposta;
- viii. Dar início à aquisição de dados (no mínimo 10 leituras), deixando no mínimo o contador de gás húmido completar uma volta;
- ix. Terminar a aquisição de dados e indicar o volume inicial e final do contador de gás húmido. O computador calcula a média das variáveis registadas (temperatura, pressão atmosférica e resposta do sensor), os caudais mássicos e volumétricos.
- x. Repetir os passos ix e x mais duas vezes para a mesma resposta (Volt);
- xi. Repetir os procedimentos de viii a xi para vários caudais (diferentes respostas) de forma a corresponder a incrementos de 0,5 Volt na resposta do sensor.
- xii. O programa RICCAL calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica, caudal volumétrico, caudal mássico e a resposta do MFM, em Volt) e regista a informação no ficheiro de dados COMPCAL.DAT. Muitas das vezes foi exportado o ficheiro de dados para o programa REGMUL a fim de ser realizada a regressão linear;
- xiii. Registar os coeficientes da regressão linear no ficheiro de dados COMPMFM.DAT. O caudalímetro neste momento encontra-se calibrado e em posição de funcionamento, relativamente ao programa de aquisição de dados RICCAL.

**A2 – Calibração dinâmica do sensor de amoníaco**

O procedimento de calibração dinâmica do sensor de amoníaco foi efectuado de acordo com os seguintes passos:

- i. Fazer a montagem dos componentes necessários à calibração de acordo com a Figura 3.10;
- ii. Ligar os sistemas de medição e esperar um tempo mínimo de aquecimento de 30 minutos;
- iii. Ajustar a pressão de saída da rede ou da garrafa, através de manorredutores e do redutor de pressão em série;
- iv. Iniciar o programa RICCAL;
- v. Ler o valor da pressão atmosférica e da temperatura do CJC, através da opção A;
- vi. Seleccionar a opção G (Evaporação) do programa RICCAL, fornecendo os dados solicitados (gases usados, fracções molares, número de misturas, entre outros);
- vii. Ajustar os caudais dos dois MFM com as válvulas de controlo de caudal dos respectivos MFM e deixar estabilizar a resposta;
- viii. Dar início à aquisição de dados (no mínimo 10 leituras);
- ix. Terminar a aquisição de dados e indicar o volume inicial e final do contador de gás húmido.
- x. O computador calcula a média das variáveis adquiridas (temperatura, pressão atmosférica, caudal mássico de gás da mistura e a resposta do sensor, em Volt), conseqüentemente, calcula a concentração de  $\text{NH}_3$  do sensor de vapor em calibração e regista a informação no ficheiro de dados COMPCAL.DAT;
- xi. Repetir os procedimentos de viii a x para diferentes respostas do sensor.
  - i. Exportar o ficheiro de dados para o programa REGMUL e realizar a regressão linear, utilizando o programa Microsoft Office Excel 2007;
  - ii. Registar os coeficientes da regressão linear no ficheiro de dados COMPMFM.DAT. O sensor de amoníaco, FIGARO, encontra-se calibrado e em posição de funcionamento, relativamente ao programa de aquisição de dados RICCAL.

Todos os resultados referentes à calibração dinâmica do sensor de amoníaco FIGARO encontram-se na secção dos resultados e discussão e no anexo D.

## Anexo B – Ensaio de evaporação

### B1 – Procedimento dos ensaios de evaporação

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

1. Pesas o vaso vazio sem solução ( $m_{vaso,vazio}$ );
2. Colocar cerca de 200 mL de solução a evaporar dentro do vaso e voltar a pesar ( $m_{total,initial}$ );
3. Executar o programa RICCAL;
4. Ler a pressão atmosférica e a temperatura de operação através da opção A
5. Seleccionar a opção G (Ensaio de evaporação), fornecendo os dados solicitados (número de misturas, gás usado, fracção molar, entre outros);
6. Ajustar o caudal do sensor de caudal mássico (mantendo a sua estabilização);
7. Passar para a aquisição de dados e deixar durante um certo período de tempo  $t$  a solução a evaporar;
8. No fim do ensaio de evaporação voltar a pesar o vaso com a solução ( $m_{total,final,obs}$ )

### B2 – Preparação da solução de trabalho

Para preparar 2 litros de solução, o volume a retirar da solução mãe de amónia existente no laboratório como uma concentração, em base ponderal, de 25% (Merck Ref. UN 2672,  $\rho = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ) para a elaboração da solução de trabalho foi calculado,

$$C_{stock} V_0 = C_{NH_3}^0 V_1 \quad (\text{Eq. B.1})$$

$$\left( \frac{25 \text{ gNH}_3}{100 \text{ g mistural}} \right) \left( \frac{0,91 \text{ g mistural}}{1 \text{ cm}^3 \text{ mistural}} \right) V_0 [\text{cm}^3] = \quad (\text{Eq. B.2})$$

$$= \left( \frac{0,5 \text{ gNH}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}}{100 + 0,5 \text{ g mistura2}} \right) 2000 \quad (\text{Eq. B.3})$$

$$V_0 = 43,7 \text{ cm}^3 \quad (\text{Eq. B.4})$$

De forma a possibilitar o uso de uma pipeta volumétrica utilizou-se um volume de inicial de 50  $\text{cm}^3$ , e calculou-se a concentração correspondente:

$$\left( \frac{25 \text{ gNH}_3}{100 \text{ g mistura}} \right) \left( \frac{0,91 \text{ g mistura}}{1 \text{ cm}^3 \text{ mistura}} \right) 50 = \quad (\text{Eq. B.5})$$

$$= C_{NH_3}^0 \left[ \frac{g NH_3}{100 g H_2O} \right] \left( \frac{100 g H_2O}{100 + 0,5 g mistura} \right) 2000 \quad (\text{Eq. B.6})$$

$$C_{NH_3}^0 = 0,572 g NH_3 / 100 g H_2O \quad (\text{Eq. B.7})$$

Este é o valor esperado da concentração na solução de trabalho mas no entanto é preciso confirmá-lo através de uma análise titrimétrica.

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

1. 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;
2. perfez-se o volume do balão volumétrico com água destilada, agitou-se uniformemente a solução e transferiu-se para um frasco (solução de trabalho de amónia).

### B3 – Procedimento experimental para a aferição do título de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Materiais e reagentes: erlenmeyer de 50 mL; pipeta graduada de 2 mL; bureta de 50 mL; garras; suporte; espátula; ácido sulfúrico concentrado (98%); vermelho de metilo (0,1% m/v); carbonato de sódio

Procedimento para a preparação de uma solução padrão de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02N):

1. mediu-se 1,09 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para preparar dois litros da solução (0,02N), que corresponde a 1,96g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com  $\rho_{H_2SO_4} = 1,84 g mL^{-1}$ ;
2. transferiu-se o volume medido para um balão volumétrico com capacidade de dois litros e perfez-se o volume com água destilada; agitou-se a solução para homogeneizar a solução e transferiu-se a solução para um frasco rotulado com data.

Procedimento para a padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

1. pesou-se uma amostra<sup>35</sup> de aproximadamente 0,025 g do padrão primário Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (previamente seco na mufla a 105°C);

<sup>35</sup> Pesou-se a massa necessária para reagir completamente com um volume correspondente a metade da capacidade da bureta.

2. transferiu-se quantitativamente a massa pesada para um erlenmeyer de 50 mL, adicionou-se cerca de 20 mL de água destilada e agitou-se até à dissolução do sal;
3. adicionou-se quatro gotas de solução de vermelho de metilo (0,1 m/v) e titulou-se a solução de  $H_2SO_4$ , observando o volume necessário até que a coloração se altere de amarelo para rosa-carmim;
4. Realizou-se os três passos anteriores três vezes e calculou-se a média aritmética das três titulações.

#### **B4 – Procedimento experimental para a titulação ácido-base da solução de trabalho**

Materiais e reagentes: Erlenmeyer de 50 mL; pipeta volumétrica de 20 mL; pipeta graduada de 10 mL; bureta de 50 mL; balão volumétrico de 100mL; garras; suporte; solução de amónia; vermelho de metilo (0,1% m/v).

Procedimento para a padronização da solução de trabalho:

1. mediu-se com uma pipeta graduada (de 10 mL) 5mL da solução de trabalho e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, fez-se com água destilada e agitou-se para homogeneizar a solução;
2. Mediu-se com uma pipeta volumétrica 20 mL da solução de trabalho e transferiu-se para um erlenmeyer de 50 mL;
3. adicionou-se quatro gotas de solução de vermelho de metilo (0,1 m/v) e titulou-se a solução de trabalho, observando o volume necessário até que a coloração se altere de amarelo para rosa-carmim;
4. Realizou-se os três passos anteriores três vezes e calculou-se a média aritmética das três titulações.



## Anexo C – Resultados experimentais do caso de estudo 1 e 2

### C1 – Evaporação H<sub>2</sub>O

Tabela C 1 - Condições de ensaio de todos os ensaios de evaporação de H<sub>2</sub>O

Ensaio	Tempo [min]	P [Pa]	$\sigma_P$	T [K]	$\sigma_T$	$G_{mM}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{G_{mM}}$	$G_{v,AirS}$ [Lpm]	$\sigma_{G_{v,AirS}}$
1	454	102056,54	93,52	290,52	0,76	0,85	0,04	0,687	0,031
2	402	102056,54	52,05	292,73	0,66	0,46	0,03	0,382	0,022
3	346	101350,87	88,22	289,82	0,41	0,45	0,02	0,372	0,015
4	390	101931,83	118,28	287,33	0,51	0,38	0,03	0,305	0,022
5	486	102288,24	40,79	288,18	0,29	0,82	0,02	0,659	0,015
6	422	101905,57	113,47	288,18	1,56	0,74	0,03	0,599	0,021
7	472	101574,76	37,35	287,37	0,33	0,53	0,04	0,427	0,034
8	364	102297,17	38,78	284,30	1,53	0,98	0,02	0,779	0,017
9	384	102454,63	85,80	288,54	0,42	0,51	0,03	0,407	0,021
10	437	102215,93	33,16	287,77	1,48	0,61	0,05	0,489	0,037
11	320	101958,15	29,00	290,85	1,25	0,49	0,00	0,40	0,037
12	205	101612,39	9,69	290,45	1,03	0,48	0,02	0,39	0,016
13	160	102029,77	11,08	294,26	1,58	0,46	0,00	0,38	0,003
14	330	101953,48	64,91	292,41	1,37	0,49	0,00	0,40	0,002
15	280	100403,66	25,04	293,72	1,07	0,49	0,00	0,41	0,001
16	215	100578,02	42,80	293,81	0,66	0,47	0,00	0,39	0,002
Max.	486	102454,63	118,28	294,26	1,58	0,98	0,05	0,78	0,037
Mín.	160	100403,66	9,69	284,30	0,29	0,38	0,00	0,31	0,001

Tabela C 2 - Condições necessárias à preparação de misturas gasosas contendo diferentes valores de humidade relativa (programa DILAR)

W [%]	$y_v$	$G_{m0,N2}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$G_{v0,N2}$ [Lpm]	$G_{m2,AirS}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$G_{v2,AirS}$ [Lpm]
10	0,00189	0,565	0,464	5,341	4,387
25	0,00473	0,565	0,464	1,779	1,461
50	0,00946	0,565	0,464	0,592	0,486
75	0,01418	0,565	0,464	0,197	0,162
90	0,01702	0,565	0,464	0,065	0,053

**C2 – Evaporação NH<sub>3</sub>**

Tabela C 3 - Condições de ensaio de todos os ensaios de evaporação de amónia

Ensaio	Tempo [min]	T [K]	$\sigma_T$	P [Pa]	$\sigma_P$	$G_{mM}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{G_{mM}}$	$G_{V,AirS}$ [Lpm]	$\sigma_{G_{V,AirS}}$
1	308	277	4,21	100864,37	37,55	0,38	0,03	0,297	0,024
2	360	282	2,50	100380,47	59,93	0,27	0,04	0,216	0,030
3	350	276	0,34	101372,33	27,02	0,38	0,01	0,293	0,008
4	395	285	0,71	100215,87	101,78	0,37	0,02	0,297	0,016
5	365	287	0,70	100408,98	53,25	0,44	0,01	0,358	0,006
6	246	288	1,06	100716,41	64,60	0,49	0,00	0,403	0,004
7	480	280	2,02	101400,34	26,78	0,47	0,01	0,374	0,008
8	475	282	2,21	101372,33	96,39	0,44	0,02	0,353	0,018
9	310	285	1,02	101197,56	72,82	0,43	0,03	0,346	0,023
10	570	278	2,25	101984,11	37,97	0,40	0,04	0,309	0,031
11	<b>215</b>	<b>291</b>	<b>0,48</b>	<b>102158,50</b>	<b>61,49</b>	<b>0,46</b>	<b>0,00</b>	<b>0,376</b>	<b>0,001</b>
12	<b>430</b>	<b>286</b>	<b>0,71</b>	<b>102051,06</b>	<b>43,49</b>	<b>0,52</b>	<b>0,00</b>	<b>0,415</b>	<b>0,001</b>
13	<b>245</b>	<b>290</b>	<b>0,24</b>	<b>102026,98</b>	<b>26,02</b>	<b>0,51</b>	<b>0,01</b>	<b>0,412</b>	<b>0,006</b>
14	410	284	1,60	101941,98	16,72	0,25	0,00	0,198	0,002
15	<b>340</b>	<b>289</b>	<b>0,58</b>	<b>101538,05</b>	<b>38,21</b>	<b>0,39</b>	<b>0,00</b>	<b>0,319</b>	<b>0,002</b>
16	415	282	2,10	102186,71	69,52	0,51	0,00	0,403	0,005
17	<b>240</b>	<b>293</b>	<b>1,28</b>	<b>101116,60</b>	<b>137,68</b>	<b>0,50</b>	<b>0,00</b>	<b>0,409</b>	<b>0,002</b>
18	<b>290</b>	<b>290</b>	<b>0,72</b>	<b>100624,51</b>	<b>48,55</b>	<b>0,48</b>	<b>0,00</b>	<b>0,399</b>	<b>0,001</b>
19	<b>410</b>	<b>287</b>	<b>0,49</b>	<b>100689,15</b>	<b>43,22</b>	<b>0,46</b>	<b>0,00</b>	<b>0,372</b>	<b>0,002</b>
20	225	289	0,44	101941,73	31,39	0,50	0,00	0,402	0,002
21	<b>255</b>	<b>293</b>	<b>2,10</b>	<b>102020,94</b>	<b>35,61</b>	<b>0,47</b>	<b>0,00</b>	<b>0,387</b>	<b>0,003</b>
22	<b>235</b>	<b>291</b>	<b>0,74</b>	<b>102191,62</b>	<b>59,27</b>	<b>0,46</b>	<b>0,00</b>	<b>0,371</b>	<b>0,002</b>
<b>Máx.</b>	480	293	4,21	102191,62	137,68	0,52	0,04	0,41	0,03
<b>Mín.</b>	215	276	0,24	100215,87	16,72	0,25	0,00	0,20	0,00

Tabela C 4 - Massas iniciais e finais observadas e calculadas nos ensaios de evaporação de amónia

Ensaio	$m_{\text{inic,sol}}[\text{g}]$	$m_{\text{final,sol,obs.}}[\text{g}]$	$m_{\text{final,sol,cak.}}[\text{g}]$
1	199,39	197,61	197,90
2	198,95	196,31	196,44
3	198,43	196,59	196,71
4	199,36	197,28	197,54
5	199,00	196,91	197,00
6	198,82	196,74	196,81
7	199,28	197,07	197,06
8	198,32	196,21	196,27
9	199,05	197,37	197,47

Tabela C 5 - Condições necessárias à preparação de misturas gasosas contendo diferentes concentrações de vapores obtidas pelo programa DILAR ( $G_{m0} = 0,132$ )

$C_{\text{NH}_3}[\text{ppm}]$	$G_{m0,\text{N}_2}[\text{g min}^{-1}]$	$G_{v0,\text{N}_2}[\text{Lpm}]$	$G_{m2,\text{AirS}}[\text{g min}^{-1}]$	$G_{v2,\text{AirS}}[\text{Lpm}]$	$G_{v,\text{mist.}}[\text{Lpm}]$
<b>30</b>	0,132	0,108	18,795	15,436	15,549
<b>40</b>	0,132	0,108	14,062	11,549	11,662
<b>50</b>	0,132	0,108	11,222	9,217	9,330
<b>60</b>	0,132	0,108	9,329	7,662	7,775
<b>70</b>	0,132	0,108	7,976	6,551	6,664

Tabela C 6 - Condições necessárias à preparação de misturas gasosas contendo diferentes concentrações de vapores obtidas pelo programa DILAR ( $G_{m0} = 0,254$ )

$C_{\text{NH}_3}[\text{ppm}]$	$G_{m0,\text{N}_2}[\text{g min}^{-1}]$	$G_{v0,\text{N}_2}[\text{Lpm}]$	$G_{m2,\text{AirS}}[\text{g min}^{-1}]$	$G_{v2,\text{AirS}}[\text{Lpm}]$	$G_{v,\text{mist.}}[\text{Lpm}]$
<b>30</b>	0,254	0,208	37,870	31,103	31,320
<b>90</b>	0,254	0,208	12,447	10,223	10,440
<b>150</b>	0,254	0,208	7,362	6,047	6,264
<b>210</b>	0,254	0,208	5,183	4,257	4,474
<b>270</b>	0,254	0,208	3,973	3,263	3,480
<b>330</b>	0,254	0,208	3,202	2,630	2,847

Tabela C 7 - Condições necessárias à preparação de misturas gasosas contendo diferentes concentrações de vapores obtidas pelo programa DILAR ( $G_{m0} = 0,556$ )

$C_{NH_3}$ [ppm]	$G_{m0, N_2}$ [ $g \text{ min}^{-1}$ ]	$G_{v0, N_2}$ [Lpm]	$G_{m2, AirS}$ [ $g \text{ min}^{-1}$ ]	$G_{v2; AirS}$ [Lpm]	$G_{v, mist.}$ [Lpm]
<b>30</b>	0,556	0,457	83,011	68,177	68,654
<b>90</b>	0,556	0,457	27,284	22,408	22,885
<b>150</b>	0,556	0,457	8,835	16,138	13,731
<b>210</b>	0,556	0,457	11,362	9,331	13,731
<b>270</b>	0,556	0,457	8,708	7,152	7,628
<b>330</b>	0,556	0,457	7,019	5,765	6,241

## Anexo D – Ensaio ao sensor de amoníaco

### D1 – Reprodutibilidade e tempo de resposta

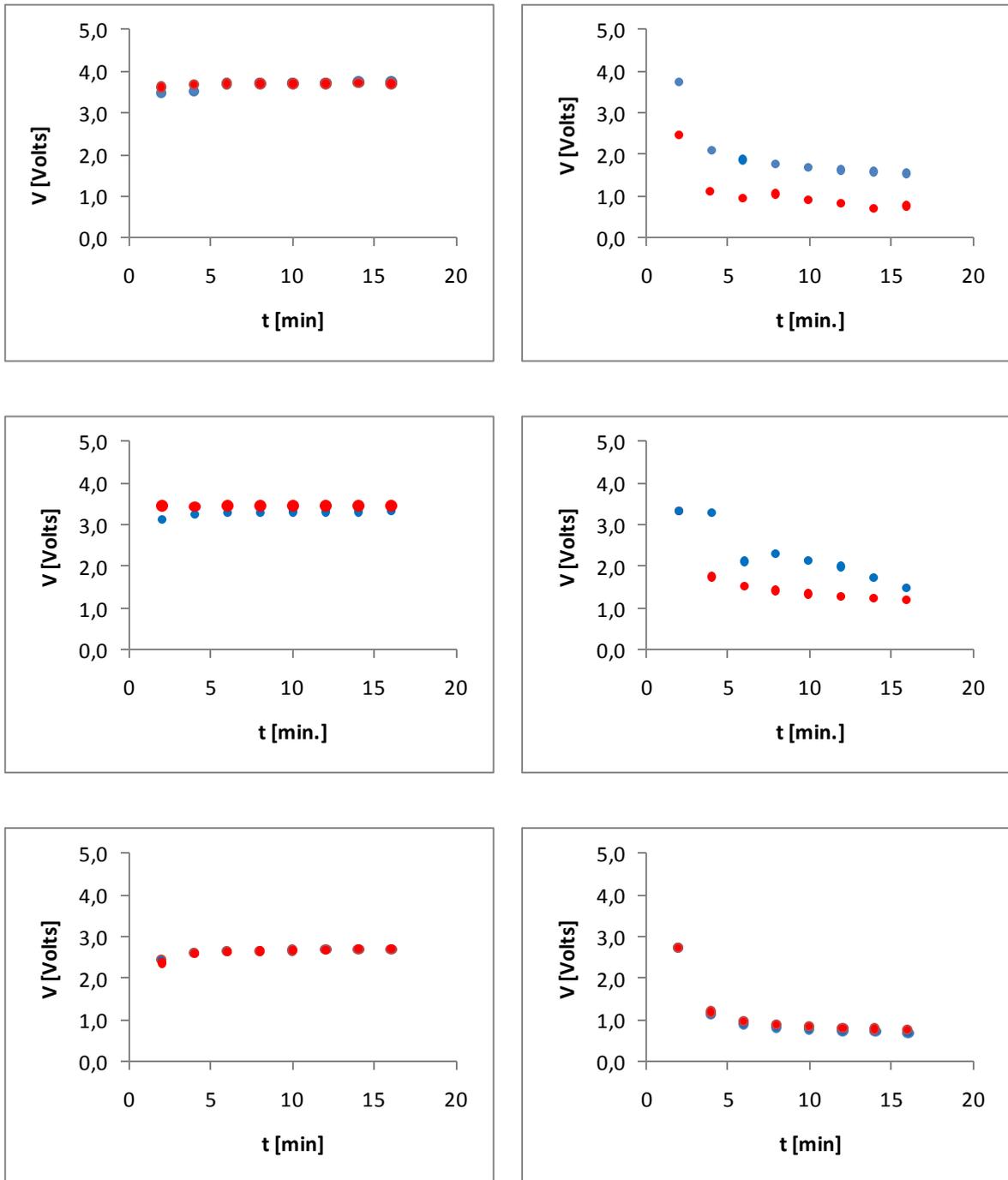


Figura D 1 - Ensaio ao tempo de resposta e reprodutibilidade do sensor de amoníaco

D2- Gás de arraste

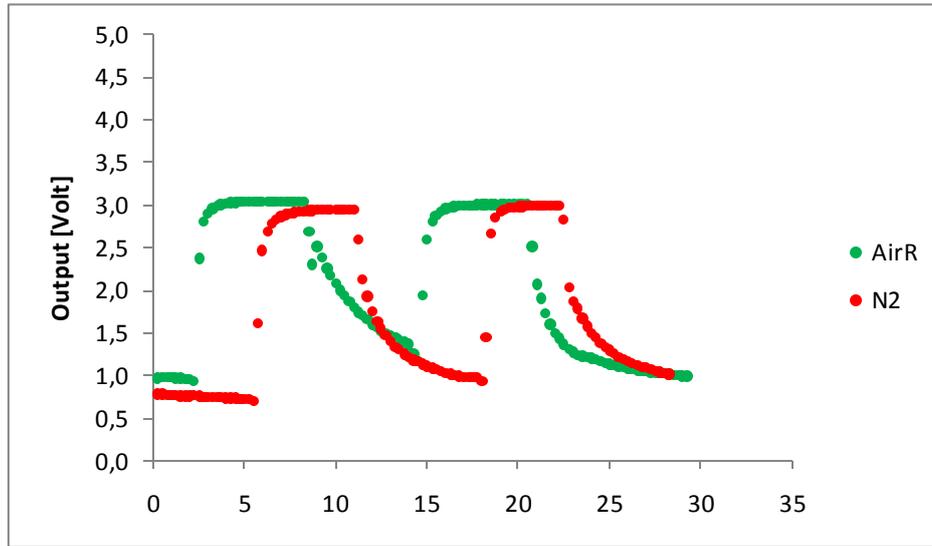


Figura D 2 - Resposta do sensor de amoníaco a 90 ppm quando submetido a diferentes gases de arraste (25-06-2010)

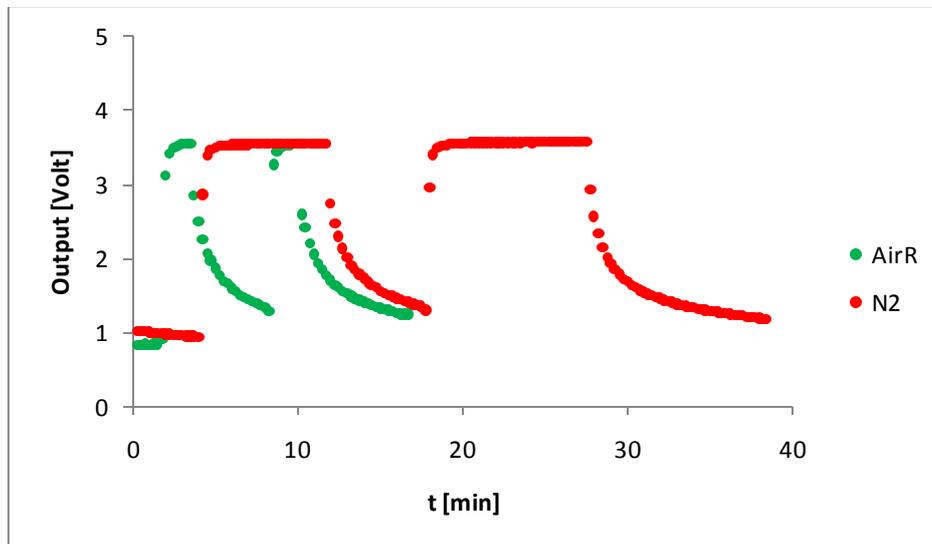


Figura D 3 - Resposta do sensor de amoníaco a 270 ppm quando submetido a diferentes gases de arraste (25-06-2010)

### D3 – Pressão Atmosférica

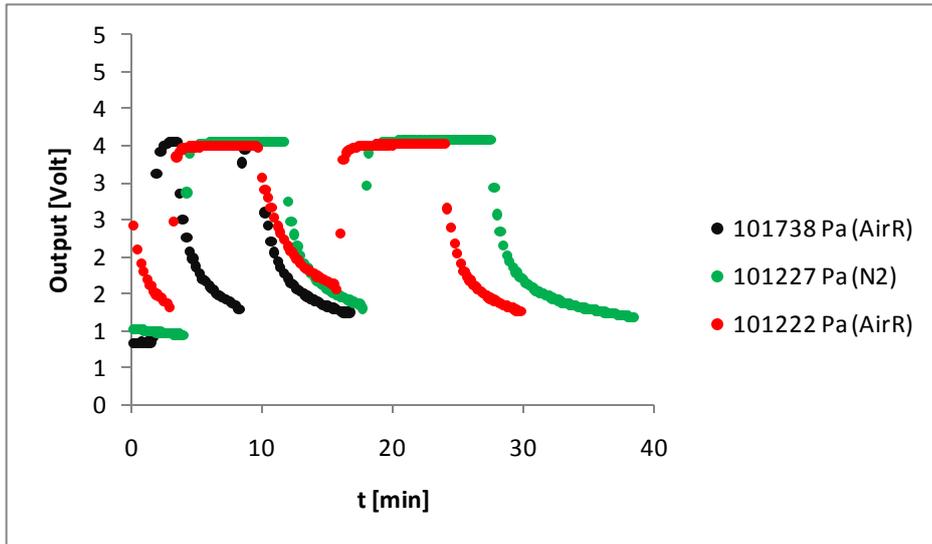


Figura D 4 - Resposta do sensor de amoníaco a 270 ppm, quando submetido a diferentes valores de pressão atmosférica (01-07-2010)

### D4 – Zero da resposta do sensor

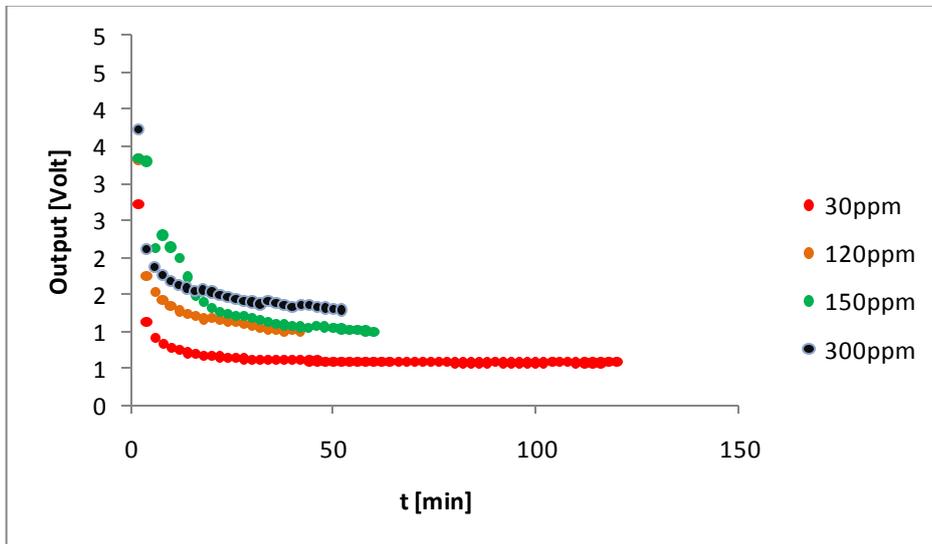


Figura D 5 - Respostas do sensor de amoníaco ao “zero” quando submetido anteriormente a diferentes concentrações (27-06-2010)

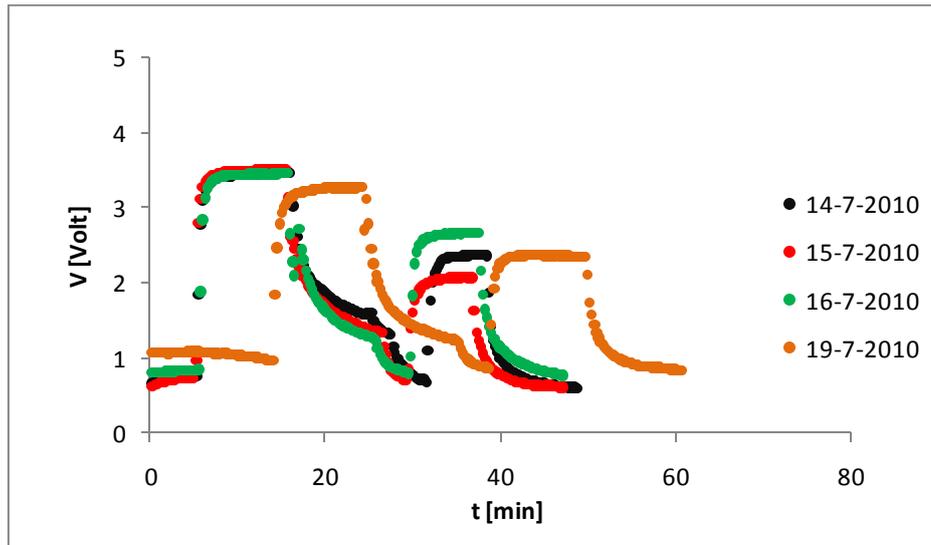


Figura D 6 - Respostas do sensor a ensaio contínuo ascendente de 300ppm e descendente de 30 ppm (15-07-2010)

## Anexo E – Metodologia de cálculo de Incertezas de medição

### E1 – Distribuição tipo triangular

Para o caso de se conhecer que todos os valores da grandeza de entrada  $X_i$  encontram-se inseridos num determinado intervalo, existindo uma maior probabilidade de tomarem valores próximos da média do que nos extremos do intervalo, poderá ser considerada uma distribuição triangular<sup>36</sup> (ver Figura E 1). Assim sendo, o valor médio tem a máxima probabilidade e em que a probabilidade dos valores restantes desce linearmente até ser considerada nula nos extremos [EA 04/02, 1999; Cabral, 2004].

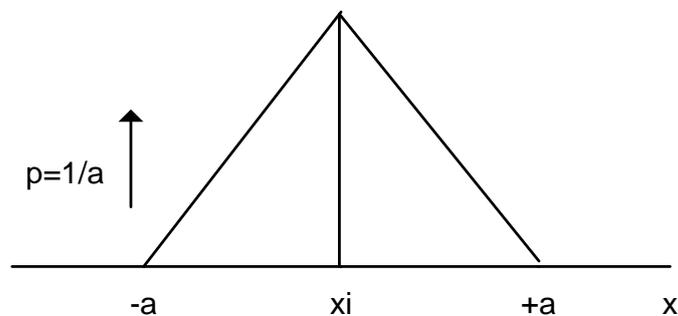


Figura E 1 - Distribuição de probabilidade triangular [adaptado: Cabral, 2004]

No caso de se considerar uma distribuição tipo triangular, uma estimativa do valor  $x_i$  é dada por,

$$x_i = \frac{1}{3}(a_+ + a_-) \quad (\text{Eq. E.1})$$

e a variância estimada dada por,

$$s^2(x_i) = \frac{1}{24}(a_+ - a_-)^2 \quad (\text{Eq. E.2})$$

---

<sup>36</sup> Não existindo elementos que permitam o recurso de uma distribuição normal, a utilização de uma distribuição rectangular é a menos sensata, pois pressupõe que todos os pontos apresentem a mesma probabilidade [UKAS, 2000; M3003, 2007].

Se a diferença entre os valores limites  $a_+$  e  $a_-$  for denotada por  $2a$  a equação anterior fica,

$$s^2(x_i) = \frac{1}{6}(a)^2 \quad (\text{Eq. E.3})$$

A função de densidade de probabilidade é dada por:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{x+a}{a^2}, & -a \leq x \leq x_i \\ \frac{a-x}{a^2}, & x_i \leq x \leq +a \\ 0, & \text{restantes } x \end{cases} \quad (\text{Eq. E.4})$$

### E2 – Distribuição em forma de U

Analogamente, estaremos perante uma distribuição em forma em U, ou derivada do arco-seno, nos casos em que a probabilidade de encontrar valores próximos nos extremos de um intervalo é maior do que próximo do valor médio<sup>37</sup> (ver Figura E 2). A estimativa de  $x_i$  é dada por,

$$u^2(x_i) = \frac{1}{2}(a)^2 \quad (\text{Eq. E.5})$$

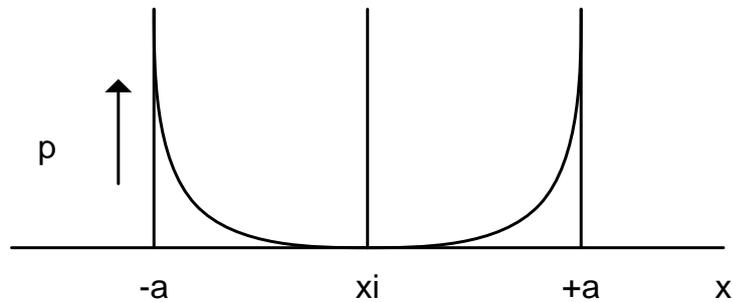


Figura E 2 - Distribuição de probabilidade em U [adaptado: Cabral, 2004]

A função densidade de probabilidade para esta distribuição é dada por [Cabral, 2004]:

<sup>37</sup> Esta distribuição aplica-se em medições de em sistemas de rádio – frequências, nos casos em casos em que há desadaptações de impedâncias [Cabral, 2004]

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}}, & -a < x < +a \\ 0, & \text{restantes } x \end{cases} \quad (\text{Eq. E.6})$$

### E3 – Cálculo do número de graus de liberdade efectivos

Com a utilização da distribuição de probabilidade *t-Student* surge a necessidade de se efectuar uma análise do número de graus de liberdade associados à grandeza de saída, uma vez que este parâmetro determina o factor de expansão a adoptar. Esta análise depende do método de avaliação de incertezas, tipo A ou B.

No caso de componentes de incerteza tipo A, sendo a dimensão da sua amostra constituída por  $n$  observações, o número de graus de liberdade  $\nu_i$ , corresponde a  $(n - 1)$  valores independentes. Para as contribuições tipo B é usual considerar que possuem infinitos graus de liberdade [Cabral, 2004].

Para determinar o factor de cobertura  $k$  quando não são verificadas as condições do Teorema do Limite Central, é necessário proceder do seguinte modo [EA 04/02, 1999Cabral, 2004; Ribeiro, 2006]:

- I. Calcular a incerteza padrão  $u(y)$  associada à mensuranda;
- II. Estimar o número de graus de liberdade efectivos  $\nu_{eff}$  da incerteza padrão, com base na expressão de Welch – Satterthwaite,

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$$

- III. Obter o factor de cobertura  $k$  através de uma tabela de distribuição *t* de Student, considerando um intervalo de confiança de 95,45%. No caso presente, é calculado na folha de cálculo “Excel” pela função  $k = \text{TINV}(\nu_{eff}; (1 - p))$ .

**E4 – Parametrizações**

Tabela E 1 - Incertezas conhecidas associadas aos processos de medida

Variáveis de entrada	Valor da incerteza	Unidades	Equipamento de medida	Data	Referência
<b>T</b>	1,2	K	Termopar K	20-08-2009	Rodrigues, 2009
<b>P</b>	60	Pa	Sensor Vaisala PMB100	24-06-2009	Rodrigues, 2009
<b>Cronómetro</b>	2,0	s	Cronómetro	01-07-2009	Rodrigues, 2009
<b>GMFM1</b>	2,5	%	GMFM1 OMROM 0-1 LPM	26-06-2009	Rodrigues, 2009
<b>GMFM2</b>	2,5	%	GMFM2 HONEYWELL 0-5 LPM	11-08-2009	Rodrigues, 2009
<b>GMFM3</b>	2,5	%	GMFM3 HONEYWELL 0-20 LPM	26-06-2009	Rodrigues, 2009

Para as diferentes leituras da temperatura, pressão, tempo e caudal foi considerado para o trabalho, o valor máximo da incerteza expandida obtida ao longo da gama do sensor.

Na calibração simples dos medidores de caudal, as fontes de incerteza, desvio padrão de leituras e incerteza do gás de calibração (gases puros) foram considerados desprezáveis.

Tabela E 2 - Incertezas expandidas associadas aos instrumentos de medida

Instrumento	$U$	Unidade	Data	Referência
<b>Pipeta grad. 10mL</b>	0,04	mL	11-12-2009	Instrumento de medida
<b>Balão Vol.100mL</b>	0,1	mL	11-12-2009	Instrumento de medida
<b>Pipeta Vol. 20mL</b>	0,02	mL	11-12-2009	Instrumento de medida
<b>Bureta 50mL</b>	0,05	mL	11-12-2009	Instrumento de medida
<b>Balança</b>	0,0005	g	11-12-2009	Instrumento de medida

## Anexo F – Operação do programa RICCAL

O controlo dos sistemas de medição inclui um vasto conjunto de operações como, controlo pneumático dos circuitos de gás, a selecção do termopar de medida e a leitura dos vários sensores, funções de calibração, entre outras. Estas operações são possíveis com recurso a programação adequada desenvolvida anteriormente no âmbito das aplicações no laboratório [Matos, 1995; Ferreira, 2008; Rodrigues, 2009] e actualizada de forma a corresponder às configurações e funcionalidades actuais dos sistemas de medição.

Para este efeito é utilizado um programa RICCAL (ver Figura F 1 - Menu principal do programa de aquisição automática de dados RICCAL

o qual é uma actualização da anterior versão NUNCAL [Rodrigues, 2008]. Este programa permite fazer o controlo dos dois sistemas de medição, assim como fazer a aquisição automática de dados.

```

"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 F 1 - Menu principal do programa de aquisição automática de dados RICCAL

Esta programação é aplicável à placa de aquisição automática de dados utilizada e foi desenvolvida em linguagem QuickBasic v4.5, para DOS.

As funcionalidades do programa RICCAL são:

A – Mede a temperatura do circuito de junção fria – CJC e Pressão atmosférica<sup>38</sup>

B – Permite medir a temperatura do termopar seleccionado, com possibilidade de ler até 7 termopares diferentes

C – Permite fazer a leitura dos vários sensores que compõem os dois sistemas de medição (ver Tabela F 1).

Tabela F 1 - Designação dos sensores constituintes dos sistemas de medição

Opção	Sensor
1	Temperatura (°C)
2	Dióxido de Carbono (0 a 20 % v/v)
3	Humidade Relativa (0 a 100 %)
4	Temperatura junto ao sensor de HR (0 a 120 °C)
5	Oxigénio, sonda de Electroquímica (0 a 25 % v/v)
6	Amónia (0 a 300 ppm)
7	MFM1 (0 a 1 lpm)
8	MFM2 (0 a 5 lpm)
9	MFM3 (0 a 20 lpm)
10	MFM4 (0 a 1 lpm)

D – Permite fazer um ensaio de evaporação de uma solução aquosa tendo em conta a tabela de gases e vapores (ver Tabela F 2).

E – Permite ler a resposta de um MFM em relação ao gás que o atravessa (output), caudal mássico de referência, caudal mássico actual e caudal volumétrico actual

G – Permite efectuar os ensaios de evaporação para os vapores definidos no programa com recurso ao sistema de diluição sistema de evaporação de soluções aquosas

K – Permite fazer a calibração de sensores de pressão

L – Permite fazer a calibração simples de sensores de composição (em vários pontos ou apenas num ponto)

<sup>38</sup> Esta operação deverá ser executada sempre que se inicia o sistema, e sempre que se pretenda fazer uma medição em que a temperatura possa ter influência.

Tabela F 2 - Lista de gases e vapor disponíveis no modelo RICCAL

Opção	Gás / Vapor	Opção	Gás / Vapor
1	Ar	2	AirS
3	CO	4	CO2
5	H2	6	H2O
7	N2	8	NO
9	NO2	10	N2O
11	NH3	12	O2
13	SO2	14	CL2
15	HCL	16	F2
17	HF	18	CH4
19	H2S	20	AirR
21	Nhex	22	BuOH

N – Permite fazer a calibração simples de caudalímetros ou MFM com recurso a sistemas de calibração padrão

O – Permite fazer a calibração de sensores de composição através do método de calibração dinâmica ao longo da gama de medição, recorrendo ao sistema de diluição

P – Permite fazer a calibração de sensores de vapores através da geração dinâmica de várias concentrações ao longo da gama de medição, recorrendo ao sistema de diluição e ao sistema de evaporação de soluções aquosas

Q – Permite efectuar a calibração dinâmica de caudalímetros, ou seja, com recurso a um caudalímetro padrão, a um gás usado como traçador e ainda a um sensor para medir o gás traçador

V – Permite seleccionar qualquer configuração possível nos dois sistemas com recurso ao sistema de relés instalado (ver

Tabela F 3)

Tabela F 3 - Controlo remoto dos sistemas de medição

Bits	Configuração
0	Mantêm o sistema desligado
1	Inicia a aspiração
2	Lê a pressão absoluta na linha de aspiração
4	Permite a entrada de span
8	Permite a entrada de ar zero
16	Permite a entrada de amostra
32	Acciona o sistema pneumático do MFM1 + sistema de evaporação
64	Acciona o sistema pneumático do MFM2
128	Acciona o sistema pneumático do MFM 3

## Anexo G – Sistema Experimental

### G1 – Misturas gasosas utilizadas

Na avaliação de sensores de composição gasosa foram usados gases puros ou misturas calibradas de gases mas não certificadas. As especificações dos diferentes gases vêm indicadas na Tabela G 1.

Tabela G 1 - Especificações dos vários gases usados

Gás	Referência	Composição/Pureza	M [g.mol <sup>-1</sup> ]	Fonte	Fornecedor
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	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	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	-

### G2 – Sensores de caudal utilizados

Os caudalímetros usados no corrente trabalho experimental (ver Tabela G 2), baseiam-se no principio de medida da transferência de calor entre o sensor e o gás que o atravessa. Por outras palavras, devido à passagem de gás pelo circuito eléctrico aquecido, retira calor ao circuito baixando a temperatura e alterando a respectiva resistência eléctrica.

Tabela G 2 - Descrição dos vários sensores de fluxo mássico utilizados

Fabricante	Modelo	Gás de calibração	Caudal máximo	Resposta	T [°C]	Linearidade
Honeywell	AWM5101VN	N <sub>2</sub> /AirS	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/AirS	1 Lpm	1-5VDC	-10...+60 °C	não linear
Omron	D6F-01A1-111	Air/AirS	1 Lpm	1-5VDC	-10...+60 °C	não linear

### G3 – Especificações dos sensores utilizados

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 G 1 - Especificações dadas pelo fabricante do sensor de caudal mássico Omron

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	±0.050 Vdc typ., ±0.20 Vdc max.
Output Shift over Temperature	±7 % Reading
Flow Rate Change	5.0 SLPM/s
Repeatability	±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 G 2 - Especificações dadas pelo fabricante do sensor de caudal mássico Honey well (0-5 Lpm)

Model number		TGS 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 G 3 - Especificações dadas pelo fabricante do sensor de amoníaco FIGARO