

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

MONITORAMENTO DE GASES – ESTUDO
COMPARATIVO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE
SENSORES E ASPECTOS RELACIONADOS

Marcos Alberto Prochnow

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

MONITORAMENTO DE GASES – ESTUDO
COMPARATIVO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE
SENSORES E ASPECTOS RELACIONADOS

Marcos Alberto Prochnow

Engenheiro Eletricista

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre (RS)

2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada, em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Afonso Reguly / PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Vilson João Batista / DEMEC - UFRGS

Dr. Ney Francisco Ferreira / SOLVER

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Aos professores Telmo Roberto Strohaecker e Afonso Reguly pelo estímulo, dedicação e sugestões valiosas.

A todos os professores, inominados e das mais distintas áreas do saber, pelas contribuições pessoais para a construção de um entendimento mais abrangente.

Ao pessoal do LAMEF pelo coleguismo e pelo ambiente rico para o aprendizado técnico e humano.

Aos autores das obras, artigos e *sites* consultados que, com seus trabalhos e escritos, viabilizaram amplo acesso aos mais diversos aspectos deste conhecimento.

Aos meus pais.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Ao suporte da REDEGÁS - ENERGIA.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Necessidade da Detecção de Gases.....	1
1.2 Importância dos Sensores.....	1
1.3 Estruturação Deste Trabalho	2
2 LEGISLAÇÃO, TERMINOLOGIAS E PARTICULARIDADES ASSOCIADAS AO SENSORIAMENTO DE GASES	3
2.1 Monitoramento Contínuo – NR-9 / PPRA	3
2.2 Limites de Tolerância – NR-15_ Anexo 11	4
2.3 Instituições Internacionais.....	5
2.4 Termos Técnicos Comumente Empregados.....	6
2.5 Particularidades de Algumas Substâncias	10
2.5.1 Oxigênio (O ₂)	10
2.5.2 Dióxido de Carbono (CO ₂).....	11
2.5.3 Monóxido de Carbono (CO)	11
2.5.4 Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	11
2.5.5 Anidrido Sulfuroso (SO ₂).....	12
2.5.6 Gás Cloro (Cl ₂).....	12
2.5.7 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	13
2.5.8 Tabela Comparativa	13
3 SENSORES CATALÍTICOS.....	15
3.1 Misturas Combustíveis.....	15
3.2 Princípio de Funcionamento.....	16
3.3 Obtenção do Sinal	18
3.4 Aferição Usando o Metano	19
3.5 Venenos Para os Sensores Catalíticos.....	20
3.6 Outras Características.....	21
4 SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	22
4.1 Princípio de Funcionamento.....	22
4.1.1 Membrana Hidrofóbica	23
4.1.2 Eletrodos Sensor e de Referência.....	23
4.2 Efeitos da Umidade, Pressão e Temperatura.....	24
4.3 Micro-Célula Para Oxigênio	24
4.4 Filtro Seletivo	25
4.5 Reações Com e Sem Oxigênio Externo	26
4.6 Vida Útil e Tempo de Estabilização.....	27
4.7 Usos e Particularidades	27
5 DETECTORES DE ESTADO SÓLIDO.....	28
5.1 Princípio de Funcionamento.....	28
5.2 Sensibilidade dos Detectores Com Óxidos Metálicos.....	30
5.3 Aplicação Típica – H ₂	31
5.4 Tempo de Resposta	31
5.5 Influência da Temperatura e da Umidade	31

5.6	Vida Útil e Outras Vantagens.....	32
5.7	Aspectos Limitadores.....	32
6	DETECTORES FOTO-IÔNICOS - PIDs.....	33
6.1	Princípio de Funcionamento.....	33
6.2	Lâmpadas Ultravioleta.....	35
6.2.1	Emissão da Radiação Ultravioleta.....	36
6.2.2	Modos de Operação.....	37
6.2.3	Outras Características.....	37
6.3	Janelas Para Ultravioleta.....	38
6.3.1	Constituição e Limpeza Periódica.....	38
6.4	Aplicações dos PIDs.....	39
6.5	Performance - Aspectos Diversos.....	40
6.6	Aferição Com Isobutileno.....	41
6.6.1	Fatores de Correção.....	41
6.6.2	Entendendo a Seletividade.....	42
7	SENSORES A INFRAVERMELHO.....	44
7.1	Aparência.....	44
7.2	Princípio de Funcionamento.....	44
7.3	Detecção Não Dispersiva.....	46
7.4	Fontes de Infravermelho.....	48
7.4.1	Disco Com Ranhuras.....	48
7.4.2	Modular a Emissão do Filamento.....	49
7.4.3	Medida Referencial.....	50
7.5	Amostragem de Sinal.....	50
7.6	Medidores Múltiplos.....	51
7.7	Performance Geral.....	52
8	SELEÇÃO DE EQUIPAMENTO.....	53
8.1	Escolhendo um Equipamento.....	54
9	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: AVALIAÇÃO DE NÍVEIS DE EMISSÃO DE POLUENTES.....	59
9.1	Caracterização do Ambiente.....	59
9.1.1	Escolha de Equipamento.....	63
9.1.2	Confiabilidade das Medidas.....	67
9.2	Estratégia de Avaliação.....	67
9.2.1	Método de Coleta de Amostras.....	68
9.2.2	Técnica de Coleta de Amostras.....	68
9.2.3	Metodologia Analítica.....	70
9.3	Captação de Dados e Avaliação Inicial.....	71
9.4	Resultados.....	72
9.4.1	Gráficos e Interpretação.....	73
9.4.2	Eficiência da Combustão.....	87
9.5	Conclusões.....	88
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	90
11	BIBLIOGRAFIA.....	91
12	ANEXOS.....	94
12.1	NR 9 – PPRA / PROGRAMA DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS.....	94
12.1.1	9.1 - DO OBJETO E CAMPO DE APLICAÇÃO.....	94
12.1.2	9.2 - DA ESTRUTURA DO PPRA.....	94
12.1.3	9.3 - DO DESENVOLVIMENTO DO PPRA.....	95

12.1.4	9.4 - DAS RESPONSABILIDADES	97
12.1.5	9.5 - DA INFORMAÇÃO	97
12.1.6	9.6 - DAS DISPOSIÇÕES FINAIS	97
12.2	NR - 15 - ANEXO Nº 11 - AGENTES QUÍMICOS CUJA INSALUBRIDADE É CARACTERIZADA POR LIMITE DE TOLERÂNCIA E INSPEÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO	98
12.3	Tabela de medidas para o GLP com o forno sem carga.....	106
12.4	Tabela de medidas para o GLP com o forno com carga	114
12.5	Tabela de medidas para o GN com o forno sem carga.....	122

Lista de Figuras

Figura 3-1 – Diagrama Esquemático de um sensor catalítico com duas pastilhas: uma apassivada e uma ativa recoberta com catalisador. Fonte: [Delphian], escala omitida.....	15
Figura 3-2 – Circuito empregando a disposição dos sensores catalíticos em ponte de Wheatstone para a retirada de sinal. Os resistores geralmente são de valores elevados.....	16
Figura 3-3 – Sensor catalítico. Adaptado de [Chou], escala aproximada 5x1cm.	18
Figura 3-4 - Variação da tensão elétrica sobre um sensor catalítico versus concentração volumétrica de gás metano misturado ao ar atmosférico. Adaptado de [Chou].	20
Figura 4-1 - Foto ilustrativa de sensor eletroquímico. Fonte: [Trautweiler et all].....	22
Figura 4-2 – Desenho ilustrativo de sensor eletroquímico com seus principais elementos.	23
Figura 5-1 – Aparência externa típica de detectores de gases construídos com óxidos metálicos. Dimensões dos componentes 4,23mm x 2,54mm. Fonte: [ST&T Biotech Inc].	28
Figura 5-2 - Modelo da formação da barreira de potencial em substrato de óxido de estanho quando adsorve O ₂ do meio-ambiente. Fonte: [EMS Measurement Technology].	29
Figura 5-3 – Sensibilidade típica de sensores de estado sólido <i>versus</i> concentração. Fonte: [EMS Measurement Technology].....	30
Figura 6-1 - Desenho esquemático do sensor PID. Os eletrodos de alimentação da lâmpada foram omitidos para facilitar a visualização.	34
Figura 6-2 - Lâmpada ultravioleta para Detector Foto-iônico (PID). São semelhantes em dimensões e aparência externa a uma ampola de remédios. Fonte: [REF-01].....	35
Figura 7-1 – Foto ilustrativa de equipamento que faz detecção por infravermelho. Escala aproximada 1x1. Fonte: adaptado de [Chou].	44
Figura 7-2 - Absorção energética para vapor d'água, CH ₄ , SO ₂ , CO ₂ , CO e NO. Adaptado de [Kinkade].....	45
Figura 7-3 – Padrões de absorção para gases de combustão. Fonte: [Richter et all].	46
Figura 7-4 - Esquema ilustrativo para detecção de gases usando infravermelho. Modificado de [Chou].....	47
Figura 7-5 - a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da secção transversal de filamento para fonte infravermelha. Espessura de alguns μm(valor exato não fornecido); b) vista superficial inferior e superior (MEV) da secção do filamento irradiador; c) emissor infravermelho comercial feito de finas lâminas. Adaptado de [Von Benken].	49
Figura 7-6 - Layout de um possível arranjo para detecção de gases usando uma medida de referência e outra ativa. Adaptado de [Chou].	51
Figura 9-1 - Forno a gás utilizado nas experiências. Medidas externas: diâmetro = 675mm, comprimento = 985mm.	60
Figura 9-2 – Efeito característico da relação ar/combustível sobre os gases emitidos em processos de queima. Adaptado de [Bacharach® (2)].	62
Figura 9-3 – Foto ilustrativa do equipamento Bacharach ECA-450 conectado ao <i>notebook</i> para a transferência de dados via interface RS-232.	66
Figura 9-4 - Foto da câmara de sensores do ECA-450 com 7 sensores eletroquímicos.	66
Figura 9-5 - Foto do local de amostragem junto ao duto de exaustão do forno.	68
Figura 9-6 - Concentrações percentuais de O ₂ e CO ₂ medidos na exaustão. Queima de GLP sem carga no forno.....	75
Figura 9-7 - Concentrações percentuais de O ₂ e CO ₂ medidos na exaustão. Queima de GLP com carga no forno.....	76

Figura 9-8- Concentrações percentuais de O ₂ e CO ₂ medidos na exaustão. Queima de GN sem carga no forno.....	77
Figura 9-9 – Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O ₂ . Combustível GLP sem carga no forno.	79
Figura 9-10 - Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O ₂ . Combustível GLP com carga no forno.....	80
Figura 9-11 - Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O ₂ . Combustível GN sem carga no forno.....	81
Figura 9-12 - Operação em combustão completa verificada para o GLP s/ carga, GLP c/ carga e GN até os 5, 15 e 45min, respectivamente.....	82
Figura 9-13 – Concentrações de gases NO _x e SO ₂ na exaustão corrigidos para 7% de O ₂ . Combustível GLP sem carga no forno.	84
Figura 9-14 - Concentrações de gases NO _x e SO ₂ na exaustão corrigidos para 7% de O ₂ . Combustível GLP com carga no forno.....	85
Figura 9-15 - Concentrações de gases NO _x e SO ₂ na exaustão corrigidos para 7% de O ₂ . Combustível GN sem carga no forno.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Limites de exposição. Paralelo entre os valores de concentração ambiente às substâncias tóxicas ou perigosas recomendados pela legislação brasileira e os valores sugeridos por três organizações internacionais. Fonte: [NR15-Anexo11], [Chou], [DFG].	14
Tabela 6.1 – Valores das Energias de Ionização (eV) dos principais gases que compõe o ar, alguns Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) e outros gases. Adaptado de [Haag].	34
Tabela 6.2 – Diversos arranjos usados nas lâmpadas especiais para detecção por ultravioleta. Dados adaptados de [Haag].	36
Tabela 8.1- Características das cinco tecnologias de sensores mais extensivamente usadas no monitoramento de espécies gasosas.	57
Tabela 9-1 – Informações técnicas para gases combustíveis. Fonte [CONPET].	61
Tabela 9-2 – Valores médios das concentrações encontrados para as três casos.	87
Tabela 12.1 – Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GLP sem carga em seu interior.	106
Tabela 12.2 - Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GLP com carga no seu interior.	114
Tabela 12.3 - Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GN sem carga no seu interior.	122

RESUMO

O presente trabalho objetiva disponibilizar informações claras e ordenadas aos leitores em língua portuguesa acerca do vasto campo que é o monitoramento de espécies gasosas tóxicas ou perigosas em distintos ambientes. Também esclarece alguns termos técnicos comumente usados nesta área e tece comentários sobre a legislação e as normas brasileiras relativas ao assunto monitoramento de gases tóxicos ou perigosos, sempre buscando um paralelo com publicações técnicas de organizações internacionais de amplo conhecimento dos profissionais da área. Segue com uma elucidação dos princípios de funcionamento dos sensores de gases, componentes básicos das tecnologias mais extensivamente usadas, bem como as vantagens e desvantagens dos equipamentos deles decorrentes com vistas a permitir uma escolha acertada de tecnologias e equipamentos para uma resposta otimizada e eficiente envolvendo monitoramento de gases em situações rotineiras e especiais. Objetiva também prover uma exemplificação prática envolvendo o uso de equipamento de sensoriamento. Para tanto, finaliza com um exemplo de monitoramento de emissões poluentes, avalia comparativamente a performance de queima e tira conclusões acerca das emissões poluentes decorrentes da queima de gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás natural (GN) comerciais em um forno.

ABSTRACT

One of the purposes of this work is to provide and clear written information in Portuguese about a broad field of knowledge which is the hazardous and toxic gases monitoring into distinct environments. It also explains some technical words commonly used in this area, makes some commentaries about Brazil's technical standards and other legislation and how they rule the procedures concerning hazardous and toxic gas monitoring. The study also draws some comparisons between technical publications edited by well-known international agencies and the Brazilian norms. It goes on explaining the gas sensors working principles and the technologies associated with their manufacturing. It also discusses the advantages and disadvantages of using gas-monitoring equipments that is based on these sensors. It then establishes some orientations, which may inform the correct choice concerning different equipment and technologies, thus allowing optimized and efficient responses when dealing with gas monitoring in common and also special situations. Finally, as another purpose, it is presented a practical use of equipment based on gas sensors. The gas pollutant emissions do to combustion of both commercial propane and natural gas in a furnace are monitored. Then, some conclusions are taken from these measurements.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Necessidade da Detecção de Gases

Ao longo das últimas décadas, e especialmente no século passado, verificou-se que a humanidade vem sendo exposta cada vez mais à ação danosa de substâncias tóxicas e dentre elas figuram muitas espécies gasosas. Este incremento no uso de gases e de materiais altamente voláteis em não raras situações representam sérios perigos à vida. Muitos gases causam doenças, paralisia ou mesmo a morte quando presentes na atmosfera, ainda que em diminutas concentrações.

O efeito dos gases tóxicos pode ser sentido pelo contato com a pele, ingestão ou pela inalação, sendo esta última forma de contaminação a mais comumente observada. O monitoramento contínuo destas espécies é possível de ser feito através de equipamentos detectores que fazem uso de sensores capazes de “sentir” a presença de determinadas espécies gasosas no ambiente. Ao longo do tempo nosso sistema olfativo tem sido o guardião responsável pela nossa segurança, atua na reprodução da espécie, tem papel importante nas questões envolvendo nossa memória, emoções etc. Embora extremamente complexo, este sistema não tem sido suficientemente abrangente e sensível para fazer frente às substâncias novas ou modificadas que figuram em nosso ecossistema global, cada vez mais dinâmico e não raro bastante desequilibrado. Os cães têm um sistema olfativo capaz de detectar gases bem mais eficientemente que o nosso e são treinados e empregados, por exemplo, como “detectores vivos” de minas terrestres. Todavia, mesmo assim há grandes limitações. De posse de sensores fruto de apuradas tecnologias e de equipamentos destes decorrente, defeitos em instalações podem ser rapidamente detectados e consertados. Desta forma, possíveis danos à saúde e também à propriedade podem ser rapidamente contornados.

1.2 Importância dos Sensores

Muitos são os tipos de sensores para gases, sejam estes gases tóxicos, combustíveis ou exibindo outras características especiais. Um sensor de gás converte a presença deste elemento ou vapor de alguma substância em um sinal elétrico que pode ser eletronicamente medido e convenientemente tratado. Os sensores são o coração de um sistema de detecção de gases, desta forma o sistema herda a possibilidade de ser tão bom quanto seja o sensor. Se o sensor é limitado, também o será o sistema de detecção; não importa o quão complexo possa

ser a eletrônica que o equipamento use para corrigir suas limitações.

Dentre os sensores mais importantes e que abarcam a grande maioria das aplicações envolvendo a detecção de espécies gasosas figuram os sensores eletroquímicos, catalíticos, a estado-sólido, infravermelhos e, mais recentemente, os sensores foto-iônicos empregados na detecção de compostos orgânicos voláteis. Há ainda outros tipos, todavia não serão abordados neste trabalho por constituírem parcela comparativamente menor. Para maiores conhecimentos a respeito destas outras tecnologias (espectrógrafos de massa, cromatógrafos de gases, *flame ionization detectors*, detectores a *laser*, analisadores baseados na luminescência, métodos calorimétricos, análise de infravermelho pela Transformada de Fourier, detectores de radiação etc...) o leitor deverá consultar fontes de conhecimentos técnicos específicos. Dentre estas fontes figuram os documentos fornecidos pelos fabricantes dos equipamentos, livros e artigos científicos e também textos técnicos disponibilizados na internet e que trazem informações sobre produtos comercializados por algum fabricante diferenciado. As referências bibliográficas contidas no Capítulo 11 deste trabalho podem ser o ponto de partida para um maior aprofundamento no assunto. As obras de Jack Chou (*Hazardous Gas Monitors*)^[Chou], Werner Haag (*Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors (PID)*)^[Haag] e Gerald Anderson & David Hadden (*The Gas Monitoring Handbook*)^[Anderson & Hadden] são muito boas e não podem faltar numa biblioteca do gênero. O site <http://www.bacharach-inc.com/> trás uma série de artigos sobre combustão e merece ser acessado.

1.3 Estruturação Deste Trabalho

As tecnologias mais utilizadas na industrialização de sensores para gases são descritas neste trabalho enfocando seus princípios de funcionamento, suas características peculiares e as aplicações mais comuns dos dispositivos delas decorrentes. Por ser assunto relativamente recente e ainda porque a grande maioria das publicações no gênero restringem-se ao Inglês, não existem muitas informações disponibilizadas ao leitor de língua portuguesa. Este trabalho tem a pretensão de disponibilizar informações de forma simples e acessível e é o resultado de pesquisa envolvendo os mais variados autores técnicos e renomados fabricantes de equipamentos nesta área das ciências dos materiais.

Por ser de fundamental importância para o entendimento do assunto abordado, no capítulo 2 são esclarecidos alguns aspectos referentes à legislação que norteia o monitoramento de espécies gasosas bem como a terminologia técnica associada a este campo

do conhecimento e as características de algumas espécies gasosas. Os capítulos 3 a 7 abordam as tecnologias específicas supra citadas.

No capítulo 8 são discutidos alguns tópicos relacionados à escolha de equipamentos apropriados a cada tipo de detecção. De posse dos conhecimentos abordados nos capítulos anteriores, é apresentada uma tabela envolvendo o conjunto de informações técnicas disponibilizadas. São tópicos fundamentais que o usuário deve ocupar-se em analisar antes da tomada de decisões, estes aspectos, quando bem avaliados, garantem a escolha mais acertada para uma determinada aplicação envolvendo monitoramento de gases.

O capítulo 9 avalia e traça uma comparação do processo de queima de gás propano (GLP) e de gás natural (GN) em um pequeno forno. A partir dos resultados das medições efetuadas com o equipamento **ECA-450** da **Bacharach**[®][Bacharach[®] (1)] segue uma seqüência de análise. São discorridos comentários sobre os valores disponibilizados e são tiradas as conclusões pertinentes.

No capítulo 10 são feitos alguns comentários sobre possibilidades de trabalhos futuros.

2 LEGISLAÇÃO, TERMINOLOGIAS E PARTICULARIDADES ASSOCIADAS AO SENSORIAMENTO DE GASES

A legislação brasileira que trata dos índices de emissão de poluentes atmosféricos, inclusos aqueles referentes aos ambientes de trabalho, mostra-se bastante dispersa e às vezes omissa quanto aos parâmetros a serem observados. Este capítulo, especificamente envolvendo a questão de gases tóxicos ou combustíveis, aborda alguns aspectos legais que preconizam a obrigatoriedade de uma vigilância contínua dos níveis de concentração ambiental destas substâncias e a eventual atuação corretiva.

2.1 Monitoramento Contínuo – NR-9 / PPRA

No sentido de avaliar as condições laborais e proteger agentes humanos ou não de substâncias ou condições que atentem contra a saúde e a integridade destes, foi criado o **Programa de Prevenção de Riscos Ambientais – PPRA**^[Toxikon (2)] constante da **Norma Regulamentadora n° 9 (NR-9) do Ministério do Trabalho - MTb**. Este documento pode ser o ponto de partida para que se entenda a necessidade legal de um monitoramento contínuo e

efetivo dos eventuais poluentes lançados, dentre outros, no ar ambiente. Editada pela portaria nº 25 de 29/12/1994 do **MTb** (ver Anexos), esta norma estabelece a obrigatoriedade e a responsabilidade do empregador quanto ao programa que deve ser implantado em cada estabelecimento da empresa, com a participação dos trabalhadores, visando à preservação da saúde e da integridade destes, através da antecipação, reconhecimento, avaliação e conseqüente controle da ocorrência de riscos ambientais.

O escopo desta norma é bem amplo e a implementação de procedimentos de avaliação contínua do níveis de emissão de poluentes está também associada a outros programas de igual obrigatoriedade legal. É o caso, por exemplo, do **Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional - PCMSO** previsto na **NR-7**.

Especificamente na parte em que se há menção às substâncias gasosas, o item 9.1.5.2 da **NR-9** – “9.1.5.2 - *Consideram-se agentes químicos as substâncias, compostos ou produtos que possam penetrar no organismo pelas vias respiratórias, nas formas de poeiras, fumos, névoas, neblinas, gases ou vapores, ou que, pela natureza da atividade de exposição, possam ter contato ou ser absorvidos pelo organismo através da pele ou por ingestão.*”- cita estas substâncias de forma genérica. Há, portanto, a necessidade de nos reportarmos a outros documentos legais que caracterizem técnica e isoladamente cada substância, particularizando-as quanto às suas características especiais e seus níveis de periculosidade ou toxicidade. Tratando-se dos níveis de concentração, o **Anexo nº 11**^[Toxikon (3)] da **NR-15** é o mais abrangente documento brasileiro neste campo. É neste anexo que encontramos referências e valores para uma extensa gama de substâncias.

2.2 Limites de Tolerância – NR-15_ Anexo 11

O profissional da área de segurança que precisar saber o nível máximo tolerável para a concentração ambiente de uma determinada substância química é reportado pela **NR-9/PPRA**, e também por outros documentos, à **Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho**. A **NR-15** é bastante ampla e é composta de 14 Anexos os quais focalizam diversas particularidades envolvendo a segurança das pessoas envolvidas direta e indiretamente em atividades profissionais. Como já citado, encontramos neste texto em seu **Anexo 11** (ver Anexos) a relação de uma série de substâncias e seus **Limites de Tolerância (LT)**. No item seguinte estes limites de tolerância serão melhor esclarecidos.

Há também o **Anexo 13-A da NR-15**. Trata-se de um documento específico referente às concentrações de benzeno. Ainda, complementando este **Anexo 13-A**, há as **Instruções Normativas nº 1 e nº 2 da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho - SSST**.

Em seu subitem 9.3.5.1 alínea “c”, tópico acerca das medidas de controle, a **NR-9** cita a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists - ACGIH* como fonte de valores limite de exposição ocupacional quando da ausência de dados específicos junto à legislação brasileira. Também faz esta citação a **Instrução Normativa nº 1 da SSST** de dezembro de 1995 na alínea “h” de seu item 4.2.7, referindo-se a possíveis fontes de metodologias analíticas. Esta última também cita a **Deutsche Forschungsgemeinschaft - DFG** da Alemanha como fonte de referência.

A **Associação Brasileira de Normas Técnica – ABNT** – também é fonte de referência e possui diversas normas abrangendo aspectos relacionados à avaliação da poluição ambiental. Um documento básico neste campo é a **NBR 8969/85 – Poluição do ar – Terminologias**, cujo título dispensa maiores comentários.

2.3 Instituições Internacionais

As normas americanas são ditadas por três organizações de reconhecido valor. Na Alemanha há uma conhecida organização já aludida no tópico anterior. É importante ter-se uma idéia de como estas organizações se configuram pois são citadas quando da necessidade de preenchimento de lacunas em nossa legislação. São estas:

National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH – Esta organização envolve-se com a publicação de **RELS (Recommended Exposure Limits)** para substâncias tóxicas ou condições de periculosidade no ambiente de trabalho.

Occupational Safety and Health Administration - OSHA. Estes mesmos dados da NIOSH são usados pela OSHA e também pela **Mine Safety and Health Administration - MSHA** como base para a construção de documentos legais contendo os limites de exposição às substâncias tóxicas ou perigosas. Com os dados da NIOSH, a OSHA publica os **PELS (Permissible Exposure Limits)** conhecidos como **General Industry Air Contaminants Standard**.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists - ACGIH. Trata-se de uma congregação profissional autônoma e independente da esfera governamental. Publica

os limites de exposição chamados **TLVs (Threshold Limit Values)** que, na ausência de nossas próprias especificações, são usados como valores de **LT** para suprir estas lacunas.

Deutsche Forschungsgemeinschaft – DFG – Pode ser entendida como a organização pública central alemã voltada à pesquisa acadêmica. Emite o **Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK)** – Concentração máxima para gases, poeiras e aerossóis no ambiente de trabalho para uma jornada diária de oito horas. São os valores respeitados pela Alemanha de acordo com a comissão europeia para investigação dos efeitos perigosos dos compostos químicos nos ambientes de trabalho (*Comission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area*). Emite também o **Biologischer Arbeitsstoff-Tolerantz-Wert (BAT)** – Limites de tolerância biológica para exposição ocupacional.

2.4 Termos Técnicos Comumente Empregados

Quando se avaliam as condições operacionais do ar que é respirado em algum local de trabalho, atmosfera à qual fica exposto algum equipamento, emissões poluidoras em processos produtivos etc, torna-se necessário que a terminologia adotada reflita exatamente o que o profissional está querendo dizer. Os valores medidos isoladamente e não especificados em relação a um contexto técnico específico são fontes de erros de interpretação. Como toda área do conhecimento, há também todo um conjunto de termos técnicos utilizados para definir os valores de exposição aos gases tóxicos ou perigosos a serem monitorados. Os documentos técnicos internacionais usam normalmente a terminologia inglesa (**EUA**), desta forma é importante fazer-se uma comparação entre estas definições técnicas e os termos usados em língua portuguesa. Tendo-se feito um estudo mais apurado da terminologia e das definições técnicas que são usuais nesta área de atuação, as características de operação dos equipamentos baseados em sensores e suas medidas podem ser corretamente entendidas e estes mesmos equipamentos ajustados da melhor forma possível dentro de suas possibilidades.

Alguns dos principais termos empregados neste trabalho ou usados na literatura associada^[Chou; DFG; CFC Reclamation; Macintyre; Anderson & Hadden] são abaixo esclarecidos para facilitar a leitura e o entendimento. Também a **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, na **NBR 8969/85**, discorre sobre a terminologia relacionada à poluição do ar. Vejamos alguns deles:

Acuracidade ou Exatidão: Quanto mais próxima do valor real estiver uma medida, mais acurado será este valor. Uma medida pode ser precisa mas não necessariamente acurada.

Só podemos avaliar a acuracidade de uma medida se tivermos um padrão de comparação. O conhecimento da concentração da amostra do gás usado como parâmetro de aferição é fundamental para que se tenham medidas acuradas.

Aferição e Calibração: (*Aferição: Conjunto de operações que estabelecem, em condições específicas, a correspondência entre os valores indicados por um instrumento de medir ou por um sistema de medição ou por uma medida materializada e os valores verdadeiros convencionais correspondentes da grandeza medida.*

Observações:

1. *O resultado de uma aferição permite determinar os erros de indicação de um instrumento de medir, sistemas de medição ou medida materializada.*
2. *Uma aferição pode também através de ensaios determinar outras propriedades metroológicas.*
3. *O resultado de uma aferição pode ser registrado um documento chamado certificado ou relatório de aferição.*

Calibração: Conjunto de operações que estabelece, em condições específicas, a correspondência entre o estímulo e a resposta de um instrumento de medir, sistema de medição ou transdutor de medição.

Observações:

1. *O resultado de uma calibração pode permitir a determinação de um ou mais parâmetros da curva característica que relaciona o estímulo à resposta ou os valores de grandezas correspondentes às divisões de escalas indefinidas de um instrumento de medir.*
2. *Os termos “aferição” e “calibração” estão reunidos nos termos **étalonnage**, em francês, e **calibration** em inglês.)^[INMETRO].*

Repetitividade: Para uma seqüência de medidas efetuadas em um mesmo parâmetro e tomadas sob as mesmas estritas condições, a repetitividade nos informa o quão próximos estão estes resultados uns dos outros. Idealmente todas as medidas seriam exatamente iguais.

Reprodutibilidade: Efetua-se as mesmas medições acerca do mesmo parâmetro e avaliamos a proximidade destas quando tomadas em condições distintas. A reprodutibilidade só pode ser avaliada se tivermos conhecimento *a priori* da concentração a ser medida. Pode ser entendida como a insensibilidade do equipamento às variações de grandezas como a temperatura e a pressão, por exemplo.

Histerese: Se aferirmos para 0 e 500ppm um instrumento cujo máxima medida seja 1000ppm e efetuarmos uma medida em um ambiente cuja concentração seja 500ppm, obteremos este mesmo valor no instrumento. Agora, se efetuarmos a aferição no fim da escala, ou seja, em 1000ppm, e submetermos o instrumento a um ambiente cuja concentração seja 500ppm, sensores catalíticos, eletroquímicos e de estado sólido exibirão um erro de medida. Se esta medida for, por suposição, 600ppm então teremos um erro de histerese de $(600-500)/1000=0,1=10\%$ referenciado ao fundo de escala. Este erro ocorre devido a curva de resposta do sensor avaliada ao longo de diferentes concentrações. Quanto mais linear for a curva de transferência do sensor menor será o erro observado.

Razão de Interferência: A razão de interferência nos retorna quantas partes de gás interferente necessitamos para produzir o mesmo sinal que uma parte de gás que queremos medir produz nas mesmas condições. Para um sensor de CO, por exemplo, a interferência do SO₂ é de 2:1 e de 20:1, sem e com filtro, respectivamente^[Chou]. Portanto, os filtros aumentam a razão de interferência o que é normalmente bastante desejável.

Flash Point (F.L.P) - Ponto de Fulgor: Trata-se da temperatura na qual um líquido combustível provê suficiente quantidade de vapor, à pressão de 1atm, de tal forma que possa ocorrer ignição e reação de combustão em presença de ar.

Lower Explosive Limit (LEL) ou Lower Flammable Limit (LFL): É o limite inferior da concentração de vapores inflamáveis ou explosivos mesclados ao ar ambiente, de tal forma que não se verifica reação mesmo com provisão de suficiente energia de ativação.

Upper Explosive Limit (UEL) ou Upper Flammable Limit (UFL): É o limite superior da concentração de vapores inflamáveis ou explosivos mesclados ao ar ambiente, de tal forma que não se verifica reação mesmo com provisão de suficiente energia de ativação.

Window of Combustibility: Os dados acima nos permitem falar sobre a chamada janela de combustão, entendida como a faixa de concentrações de gás combustível compreendida entre o LEL e o UEL ou entre o LFL e o UFL, conforme o caso.

Vapor Density: Em função da terminologia inglesa este valor pode introduzir certa confusão caso não se conheça a definição clara de seu alcance. Em verdade trata-se da razão entre a densidade de um gás ou vapor (sem a presença de ar) e a densidade de igual volume de ar seco, tomados ambos à mesma temperatura e pressão, portanto é um valor relativo e expresso sem unidades. Com esta informação pode-se saber as características de propagação do gás e também orientar a colocação de sensores. Um gás com densidade relativa maior que 1 tem a tendência a espalhar-se ao nível da superfície do solo ao passo que gases com

densidade relativa menores que a unidade tendem a subir e a espalhar-se mais facilmente. Gases com densidade relativa por volta da unidade podem permanecer estacionários ou espalhar-se consideravelmente dependendo das condições.

Time-Weighted Average (TWA): Trata-se do valor de exposição média avaliada ao longo de um período T específico. Pode ser expresso pela fórmula $TWA = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T \text{Concentração}(t) \cdot dt$, esta onde T é o período contínuo ao longo do qual se deseja avaliar a **Média Ponderada Temporal**. Os valores **PELs** emitidos pela **OSHA** são baseados num período de medição T = 8 horas.

RELs (Recommended Exposure Limits): Esta sigla já previamente citada quando se falou da **NIOSH**, refere-se aos valores de **TWA** para uma jornada de trabalho de 10 horas diárias, avaliadas ao longo de uma jornada de trabalho semanal de 40 horas.

PELs (Permissible Exposure Limits) e TLVs (Threshold Limit Values): Estes valores são os **TWA** especificados para períodos diários repetitivos de 8 horas e jornada semanal de 40 horas sem efeitos adversos à saúde do trabalhador.

Limites de Tolerância – LT: Os **LT** são, para os fins da **NR-15**, a concentração ou intensidade máxima ou mínima relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente que não causará dano à saúde do trabalhador durante a sua vida laboral. As normas técnicas brasileiras (ver 6º item do **Anexo 11 NR-15**) nos dizem que a avaliação da concentração é instantânea, avaliada com no mínimo 10 medições efetuadas ao nível respiratório do trabalhador, tomadas a intervalos não inferiores a 20min. Neste caso, a média acaba sendo a média aritmética simples. Ainda, nossa jornada de trabalho a ser considerada é de 48 horas semanais.

Short-Term Exposure Limit (STEL): Para um período que não ultrapasse 15 minutos, o **STEL** nos indica o máximo valor do **TWA** atingido em menos de 4 ocasiões diárias e tendo pelo menos 60 minutos de tolerância entre cada **STEL**.

Ceiling Limit (C): Trata-se da concentração máxima admissível a qualquer tempo. A concentração da substância no ambiente não poderá exceder este valor em nenhum momento. No **Anexo 11** da **NR-15** na coluna "Valor Teto" estão assinalados os agentes químicos cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho segundo as normas brasileiras.

Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH): Como o próprio nome sugere, são os valores cuja exposição pode ser fatal. Os índices **IDLH** representam os níveis máximos de

concentração de diversas substâncias para as quais um indivíduo é capaz de escapar em 30 minutos, caso contrário (caso não escape em 30 min) resultará certamente em sua morte ou em seqüelas irreversíveis (por exemplo, a exposição a 300 ppm de H₂S).

Aerosol: Trata-se de diminutas partículas de líquidos ou sólidos dispersos no ar ou em um gás específico.

Gases ou Vapores Tóxicos: São as substâncias cuja inalação ou absorção mesmo em diminutas quantidades causará doenças ou a morte. O H₂S é considerado, por exemplo, um gás altamente tóxico.

2.5 Particularidades de Algumas Substâncias

Antes de explorar os aspectos tecnológicos associados aos sensores para gases, resulta interessante ter-se uma idéia das particularidades associadas a alguns destes gases. Há substâncias que exibem características especiais, seja pela abundância ou pelos seus bons ou maus efeitos, e que têm na prática um monitoramento bem mais corrente quando comparadas a outras espécies gasosas. Algumas destas espécies são relacionadas a seguir^[Böhm, Chou, Macintyre, MONICON] e alguns aspectos particulares são melhor esclarecidos.

2.5.1 Oxigênio (O₂)

Há uma faixa de concentração referida ao ar ambiente dentro da qual devem se situar os índices para o oxigênio. O oxigênio normalmente encontrado no ar ambiente apresenta concentração da ordem de 20,9% em volume. Em muitos processos industriais o oxigênio é consumido ou mesmo tem seu percentual volumétrico diminuído em função da geração de outros gases no decorrer de determinada operação. Quando os níveis de oxigênio no ar ambiente atingem um nível mínimo esta condição pode causar a morte. Em função deste perigo, há a necessidade de um monitoramento contínuo de sua concentração ambiente e da sinalização por alarmes quando níveis excessivamente reduzidos forem atingidos.

Assim como baixas concentrações, quando porventura forem atingidos níveis de concentração elevados demais, o oxigênio resulta tóxico e a facilidade com que determinados materiais entram em combustão vê-se intensificada.

Sempre que houver a possibilidade da existência de algum contaminante dentro de um espaço confinado que reduza a taxa de oxigênio para menos de 18% ou que a aumente para além de 23% em volume, deve-se proceder a um monitoramento contínuo de seus níveis de concentração usando-se um oxímetro. Semelhante avaliação, por ser de importância capital,

deve ser sempre executada por profissional qualificado e sob a supervisão de um responsável técnico.

2.5.2 Dióxido de Carbono (CO₂)

Este gás é normalmente encontrado na atmosfera em concentrações que vão de 300 a 600ppm sendo o gás que regula a nossa taxa de respiração instintiva. Um aumento em sua concentração resultará igualmente em um aumento em nosso ciclo respiratório, se este valor chegar a 10-15% em volume, o indivíduo perderá a consciência após alguns minutos de exposição.

Sua característica incolor, inodora e levemente ácida faz deste gás uma substância especialmente usada nas indústrias alimentícias. É também empregado como agente neutralizador de pH e em aerossóis, dentre outros. Por ter uma densidade relativa da ordem de 1,5, suas emissões ficam restritas ao nível do solo e podem resultar em concentrações perigosas em ambientes fechados ou mal ventilados.

2.5.3 Monóxido de Carbono (CO)

Este gás inflamável apresenta-se incolor e inodoro com uma densidade relativa algo maior que a unidade e é normalmente fruto da combustão incompleta de hidrocarbonetos tais como óleos, carvão, gás liquefeito de petróleo (GLP) etc. Trata-se de uma substância tóxica, considerada quimicamente como um asfixiante em função de ser, comparativamente ao O₂, 300 vezes mais afim com a hemoglobina das hemáceas^[Chou]. Mesmo em pequenas concentrações, provoca envenenamento e pode levar à morte pela privação do O₂. Portanto, a operação incorreta com altos índices de emissão de CO em queimadores industriais, siderurgia, aquecedores por combustão e outros dispositivos, além do acúmulo deste gás em garagens subterrâneas ou mesmo dentro das residências, pode ser bastante perigosa.

2.5.4 Sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Aliado ao CO o sulfeto de hidrogênio compõe o par de gases tóxicos mais encontrados junto aos processos industriais. Este gás não apresenta coloração e é bastante inflamável sendo extremamente tóxico mesmo em quantidades diminutas. Seu cheiro característico, semelhante a ovos estragados, é um bom indicativo da sua presença. Após alguns minutos de exposição a níveis de concentração acima de 5ppm deste gás, o sistema olfativo resulta anestesiado e a capacidade de percebê-lo é perigosamente anulada, o sistema nervoso central sofre uma ação de envenenamento generalizado, em questão de segundos perde-se a

consciência sem prévio aviso e a morte não tarda. Jack Chou^[Chou] descreve a periculosidade deste gás através de um evento em Oklahoma. Um rapaz teria descido em um poço para verificar um vazamento que havia detectado, perdendo os sentidos. Como a demora para retornar era grande, seu pai desceu apressado buscando resgatá-lo, perdendo igualmente a consciência. O avô desceu logo em seguida e todos os três tiveram fim trágico.

Suas fontes são as mais variadas, eis algumas: indústrias químicas para obtenção de enxofre, ácido sulfúrico, plásticos, fertilizantes etc; indústria petrolífera por ocasião da produção, transporte e processamento de óleo e gás natural; processos relacionados a obtenção de celulose; indústria relacionada ao processamento da borracha; queima de carvão em usinas termoelétricas e em processos afins; plantas para tratamento de esgotos e processamento de lixo etc.

2.5.5 Anidrido Sulfuroso (SO₂)

Este gás não apresenta coloração mas seus efeitos nos olhos, garganta e pulmões são prontamente sentidos devido a ação de irritação que desencadeia e também devido a sensação fortemente sufocante. É tóxico, não inflamável, corrosivo, hidrossolúvel e obtido como subproduto em diversos processos industriais devendo ser removido e tratado. É um grande problema nas indústrias siderúrgicas e nas usinas termelétricas que queimam carvão ou óleo combustível. A fusão de minério de cobre é uma grande fonte de geração de SO₂, cerca de 2kg deste gás são gerados para cada 1kg de cobre obtido. O SO₂ é sem dúvida um dos maiores agentes responsáveis pela formação das chuvas ácidas que prejudicam o meio ambiente.

Suas aplicações, dentre outras, são especialmente usuais em processos de conservação de alimentos e desinfecção.

2.5.6 Gás Cloro (Cl₂)

Trata-se de um gás 2,5 vezes mais pesado que o ar e com cheiro sufocante, sua coloração é amarelo esverdeada, é tóxico e corrosivo. É também um dos gases tóxicos mais produzidos hoje em dia, provocando irritação dos olhos, pele, pulmões, corrimento nasal etc. A inalação em quantidades acentuadas afeta o trato respiratório e causa edema pulmonar.

Quando misturado ao ar não entra em ignição, todavia a maioria dos materiais que queimam com oxigênio irão oxidar-se com o gás cloro de forma semelhante. Vários gases comuns ou vapores inflamáveis tais como acetileno, éter, amônia, hidrogênio e hidrocarbonetos, formam misturas explosivas com Cl₂.

Seu uso típico é verificado junto a estações de tratamento de água, processos de branqueamento, obtenção de plásticos, refinamento de certos metais e é também usado como oxidante e desodorizante.

2.5.7 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Trata-se de substâncias altamente nocivas à saúde e causam dano também aos vegetais. Os danos de sua exposição não são sentidos imediatamente mas aparecem várias horas depois; o indivíduo intoxicado manifesta acúmulo de líquidos (edemas) nas células, tecidos ou cavidades. Na maioria dos casos este período é desprovido de sintomas indicativos. Exposição a baixas concentrações podem resultar em dores de cabeça, enjôos, irritação do trato respiratório, tosse, perda de peso e também da força física.

Os óxidos de nitrogênio são subprodutos geralmente presentes em processos de combustão de óleos combustíveis e carvão. O NO é incolor e não inflamável. É inicialmente obtido e empregado em processos de síntese de ácidos compostos de nitrogênio, em contato com o ar é rapidamente oxidado a NO₂. Há indústrias químicas e processos siderúrgicos onde o NO_x também se constitui como subproduto liberado. Fruto das pesquisas científicas que indicam ser estes óxidos também responsáveis pela formação de chuvas ácidas, aliada à crescente preocupação com o meio ambiente, tem-se feito grandes avanços na parte legal que obrigam a redução dos níveis de emissão destes óxidos à atmosfera.

2.5.8 Tabela Comparativa

A Tabela 2-1 foi feita visando o melhor entendimento dos valores de concentração ambiente que devem ser observados para os gases acima descritos. Ela permite uma rápida comparação entre os valores recomendados pela legislação brasileira e os valores sugeridos por três organizações internacionais apresentadas no item 2.3.

Mesmo sendo a tabela composta por poucas substâncias, ainda assim pode-se fazer algumas observações. Como quer que o número de compostos químicos soe ser muito grande, não se pode esperar que estes documentos forneçam informações para todos eles. Por exemplo, não foram localizadas informações para o O₂ mas se sabe que este gás tem uma faixa de concentrações da qual não deve extrapolar.

Tabela 2-1 - Limites de exposição. Paralelo entre os valores de concentração ambiente às substâncias tóxicas ou perigosas recomendados pela legislação brasileira e os valores sugeridos por três organizações internacionais. Fonte: [NR15-Anexo11], [Chou], [DFG].

Substância	Brasil			EUA						Alemanha
	NR15-Anexo 11 Quadros 1/ 2 (ppm)			NIOSH (ppm)			OSHA (ppm)			DFG (ml/m ³) =(ppm)
	LT	FD	VM*	REL	STEL	Ceiling	PEL	Ceiling	IDLH	MAK
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	3900	1,1	4290	5000	30000	-	5000	-	40000	5000
CO	39	1,5	58,5	35	-	200	50	-	1200	30
H ₂ S	8	2	16	-	-	10	-	20	100	10
SO ₂	4	2	8	2	5	-	5	-	100	0,5
Cl ₂	8	2	16	-	-	0,5	-	1	10	0,5
NO	20	1,5	30	25	-	-	25	-	100	-
NO ₂	4	1	4	-	1	-	-	0,5	20	5

(*) VM=LTxFD (ver Anexos)

Vê-se que as diferenças de valores entre as organizações americanas são singelas. Também as diferenças entre os valores destas e os valores normalizados na Alemanha são pequenos, com exceção para o SO₂ que é uma ordem de grandeza menor na Alemanha, provavelmente fruto da preocupação do governo alemão com os índices de poluição ambiental.

Todavia, os legisladores brasileiros no afã de simplificar a tomada de valores podem ter gerado informações que não expressam a realidade. Embora os valores resultem calculados “a menor”, na linha referente ao CO₂ podemos ver que os cálculos retornaram um **Valor Máximo (VM)** de 4290ppm ao passo que a NIOSH^[Chou] sugere STEL de 30000ppm.

3 SENSORES CATALÍTICOS

Os sensores catalíticos são de projeto e fabricação relativamente simples e recebem este nome porque sua substância principal é um catalisador que determinará seu funcionamento apropriado. Trata-se do mais popular elemento para o sensoriamento ambiental de hidrocarbonetos combustíveis gasosos (*Combustible Hydrocarbon - CHC*) sendo que seu emprego iniciou na segunda metade do século XX onde sinalizavam a presença de gás metano em minas subterrâneas de carvão.

3.1 Misturas Combustíveis

Uma das características interessantes das misturas de gases combustíveis é o fato de que há uma temperatura limite abaixo da qual não haverá queima. Esta temperatura varia conforme a natureza da mistura. Quando estes mesmos gases combustíveis são postos em contato com substâncias de efeito catalítico, há uma redução nesta temperatura mínima de combustão. Esta particularidade é trabalhada e aproveitada coerentemente neste tipo de sensor. Um exemplo de sensor catalítico é exibido na Figura 3-1. Nesta ilustração vemos um sensor composto de duas pastilhas separadas, uma usada para referência de sinal e a outra ativada pelo revestimento catalisador.

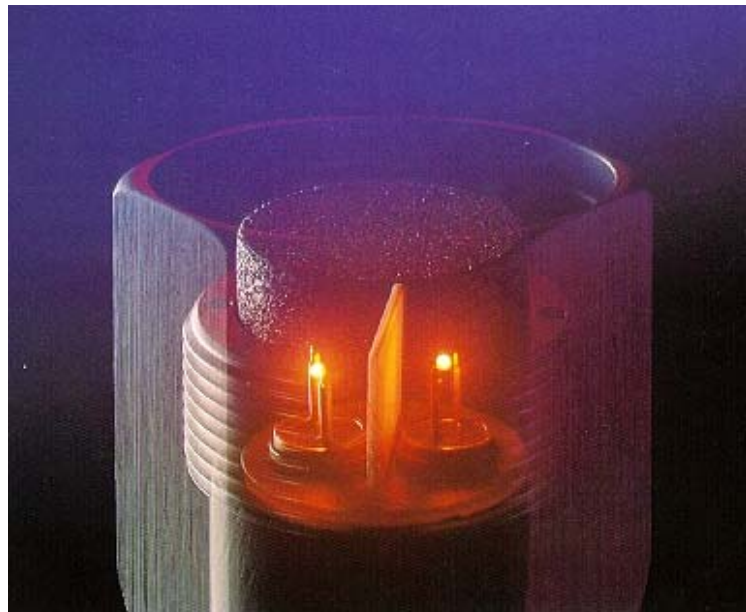


Figura 3-1 – Diagrama Esquemático de um sensor catalítico com duas pastilhas: uma apassivada e uma ativa recoberta com catalisador. Fonte: [Delphian], escala omitida.

3.2 Princípio de Funcionamento

O eletrodo do sensor catalítico é tratado com substâncias que reduzem acentuadamente a temperatura de combustão do gás objeto de medição e, desta forma, as moléculas da mistura gasosa que atingem o eletrodo sensor sofrem oxidação imediata. Esta oxidação é exotérmica e resulta num aumento da temperatura da pastilha em relação a sua temperatura normal de operação e, conseqüentemente, da resistência elétrica de uma pequena bobina de platina nela convenientemente inserida. Este aumento de resistência elétrica é proporcional a quantidade de energia térmica liberada na reação de oxidação. Há também uma redução inversamente proporcional da corrente elétrica em relação à temperatura sobre o sensor^[Delphian]. Segue-se um tratamento desta variação de corrente através de um circuito eletrônico apropriado, geralmente constituído por uma ponte de Wheatstone como ilustrado na Figura 3-2. Este arranjo não é exclusividade dos sensores catalíticos.

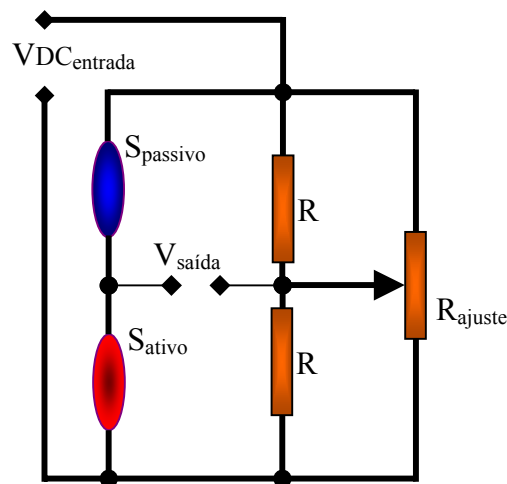


Figura 3-2 – Circuito empregando a disposição dos sensores catalíticos em ponte de Wheatstone para a retirada de sinal. Os resistores geralmente são de valores elevados.

Cabe dizer ainda que a ignição do gás em presença de O_2 e do catalisador só será possível acima de uma tensão elétrica mínima de operação (*turn-on voltage*) correspondendo esta a uma temperatura mínima inicial para que o sensor funcione. Esta temperatura é atingida pelo efeito Joule verificado quando da circulação de corrente elétrica através da bobina alimentada por uma fonte de tensão externa.

Conforme o sensor vai envelhecendo ocorre a redução da atuação do catalisador da pastilha, resultando num aumento desta tensão mínima necessária para que esta atinja a temperatura de operação, resultando também em perda de sensibilidade. Ocorre ainda, fruto de alterações físicas na bobina de platina enrolada na pastilha, desvio do ponto de operação e

aumento de ruídos espúrios. Quando se chega a estas condições o sensor deve ser substituído^[Delphian].

Dentre as substâncias que exibem características catalíticas temos muitos óxidos metálicos e seus respectivos compostos. Compostos de platina, tório e paládio mostram-se excelentes catalisadores para combustão e têm uso, citando-se outro exemplo, em conversores catalíticos para redução da emissão de monóxido de carbono em sistemas de escapamento para automóveis.

Muitos eletrodos (bobina) podem ser usados e dopados das mais variadas formas. Se uma substância eletricamente condutiva sofrer uma alteração em sua temperatura observamos que a sua condutividade elétrica também se altera. O **Coefficiente Térmico de Resistividade Elétrica** - C_{TRE} é a expressão da variação percentual da resistência elétrica total de determinada substância por grau Celsius de variação de temperatura e é um dos parâmetros que influem na escolha do material para a bobina. Sem dúvida, um dos metais que mais se mostram apropriados para esta função é a platina. A platina tem um C_{TRE} elevado quando comparada com outros metais. Apresenta também uma variação de resistência elétrica praticamente linear na faixa de 500°C a 1000°C. Isto implica que, para uma mesma variação de temperatura da bobina, teremos a possibilidade de detectar uma variação de sinal elétrico externo comparativamente bem maior ao sinal que obteríamos usando-se outro metal, sendo ainda estes valores direta e linearmente proporcionais às concentrações do gás. Desta forma pode-se simplificar os circuitos eletrônicos para pós-processamento de sinal. Some-se ainda as excelentes qualidades de resistência mecânica e maleabilidade da platina, as quais possibilitam moldá-la facilmente em fios de reduzida seção e posteriormente acomodá-la convenientemente em pastilhas; não se oxida facilmente e pode operar em temperaturas elevadas por longos períodos sem alterar suas propriedades físicas, provendo um sinal confiável e uma longa vida útil.

Os elogios tecidos no parágrafo anterior não significam que todas as características da platina sejam desejáveis. Este metal é catalisador pobre para a detecção de hidrocarbonetos gasosos. A temperatura ideal do sensor, no caso de hidrocarbonetos gasosos, situa-se na faixa entre 900°C a 1000°C para que haja uma alta e estável taxa de detecção destes gases, porém a partir de 900°C a platina começa gradativamente a evaporar-se reduzindo a seção do fio e aumentando irreversivelmente sua resistência elétrica total. Tem-se aí um sério problema pois desloca-se o ponto de operação e aumenta-se significativamente a deriva das medidas em função do tempo (*span drifts*). Ainda, a partir de 1000°C a platina torna-se excessivamente macia perdendo sua resistência mecânica. Resultariam alterações significativas no sensor e

em suas medições caso não houvesse um processo apropriado para a fabricação da pastilha, sua vida útil também seria abreviada^[Chou].

3.3 Obtenção do Sinal

Na prática, quando se constrói um sensor catalítico busca-se obter um par casado de pastilhas. Há um elemento ativo onde ocorrem as reações e um elemento de referência (apassivado) que não catalisa nenhuma combustão. As formas para se obter este par de sensores varia de fabricante para fabricante e as características operacionais também variam bastante. Uma das formas consiste em elaborar fios de platina com seção bem reduzida e enrolá-los em forma de bobina com fio bastante longo para aumentar sua resistência total, reduzir consumo de potência elétrica e também aumentar a área superficial para a troca de calor.

A variação do sinal elétrico externo que o sensor provê é proporcional à variação de sua resistência elétrica total e esta, por sua vez, varia percentual e diretamente com a temperatura e em conformidade com a magnitude do C_{TRE} . Esta bobina é então vitrificada ou recoberta com substâncias cerâmicas apropriadas (ver Figura 3-3) que lhe emprestam grande resistência aos eventuais choques e vibrações mecânicas externas, permitindo uma construção comparativamente bem menor que a dos primeiros sensores que surgiram no século passado.

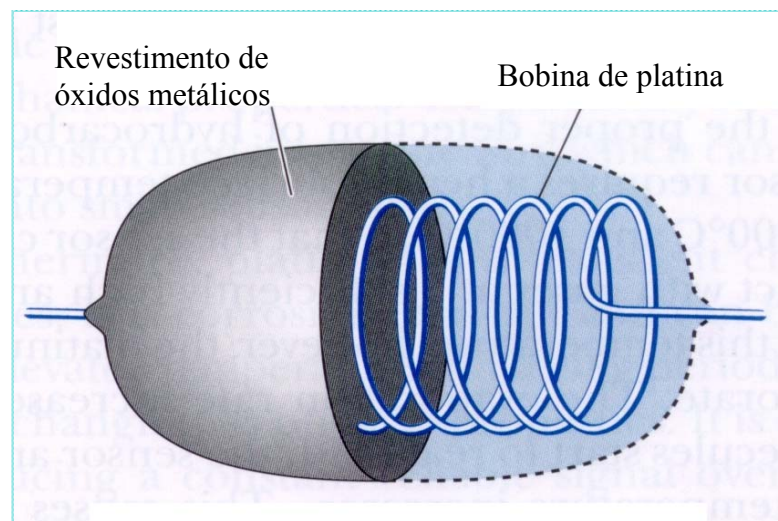


Figura 3-3 – Sensor catalítico. Adaptado de [Chou], escala aproximada 5x1cm.

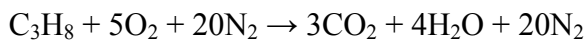
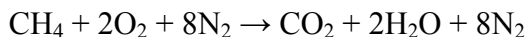
Em seguida a pastilha recebe um recobrimento com compostos catalíticos de platina, tório ou paládio. Estes reduzem a faixa de temperaturas ótimas para a retirada de sinal para o caso dos gases de hidrocarbonetos, situando-a entre 400°C a 600°C.

O sensor de referência é obtido da mesma forma mas não recebe tratamento catalítico; recebe um tratamento com substância apassivadora, que pode ser o potássio, para evitar que reaja com os gases a serem medidos. Desta forma, fica apto a prover a devida referência de tensão e compensações dos sinais elétricos para as variações de umidade, temperatura e pressão do ambiente.

3.4 Aferição Usando o Metano

Sensores catalíticos são extensivamente usados na detecção de metano, razão pela qual vale a pena fazer alguns comentários. O sinal de saída é diretamente proporcional à taxa de oxidação mas esta taxa não é necessariamente proporcional ao percentual volumétrico do gás que queremos monitorar. Diga-se também que este sinal é máximo quando a reação se processa por volta das proporções estequiométricas. Estes valores podem ser melhor entendidos se referidos em percentuais volumétricos em relação ao ar.

Considerando-se de forma simplificada que o ar atmosférico contenha 2 partes de O₂ para 8 partes de N₂, tem-se respectivamente as seguintes reações de combustão completa para o metano e o propano:



Vê-se pelas equações acima que para um mol de metano reagir em proporções estequiométricas com ar requer-se 10 mols de ar (2 de O₂ mais 8 de N₂) e, para um mol de propano, requer-se 25 mols de ar (5 de O₂ mais 20 de N₂). Estes valores nos retornam uma fração volumétrica de 1/11= 9,09% para o metano e 1/26= 3,85% para o propano para que haja queima estequiométrica.

Na Figura 3-4 temos a representação esquemática do sinal de saída para um sensor que mede a concentração de metano do ar (fração volumétrica). Vê-se que, até aproximadamente 5% de metano em volume, o sinal de saída varia de forma essencialmente linear com o aumento da concentração. Como o **LEL** do metano está em torno de 5% e o do propano é 2,1%, em ambos os casos aproximadamente a metade da concentração molar estequiométrica, ao tomar-se o metano 100% **LEL** como o máximo valor de medida resulta que as outras espécies figuram também nesta faixa. Esta é uma boa razão pela qual o metano é usado como gás de referência para aferição de equipamentos baseados nestes sensores.

Os sensores aferidos com metano darão medidas menores quando expostos à ação de hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbono. É comum os fabricantes especificarem uma tabela de correção relacionando a resposta de outros CHCs com resposta

para o metano. Os valores fornecidos em tabelas servem como referência mas não devem ser tomados senão com grande cuidado pois frequentemente levam a resultados sem acuracidade. Certamente, para a detecção de CHC no ar ambiente, a melhor maneira de se calibrar estes sensores é fazê-la diretamente com o gás a ser monitorado, sempre lembrando que a seletividade é muito pobre.

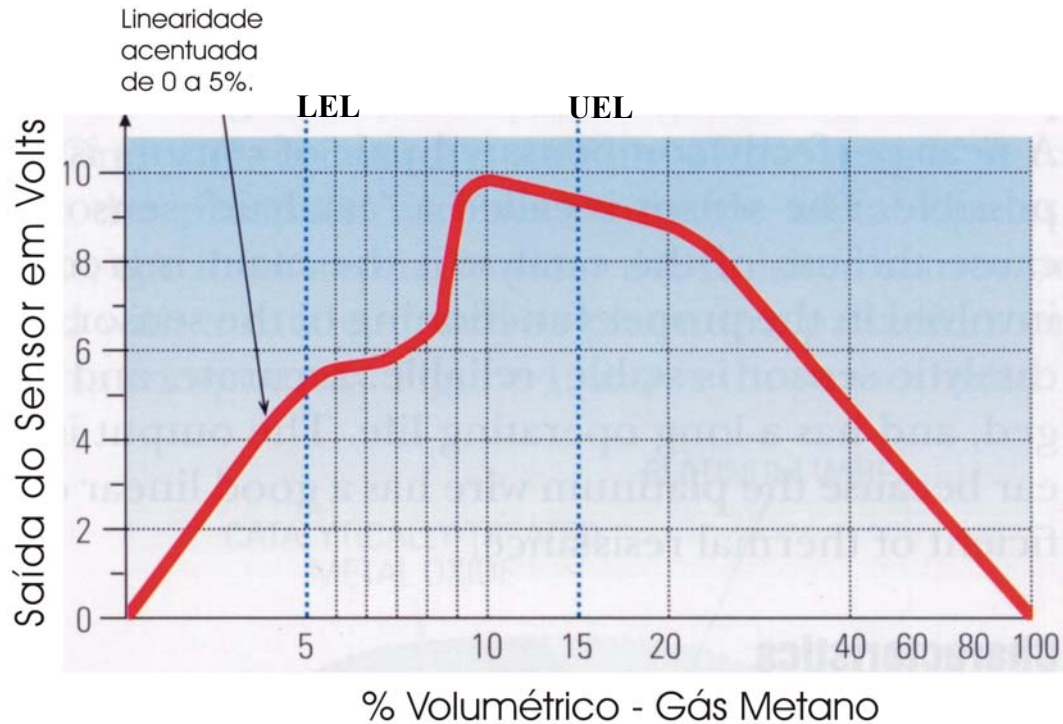


Figura 3-4 - Variação da tensão elétrica sobre um sensor catalítico versus concentração volumétrica de gás metano misturado ao ar atmosférico. Adaptado de [Chou].

A aferição com metano faz com que as medidas sejam tomadas em temperaturas mais elevadas que nos demais gases com maior número de átomos de carbono. As medidas para o metano ficariam prejudicadas caso fosse usado outro gás para aferição, pois, em temperatura algo menor àquela que possibilita a sua detecção, haveria grande perda de sensibilidade com relação a esta espécie gasosa.

Outros aspectos que indicam o seu uso como espécie gasosa de referência para aferição é o fato de ser frequentemente empregado em muitas aplicações e ser facilmente misturável em diferentes concentrações com outros gases.

3.5 Venenos Para os Sensores Catalíticos

Alguns substâncias afetam intensamente o funcionamento destes sensores. Este é o caso de compostos halógenos usados para a extinção de incêndios e do gás Freon[®] 21 (dicloro-fluor-metano - CHCl_2F), há até algum tempo bastante utilizado em equipamentos de

refrigeração. Estas espécies químicas inibem a ação catalítica e mascaram temporariamente a sensibilidade do sensor que é recuperada depois da sua exposição contínua por um ou dois dias ao ar ambiente.

Outras substâncias quando postas em contato com a pastilha reduzem permanentemente a sensibilidade ou levam a perda total desta. É o caso dos óleos lubrificantes que contenham compostos de silício, compostos sulfurosos normalmente liberados sob a forma gasosa, gás cloro e também contaminação por metais pesados. Em alguns casos a exposição mesmo a uma quantidade diminuta de Si pode destruir o sensor.

3.6 Outras Características

A faixa de operação dos sensores catalíticos situa-se entre -40°C e $+60^{\circ}\text{C}$ tendo um tempo de resposta da ordem de 10 a 15 segundos para 90% do valor de leitura, acuracidade da ordem de $\pm 5\%$, repetitividade algo em torno de 2%, possibilidade de uso remoto a centenas de metros de distância, *span drift* variando entre 5 e 10% ao ano, expectativa de vida de 2 a 4 anos de operação, tamanho reduzido, são comparativamente baratos, são simples de aferir e são específicos para gases combustíveis.

Registre-se também que a contínua exposição a ambientes cuja concentração de CHC é própria ao incremento dos níveis de oxidação e geração de calor excessivo podem alterar o ponto de operação, acelerar a deriva de valores e reduzir a vida útil. Há fabricantes que disponibilizam sensores a prova de “venenos” e outros que podem operar suportando temperaturas mais elevadas que outros catalíticos.

Suas características de performance podem variar largamente de fabricante para fabricante. Até mesmo os próprios fabricantes têm dificuldades para determiná-las a priori, estas estão mais para uma obra de arte do que para um processo científico previsível e dependem de inúmeras variáveis inerentes a fabricação. A seleção e a preparação dos componentes químicos necessários são aspectos que influenciam nas variações do produto final. Considerando esta possibilidade de diferença de características mesmo para uma reposição de idêntico tipo de sensor catalítico, é comum os profissionais escolhê-los baseados na prévia reputação do fabricante^[Chou].

Este sensor não é usado para o monitoramento de gases tóxicos e suas desvantagens são percebidas principalmente em aplicações atípicas. Alguns aspectos negativos são:

- o uso de métodos especiais de fabricação com o objetivo de torná-los imunes aos venenos encarecem o produto final;
- a relação sinal-ruído pode ser pequena;

- pode ocorrer de o sinal retornar a zero para concentrações acima das estequiométricas. Este fenômeno é chamado de *flooding* ou “afogamento” e ocorre porque a mistura gás-ar torna-se muito rica e impede a manutenção da queima.

4 SENSORES ELETROQUÍMICOS

O sensores eletroquímicos são usados em muitas aplicações e representam um dos segmentos de sensores que mais crescem no mercado. O seu maior emprego está associado a detecção de gases tóxicos e combustíveis em monitoramentos que objetivem garantir a saúde e a segurança em ambientes de trabalho e também em nossos lares. A aparência dos sensores eletroquímicos pode ser muito similar entre si, mas suas características soem ser comparativamente bastante distintas. É grande a variação em termos de sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e vida útil. A Figura 4-1 nos mostra a aparência básica destes sensores.

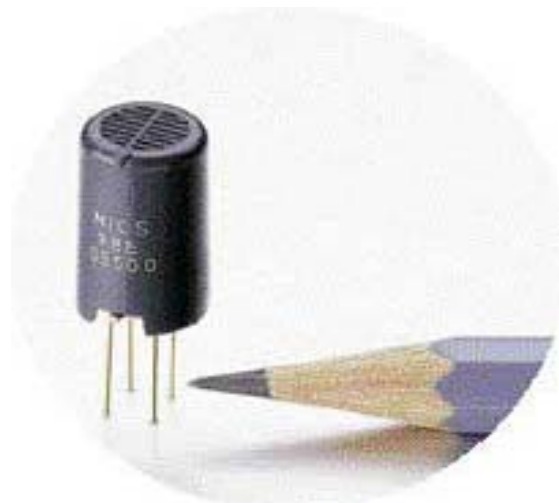


Figura 4-1 - Foto ilustrativa de sensor eletroquímico. Fonte: [Trautweiler et all].

4.1 Princípio de Funcionamento

Os sensores eletroquímicos geram um sinal elétrico que é função da concentração do gás o qual estamos interessados em avaliar. Encontrar a melhor configuração tanto em termos de composição dos materiais constituintes como a disposição física destas partes dentro do sensor constitui um verdadeiro desafio aos profissionais das ciências dos materiais. Pequenas variações de composição e de disposição espacial geralmente afetam significativamente sua

performance. Diversos parâmetros do sensor tais como sua vida útil, sensibilidade, seletividade etc, mostram-se igualmente sensíveis a mínimas variações de projeto.

Na Figura 4-2 podemos evidenciar seus componentes principais. O gás que passa pela abertura capilar junto à cápsula de proteção difunde-se através de uma membrana hidrofóbica até atingir eletrodo, já com concentração de gás apropriada para prover uma oxidação ou uma redução, conforme o caso.

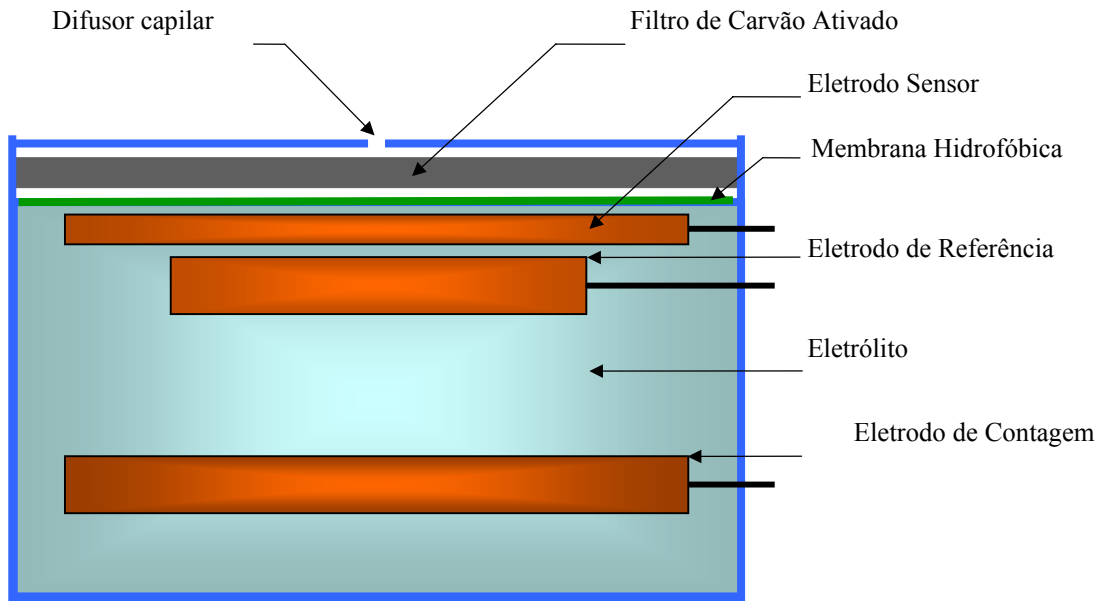


Figura 4-2 – Desenho ilustrativo de sensor eletroquímico com seus principais elementos.

4.1.1 Membrana Hidrofóbica

A membrana é feita de material que impede a entrada ou saída de água condensada no sensor além de evitar o vazamento de eletrólito do interior da cápsula. Todavia, a membrana não impede totalmente que as moléculas d'água em estado gasoso entrem ou saiam. Uma membrana mais ou menos porosa dificulta ou facilita a entrada e saída de vapor d'água às expensas da sensibilidade. Para medir abundantes concentrações de gás a membrana tem de ser pouco porosa para prevenir a saturação ou a secagem do eletrólito em ambientes com alta ou pouca umidade, respectivamente. Em se tratando de medidas cujo gás esteja em baixas concentrações, necessita-se de uma membrana mais permeável para que as poucas moléculas disponíveis atinjam o eletrodo sensor; pode-se verificar o inchamento do eletrólito ou a sua secagem em ambientes muito úmidos ou secos, respectivamente.

4.1.2 Eletrodos Sensor e de Referência

O material do eletrodo sensor é especialmente projetado para a máxima performance em

relação ao gás que queremos medir. Geralmente é constituído de metais nobres como o ouro ou a platina e atua de forma catalítica em relação ao gás a ser mensurado. Um resistor conectado externamente permite o fluxo de uma diminuta corrente elétrica entre o ânodo (Eletrodo Sensor na Figura 4-2) e o cátodo do sensor (Eletrodo de Contagem na Figura 4-2).

Como o eletrodo sensor é consumido durante o processo e portanto não mantém a sua tensão de referência ao longo do tempo, um eletrodo de referência polarizado com uma tensão fixa é introduzido bem próximo a ele. Isto faz com que o valor da tensão do eletrodo sensor mantenha-se constante. Não há circulação de corrente entre o eletrodo de referência e os demais eletrodos, o valor da tensão aplicada no eletrodo de referência é específica para cada tipo de sensor e também do gás a ser avaliada sua concentração. Se considerada a reação descrita no item 4.3, a corrente elétrica será proporcional à concentração de O_2 que atinge o Eletrodo de Contagem (cátodo).

4.2 Efeitos da Umidade, Pressão e Temperatura

O sensor pode ser projetado para operar em condições de 15% a 95% de umidade do ar não condensado. Caso o eletrólito perca suas características, absorva ou perca umidade excessivamente, então não atuará de forma eficiente na condução da corrente iônica no interior do sensor e sua vida útil terá sido abreviada. Cite-se ainda que o eletrólito precisa ter características químicas compatível com os material dos eletrodos.

As variações externas de pressão têm pouca influência sobre os eletrodos do sensor eletroquímico e não afetam as medidas, de qualquer forma as pressões devem ser mantidas de forma distribuída para evitar danos. Não se pode dizer o mesmo da temperatura, pois pode-se ter variações de medida de 0,5% a 1% por grau Celsius, a mais quando a temperatura ambiente excede $25^{\circ}C$ e a menos quando encontra-se abaixo deste valor. Do exposto, e considerando uma faixa de operação de $-40^{\circ}C$ a $+45^{\circ}C$, percebe-se que a estabilização da temperatura de operação é importante.

4.3 Micro-Célula Para Oxigênio

Nem todos os sensores eletroquímicos operam com a presença de um eletrodo de referência. Existem as chamadas micro-células combustíveis que prescindem deste componente. Como por exemplo temos o sensor específico para oxigênio, um dos eletroquímicos mais seletivos, onde o ânodo pode ser tanto cádmio como chumbo. O ânodo sofre a oxidação e através de um resistor limitador provê a corrente eletrônica que flui até o

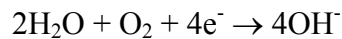
cátodo, onde ocorrerá a reação redutora. Abaixo temos a representação destas reações para os dois tipos de pH da solução eletrolítica:

Reações em meio eletrolítico básico:

Oxidação anódica

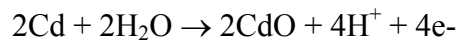


Redução catódica

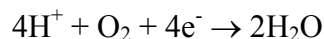


Reações em meio eletrolítico ácido:

Oxidação anódica



Redução catódica



De qualquer forma a reação síntese será sempre $2\text{Cd} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CdO}$.

4.4 Filtro Seletivo

Quando for necessário impedir a entrada de gases indesejáveis há filtros que podem fazer parte do sensor. Os filtros podem ser selecionados baseados na aplicação desejada e apresentam distintas performances conforme o material; verifica-se assim um aumento da seletividade. O filtro de carvão ativado é o tipo mais usado junto aos sensores eletroquímicos. O carvão ativado limita fortemente a entrada da maioria dos gases com exceção do monóxido de carbono e dos compostos de hidrogênio. Um uso típico de filtros dá-se nos detectores de CO nas residências onde são usados com o objetivo de evitar interferências de poeiras e outros gases decorrentes da cocção de alimentos. Para a detecção de vazamentos de metano, gás natural etc, também se pode usar filtros seletivos que dão maior acessibilidade destas espécies ao sensor em comparação com as demais^[Trautweiler et al].

A grande vantagem de se usar filtros, além de aumentar a vida útil do sensor, reside em aumentar a razão de interferência para gases espúrios. Quanto maior a razão de interferência menor será o efeito de um gás indesejável, evitando alarmes falsos ou falsas medidas. A interferência pode ser bastante ruim quando queremos controlar um processo que é

realimentado com estas medidas. Estes dados sobre interferência de gases espúrios encontram-se tabelados e acompanham as especificações do fabricante.

Normalmente os sensores eletroquímicos com alta sensibilidade têm vida útil mais reduzida se comparados com similares de menor sensibilidade. O tipo de material usado para a composição do eletrólito e do eletrodo sensor irão, por sua vez, determinar a maior ou menor seletividade. Observa-se normalmente que os projetos desenvolvidos para resultarem em maior seletividade destes sensores, vêm-se às voltas com a diminuição da sensibilidade.

4.5 Reações Com e Sem Oxigênio Externo

Alguns sensores para gases como CO, H₂, NO dentre outros, precisam de oxigênio externo para completar sua reação de redução junto ao cátodo. As espécies abaixo equacionadas resumem este processo.

Oxidação anódica:

1. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
2. $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
3. $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
4. $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$

Redução catódica (necessidade de oxigênio externo, respectivamente):

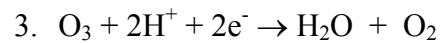
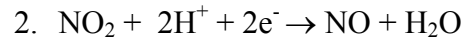
1. $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
2. $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Esta reação catódica para o hidrogênio é compensada identicamente à equação 1., só que para o H₂, evidentemente, não há liberação de CO₂.
3. $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$
4. $\frac{3}{4}\text{O}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

Pode-se apreciar um furo de “ventilação” na lateral ou na parte traseira do sensor que permitirá a entrada do O₂. Se o sensor for selado ou não receber suprimento de oxigênio tem abreviada sua vida útil.

Alguns outros sensores, como os de NO₂, Cl₂ e O₃, que produzem água ao longo do processo de redução, oxidam esta mesma água no ânodo e não necessitam de provimento de O₂.

Redução catódica:

1. $\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCl}$



Oxidação anódica da água: (sem necessidade de oxigênio externo):



4.6 Vida Útil e Tempo de Estabilização

A vida útil estimada variar bastante, sua especificação para grande parte dos fabricantes situa-se entre 1 e 2 anos e pode ser estendida ou abreviada caso as condições de operação envolverem muitos contaminantes, temperatura elevada, alta umidade, alta concentração do gás a ser medido, etc. O maior inconveniente dos sensores eletroquímicos é justamente a necessidade de contato do material reagente com o ambiente externo o que possibilita a resposta a outros gases e, para o caso deste último item citado – alta concentração do gás a ser medido-, pode ocorrer de saturar e perder a referência para o ponto normal de operação, resulta daí que uma nova aferição precisará ser feita. Ainda, há sensores mais raros onde se troca o eletrólito.

Os sensores que necessitam uma polarização externa vêm normalmente por ocasião da compra com seus terminais do eletrodo de trabalho e de referência conectados com um *jumper*. Esta prática, que não é o caso quando se tratar de sensores com dois terminais como no caso do sensor de oxigênio, reduz o tempo de estabilização a partir do qual este sensor estará pronto para ser usado. Caso os *jumpers* sejam retirados ou inexistem, uma vez instalado o sensor, é comum que este leve de uma hora até um dia para que as medidas adquiram um valor próximo ao valor final. Este processo de estabilização continuará lentamente por vários dias até estacionar na medida definitiva. É prática recomendável não desconectar o sensor da fonte de tensão permanente de referência por longos períodos. Na ausência de tensão externa sempre é bom checar a bateria antes de armazenar o equipamento que se baseia neste tipo de sensor. Diga-se o mesmo antes de usá-lo novamente após um período razoável de desconexão da fonte externa de energia.

4.7 Usos e Particularidades

Apesar dos aspectos negativos elencados e ainda um tempo de resposta algo em torno de dezenas de segundos com *Long Term Drift* da ordem de 2% ao mês, os sensores eletroquímico apresentam a vantagem de terem consumo de energia muito baixo sendo largamente utilizados em equipamentos portáteis que contenham sensores múltiplos. São

relativamente baratos, têm boa sensibilidade em tamanho reduzido e permitem fácil substituição.

Os sensores eletroquímicos, ao contrário de sensores de estado sólido para H_2S – por exemplo, não entram em “dormência” e estarão habilitados a detectar o gás desejado mesmo que haja passado um período relativamente longo sem a sua presença no ambiente.

5 DETECTORES DE ESTADO SÓLIDO

Sendo também conhecidos como detectores semicondutores (*semiconductor detectors*), esta parcela de componentes teve notório desenvolvimento associado aos avanços da física do estado sólido. Os sensores de estado sólido têm sido usados para medidas físicas tais como a pressão e a aceleração e também para quantificações químicas. Fruto do largo emprego do silício na indústria de semicondutores e das apuradas tecnologias inerentes, este tem sido o material base predominante na maioria destes sensores^[Adeogun]. Todavia, o surgimento de sensores não baseados no silício têm permitido a expansão deste importante nicho de mercado relacionado à detecção de gases.

5.1 Princípio de Funcionamento

Muitos materiais têm sido relacionados como possíveis agentes sensores^[REF-02]. Os óxidos metálicos são os materiais sensores mais tipicamente empregados nos detectores de gases de estado sólido. Pode-se encontrar óxidos simples como ZnO , SnO_2 , WO_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 , ou óxidos múltiplos dentre os quais $BiFeO_3$, $MgAl_2O_4$, $SrTiO_3$ e $Sr_{1-y}Ca_yFeO_{3-x}$ ^[Hoffheins]. O SnO_2 tem sido o mais comumente usado^[Chou]. A Figura 5-1 nos passa uma idéia do formato típico destes componentes.



Figura 5-1 – Aparência externa típica de detectores de gases construídos com óxidos metálicos. Dimensões dos componentes 4,23mm x 2,54mm. Fonte: [ST&T Biotech Inc].

O princípio de operação destes sensores^[EMS Measurement Technology] esta baseado, em grande parte, no comportamento peculiar dos cristais de óxidos metálicos sinterizados quando expostos ao ar em altas temperaturas. Quando as condições acima são alcançadas, as superfícies metálicas às imediações dos contornos de grãos adsorvem as moléculas de oxigênio contidas no ar e o oxigênio adsorvido remove elétrons dos átomos da superfície do óxido metálico. Na Figura 5-2 vemos a representação deste fenômeno para o óxido de estanho. Ocorre a formação de uma barreira de potencial positiva decorrente desta doação de elétrons e representada pela parte inferior da figura. Quando o substrato é submetido a uma tensão elétrica externa, esta barreira de potencial que foi criada age contra o fluxo de corrente elétrica.

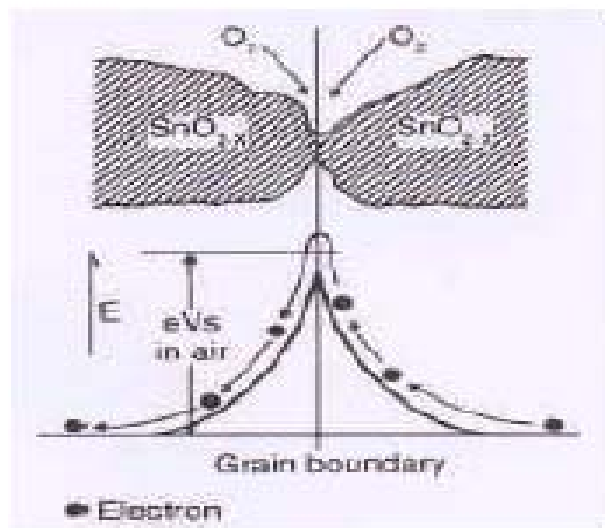


Figura 5-2 - Modelo da formação da barreira de potencial em substrato de óxido de estanho quando adsorve O_2 do meio-ambiente. Fonte: [EMS Measurement Technology].

A fluência de corrente através do óxido metálico dá-se tendo como circuito os contatos dos múltiplos contornos de grãos. A barreira de potencial criada pela adsorção e redução de O_2 nos contornos de grãos atua como se efetivamente aumentasse a resistência elétrica do óxido metálico. Assim, ao se reduzir a concentração do gás ionizado inserido ao óxido metálico, também ocorrerá a redução na barreira de potencial. Como consequência, a redução da pressão externa parcial de oxigênio agirá no sentido de reduzir a resistência do sensor. Quando o sensor é exposto a um gás redutor, a superfície do óxido metálico adsorve estas moléculas e causa sua oxidação acarretando um decréscimo na barreira de potencial o que permite que os elétrons se movam mais facilmente^[ST&T Biotech Inc.], reduzindo a resistência elétrica do óxido. Determinações quantitativas são possíveis pois o fenômeno da redução da

intensidade da barreira comporta-se de forma inversamente proporcional à quantidade de determinado gás redutor presente no ambiente.

Cada gás e cada extrato sensor têm uma temperatura particular para operação onde exibem as melhores respostas à detecção. Estas temperaturas assumem valores típicos na faixa de 100 a 600°C e há, portanto, a necessidade de um aquecimento interno do material sensor para que a melhor performance seja alcançada.

A construção destes dispositivos é baseada na tecnologia de filmes finos. Os elementos de aquecimento e os terminais dos componentes são adicionados, por exemplo, a um substrato de alumina. O óxido sensor é então depositado sobre os eletrodos de conexão.

5.2 Sensibilidade dos Detectores Com Óxidos Metálicos

A performance destes sensores está diretamente relacionada com o montante de área do óxido metálico exposta ao contato com o gás, quer dizer, quanto maior a relação área/volume do extrato, melhor será a resposta do sensor. Desta forma maximizam-se as oportunidades para que ocorram reações na superfície do óxido.

Há uma relação inversa entre o volume das partículas e a área total de exposição superficial. Quanto menores as partículas que compõe um volume fixo de determinada substância, maior a área total de exposição. A disponibilização recente de vários óxidos metálicos com alta superfície de contato sob a forma de nano partículas, e avanços recentes na área de nano tecnologia^[Hooker], têm permitido um notável incremento na resposta destes sensores em função de novas técnicas de deposição que aumentam a área superficial onde ocorre a adsorção.

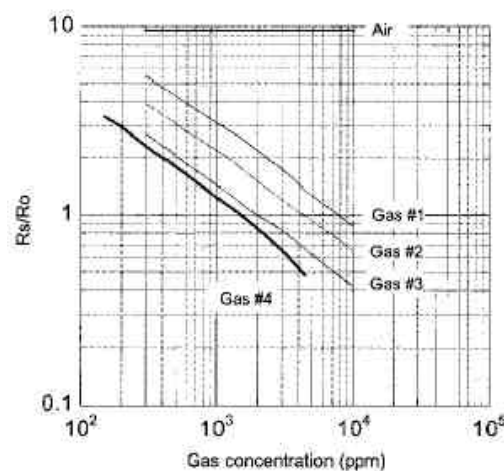


Figura 5-3 – Sensibilidade típica de sensores de estado sólido *versus* concentração.

Fonte: [EMS Measurement Technology].

A sensibilidade destes sensores pode ser bastante ampla, permitindo detecções desde alguns ppm até altas concentrações (%), sendo que a resistência elétrica varia de forma linear quando a pressão parcial do gás é variada de forma logarítmica. Ainda, as características envolvendo sensibilidade são expressas como uma fração da resistência elétrica observada em determinada concentração gasosa, concentração inicial esta que varia de espécie para espécie a ser monitorada. A Figura 5-3 esclarece melhor este conceito.

Neste gráfico temos que R_0 é a resistência inicial observada para determinado gás, R_s é a resistência observada quando se varia a concentração deste gás e a razão entre ambas, R_s/R_0 , é a sensibilidade.

5.3 Aplicação Típica – H₂

Os sensores de estado sólido, além dos sensores catalíticos, são bastante usados para a detecção de H₂. Pode-se avaliar concentrações desde uma centena de ppm até valores percentuais na faixa de combustão, seja ao ar livre ou em ambiente composto por gases inertes. Em caso de necessidade, há fabricantes que produzem sensores que podem ser configurados para detecção seletiva de H₂ em ambiente com percentuais de umidade relativa da ordem de 10% até 90% e faixas de temperatura que podem variar de -40°C até +60°C. Por outro lado, e contrastando ambas as escolhas, quando se lança mão de um sensor catalítico para detectar H₂ temos a necessidade de operá-lo em baixas temperaturas. Isto resulta em sinais de amplitude reduzida e perda prematura de sensibilidade.

5.4 Tempo de Resposta

A resistência elétrica do sensor diminuirá rapidamente quando sujeito ao gás alvo e aumentará também rapidamente caso esta concentração seja diminuída drasticamente ou quando exposto ao ar livre, todavia há diferenças conforme o material usado e a espécie gasosa. Esta resposta dá-se tipicamente em um tempo algo menor que 30 segundos.

5.5 Influência da Temperatura e da Umidade

O que se percebe para o caso deste tipo de sensor é uma dependência da umidade da amostra e também da variação da temperatura ambiente. Como a taxa de adsorção do gás na superfície do óxido metálico é dependente da temperatura, este último fator exerce forte influência na relação R_s/R_0 e recomenda-se o uso de dispositivos eletrônicos que compensem semelhante dependência. Para o primeiro aspecto – umidade - as moléculas de vapor d'água

são igualmente adsorvidas pela superfície do material sensor, reduzindo a resistência elétrica e mascarando as medidas. Por outro lado, uma vez compensados os fatores supra, a resposta típica destes sensores envolve um longo tempo de estabilidade, ou seja, suas medidas são confiáveis por longos períodos de tempo e são boa opção para equipamentos cuja operação dificulte a manutenção regular.

5.6 Vida Útil e Outras Vantagens

A utilização destes sensores em ambientes de temperaturas mais elevadas e o baixo consumo de energia são também fatores positivos que devem ser destacados. O dispêndio de apenas algumas dezenas de miliWatts quando em operação, faz destes sensores opções muito fortes para equipamentos portáteis. Some-se ainda, para alguns casos, uma vida útil bastante longa, vinte anos ou mais. Nestes termos, o tempo de garantia oferecido pelos fabricantes costuma ser um bom diferencial em termos de compra. Muitos sensores instalados há 25 anos estão em plena operação ainda hoje^[International Sensor Technology].

Apresentando a grande vantagem do baixo custo e da relativa simplicidade, os sensores para gases baseados em óxidos metálicos têm participação significativa neste mercado de componentes. Estes atributos poderão ser determinantes para um uso ainda mais extensivo quando surgirem novas aplicações.

5.7 Aspectos Limitadores

A vida longa, todavia, não é o caso para todos os sensores de estado sólido, ou seja, pode depender da espécie gasosa que se queira monitorar. Por exemplo, os sensores de estado sólido para detecção do H₂S têm a tendência a entrarem em um estado operacional de insensibilidade caso não sejam expostos regularmente a este gás para que se mantenham “alertas”^[Net Safety Monitoring Inc.].

Outro limitante ao uso dos sensores de estado sólido é o fato de que estes componentes não apresentam uma boa resposta para hidratos gasosos. O fato é que os sensores de estado sólido não são seletivos o suficiente para a detecção de muitos **Limites de Tolerância (LT)** envolvendo estes hidratos. É comum em aplicações típicas, onde há muitas espécies químicas presentes na área a ser monitorada, como compostos da família dos álcoois, presenciarem-se o acionamento de alarmes indesejáveis. Se for o caso de se detectar vazamentos e necessitarmos de um sistema confiável que possa operar por longo período de tempo, os detectores de estado sólido poderão ser a melhor escolha, todavia, para monitoramento de **LT**, os sensores eletroquímicos são mais indicados. Há, já com este escopo de fazer um monitoramento

optativo entre simples vazamentos ou **LT**, equipamentos que aceitam intercâmbio de sensores eletroquímicos e de estado sólido, resultando em custos mínimos em caso de troca de elementos.

A aferição de um sensor de estado sólido pode envolver o uso de diferentes concentrações do gás alvo. Este aspecto pode ser bastante incômodo e dispensa maiores comentários. Ademais, há a necessidade de que este gás esteja diluído em ar, o que pode fazer necessário o uso de ampolas com “kits” para aferição. Estas ampolas têm uma quantidade limitada de gás e podem dificultar a operação.

6 DETECTORES FOTO-IÔNICOS - PIDs

Os detectores foto-iônicos (**Photoionization Detectors – PIDs**) são ferramentas analíticas bem conhecidas para uso com gases. Sofreram notáveis incrementos tecnológicos em função do desenvolvimento da eletrônica e da ciência dos materiais e já pelos meandros da década de 60 lâmpadas ultravioleta e câmaras de ionização seladas foram desenvolvidas^[Boudovitch].

6.1 Princípio de Funcionamento

Os fótons na faixa do ultravioleta, localizadas acima da luz visível no espectro de frequências, apresentam energia elevada e bem maior do que na faixa do infravermelho. Esta energia é expressa pela equação:

$$E = h \cdot f$$

onde: $E =$ Energia do fóton (eV); $h = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$ (Constante de Planck);
 $f =$ frequência em Hertz.

A base de operação deste detector é o fato de que se pode ionizar a maior parte dos contaminantes do ar pela exposição à energia da radiação da luz de uma lâmpada ultravioleta. Todavia, não há energia suficiente para ionizar os componentes gasosos do ar limpo (O_2 , N_2 , Ar, CO_2 ...) e, desta forma, a ionização observada é uma medida da contaminação do ar. A Tabela 6.1 lista as energias de ionização necessárias para alguns gases usualmente encontrados no ar ambiente. A sensibilidade desta detecção está associada à estrutura química dos componentes detectados. As espécies químicas cujo valores de IP estejam acima do potencial emitido pela lâmpada ultravioleta do equipamento não sofrerão ionização, portanto não poderão ser detectadas. Pode-se perceber que a maioria dos gases do ar possui vantajosamente energia de ionização (IP) elevada e acima de 12eV. Esta particularidade pode

ser contrastada com os valores de IP para os VOCs e outros gases listados na parte inferior e que, em sua maioria, apresentam valores menores e abaixo de 12eV. Uma lâmpada com IP de 11,7eV é capaz de permitir a detecção destas espécies uma vez que emite energia suficiente para ionizá-las, todavia não é capaz de ionizar os gases normalmente encontrados no ar. O metano é uma exceção pois tem IP da ordem de 12,61eV e não é detectável via PID.

Tabela 6.1 – Valores das Energias de Ionização (eV) dos principais gases que compõe o ar, alguns Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) e outros gases. Adaptado de [Haag].

Gases do ar %/volume	N₂	O₂	Ar	CO₂	Ne	He	CH₄	Kr	H₂	N₂O	Xe	H₂O
	78,084	20,946	0,934	0,033	0,0018	0,000524	0,0002	0,000114	0,00005	0,00005	0,0000087	0-4
P o t e n c i a l de Ionização (e V)	15,58	12,07	15,76	13,78	21,56	24,59	12,61	14,00	15,43	12,89	12,13	12,62
	11,47	11,40	10,95	10,53	9,21	10,35	9,25	10,45	11,48	9,26	10,16	12,32
VOCs e Outros gases	CCl ₄	C ₂ H ₂ Acetileno	C ₃ H ₈ Propano	C ₄ H ₁₀ Butano	C ₅ H ₄ O ₂ Furfural	C ₅ H ₁₂ Pentano	C ₆ H ₆ Benzeno	H ₂ S	Cl ₂	NO	Amônia	SO ₂

A Figura 6-1 provê um esquema geral do funcionamento dos sensores PID. Uma das vantagens de semelhante detecção, analogamente à técnica de sensoriamento por infravermelho, é o fato de que não há reações químicas com o gás amostrado. O gás diluído em ar passa continuamente pela câmara de amostragem e é bombardeado pela radiação ultravioleta que atravessa a janela da lâmpada.

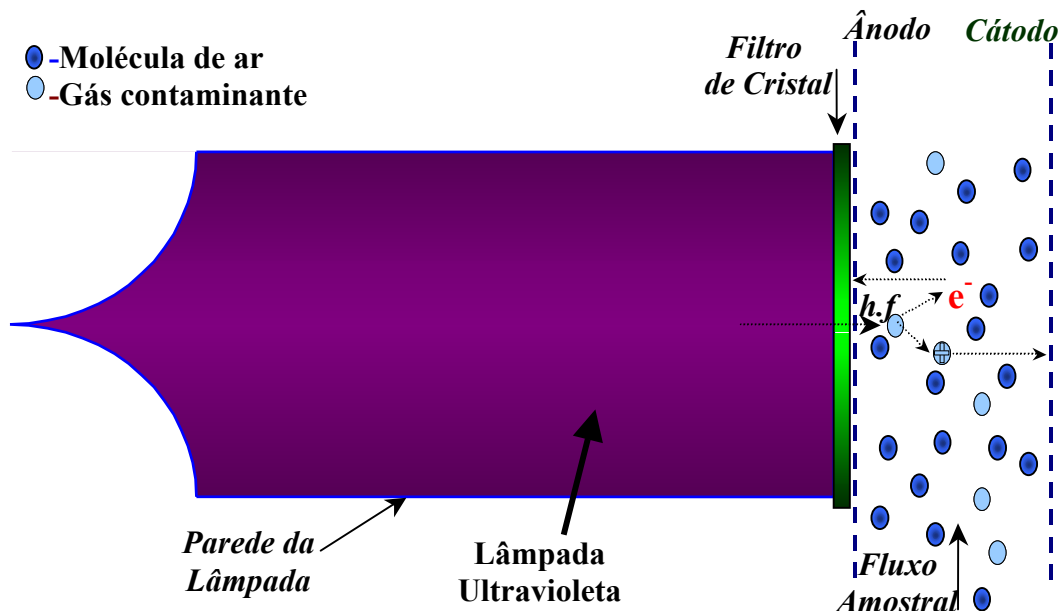


Figura 6-1 - Desenho esquemático do sensor PID. Os eletrodos de alimentação da lâmpada foram omitidos para facilitar a visualização.

A radiação ioniza os compostos orgânicos contidos na amostra, mas não o ar, e elétrons são ejetados destas moléculas resultando em íons positivos. Estes elétrons e íons são atraídos pelo ânodo e cátodo, respectivamente, que são alimentados com tensão algo em torno de 300V. A corrente elétrica gerada nos eletrodos de absorção é proporcional ao nível de ionização e pode ser facilmente medida.

A câmara de amostragem pode ser disposta longitudinalmente ou perpendicularmente à janela de cristal da lâmpada. A disposição perpendicular aumenta o caminho que o gás percorre na câmara de amostragem e eleva a sensibilidade, todavia, com as constantes melhorias nos circuitos eletrônicos que fazem a amplificação do sinal gerado, as câmaras longas têm sido sistematicamente substituídas pelas câmaras de caminho mais curto (paralelas ao filtro de cristal) que, mesmo gerando um sinal mais fraco, são preferidas pela maior linearidade do sinal que provêem.

6.2 Lâmpadas Ultravioleta

A Figura 6-2 dá uma idéia visual da lâmpada que vista externamente se assemelha a uma ampola de remédio.



Figura 6-2 - Lâmpada ultravioleta para Detector Foto-iônico (PID). São semelhantes em dimensões e aparência externa a uma ampola de remédios. Fonte: [REF-01].

A fonte de luz ultravioleta é a parte principal do detector visto como um todo. As primeiras fontes eram constituídas exclusivamente de eletrodos inseridos nas lâmpadas e apresentavam custo bastante elevado. Hoje existem os mais diversificados *designs*, gases de preenchimento e a ciência dos materiais permitiu o advento de melhores janelas das lâmpadas^[Callister].

6.2.1 Emissão da Radiação Ultravioleta

As lâmpadas são preenchidas com gás inerte a baixa pressão, normalmente menor que a pressão do ambiente. Quando uma fonte externa provê energia atuando em ressonância com a frequência natural de oscilação de suas moléculas, produz-se uma emissão de radiação ultravioleta. O espectro de emissão do plasma de gás no interior da lâmpada é dependente do tipo de gás e também do material da janela. Na Tabela 6.2 temos a representação para as emissões de vários gases raros comumente usados, além do O₂ e do H₂. Como pode ser visto, o Kriptônio emite dois picos na faixa ultravioleta, um em 123,6nm e o outro em 116,5nm. A lâmpada que usa o segundo deles, correspondendo a 10,6eV, resulta ser a mais difundida em instrumentos PID e também figura entre as mais duráveis (6000h ou mais).

Tabela 6.2 – Diversos arranjos usados nas lâmpadas especiais para detecção por ultravioleta. Dados adaptados de [Haag].

Energia Nominal do Fóton (eV)	Gás de Preenchimento na Câmara da Lâmpada	Principais Linhas de Emissão		Intensidade Relativa da Emissão*	Cristal da Janela	Transmitância do Cristal λ Faixa (nm)#
		(eV)	(nm)			
11,7 - 11,8	Ar	11,83	104,8	1000	LiF	105 - 5000
		11,62	106,7	500		
10,6	Kr	10,64	116,5	200	MgF ₂	115 - 7000
		10,03	123,6	650		
10,2	H ₂	10,20	121,6	1000	MgF ₂	
		10,20	121,6	500		
9,8 - 10,0	Kr	10,03	123,6	650	CaF ₂	125 - 8000
9,5 - 9,6	Xe	(9,92)	(125,0)	(250)	BaF ₂	135 - 9900
		9,57	129,6	1000		
		8,44	147,0	600		
9,5	O ₂	9,52	130,2	900	CaF ₂	
		9,50	130,5	600		
		9,49	130,6	300		
8,4	Xe	8,44	147,0	600	Al ₂ O ₃	145 - 4500
					SiO ₂	145 - 2300

* - Valores obtidos de *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

- Comprimentos de onda limitados a 80% de transmitância através de cristal de 1mm de espessura. Comprimento de onda calculado como: $\lambda(\text{nm})=1239,84/E(\text{eV})$.

6.2.2 Modos de Operação

As lâmpadas que operam em modo DC (DC - há eletrodos) operam com fontes tensão da ordem de 1500 volts para ignição, precisam ser estabilizadas e também não consumir muita potência (ser eficiente). Normalmente é a lâmpada o elemento que mais consome potência elétrica num instrumento PID e também o maior determinante em seu peso e tamanho (tipicamente $\pm 5\text{cm} \times \pm 2\text{cm}$). O desenho usual é implementado pela colocação de eletrodos internamente ao tubo da lâmpada e a descarga dá-se em um orifício precisamente determinado para confiná-la e ao mesmo tempo induzir a ressonância do gás. Após a ignição, passa a operar com tensão mais baixa e da ordem de poucas centenas de volts e décimos de miliamperes de corrente. Esta potência é suficiente para manter a excitação do gás aprisionado no interior da lâmpada e permitir que este faça a emissão energética na sua frequência de ressonância. As lâmpadas que têm regime em modo DC são usadas em muitos laboratórios e, apesar de seu custo ter baixado, ainda são caras.

As fontes operando em modo RF não têm eletrodos em seu interior. Consomem menos potência e são de dimensões menores comparativamente ao modo DC, algo em torno da metade destas, facilitando o projeto de equipamentos portáteis. O gás é excitado por uma radiofrequência da ordem de centenas de kHz até dezenas de MHz (14MHz é típico) em acoplamento ressonante com a frequência do gás. Esta radiofrequência é aplicada a uma bobina enrolada externamente à lâmpada e não há contato com o gás. O consumo desta lâmpada é menor, todavia, este modo de excitação é um potencial causador de interferência eletromagnética devido a irradiação da bobina. Há também a necessidade de circuitos mais sofisticados para manter a sintonia da bobina com a frequência de ressonância do gás de forma a manter a eficiência do acoplamento.

Uma terceira forma de se excitar a lâmpada consiste em aplicar um campo elétrico de alta tensão e frequência menor que 100kHz a um par de eletrodos colocados externamente ao invólucro e de forma pulsada. Íons residuais deslocam-se alternadamente entre os eletrodos e, por efeito de colisões em cascata, induzem a ionização do gás de preenchimento. Estas lâmpadas podem apresentar uma dificuldade inicial de ignição mas, uma vez efetivada, mantêm esta facilmente operacional por meses. Há algum mecanismo de retenção de íons residuais, ainda não explicado, que facilita este novo acionamento. A frequência abaixo de 100kHz também é desejável pois não causa interferências com as comunicações via rádio.

6.2.3 Outras Características

A estabilidade, o tempo de vida e a seletividade são particularmente afetados pelo

fenômeno da absorção e da liberação de gás pelas partes internas da lâmpada. Elementos com características de resposta comparáveis e que operam em DC ou RF apresentam diferentes degradações do gás. No caso das lâmpadas DC ocorre uma pequena emissão de vapor metálico proveniente de seu filamento (*sputtering*) o qual acaba absorvendo as emissões moleculares gasosas das paredes da lâmpada. Nas lâmpadas RF este fenômeno não ocorre, no entanto estes mesmos gases podem alterar as características espectrais de emissão. A busca de condições ideais de operação leva à arranjos DC com baixa corrente de filamento, da ordem de décimos de miliamperes, e tensões mais baixas, algumas centenas de volts, para minimizar o *sputtering* mas mantendo-o em níveis suficientes para absorver os gases liberados pelas paredes internas. Sem esta minimização ocorre degradação das características de transparência da janela pela deposição de filme metálico em sua superfície o qual é dependente da corrente de descarga e da tensão de operação, comprometendo seriamente a vida útil. Há configurações DC com eletrodos de titânio que provêm alta estabilidade e espectro inalterado por longos períodos.

6.3 Janelas Para Ultravioleta

Como a maioria dos materiais absorve a radiação na faixa do ultravioleta, torna-se necessário prover uma abertura para a passagem da radiação emitida pelo gás no interior da lâmpada. Em verdade não se trata de uma abertura mas sim de um cristal apropriado que impede a saída do gás do interior da lâmpada.

6.3.1 Constituição e Limpeza Periódica

Esta janela é feita de materiais com estrutura cristalina que apresente alta transparência nesta faixa de frequências do ultravioleta, normalmente são bem frágeis (quebram facilmente), macios (riscam facilmente) e de custo elevado. Suas características de transmissão dependem de sua espessura, de sua qualidade inicial e de seu tempo de uso. A medida que a lâmpada é usada o cristal pode tornar-se gradualmente “solarizado”, quer dizer, a luz pode induzir defeitos estruturais no cristal que vão gradualmente diminuindo sua transmissibilidade na faixa do ultravioleta. Pode também ser contaminada com depósitos ou afetada pela umidade. Com o uso e o tempo a lâmpada vai diminuindo gradualmente sua performance à medida que as ondas de menor comprimento vão sofrendo maior atenuação, resultando em maiores perdas na parte correspondente ao limite de transmissão.

Ao contrário dos sensores catalíticos, eletroquímicos e de estado sólido, a ocorrência de reações químicas dentro da câmara de amostragem tornaria inoperante o detector foto-iônico,

pois haveria um ataque e deterioração muito rápida da transparência da janela. Assim, por estar em contato com o fluxo amostral e por ser o seu estado de limpeza de fundamental importância para a acuracidade das medidas, a janela requer atenção periódica neste sentido. Uma janela com deposição de película dará resultados bem diferentes se comparada com outra em boas condições de limpeza^[REF-01]. A remoção de uma eventual película pode ser feita embebendo-se previamente um lenço limpo em solvente tal como o álcool metílico. Um composto especialmente causador desta película é a fosfina (PH_3), mesmo algumas dezenas de ppm são suficientes para gerar esta película e afetar as leituras em questão de minutos.

Aproveitando ainda os dados da Tabela 6.2 vê-se que, para as lâmpadas de 10,6eV que usam gás kriptônio, a janela é feita normalmente de fluoreto de magnésio (MgF_2); para lâmpadas com maior energia operando com radiação de 11,7eV e gás argônio, é de fluoreto de lítio (LiF). Esta última, apesar do fóton mais energético permitir a detecção de um maior número de espécies gasosas, apresenta menor intensidade de emissão como consequência da absorção que o cristal de LiF exerce nas linhas espectrais principais, resultando em sinais fracos no detector. Ademais, a janela de fluoreto de lítio é higroscópica. Resulta que absorve a umidade do ar e inicia um processo de auto-degradação. Não pode ser limpa com certos solventes que possuem uma pequena quantidade de água. Neste caso, e também onde há maiores dificuldades para remoção do filme depositado, pode-se limpá-la com um cotonete e pequena quantidade de fino pó de óxido de alumínio especialmente preparado com particulado da ordem de $15\mu\text{m}$ ou menores. Há detectores onde janelas de quartzo ou safira também são usadas e, é óbvio, nem todas as possibilidades de associação são avaliadas naquela Tabela.

6.4 Aplicações dos PIDs

Devido a sua inerente capacidade de monitorar componentes em baixas concentrações, os PIDs são indicados para avaliação periódica de compostos perigosos junto a ambientes de produção industrial. Têm seu maior campo de aplicação na detecção de Compostos Orgânicos Voláteis – VOCs (*Volatile Organic Compounds*).

O tempo para que a lâmpada passe a operar em regime normal, a partir do momento em que é ligada, é chamado tempo de ignição e poucos segundos são valores típicos para este parâmetro. Ademais, os PIDs provêm resposta rápida às medições e esta característica, aliada a sensibilidade, é aproveitada para localização de vazamentos em plantas industriais e depósitos. Todavia, o fenômeno da deposição de película sobre a janela, mais acentuado para

alguns gases, é um fator que desaconselha o uso dos PIDs para monitoramento contínuo. Nestes casos a indicação é para amostragens periódicas ou eventuais.

6.5 Performance - Aspectos Diversos

A vida útil do equipamento é afetada pela corrente e pela temperatura de operação, esta há de ser limitada aos valores máximos especificados pelo fabricante e estão tipicamente situados na faixa de 300°C a 400°C. Como não há reações químicas, ambientes com altas concentrações ou grandes variações de concentração, não influem na vida útil do equipamento, todavia, a linearidade dos PIDs vê-se já afetada de 500 a 1000ppm e é corrigida eletronicamente. Em altas concentrações, acima de 10000ppm, a resposta cai abruptamente e as correções ficam prejudicadas.

A resposta do equipamento não é significativamente afetada pela vazão da amostra no interior da câmara de ionização. Isto porque o tempo no qual ocorrem as ionizações (10^{-15} a 10^{-12} s) é muito menor que o tempo em que se processa a taxa de geração destes fótons na lâmpada. Assim, não se pode absorver uma quantidade maior de energia luminosa tão somente aumentando-se o fluxo amostral, ademais, a concentração (ppm) não depende da velocidade do fluxo.

Há alguns aspectos onde os pesquisadores, por vezes, defendem opiniões contrárias entre si. Por exemplo, é controversa a forma como ocorre a formação da película na superfície da lâmpada. A contaminação seria decorrente da operação em ambientes destituídos de oxigênio tais como em CG (*Gas Chromatographs*). Mas, equipamentos operando ao ar por 200horas com 2000ppm de querosene^[Boudovitch] mostraram-se perfeitamente confiáveis e não tiveram diminuição menor que 10% em seus índices de emissão. Observando-se com microscópio eletrônico, não se viu deposição de filme na janela da lâmpada. A explicação encontrada é a de que a formação de ozônio impede a deposição de filme orgânico.

Quanto à aferição, a experiência de profissionais que lidam com PID reporta ser esta necessária apenas uma vez a cada seis meses e que a redução nos índices de emissão das lâmpadas, como no caso típico de uma lâmpada de 10,6eV, não passa de 5% em 1000h de operação. Por outro lado, Haag nos informa que os PIDs podem permanecer calibrados tão somente por dias ou semanas e que isto é dependente de vários fatores que degradam a resposta. Exemplifica que uma lâmpada de 11,7eV pode requerer aferição diária ao passo que uma lâmpada de 10,6eV pode ser operada por semanas sem necessidade de nova aferição.

O efeito da umidade pode ser bastante notório nas medidas retornadas pelos PIDs. Mesmo assim há modelos de equipamentos onde as variações de umidade são compensadas

automaticamente. Pode variar de 0 a 85% sem que haja comprometimento das medidas, não necessitando sequer ajustes, correções ou prévio conhecimento destes valores de umidade. O desvio devido ao efeito da umidade não foi maior que 7% para estes instrumentos melhorados.

6.6 Aferição Com Isobutileno

No momento da aferição dos PIDs, a forma de fazê-la e que retorna valores mais exatos consiste em se usar uma amostra do gás a ser monitorado cuja concentração, conhecida a priori, esteja em níveis próximos aos que serão monitorados em campo. O gás mais largamente usado como substituto padrão para aferições é o isobutileno (C_4H_8). Este gás é barato, não tóxico, apresenta uma sensibilidade intermediária e é fácil de ser obtido. Possui uma resposta bastante linear na faixa de 100 a 2000ppm para a maioria dos PIDs.

O fato de um equipamento ter sido aferido com isobutileno não significa que seja seletivo para este gás. A seletividade de um equipamento PID está associada aos níveis das energias de ionização disponibilizados pelas suas lâmpadas emissoras e não pelo gás de calibração. Entre uma lâmpada de 10,6eV e uma de 9,8eV há uma estreita faixa de energias que permite detectar seletivamente os compostos gasosos cujos IPs estejam inscritos nesta faixa. Arranjos com mais lâmpadas também são usados para efetuar detecção seletiva.

A linearidade da resposta para o isobutileno acima de 2000ppm pode ser boa, mas não o é para os outros gases. Alguns dão resposta acima e outros abaixo e desta forma o processo de correção ou linearização resulta bastante prejudicado.

O benzeno, também apresenta boas características de linearidade e era usado como gás de aferição. Alguns fabricantes de equipamentos o recomendavam até há alguns anos atrás, mas foi completamente abolido em função de suas propriedades cancerígenas.

6.6.1 Fatores de Correção

Os fatores de correção (CF – *Correction Factors*) são valores que expressam a equivalência em ppm de isobutileno. O equipamento é aferido para este gás e, de posse do CF e da concentração medida, pode-se alternativamente avaliar a concentração de outra espécie. Cada fabricante fornece os seus CFs de acordo com cada equipamento. Os valores dos fabricantes são comparativamente diferentes entre si, todavia apresentam bastante semelhança. Não se deve usar coeficientes de um fabricante aplicados a equipamento de outro.

Por definição: $CF = CF_{VOC}^{Isobutileno} = \frac{Verdadeira_concentração_VOC}{Medida_do_PID}$ assim, se o CF

para uma substância for maior que 1, isto significa que o equipamento é menos sensível a esta substância do que o é para o isobutileno; vice-versa para CF menor que 1. Os equipamentos modernos têm estes dados armazenados em memória permanente, tudo que o usuário precisa fornecer são os nomes do gás de referência e do gás que está sendo medido.

6.6.2 Entendendo a Seletividade

A seletividade dos equipamentos PID, como foi previamente esclarecido, é dependente do nível energético dos fótons emitidos pela lâmpada. Dispondo-se de lâmpadas com distintos níveis energéticos e do equipamento apropriado, pode-se intercambiá-las e monitorar-se diferentes faixas de emissão e os mais variados compostos cuja energia de ionização nela se inserem. Cada gás exibe um Potencial de Ionização - IP (*Ionization Potential*) distinto e as lâmpadas com menor energia possibilitam uma melhor seletividade. Alguns equipamentos permitem facilmente o uso intercambiável de lâmpadas com diferentes IPs.

A escolha correta das lâmpadas vai depender do conhecimento das características de resposta operacionais, desta forma pode-se classificar a presença de grupos de gases situados entre um e outro potencial de emissão. Normalmente as medidas feitas com PIDs estão na faixa de ppm onde a linearidade de resposta é bem mais pronunciada. Nesta faixa, as respostas individuais das espécies têm comportamento aditivo, ou seja, as respostas verificadas individualmente dão a resposta total quando somadas; este comportamento não se verifica para altas concentrações.

Vejamos um exemplo didático:

- Determinar a concentração de H₂S e CS₂ a partir de duas medidas feitas com PID. As medidas foram efetuadas com lâmpadas diferentes e expressas em equivalentes de isobutileno. Com a primeira lâmpada obteve-se uma resposta R_{9,8}=5ppm; com a segunda lâmpada obteve-se uma resposta R_{10,6}=25ppm. Também se sabe que: IP_{H₂S}=10,45Ev e IP_{CS₂}=10,07. As informações estão esquematizadas abaixo.

	[H ₂ S]	[CS ₂]	CF _{CS₂}	CF _{H₂S}	R
Lâmp. 9,8	?	?	4	Não há	5ppm
Lâmp.10,6	?	?	1,2	3,3	25ppm

O H₂S não é detectável pela lâmpada de 9,8eV, então a concentração de CS₂ pode ser calculada diretamente. $[CS_2]=CF_{CS_2} \times R_{9,8}$

$[CS_2]=4 \times 5=20\text{ppm}$. Se quiséssemos somente a concentração de CS₂ esta lâmpada seria suficiente.

A resposta medida com a lâmpada de 10,6eV é devida à influência de ambos os gases. Assim, há que se considerar ambas as influências:

$$R_{10,6}=[CS_2]/CF_{CS_2} + [H_2S]/CF_{H_2S}$$

$$R_{10,6}=[CS_2]/1,2 + [H_2S]/3,3$$

Porém já se sabe da medida anterior que $[CS_2]=20\text{ppm}$

Então:

$$25=[20]/1,2 + [H_2S]/3,3$$

$$[H_2S]=27,5\text{ppm}.$$

	[H ₂ S]	[CS ₂]	CF _{CS₂}	CF _{H₂S}	R
Lâmp. 9,8	Não mede	20ppm	4	Não há	5ppm
Lâmp.10,6	27,5ppm	20ppm	1,2	3,3	25ppm

Para uma mistura composta por maior número de VOCs, teremos que avaliar tantas medidas quantos sejam os gases. Este é um inconveniente caso não saibamos de ante-mão as espécies gasosas envolvidas.

7 SENSORES A INFRAVERMELHO

A espectroscopia e o monitoramento de gases por infravermelho é anterior aos anos 60. Desde aquela época as tecnologias que permitem este tipo de análise sofreram notáveis progressos. Os instrumentos decorrentes destas tecnologias tornaram-se menores, mais confiáveis e também mais baratos. Sendo uma das tecnologias preferidas quando se trata da detecção de gases combustíveis e tóxicos, principalmente o monóxido de carbono, tem merecido destaque neste trabalho. Cite-se também o grande aumento em sua demanda comercial observado nos últimos anos.

7.1 Aparência

A variedade das aplicações dos sensores infravermelhos é bastante ampla e também o visual da forma externa de apresentação. A Figura 7-1 mostra um equipamento que lança mão da tecnologia do infravermelho onde pode ser visualizada a câmara de teste. Esta câmara é o local onde o gás amostrado do ambiente circula continuamente. Vê-se também o invólucro robusto que suporta a parte mecânica do aparelho e traços da eletrônica responsável pelo processamento do sinal. A eletrônica está sempre associada a este tipo de detector.



Figura 7-1 – Foto ilustrativa de equipamento que faz detecção por infravermelho. Escala aproximada 1x1. Fonte: adaptado de [Chou].

7.2 Princípio de Funcionamento

Os sensores infravermelhos aproveitam uma propriedade característica exibida pela maioria das moléculas gasosas. Descobriu-se que a radiação infravermelha é absorvida em

certos comprimentos de onda segundo um padrão bem definido chamado “assinatura” ou “impressão digital” da espécie gasosa. Cada gás exibe uma carta de absorção espectral característica e quanto mais átomos estiverem presentes nestas moléculas mais picos de absorção poderemos visualizar. A razão para se usar esta faixa do espectro eletromagnético é que a absorção da energia das ondas é seletiva nesta região, ou seja, as frequências onde ocorrem os picos de absorção são sempre as mesmas. É esta assinatura característica, associada às frequências naturais de ressonância inerentes às ligações químicas entre os átomos da molécula, que possibilita a detecção de determinado gás.

O aspecto negativo da detecção por infravermelho é não permitir a medição de moléculas simétricas (N_2 , O_2 , H_2 etc) ou espécies monoatômicas pela ausência de um momento de dipolo associado às ligações químicas. As frequências de oscilação destas moléculas não se encontram nesta faixa do espectro e por conseguinte não há absorção de energia pelo incremento vibracional^[Richter et al]. Na Figura 7-2 está representada a característica de absorção para alguns gases. Neste gráfico podemos ver, por exemplo, que há um pico de absorção para o CO no comprimento de onda de $4,7\mu m$ e desta forma a figura exibe um vale exatamente nesta parte.

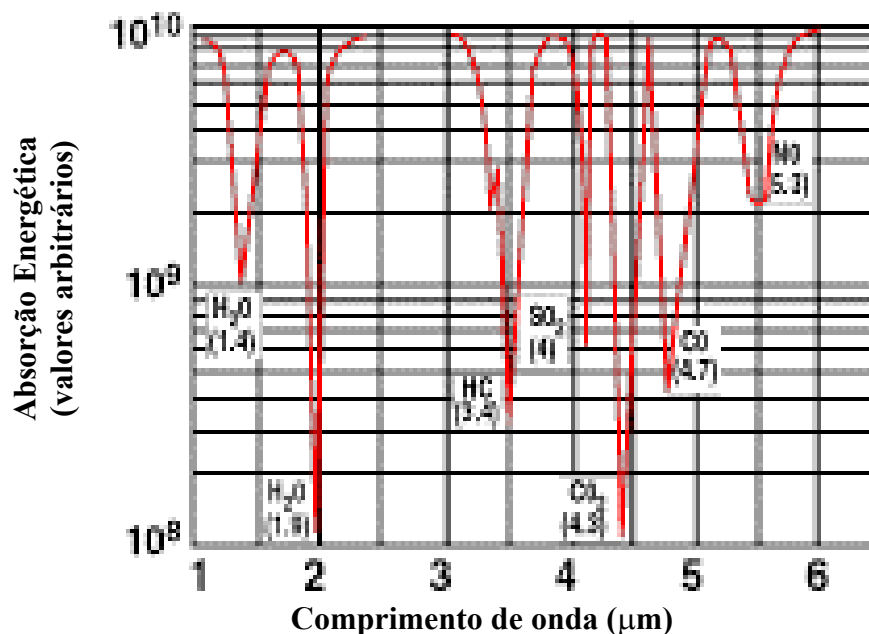


Figura 7-2 - Absorção energética para vapor d'água, CH_4 , SO_2 , CO_2 , CO e NO . Adaptado de [Kinkade].

Os gráficos que mostram as características de absorção podem usar o comprimento de onda como ordenada de referência, este é o caso da Figura 7-2, ou podem ser também

expressas usando-se o número de onda correspondente onde se observam os picos de absorção de energia. Esta forma de representação pode ser vista na Figura 7-3.

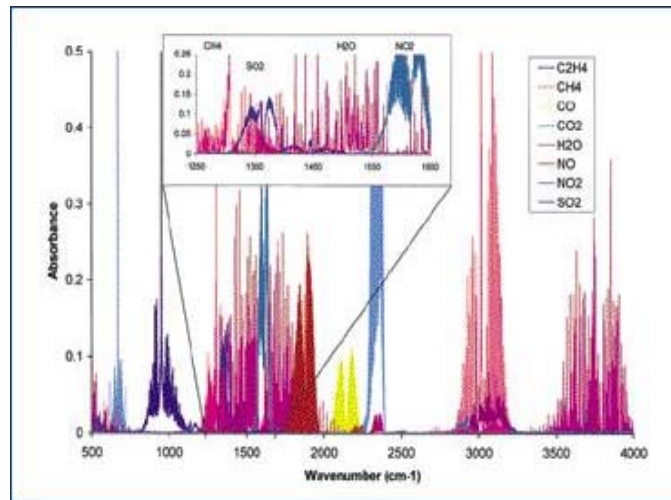


Figura 7-3 – Padrões de absorção para gases de combustão. Fonte: [Richter et al].

Trata-se da característica de resposta para oito gases normalmente associados a processos de combustão..O número de onda nos indica quantos comprimentos de onda estão inseridos em 1cm, é o inverso do comprimento de onda.

7.3 Detecção Não Dispersiva

Os detectores de infravermelho são fundamentalmente classificados segundo o método utilizado – dispersivo ou não dispersivo. Pelo uso de prismas ou de apropriadas grades de difração, descobriu-se a possibilidade de quantificar as taxas de absorção para toda a faixa de comprimentos de onda infravermelha. Com isto é possível identificar univocamente uma certa substância dentro de um conjunto amplo de espécies. O método dispersivo não é muito usado, é aplicado somente em situações especiais razão pela qual não será aprofundado (ver item 7.6 para outras informações).

A detecção não dispersiva (*Nondispersive IR - NDIR*) é a mais extensivamente usada nos equipamentos de monitoração por infravermelho disponíveis comercialmente. Esta técnica possibilita a construção de equipamentos robustos com custos relativamente baixos, sendo estes apropriados para uso em ambientes produtivos industriais.

Os NDIR contêm um pequeno gabinete onde se pode avaliar os componentes discretos responsáveis pela mensuração da fração de energia eletromagnética absorvida em um comprimento de onda específico. Fundamentalmente tem-se a fonte de radiação infravermelha, o compartimento de circulação do gás com caminho óptico já determinado, o

filtro óptico e o detector de infravermelho com sua eletrônica associada. O filtro óptico usualmente empregado é feito de safira e normalmente o fabricante o encomenda a um especialista no assunto.

O funcionamento é o seguinte: quando a amostra de gás é bombardeada por uma radiação na faixa do infravermelho, como na Figura 7-4, parte da energia é absorvida justamente na frequência de ressonância do gás e a outra parte da energia não absorvida, referente a esta mesma frequência, é transmitida até um detector de infravermelho convenientemente disposto atrás do filtro óptico. O filtro óptico tem uma estreita janela de baixa atenuação justamente centrada no comprimento de onda onde se verifica a máxima absorção para a espécie que se quer avaliar. Desta forma, bloqueando-se quase todo espectro, o efeito das frequências que não são de ressonância do gás é minimizado junto ao sensor de infravermelho. Para este arranjo, o sensor faz a medição da parcela de energia que foi absorvida pelo gás amostrado na frequência de ressonância desta espécie. Disto se infere que o gás deve ser conhecido previamente.

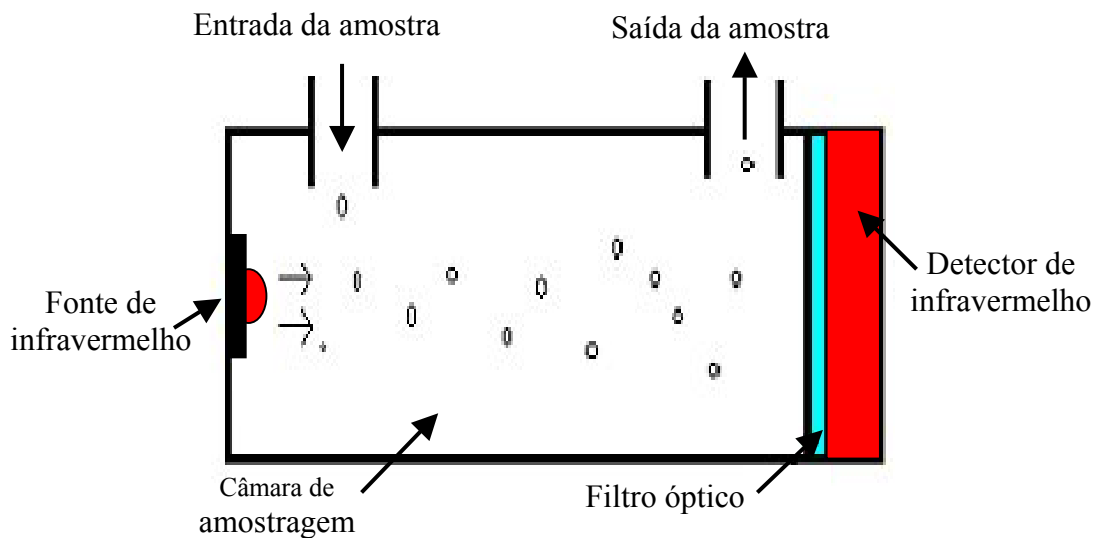


Figura 7-4 - Esquema ilustrativo para detecção de gases usando infravermelho. Modificado de [Chou].

As células ou câmaras de amostragem são implementadas de tal forma a intensificar a interação entre a fonte de luz e o gás que circula no seu interior, este entra e sai através de pórticos apropriados. Para uma fonte que irradia com a mesma intensidade energética, quanto maior o comprimento da célula e a concentração do gás que absorve a radiação, maior será a variação de sinal junto ao detector de infravermelho.

7.4 Fontes de Infravermelho

A fonte de ondas infravermelhas deve gerar suficiente energia radiante no comprimento de onda de interesse caso se deseje detectar um gás específico. Embora tenham sido comumente usadas, as fontes genéricas não são boas soluções^[Von Benken] porque emitem energia em faixa espectral muito ampla. Além do desperdício, a energia luminosa desnecessária produz aquecimento parasita, esquentando os detectores, pré-amplificadores e outros componentes, interferindo nas medições e levando a uma perda de sensibilidade e acuracidade destas.

Do exposto, fizeram-se necessários novos desenvolvimentos de fontes e vários arranjos foram implementados. Surgiram desde filamentos especialmente projetados para irradiar um pico de máxima energia em dado comprimento de onda até fontes geradoras controladas por sofisticados circuitos eletrônicos.

Os detectores infravermelhos mais usuais são sensíveis às variações energéticas mas não o são em relação aos níveis de iluminação absoluta. Não conseguem perceber quando a fonte reduziu o seu nível de emissão em função do envelhecimento ou se algum outro aspecto está limitando ou alterando a parcela energética inicial disponibilizada na célula amostral. A variação absoluta dos níveis de energia infravermelha emitida pela fonte ou absorvida de alguma outra forma que não pelo gás objeto da medição constitui-se em fonte de erros de medidas. Esta variação também pode resultar do espalhamento energético decorrente de particulados contidos no ar ou em função da degradação do filtro óptico fruto da deposição de um indesejável filme muito fino na sua superfície. Desta forma, resulta necessário proceder-se uma modulação na fonte de emissão para que a componente absoluta não interfira nas medições. Algumas maneira de contornar esta situação são:

7.4.1 Disco Com Ranhuras

Passar o feixe de luz através de um disco ranhurado acoplado a um pequeno motor que gira em alta rotação. No caso do disco temos a possibilidade de conseguir altas frequências de modulação mas este tipo de arranjo mostra-se impraticável dependendo da aplicação e também sensível quando submetido a ambientes mais agressivos. Sem contar que há acréscimos de custo, tamanho, consumo de energia e complicações práticas que resultam em perda de confiabilidade.

7.4.2 Modular a Emissão do Filamento

Modular a corrente de filamento de forma a obter pulsos de emissão infravermelha controlados. O filamento mostra-se mais robusto que o disco, mas devido a dificuldade prática de elevar e baixar sua temperatura a uma taxa elevada, pois a radiação infravermelha é dependente da temperatura, até bem pouco tempo não se conseguia boa modulação. Todavia, em locais agressivos e sujeitos a vibrações mecânicas era usado sempre que possível.

Os filamentos com emissão controlada estão ganhando terreno. Atualmente há empresas que dedicam exaustivas pesquisas buscando melhorar a performance destes emissores de infravermelho. Na Figura 7-5 temos a representação de um emissor construído com filamento especialmente conformado em finas lâminas capazes de alcançar modulações de intensidade de emissão maiores que 82% (representando uma variação de 700°C) a uma taxa menor que 2Hz, construído pela *Ion Optics*. Sem dúvida uma grande simplificação da estrutura usando disco e também uma significativa redução de custos. O segredo destes “pulsares” de infravermelho é o micro-radiador composto de finas lâminas com massa da ordem de alguns miligramas cuja superfície é ionicamente texturizada para resultar em aumento da área de exposição superficial.

Desta forma se consegue aquecimento e resfriamento do filamento em milisegundos e uma emissão espectral sintonizada. Este tipo de emissor já é usado comercialmente em instrumentos para detecção de gases e a espessura de todo o radiador não é maior que alguns μm de espessura.

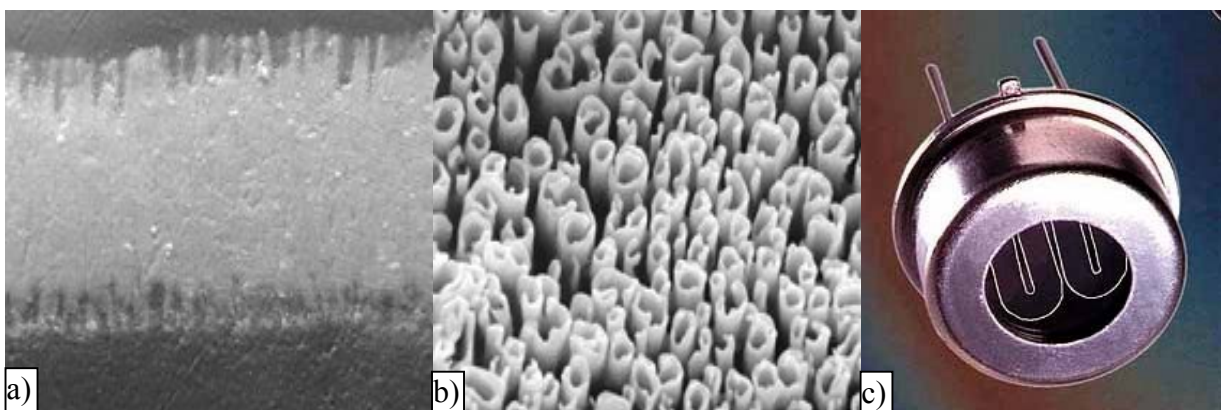


Figura 7-5 - a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da secção transversal de filamento para fonte infravermelha. Espessura de alguns μm (valor exato não fornecido); b) vista superficial inferior e superior (MEV) da secção do filamento irradiador; c) emissor infravermelho comercial feito de finas lâminas. Adaptado de [Von Benken].

7.4.3 Medida Referencial

Considerando-se a importância dos níveis energéticos que atingem o sensor de infravermelho e também porque esta é uma peça chave em todo o processo de detecção, muitos fabricantes procedem uma medição dos níveis energéticos em um comprimento de onda cuja energia não é afetada pelo gás e a tomam como nível de referência. Detecção feita em apenas um comprimento de onda pode ser implementado, todavia o uso de uma medida auxiliar permite corrigir variações do nível de referência em tempo real. Por exemplo, a concentração de CO no ar pode ser determinada com precisão fazendo-se as medidas de atenuação em $4,65 \mu\text{m}$ e a de referência em $3,9 \mu\text{m}$ ou próxima disto^[Kinkade].

7.5 Amostragem de Sinal

Uma das formas para se medir a presença de determinada espécie é atentar para a relação energia absorvida *versus* temperatura. Em função da absorção de energia haverá um incremento na temperatura do gás. Este gradiente pode ser medido de diferentes formas, termopares especiais por exemplo, e então convertido em percentuais de concentração da espécie gasosa.

Outra maneira de avaliar a presença de determinado gás, sabendo-se o total da energia que foi emitida por uma fonte, é quantificar a energia que incide sobre o detector alocado no extremo oposto à fonte emissora; a diferença é o total da energia que foi absorvida. Isto pode ser conseguido de várias formas: a) pelo uso de termistores de alto coeficiente térmico de resistividade elétrica sensíveis à radiação infravermelha; b) a forma mais usada, empregando-se um detector piroelétrico feito de óxido de lítio e tântalo (LiTaO_n) o qual se polariza espontaneamente e proporcionalmente a um aumento de temperatura. Quando a radiação infravermelha atinge a superfície do detector este experimenta uma mudança de temperatura proporcional a intensidade da radiação incidente, resultando na circulação de uma corrente elétrica. Este detector é bastante sensível, não necessita ventilação e tem boa resposta em larga faixa de comprimentos de onda.

Há vários arranjos físicos possíveis para obtenção de sinal. Na Figura 7-6 está representado um *layout* básico de equipamento que faz esta função. Este é o caso já exposto onde se lança mão de uma medida de referência. Através de um espelho convenientemente disposto, as ondas infravermelhas são refletidas de volta até dois detectores, um ativo e um de referência. O detector ativo possui um filtro óptico específico para a faixa de frequências do gás alvo da medição, ao passo que o detector de referência possui um filtro para outra faixa,

ou seja, para ignorar a existência deste gás. Nestas condições, o eletrodo de referência fornece uma tensão com a qual a tensão do detector ativo é comparada. A diferença entre ambas é nula na ausência do gás objeto da medição e maximizada quando de sua presença.

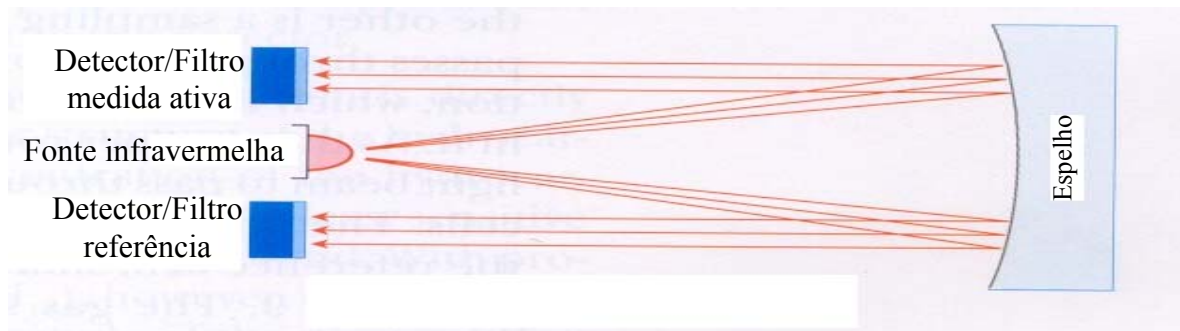


Figura 7-6 - Layout de um possível arranjo para detecção de gases usando uma medida de referência e outra ativa. Adaptado de [Chou].

A grande vantagem deste arranjo é a auto-compensação das variações de sensibilidade que podem ocorrer nos detectores ao longo do tempo e também o fato de aumentar a sensibilidade pela duplicação do caminho óptico na célula de gás, gerando um sinal mais elevado em cada detector. Ainda, caso a fonte de luz diminua sua intensidade por envelhecimento ambos os detectores se compensam e a medição resulta corrigida.

7.6 Medidores Múltiplos

Embora os sensores infravermelhos tenham um princípio de funcionamento bastante simples, os equipamentos podem variar desde os mais elementares até aqueles dotados de arranjos bastante complexos. Os laboratórios de pesquisas mantêm registros das mais variadas assinaturas no espectro infravermelho. Estes dados estão disponíveis comercialmente e a análise comparativa das assinaturas das amostras pode ser feita por computadores que detenham estas informações. A detecção singela pode ser incrementada para fazer a medição de múltiplos gases pela adição de filtros ópticos e detectores extras e uma única célula de gás. Há fabricantes que, sendo a fonte irradiadora infravermelha uma só, restringem o número de canais para não comprometer a performance.

As aplicações envolvendo tecnologias associadas ao espectro infravermelho soam ser realmente vastas e promitentes. A complexidade do espectro infravermelho historicamente sempre requereu pessoal treinado para interpretar e quantificar as espécies presentes em uma amostra, mas hoje uma análise automática pode ser levada a efeito com o uso de softwares de análise espectral os quais podem prover informações abrangentes em tempo real.

Em interessante e recente artigo de R. Colin Johnson^[Johnson] o autor tece comentários sobre uma forma compacta e poderosa para detecção dos mais variados tipos de gases a qual pode ser conseguida de forma sumamente rápida. Trata-se de um *chip* com centenas de sensores infravermelhos que permitem “fotografar” todo o espectro de absorção de uma substância em 10ms, e, por não ter partes móveis, é robusto e facilmente acomodável em invólucros protetores. Enfatiza que este legítimo espectrógrafo infravermelho com arranjo planar (***planar-array infrared (PA-IR) spectrograph***) é capaz de detectar substâncias transportadas pelas correntes atmosféricas e derivadas de armas químicas e biológicas pela extração da singular “assinatura” destas espécies... (*“Nós estávamos construindo um espectrógrafo PA-IR para aplicações em ciência dos materiais, mas ele mostrou-se ser 1000 vezes mais sensível do que esperávamos, então nós fizemos alguns cálculos e nos demos conta de que poderia ser usado para detectar agentes químicos e biológicos contidos no ar”- afirmou John Rabolt, titular do departamento de ciências e engenharia de materiais da Universidade de Delaware. Rabolt e Mei-Wei Tsao, professor pesquisador, patentearam a espectroscopia citada.*)^[Johnson]. A diferença é que os espectrógrafos de infravermelho que usam a Transformada de Fourier podem levar mais de 30 minutos nesta tarefa além de estarem, em função de sua fragilidade, normalmente confinados aos laboratórios.

7.7 Performance Geral

A grande vantagem dos equipamentos baseados neste tipo de tecnologia reside no fato de que não há interação (reação química) com a amostra gasosa. Desta forma, com o devido tratamento das partes expostas, podem ser construídos equipamentos de detecção altamente resistentes a ambientes corrosivos e também de fácil manutenção.

Os detectores de infravermelho são potencialmente sensíveis às variações de temperatura. No entanto, quando os equipamentos são convenientemente compensados por arranjos físicos e eletrônicos adequados, podem operar numa faixa de -40°C até $+60^{\circ}\text{C}$ sem serem afetados pelas flutuações na temperatura ambiente^[Chou]. Variações rápidas de temperatura, no entanto, não são assimiladas por determinados equipamentos que precisam vários minutos para proceder um auto-ajuste compensador. Normalmente em ambientes externos as variações de temperatura não apresentam gradientes de módulos elevados para curtos espaços de tempo e o equipamento não é crítico.

A umidade do ar não afeta as medições. Entretanto, se houver condensação, a performance resulta seriamente afetada. Já com a intenção de proteger o detector quanto a este

problema, a temperatura de operação é normalmente auto-ajustada algo acima da temperatura ambiente, dificultando a condensação. Todavia, para amostragens efetuadas em ambiente extremamente úmido há a necessidade de uma prévia depuração (retirada da umidade) para prevenir falsas medições. Este problema é ainda mais agudo em presença de substâncias corrosivas diluídas que atacam quimicamente a câmara da célula de amostragem que é construída por qualquer material que não absorva a energia da onda infravermelha. Este inconveniente pode ser contornado usando-se câmaras especiais que são revestidas de substâncias protetoras.

A vida útil de um sensor infravermelho fica algo em torno de cinco anos e, dependendo do equipamento e da proteção que o usuário dispensar, pode passar de dez anos.

Os sensores infravermelhos são mais sensíveis às moléculas de maior peso atômico, quer dizer, a sensibilidade para o butano (C_4H_{10}) é muito maior do que a sensibilidade para o metano (CH_4). Há ainda a necessidade de prover os circuitos eletrônicos de algum dispositivo de linearização para medições em baixas concentrações pois, ao contrário dos sensores catalíticos, em baixas concentrações o sinal não é linear.

De forma geral, podemos usar este tipo de equipamento para monitorar a presença de hidrocarbonetos e monóxido de carbono em concentrações acima de 1%; o CO_2 apresenta uma forte taxa de absorção para $\lambda=4,3\mu m$ (ver Figura 7-2) e pode-se monitorar suas concentrações para valores a partir de 0,1% em volume; ainda, o acetileno (C_2H_2) tem um pico de absorção em $\lambda=3,1\mu m$ o qual é de difícil detecção. Para algumas aplicações, por exemplo gases combustíveis, há uma certa sobreposição dentro do espectro e em função disto as medições das concentrações podem ser procedidas em outra faixa.

8 SELEÇÃO DE EQUIPAMENTO

Quando necessitarmos escolher um equipamento para uma determinada tarefa de monitoramento freqüentemente nos deparamos com algumas questões tais como: Qual tecnologia utilizar? Será que não existe algo melhor e mais barato? Este capítulo traça um quadro comparativo das tecnologias abordadas neste trabalho e pode servir como uma referência rápida para orientar a escolha de equipamentos.

8.1 Escolhendo um Equipamento

Para que um monitoramento seja o mais otimizado possível, ou seja, para que o equipamento escolhido retorne medições confiáveis dentro das condições ambientais às quais está exposto e com custo compatível, há a necessidade de um conhecimento prévio das características dos sensores e do ambiente a ser monitorado^[Mangieri, Chou]. Os sensores para gases que fornecem os sinais para estes equipamentos, aliados à conformação eletrônica de circuitos apropriados, são fundamentais para o resultado almejado.

É importante esclarecer que um equipamento pode ser eficiente mas não necessariamente eficaz. Se precisarmos de medições rápidas não poderemos prescindir de sensores com baixos tempos de resposta. Um sensor com resposta lenta poderá viabilizar medições precisas avaliadas após longo tempo de exposição a uma concentração relativamente invariável, seria eficiente mesmo sendo lento. Todavia, se este equipamento fosse usado para detectar variações algo mais rápidas então não seria o indicado. A sua característica de resposta lenta o tornaria ineficaz em tais circunstâncias.

Acrescente-se que em um monitoramento de gases tóxicos, além da resposta rápida, a sensibilidade do equipamento deve ser maior. Isto porque as medições são normalmente expressas em ppm ao passo que para vapores ou gases combustíveis esta sensibilidade não precisa ser extremada. Para estes, as medidas são expressas normalmente como um percentual do limite inferior de flamabilidade do gás ou vapor.

Os sensores idealmente devem ser pequenos e adaptáveis em encapsulamentos protetores, ter uso liberado em locais perigosos e suportarem ambientes agressivos, apresentar custo baixo e compatível com a atividade a ser monitorada permitindo também a instalação de unidades múltiplas. Não faria sentido usar-se um equipamento caríssimo para monitorar uma atividade que não ofereça risco notório à saúde.

Outro aspecto é a operação regular. Sempre que os aspectos de segurança e performance operacionais não sejam comprometidos, dar preferência a um monitoramento onde não tenhamos a necessidade de intervenção de mão-de-obra com alta qualificação técnica. Aí também se insere a necessidade de mínima manutenção, quer dizer, que o equipamento possa operar de forma contínua e confiável preferencialmente por longos períodos e, quando precisar manutenção, possa esta ser efetuada rapidamente e com baixo custo. Cabe lembrar que um treinamento mínimo em termos de operação e entendimento do que se está medindo sempre é desejável.

Aparte os acima citados, existem outros aspectos que devem ser observados por ocasião

da escolha de um sensor para gases. Resulta bastante difícil enumerar todos pois, dependendo da aplicação, pode haver considerações especiais sobre tópicos que teriam grande importância e que não poderiam ser esquecidos. De qualquer forma, os tópicos abaixo listados visam servir como um guia comparativo no sentido de direcionar a escolha dos equipamentos que melhor se adaptem a uma determinada aplicação. Estes são:

1. **Definir claramente o gás ou gases a serem monitorados:** é desta informação que dependerá fundamentalmente a escolha do equipamento que efetuará a medição;
2. **Estimar a concentração esperada para cada espécie gasosa:** estes valores devem ser coerentes e o profissional não deverá apenas arbitrá-los. Destas estimativas resultarão a escolha de um equipamento que possa retornar, por exemplo, medições cujos valores estejam entre 3 a 5 vezes o estimado em condições normais;
3. **Temperatura ambiente:** aqui, ambiente significa o local a ser monitorado. Pode ser as dependências de uma sala, corredor ou às imediações da exaustão de gases produtos de combustão etc. Depende amplamente do processo a ser monitorado. As variações de temperatura entre o dia e a noite e entre estações do ano, em conformidade com cada processo, também devem ser levadas em consideração pois podem ter ampla influência em fundo de escala;
4. **Quais espécies gasosas compõe o sistema de fundo, se é que existem:** esta é a maior causa de falhas nos sistemas de monitoramento e, para casos sensíveis, é recomendável uma prévia amostragem e análise para se saber quais as espécies e em quais percentuais estão presentes. Evita-se com isto medições equivocadas quando em regime operacional. A performance de muitos sensores pode ser amplamente afetada pela existência de gases espúrios, ou seja, aqueles que não são objeto da medição mas que afetam inserindo erros por apresentarem razão de interferência (ver item 2.4) considerável;
5. **Avaliar o regime de operação:** ou seja, se as medições serão efetuadas continuamente ou teremos uma exposição do sensor de forma esporádica. Este fator é forte determinante na vida útil do equipamento;

6. **Qual a umidade ambiente:** variações de temperatura podem levar a condensação da umidade do ar, principalmente em ambientes de baixa ventilação e inviabilizar as medições.

A Tabela 8.1 relaciona as diferentes características dos sensores aqui previamente descritos e pode auxiliar ao profissional menos atido às questões de monitoramento de gases orientando a escolha do equipamento mais apropriado às necessidades previamente avaliadas em conformidade com os itens acima. As informações nela contidas são a síntese do esforço de pesquisa do autor e não têm a pretensão de abarcarem todas as nuances envolvidas no assunto, mas servem para uma avaliação geral do assunto. Para informações mais detalhadas o leitor deve se reportar ao capítulo específico deste trabalho ou consultar a bibliografia pertinente relacionada em anexo.

Tabela 8.1- Características das cinco tecnologias de sensores mais extensivamente usadas no monitoramento de espécies gasosas.

<u>Características</u> <u>Gerais</u> <u>Importantes</u>	PRINCIPAIS TIPOS DE SENSORES PARA MONITORAMENTO DE GASES				
	Eletroquímico	Catalítico	Infravermelho	Foto-iônica	Estado Sólido
Faixas de temperaturas de operação	-40°C até +45°C aproximadamente.	-40°C até +60°C . O sensor opera em temperaturas elevadas.	-40°C até +60°C se convenientemente compensado.	-20°C até +50°C. Max. de 300°C a 400°C na câmara, conforme fabricante.	-40°C até +60°C. Necessita aquecimento.
Equilíbrio térmico	Leva segundos. Pode ser de dias, caso perca a polarização da bateria auxiliar.	T _{90%} em 10 a 15s.	Em torno de 1 minuto, alguns podem levar de 10 a 20 minutos. Medidas rápidas.	Resposta rápida, T _{90%} em ± 3s. Medidas praticamente instantâneas (milisegundos).	Resposta rápida. Melhores detecções entre 100 e 600 °C.
Variações de temperatura	É sensível. Necessita de correção das medidas via circuitos eletrônicos.	Altas temp. aceleram o envelhecimento (há tipos para temp. elevadas).	Muitos não respondem a variações rápidas.	Pouco afeta.	Afeta bastante. Necessita compensação eletrônica .
Efeito da umidade da amostra	Pode danificar o sensor caso a membrana hidrofóbica não seja apropriada.	Não afeta.	Efeito negligenciável se não condensada.	Opera com 0 a 85% de umidade relativa não condensada (pode degradar a janela).	Afeta bastante. Mas há fabricantes cujo sensor opera de 10 a 90% de umidade relativa.
Aferição para corrigir deriva de valores (span)	Periódica ou cada vez que for exposto à altas concentrações.	Periódica dependendo do regime de trabalho. Boa repetitividade e relativa estabilidade.	Minimizada por arranjos especiais. Podem tolerar longos intervalos entre aferições.	<5% em 10000h. Requer limpeza das janelas de cristal. Aferição pode ser de 6 em 6 meses	Periodicamente em largos intervalos. Depende do regime de exposição.
Fragilidade a venenos(*) e/ou contaminantes.	Aqueles que precisam de O ₂ externo danificam-se pela sua ausência.	Várias substâncias, especialmente compostos halógenos e óleos com compostos de silício.	Não apresenta. Necessita cuidados com substâncias corrosivas que atacam a câmara de amostragem.	PH ₃ pode ser danoso às janelas quando em percentuais elevados (>10ppm).	Pouco sensível
Exposição continuada	Redução na vida útil.	Diminuição da vida útil. Câmbio nas características.	Não sofre mudanças em sua performance. Extremamente estáveis.	Não é indicado. A janela se degrada, resultando em falsas medidas.	Podem ser usados.

<u>Características</u> <u>Gerais</u> <u>Importantes</u>	PRINCIPAIS TIPOS DE SENSORES PARA MONITORAMENTO DE GASES				
	Eletroquímico	Catalítico	Infravermelho	Foto-iônica	Estado Sólido
Concentrações elevadas	Pode perder o referencial por efeito da saturação.	Aquecimento extremado e dano irreversível. Pode dar-se o “afogamento”.	Sem problemas quanto ao equipamento.	Sem problemas quanto ao equipamento. Perde em linearidade.	-
Concentrações baixas	Precisa filtro de gases com maior permeabilidade.	Resposta praticamente linear.	Sinal fortemente não linear e necessita correção.	Indicado para baixas concentrações. Linear.	-
Sensibilidade	ppm a %.	%LEL. Diminui devido ao envelhecimento do catalisador.	A característica de absorção pode ser muito boa. Não há reações químicas.	Muito boa, 0,1ppm em isobutileno.. Indicado para níveis em ppb.	Ppm a %
Seletividade	Boa performance. Pode ser melhorada com filtros de carvão ativado.	Pobre.	Muito boa. Podem ser bastante específicos.	Limitada. Com lâmpadas diferentes, faz avaliação de % por faixa de IPs.	Pobre para hidratos gasosos.
Acuracidade	Erros menores ou iguais a um dígito percentual.	±5%. Exige um mínimo de 5 a 10% de O ₂ junto à amostra para medidas confiáveis.	Décimos percentuais.	1 a 10%, dependendo da escala e da limpeza da lâmpada.	%
Custo relativo de Equipamentos	Mediano. Alguns sensores são baratos, outros precisam ser importados.	Baixo	Mediano	Maior. Dependente das lâmpadas e da janela. Têm baixado.	Baixo
Expectativa de vida	±1 a 2 anos. Quanto mais sensível, menor a vida útil.	± 2 a 4 anos.	5 a 10 anos para o conjunto. Três a cinco anos para a fonte.	> 6000h (lâmpada). Dependente da corrente.	>10 anos
Indicação	% de O ₂ e gases tóxicos (CO, Cl ₂ , H ₂ S, SO ₂ , NO ₂ etc).	Hidrocarbonetos. Gases e vapores combustíveis (0 a 100%LEL).	Hidrocarbonetos. Também CO, CO ₂ , NO _x etc...	Ideal para VOCs ^(**) , tais como benzeno, tolueno, xileno etc...	Hidrocarbonetos, H ₂ .

(*) - Ver texto explicativo integrado aos sensores catalíticos.

(**) - *Volatile Organic Compounds*

9 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: AVALIAÇÃO DE NÍVEIS DE EMISSÃO DE POLUENTES

Este capítulo aborda um dos tantos casos práticos envolvendo a escolha de equipamentos para a detecção de gases e também a qualificação e avaliação dos resultados obtidos nestas medições. Algumas das informações aqui contidas provêm do Anexo 13-A da NR-15^[Toxikon (1)] e a seqüência desenvolvida tem caráter de orientação e não visa a padronização de procedimentos. Todavia, estas orientações poderão ser úteis quando da necessidade de uma idéia geral acerca de aspectos relevantes a serem considerados na avaliação da queima de combustíveis.

9.1 Caracterização do Ambiente

A situação usada como referência para o desenvolvimento deste capítulo é a seguinte: temos um forno de dimensões reduzidas que funciona a gás; quer-se avaliar a performance da queima de combustível deste equipamento quando em regime de operação normal. Para isto, há a necessidade de se avaliar e caracterizar estas condições de queima, escolher um equipamento que tenha os sensores adequados para a tarefa, determinar e realizar as medições da forma mais apropriada ao caso exemplo e, finalmente, avaliar e tirar conclusões acerca destas medições segundo um padrão legal normalizado.

Vê-se na prática que, para a situação na qual temos que avaliar a performance de queima de um forno a gás, a escolha do equipamento de medição não se configura como parte absolutamente crítica do processo. Os gases envolvidos na combustão apresentam suas particularidades porém, hoje já não representam mais um desafio em termos de monitoramento. Existem bons equipamentos no mercado que podem realizar esta tarefa e há índices máximos de emissão de poluentes^[NBR - 11175] que não podem ser ultrapassados sob pena de uma avaliação negativa do equipamento (forno) envolvido.

Queremos avaliar e comparar os índices de emissão deste forno quando em operação com gás liquefeito de petróleo (GLP) e, em seguida, gás natural (GN). O regime de trabalho do forno é intermitente e raramente perdura por mais que uma hora ininterruptamente.

A Figura 9-1 apresenta a configuração do forno. À esquerda pode-se ver o misturador/queimador, acima à direita o duto da chaminé, ao centro e no topo vê-se o suporte do

termopar que mede a temperatura interna do forno. Este valor medido é utilizado pelo controlador eletrônico visualizado ao centro.



Figura 9-1 - Forno a gás utilizado nas experiências. Medidas externas: diâmetro = 675mm, comprimento = 985mm.

O ambiente de operação consta de uma sala onde há operações de máquinas elétricas de pequeno porte, não há intensa circulação de pessoal e as janelas são mantidas abertas para permitir a constante ventilação do ambiente, procurando desta forma garantir a boa qualidade do ar que as pessoas respiram.

Os tópicos sugeridos em conformidade com o capítulo precedente assumem a seguinte característica:

- a) Definir claramente o gás ou gases a serem monitorados: queremos avaliar os índices das emissões quando em regime de operação para GLP e GN. As diferenças entre os combustíveis utilizados exercem forte influência neste aspecto. A Tabela 9-1, dentre outras informações, mostra as diferenças calóricas entre o GLP e o GN comerciais e também a pressão de armazenamento de 200atm para o GN, consideravelmente maior que os 15atm do GLP. O GLP mostra-se três vezes mais energético que o GN processado. O GN é encontrado na natureza em reservatórios no subsolo, ao passo que todos os outros gases provêm de processos industriais.

Tabela 9-1 – Informações técnicas para gases combustíveis. Fonte [CONPET]

	GN	GLP	GÁS DE RUA (MANUFATURADO)	GÁS DE REFINARIA
ORIGEM	RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO E DE GÁS NÃO-ASSOCIADO	DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL	REFORMA TERMO-CATALÍTICA DE GÁS NATURAL OU DE NAFTA PETROQUÍMICA	PROCESSOS DE REFINO DE PETRÓLEO (CRAQ. CATALÍTICO, DESTILAÇÃO, REFORMA E COQUEAMENTO RETARDADO)
PESO MOLECULAR	17 A 21	44 A 56	16	24
PODER CALORÍFICO SUPERIOR (KCAL/M ³)	RICO: 10.900 PROCESSADO: 9.300	24.000 A 32.000	4.300	10.000
DENSIDADE RELATIVA	0,58 A 0,72	1,50 A 2,0	0,55	0,82
PRINCIPAIS COMPONENTES	METANO E ETANO	PROPANO E BUTANO	HIDROGÊNIO, METANO, NITROGÊNIO, MONÓXIDO DE CARBONO E DIÓXIDO DE CARBONO	HIDROGÊNIO, NITROGÊNIO, METANO E ETANO
PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES	RESIDENCIAL, COMERCIAL, AUTOMOTIVO E GERAÇÃO TERMELÉTRICA: (COMBUSTÍVEL) INDUSTRIAL: (COMBUSTÍVEL, PETROQUÍMICA E SIDERÚRGICA)	INDUSTRIAL, RESIDENCIAL E COMERCIAL (COMBUSTÍVEL)	RESIDENCIAL E COMERCIAL (COMBUSTÍVEL)	INDUSTRIAL (COMBUSTÍVEL E PETROQUÍMICA)
PRESSÃO DE ARMAZENAMENTO	200 ATM	15 ATM	----	----

É importante frisar que os combustíveis utilizados nas experiências foram os encontrados comercialmente em consonância com esta tabela.

- b) Estimar a concentração esperada para cada espécie gasosa: As queimas de GLP e também de GN não são críticas e os percentuais de emissão de poluentes mostram-se normalmente baixos em ambos os casos. Os processos de combustão resultam em gases típicos tais como O₂, CO, CO₂, NO_x e SO_x. O oxigênio é consumido no processo, mas se conhecer o percentual deste gás na chaminé é de suma importância na determinação da performance da queima. As concentrações de CO₂ devem ser avaliadas porém, sem o percentual de O₂, não é possível saber em qual lado da linha estequiométrica está se dando a queima. Pode-se ver pela Figura 9-2 que há geração de CO₂ em ambas as situações, ou seja, tanto na falta como no excesso de O₂. Além de se avaliar a combustão sob o ponto de vista da performance do aproveitamento calórico do combustível, há também a necessidade de se ter outros índices referenciais para os poluentes gerados, então é possível proceder-se uma comparação e a emissão de pareceres conclusivos.

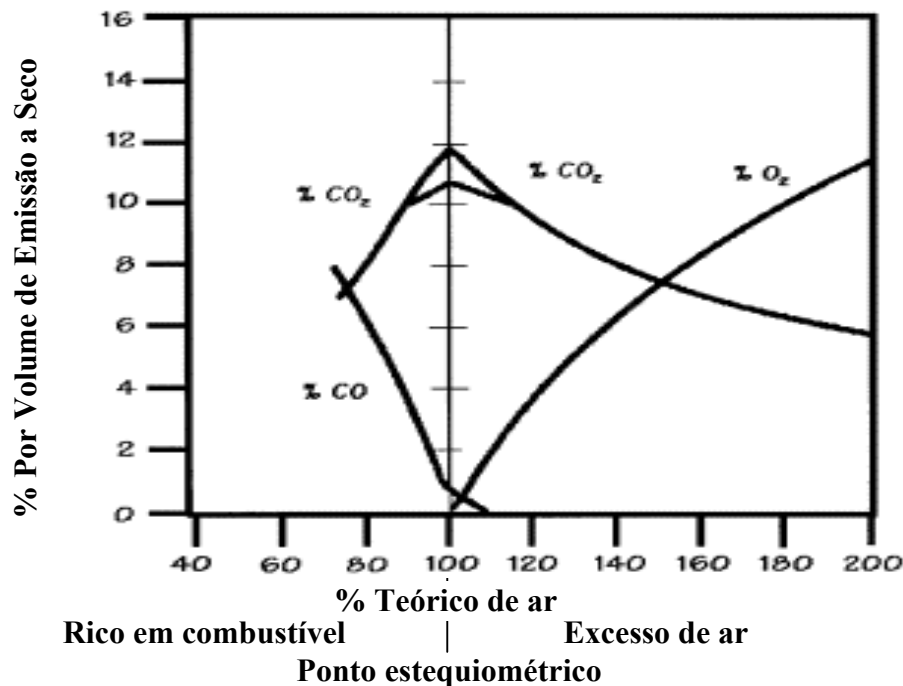


Figura 9-2 – Efeito característico da relação ar/combustível sobre os gases emitidos em processos de queima. Adaptado de [Bacharach® (2)].

Conforme a NBR-11175, os índices de referência* para os gases elencados abaixo são:

- **O₂** 0 a 20,9% para o equipamento de medição. É recomendável que se mantenha uma concentração mínima de 7% de O₂ na chaminé;
- **CO** 100ppm no máximo para equipamento estacionário, corrigidos a 7% de O₂, exceto para um intervalo inferior a 10 min e desde que não seja ultrapassado o limite superior de 500ppm, corrigidos a 7% de O₂, em qualquer período de 1h;
- **NO_x (medido como NO₂)** 560mg/Nm³ (~300ppm)#, corrigido a 7% de O₂;
- **SO_x (medido como SO₂)** 280mg/Nm³ (~105ppm)#, corrigido a 7% de O₂.

* - Estes valores são para emissão em processos de combustão e não devem ser confundidos com os índices contidos no Anexo 11 da NR-15 que são para o meio ambiente.

- Valores convertidos por: $Conc(ppmv) = \frac{24,46 \times Conc(mg/m^3)}{mw(g/mol)}$, para T=25°C e 1atm.

- c) Temperatura ambiente: o equipamento deve ser capaz de avaliar as condições de temperatura do ar (temperatura ambiente) que está sendo misturado ao gás combustível e também a temperatura dos gases de combustão emitidos pela chaminé. A medição da temperatura é normalmente feita por termopares e no mesmo ponto onde estão sendo amostrados os gases da tiragem.
- d) Quais espécies gasosas compõem o sistema de fundo, se é que existem: temos a insuflação de ar atmosférico com concentrações normais de O₂ para uma atmosfera de pressão. As medições efetuadas não serão substancialmente afetadas pela eventual existência de gases espúrios.
- e) Avaliar o regime de operação: a medição será procedida para avaliar o processo de queima efetuado pelo forno. Não há operação em regime contínuo por longos períodos, portando um equipamento projetado para operar nestas condições poderá perfeitamente nos retornar os dados necessários.
- f) Qual a umidade ambiente: há baixa umidade e a temperatura da sala figura entre 20 e 25°C. O equipamento escolhido contém uma câmara para coleta de umidade. Diante da boa ventilação do ambiente e das demais condições de realização do experimento, a umidade não interfere nas medidas.

9.1.1 Escolha de Equipamento

Baseado nas informações previamente listadas, o equipamento escolhido para fazer as medições foi o **Bacharach®** modelo **ECA-450**^[Bacharach® (1)]. Este equipamento possui um conjunto muito bom de sensores eletroquímicos para a detecção de gases e os sinais gerados são processados por circuitos eletrônicos apropriados suprimindo perfeitamente as necessidades de medição, conforme pode ser concluído avaliando-se suas características técnicas a seguir listadas:

Características do Equipamento

1. Medições & Faixas

Oxigênio	0,1 até 20,9%
Monóxido de Carbono(<i>low</i>)	0 até 4000 ppm
Monóxido de Carbono(<i>high</i>)	4001 até 80000 ppm
Óxido Nítrico(NO)	0 até 3500 ppm
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	0 até 500 ppm
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	0 até 4000 ppm
Combustíveis	0 até 5.00% (dependente da aplicação)
Temperatura dos Gases da Saída	-20 até 1215 • C
Temperatura do ar ambiente	-20 até 999 • C
Pressão	-70 até 70 mbar

2. Cálculos e Faixas

Eficiência da queima	0,1 até 100.0%
Excesso de ar	1,0 até 250%
CO ₂ (base seca)	0 até o máximo dependente do combustível usado
NO _X (NO _X =NO+NO ₂)	0 até 4000 ppm
NO _X referido a % O ₂	0 até 17000 ppm
CO referido a % O ₂	0 até 99999 ppm
NO referido a % O ₂	0 até 14900 ppm
NO ₂ referido a % O ₂	0 até 2100 ppm
SO _X referido a % O ₂	0 até 17000 ppm

3. Precisão

Oxigênio	±0.3% O ₂ para concentrações usuais na chaminé
Temperatura de pluma	(±2°C entre 0 e 124°C) (±3°C entre 125 e 249°C)

	($\pm 4^{\circ}\text{C}$ entre 250 e 400°C)
Temperatura do ar ambiente	($\pm 1^{\circ}\text{C}$ entre 0 e 100°C)
Pressão	$\pm 2\%$ da leitura ou $\pm 0,05\text{mbar}$, qualquer que seja maior
CO	$\pm 5\%$ da leitura ou $\pm 10\text{ ppm}$, qualquer que seja maior entre 0-2000 ppm CO
	$\pm 10\%$ da leitura entre 2001 até 40000 ppm CO
NO	$\pm 5\%$ da leitura ou $\pm 5\text{ ppm}$, qualquer que seja maior entre 0-2000 ppm NO
NO ₂	$\pm 5\%$ da leitura ou $\pm 5\text{ ppm}$, qualquer que seja maior entre 0-500 ppm NO ₂
SO ₂	$\pm 5\%$ da leitura ou $\pm 10\text{ ppm}$, qualquer que seja maior entre 0-2000 ppm SO ₂
HC	$\pm 5\%$ da medida de fundo de escala
Combustíveis Seleccionáveis	Gás Natural, Óleo #2, Óleo #4, Óleo #5, Óleo #6, Propano, Carvão, Madeira, Querosene ou Bagaço
Alimentação	Adaptador universal para tensão alternada (100 a 240V) e bateria interna com autonomia mínima para 8h de operação em ausência de tensão AC;
Bombas & Ponta de Prova	São incluídas duas bombas. A primeira provê os gases de amostra para os sensores, a segunda bomba provê o ar fresco para purgar o sensor de CO de baixo range quando o nível de CO excede 4000ppm. As pontas de prova incluem o amostrador padrão e as mangueiras equipadas com uma câmara para a condensação da umidade, um filtro para material particulado, dispositivo de parada, 4,5m de mangueira e um tubo de 30 cm para a ponta de prova.
Tamanho (mm)	343 altura x 470 largura x 229 profundidade
Peso	11.34 kg

4. Aplicações

O ECA-450 é usado para aferição profissional da eficiência de combustão, de padrões ambientais ou ambos. A Figura 9-3 permite avaliar o aspecto visual deste equipamento.



Figura 9-3 – Foto ilustrativa do equipamento Bacharach ECA-450 conectado ao *notebook* para a transferência de dados via interface RS-232.

Na Figura 9-4 vê-se a câmara de sensores.



Figura 9-4 - Foto da câmara de sensores do ECA-450 com 7 sensores eletroquímicos.

Podem ser conectados até 8 sensores para o equipamento utilizado, todos eletroquímicos e projetados para um tipo seletivo de gás. Na figura acima podem ser vistas as sete unidades que são

responsáveis pelas medições dos gases listados no item nº 1 deste mesmo tópico. As pequenas placas eletrônicas de circuito impresso e a fiação associada podem também ser vistas na figura. Este compartimento é normalmente fechado para evitar a contaminação por agentes espúrios e a ilustração nos dá uma idéia de seus tamanhos. Cabe reforçar a informação de que o equipamento não possui um sensor que meça diretamente o percentual de CO₂, este valor é calculado internamente.

9.1.2 Confiabilidade das Medidas

Todo trabalho de pesquisa pode ser inutilizado caso as medidas levantadas procedam de um equipamento em condições duvidosas. Antes de se fazer qualquer medição o equipamento deve ser aferido por pessoal capacitado e em laboratório adequado. Garante-se assim a integridade e a acuracidade dos valores medidos.

O equipamento utilizado foi revisado e aferido pela empresa ISOCELL conforme Certificados de Calibração (Aferição) números 473/2003, 474/2003 e 475/2003 de 20/06/2003. Todas as aferições foram procedidas mediante comparação direta com o padrão.

O sensor de CO foi ajustado com mistura de gases com padrão de concentração 528,5ppm de CO com balanço em ar sintético e mistura de gases com padrão de concentração 936,5ppm de CO e 995,6ppm de H₂ com balanço em nitrogênio.

O sensor de O₂ foi substituído, ajustado e aferido. Usou-se mistura de gases com padrão de concentração 4164,9ppm de CO e 21% de O₂ com balanço em nitrogênio e, mistura de gases com padrão de concentração 2,49% de CH₄ com balanço em ar sintético.

Os sensores de NO₂ e SO₂ foram aferidos com mistura de gases com padrão de concentração 88ppm de NO₂ com balanço em nitrogênio e mistura de gases com padrão de concentração 100ppm de SO₂, respectivamente.

9.2 Estratégia de Avaliação

Esta etapa compreende a definição dos métodos de coleta, da duração da coleta e tempo de coleta/medição, do número mínimo de resultados exigidos, da escolha dos períodos para a realização das coletas/medições e a realização do diagnóstico inicial.

9.2.1 Método de Coleta de Amostras

Os pontos de coleta de amostras devem ser determinados através de critérios técnicos coerentes. Para o caso em questão, temos que o melhor ponto para a amostragem fica na coluna de gases de tiragem, ao centro em um local suficientemente abaixo da saída de exaustão. Neste ponto a temperatura é máxima e o cálculo da eficiência da queima que o aparelho realiza precisa desta informação. Os gases amostrados não chegam até os sensores dentro do aparelho à mesma temperatura da pluma, se assim fosse estes seriam danificados. O detalhe na Figura 9-5 mostra ponta de prova do equipamento inserida na chaminé dos gases de exaustão. Não há realimentação dos gases atmosféricos em função do pequeno diferencial de pressão positiva.

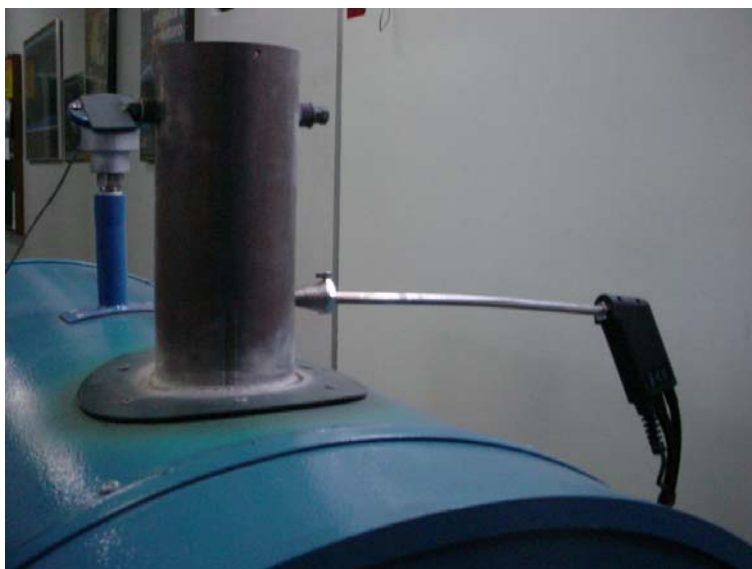


Figura 9-5 - Foto do local de amostragem junto ao duto de exaustão do forno.

A amostragem contínua junto à tiragem mostra-se a melhor opção pois permite a construção de gráficos em escala temporal, os quais facilitam a avaliação dos índices de emissão ao longo do processo.

9.2.2 Técnica de Coleta de Amostras

A duração da coleta se refere ao período avaliado e, como o tempo de operação raramente excede uma hora contínua, entende-se que este tempo de amostragem é suficiente para se proceder a uma avaliação.

O tempo de coleta é o tempo no qual ocorre a coleta de cada amostra de ar ou cada medição das concentrações junto à tiragem. O tempo de coleta será, no máximo, igual à duração da coleta (1h). Caso o tempo de coleta seja diferente da duração da coleta, então estaremos fazendo amostragens seqüenciais. Neste caso, várias amostras da mistura de gases são coletadas durante o período desejado, sendo que o tempo total de coleta é igual ao da duração do período. As amostras são analisadas e os resultados das concentrações de poluentes em cada uma delas são utilizados para o cálculo da Concentração Média Ponderada Temporal (C_{MPT}) para o período, utilizando-se a equação abaixo.

$$C_{MPT} = \frac{C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2 + \dots + C_n \cdot T_n}{T_t}$$

onde:

C_{MPT} = concentração MPT no período, todas concentrações em ppm ou mg/m^3 .

C_n = concentração do gás obtida na amostra n, em ppm ou mg/m^3 .

T_n = tempo de coleta da amostra n, em minutos ou horas.

T_t = tempo total de coleta = $T_1 + T_2 + \dots + T_n$. Deverá ser aproximadamente igual ao tempo de duração do período para reduzir os desvios que um lapso temporal não amostrado possa vir a introduzir.

Esta técnica de coleta é útil nos casos onde existem atividades diferenciadas ao longo do período, pois, além de possibilitar a comparação com o Limite de Concentração para o período inteiro, permite conhecer as concentrações de gases de exaustão correspondentes a cada período amostrado. Todavia, como o exemplo em foco não envolve mudanças substanciais nas condições da queima, e cada combustível será medido individualmente, a amostragem instantânea mostra-se a melhor escolha.

As medições instantâneas só poderão ser usadas para a determinação da concentração média ambiental de contaminantes se houver um número mínimo de 8 medições no período de interesse (jornada inteira ou períodos das atividades/operações). Não estamos medindo concentração ambiental, estamos medindo as concentrações junto aos gases de tiragem frutos da combustão de GLP e de GN e, nestes casos, há a necessidade de um elevado número de amostragens instantâneas para garantir uma idéia de cada processo.

Os sinais gerados nos sensores do equipamento escolhido são armazenados em sua memória permanente interna, posteriormente são transferidos a um computador para processamento. O equipamento escolhido pode armazenar até 1000 páginas de varredura com medições instantâneas executadas em períodos que podem variar desde 15 segundos até vários minutos de intervalo entre uma e outra. Para o caso exemplo optou-se por amostragens de 15 em 15 segundos. A fórmula anterior resulta simplificada conforme abaixo:

$$C_{MPT} = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_n}{n}$$

O resultado da concentração nestes casos corresponderá à Média Aritmética das Concentrações obtidas nas “n” medições no período amostrado. A Média Aritmética assim calculada corresponde a MPT para este caso exclusivo onde a amostragem é instantânea.

9.2.3 Metodologia Analítica

A metodologia não é estanque, organizações internacionais de renome como, **NIOSH**, **OSHA**, **ACGIH (EUA)**, **DFG** (Alemanha), entre outras, que sugerem metodologias analíticas, podem ser de grande valia na escolha de uma referência. Há também a Associação Brasileira de Normas Técnicas (**ABNT**), como órgão normativo brasileiro. De qualquer forma, a metodologia analítica deverá fornecer resultados nas mesmas unidades dos Limites de Concentração estabelecidos e os limites de sensibilidade e detecção devem figurar entre os limites estabelecidos. Como exemplo de aplicação de equipamento usando sensores eletroquímicos avaliados neste trabalho, este capítulo não se atém ao extremo rigor da análise matemática, não obstante, os gráficos decorrentes das medições abaixo mostradas permitirão tirar conclusões para a maioria dos propósitos de avaliação.

A coleta dos gases foi procedida junto à chaminé. Fez-se uma perfuração no cano de exaustão e procedeu-se ao rosqueamento de um suporte metálico fornecido pelo fabricante do equipamento de medição, permitindo que a ponta de prova fosse introduzida e fixada de tal forma a captar os gases de amostra a partir da região central da pluma e em um ponto onde o diferencial de pressão impossibilitasse a interferência dos gases atmosféricos.

9.3 Captação de Dados e Avaliação Inicial

Em todas as medições o aparelho ECA-450 foi previamente ligado e aguardou-se o tempo adequado para que seus sensores atingissem a estabilização (algo em torno de 1 minuto). Em seguida a ponta de prova foi inserida no suporte acima descrito.

Na seqüência, o forno foi acionado e iniciou seu processo de aquecimento até atingir a temperatura constante de operação (700°C). Esta temperatura foi escolhida porque expressa um ponto de operação usual. Ato concomitante, o aparelho de medição foi acionado para operar em regime automático armazenando os dados necessários. Foram levantados dados amostrais instantâneos de 15 em 15 segundos por um período aproximado de uma hora para os três casos avaliados.

A transferência das informações para o *notebook* foi feita quando todo o processo de medição já havia sido concluído. O equipamento permite também que a transferência de dados para um computador externo seja feita concomitantemente ao processo de medição.

Para o GLP com carga, as medições partem com a massa metálica algo aquecida. Esta sofreu um aquecimento prévio para evaporar totalmente a oleosidade que a envolvia e minimizar efeitos interferentes nas medidas dos poluentes avaliados quando em operação, sendo que seu resfriamento não se deu até a temperatura ambiente. Ainda, para o caso das medidas sem carga procedidas para o GLP, partiu-se da situação em que o forno já se encontrava com sua estrutura algo aquecida. Este aspecto é citado porque tem influência na velocidade na qual se atinge a temperatura final de operação.

Condições das medidas:

Medidas efetuadas em 22/08/2003;

Unidades de pressão = mbar;

Temperatura = Graus Celsius;

Concentrações = ppm (ppmv);

Temperatura da coluna de gás (TSTACK) medida com termopar inserido na ponta do amostrador de gases;

Pressão atmosférica ambiente aproximadamente 1atm;

A temperatura do ar comburente foi medida internamente pelo Bacharach ECA-450;

Combustível = Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) - ajustado como "propano";

Aparelho aferido para 20,9% de O₂ ao ar atmosférico;

Estes mesmos dados, algo já trabalhados, estão listados junto aos apêndices (Cap. 12). Na Tabela 12-1 estão os dados coletados para GLP na ausência de carga e na Tabela 12-2 a experiência repetida para o forno operando com GLP e carga em seu interior.

Procedeu-se a troca de combustível para GN e foram realizadas as medições mudando-se a configuração do equipamento ECA-450 para que passasse a avaliar o processo de queima considerando o combustível como gás natural e não mais como propano. Para o caso do combustível GN sem carga, o controlador eletrônico do forno foi ajustado para que o aquecimento se desse a partir da temperatura ambiente e atingisse 700°C contínuo no seu interior. Estes dados para GN sem carga foram levantados em 29/08/2003 e podem ser vistos na Tabela 12-3.

Não foi a intenção avaliar o tempo de aquecimento nem as diferenças calóricas entre o GLP e o GN, pois neste caso haveria a necessidade de se medir a vazão do combustível. A vazão para o GLP com carga e para o GLP sem carga é a mesma, mas difere para o GN. A pressão avaliada pelo manômetro do cilindro de GN foi de 130atm e houve a necessidade da inserção de uma válvula reguladora de pressão para baixá-la até algo em torno de 3 a 4bar. A vazão de combustível utilizada quando da experiência para o GN foi menor que a do GLP para evitar que um possível efeito de resfriamento excessivo da válvula decorrente da expansão do gás tornasse ineficiente a regulação da pressão.

Todas as medidas que foram efetuadas deram-se a partir da chaminé, com exceção da temperatura ambiente que foi avaliada por dispositivo interno no equipamento de medição.

9.4 Resultados

Todas as medidas foram avaliadas instantaneamente de 15 em 15 segundos por um período contínuo aproximado de 1h, mas os gráficos a seguir foram levantados para a escala temporal em minutos para facilidade de compreensão. A linha de tendência avaliada por média móvel para cinco pontos permite uma melhor visualização ao longo do tempo. (Esta ferramenta de análise e sua fórmula projetam valores no período de previsão, com base no valor médio da variável em um número específico de períodos anteriores. Cada valor de previsão baseia-se na seguinte fórmula:

$$F_{(t+1)} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N A_{(t-j+1)} \quad , \text{ onde:}$$

N é o número de períodos anteriores para incluir na média móvel

A_j é o valor real no período de tempo j

F_j é o valor previsto no período de tempo j

Uma média móvel fornece informações de tendência que uma média simples de todos os dados históricos não revela.)^[Fonte: Help do *Microsoft Excel*].

9.4.1 Gráficos e Interpretação

Por ser prática adotada internacionalmente e também recomendada pela NBR - 11175, com exceção dos valores para o CO₂, todas as concentrações foram referidas a 7% de O₂ na chaminé. Estes valores já são corrigidos pelo equipamento segundo a equação:

$$E_C = \frac{14}{21 - O_M} \cdot E_M, \text{ onde:}$$

E_C= emissão corrigida para o teor de oxigênio referido;

E_M= emissão medida;

O_M= quantidade de oxigênio medido.

- Nas Figura 9-6, Figura 9-7 e Figura 9-8 temos os gráficos dos percentuais em volume de O₂ e CO₂ medidos na chaminé do forno a gás e calculados, respectivamente.
 1. Para o GLP sem carga os percentuais de oxigênio e dióxido de carbono, exceto no início, mantêm-se constantes e em torno de 3,3% e ~11,5% até os 5 minutos, respectivamente. Daí em diante o oxigênio tem seus percentuais oscilantes incrementados constantemente e a linha de tendência cruza pelos 12% e mantêm-se acima dela. O CO₂, por seu turno, oscila e diminui constantemente até que a linha de tendência caia e mantenha-se abaixo de 6%.
 2. Para GLP com carga, o gráfico é semelhante ao GLP sem carga mas com valores de 2,9% e 11,8% para o O₂ e CO₂, respectivamente; todavia esta constância dá-se até os 15 minutos. A subida dos índices de O₂ e a queda dos índices de CO₂ segue os padrões anteriores mas dá-se de forma menos abrupta passando por 10% e 7%, respectivamente para o O₂ e o CO₂.

3. Para o GN esta constância na queima perdura até os 45 minutos aproximadamente, com as taxas de O_2 e CO_2 figurando em torno de 8% e 7%, respectivamente. A partir deste ponto em diante a taxa de O_2 sobe e passa a oscilar em torno de 12%. e a taxa de CO_2 decresce e passa a oscilar em torno de 5%.

Os valores das concentrações praticamente constantes medidos para o CO_2 e o O_2 são uma indicação de queima homogênea, no entanto devem ser sempre avaliados em conformidade com os valores dos outros gases.

Acima dos 5min, 15min e 45min, respectivamente, para os três gráficos precedentes o forno já não consegue mais manter a chama acesa. Até próximo da temperatura almejada ($700^\circ C$ para o caso) o controlador mantém o insuflamento de 100% da mistura gás + ar inicial para o queimador. Na medida que a temperatura vai se aproximando da temperatura final de operação ocorre uma gradativa redução deste insuflamento. Esta redução tem por objetivo prover um equilíbrio suave da temperatura próximo ao ponto final e dá-se até 30% do valor máximo inicial. O forno opera com 30% do valor inicial até que a temperatura passe do *setpoint* e então a chama é extinta pelo corte no gás combustível, todavia o ar continua a ser insuflado. Começa um processo de liga-desliga do queimador (regime de manutenção) e há uma variação em torno da temperatura de operação desejada.

A temperatura chegou a cair até $685^\circ C$ e subir até $708^\circ C$ para os primeiros ciclos. A queda de temperatura faz com que o controlador insufla os 100% da mistura inicial e acione novamente o queimador para que haja a combustão, começa então uma rápida redução da queima até que atinja 30% da mistura inicial e ocorra novamente o desligamento por haver ultrapassado a temperatura de operação. A geração de calor é mais intensa no início do re-ligamento mas este calor não se distribui instantaneamente e nem o termopar que mede a temperatura é capaz de avaliá-la em tempo real conforme esteja subindo. Desta forma, a temperatura sofre um efeito inercial atingindo os $708^\circ C$ citados anteriormente.

Concentrações de O₂ e CO₂ (%) medidos na exaustão para Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). Medidas efetuadas sem carga no forno.

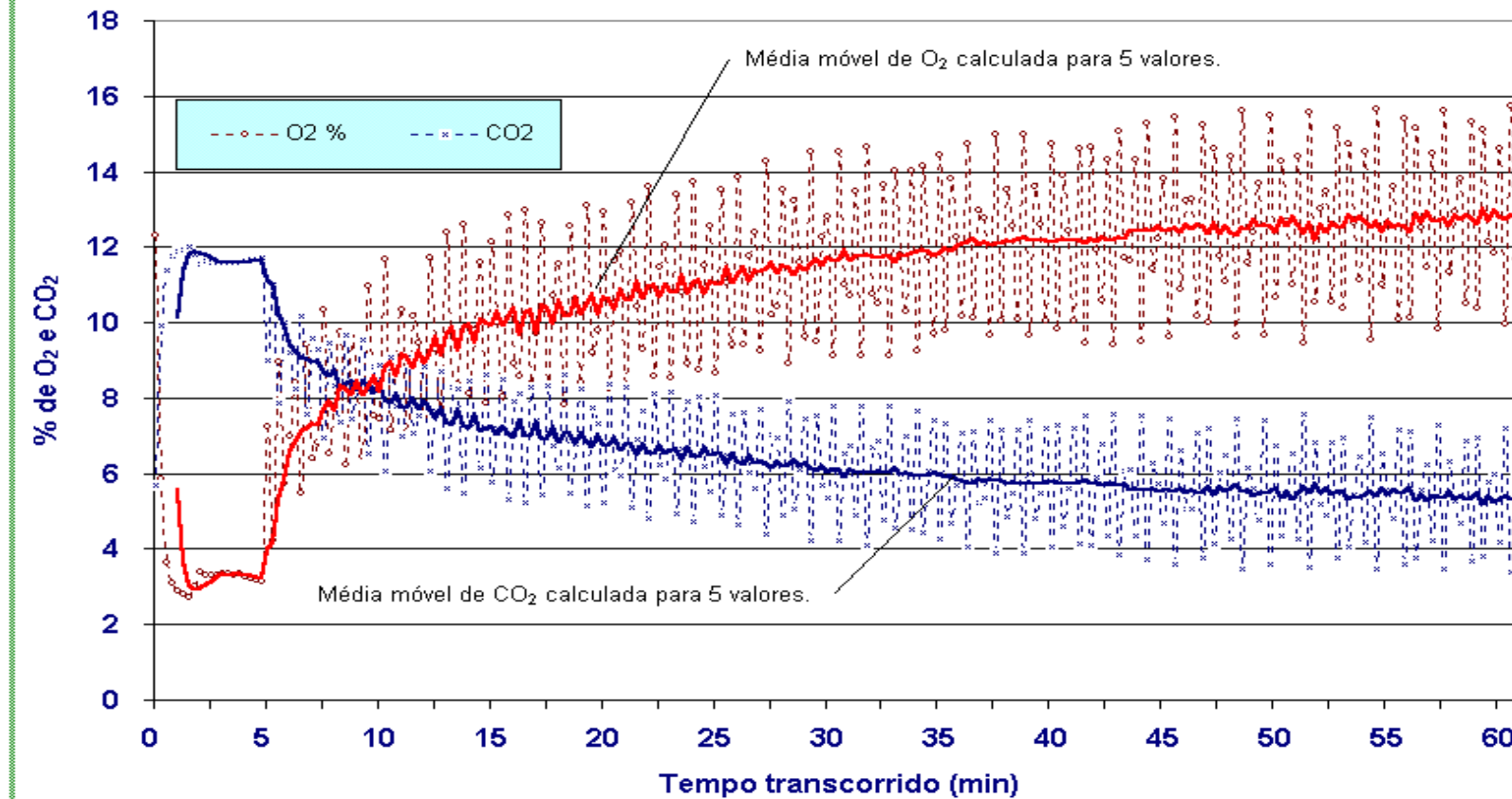


Figura 9-6 - Concentrações percentuais de O₂ e CO₂ medidos na exaustão. Queima de GLP sem carga no forno.

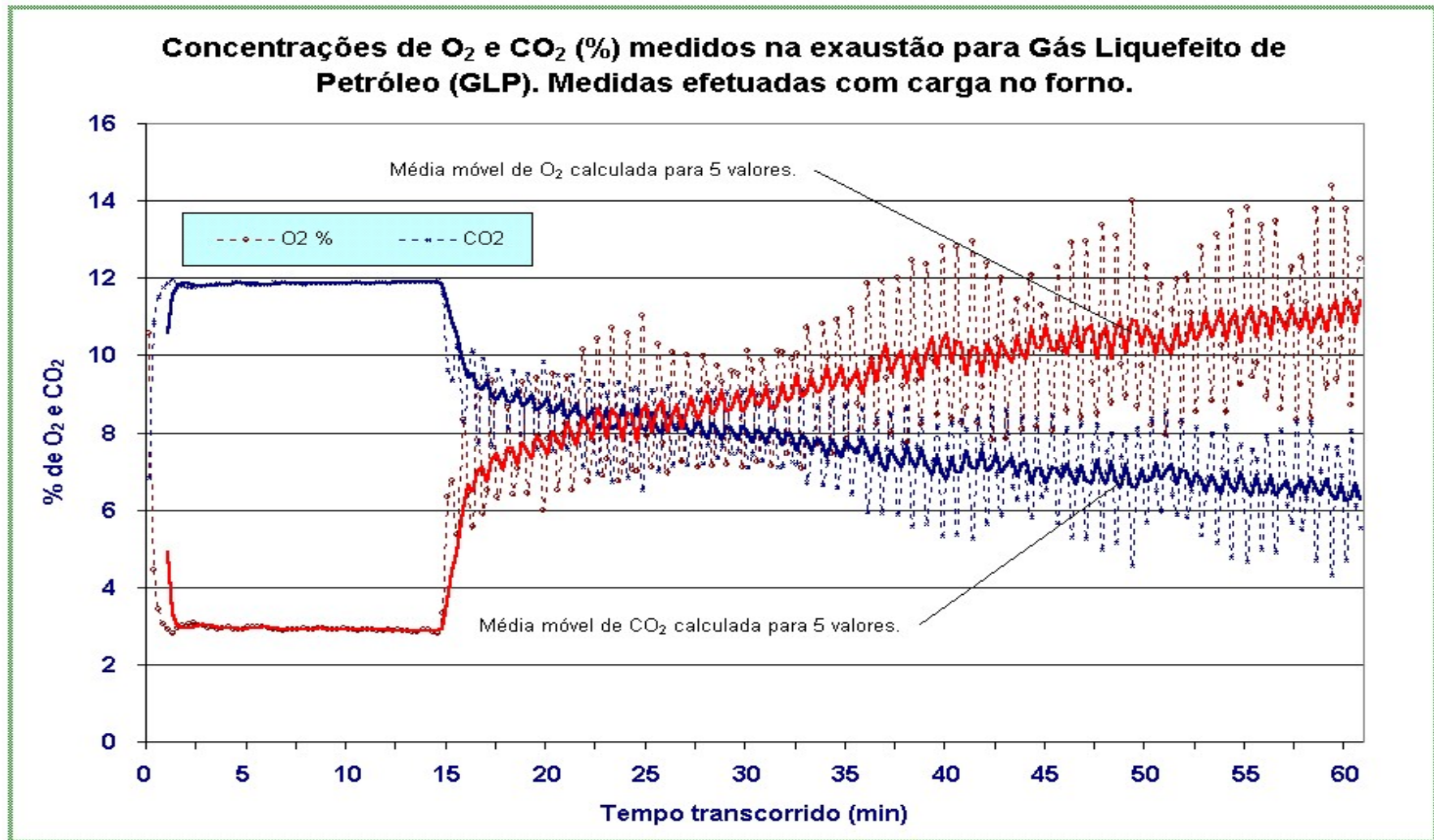


Figura 9-7 - Concentrações percentuais de O₂ e CO₂ medidos na exaustão. Queima de GLP com carga no forno.

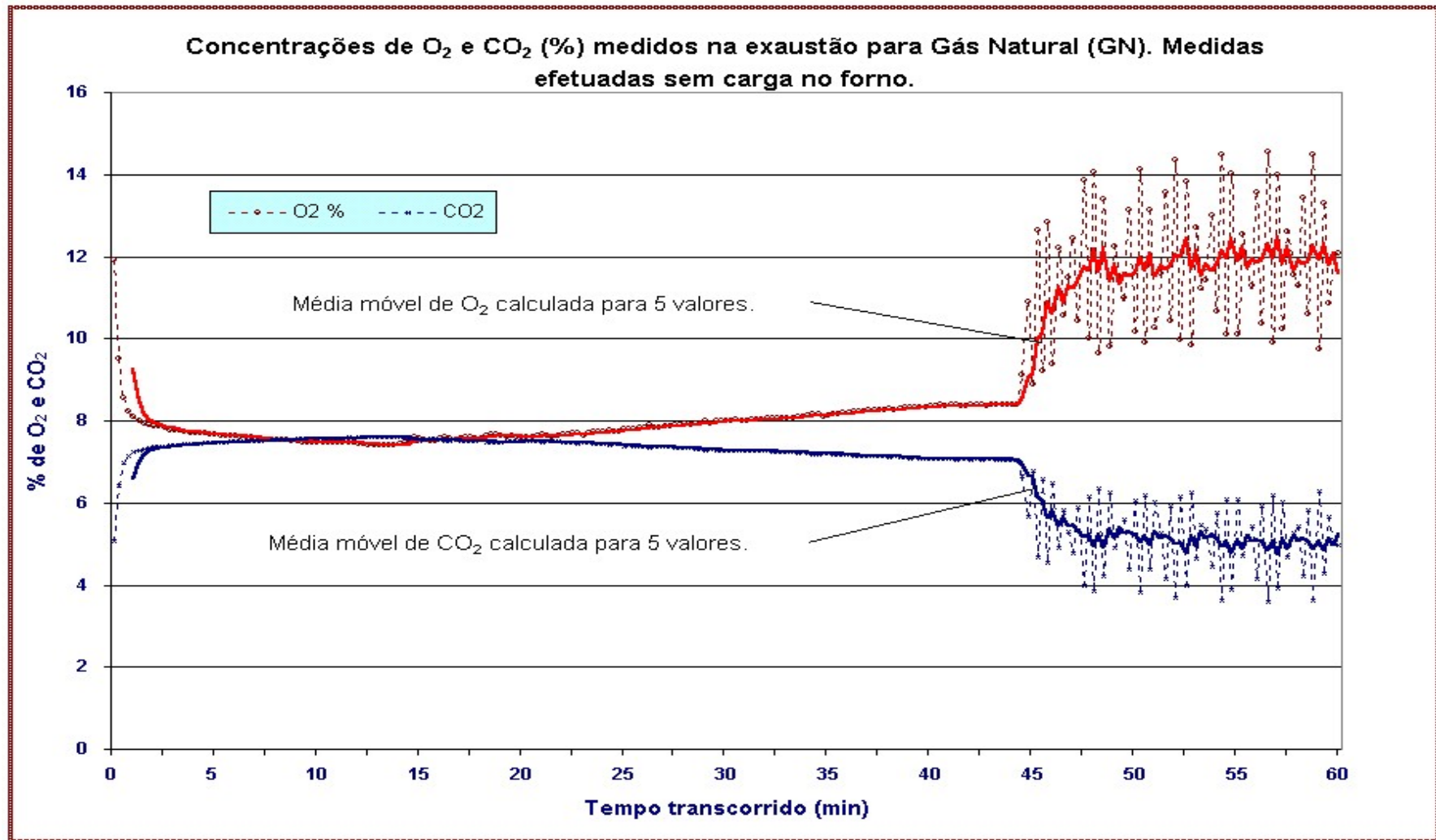


Figura 9-8- Concentrações percentuais de O₂ e CO₂ medidos na exaustão. Queima de GN sem carga no forno.

- Nas Figura 9-9, Figura 9-10 e Figura 9-11 temos os gráficos das concentrações de CO referidas a taxa de 7% de O₂.
 1. Para o GLP sem carga os percentuais de CO, exceto bem no início, são irrisórios até os 5 minutos. Deste ponto em diante sobem constantemente até atingir 500ppm aos 10 minutos. Continua a subir e passa a oscilar em torno de 2000ppm dos 40 aos 60 minutos.
 2. Para GLP com carga os percentuais de CO, exceto no início, são irrisórios até os 15 minutos. Daí em diante crescem até atingir 500ppm aproximadamente aos 29 minutos. Continuam a aumentar até passar a linha dos 1500ppm.
 3. Para o GN esta constância na queima perdurou já previsivelmente até os 45 minutos. A partir dos 45 minutos há um incremento constante no CO passando a linha dos 200ppm. Nos primeiros minutos os valores são altos mas caem de forma rápida.

Para o GLP com carga observou-se ciclo mais lento de acende-apaga, concorrendo positivamente para a menor geração de CO na combustão. O gráfico da Figura 9-12 mostra os pontos de operação do forno até os 5, 15 e 45min, para GLP sem carga, GLP com carga e GN sem carga, respectivamente. As concentrações das emissões para o CO até momentos antes dos tempos acima e exceto nos instantes que sucederam a primeira ignição do forno foram desprezíveis.

As setas verticais indicam a localização aproximada do ponto de operação onde se dá a queima até momentos antes do início do ciclo liga-desliga. As três setas estão localadas à direita da linha que indica a proporção estequiométrica de ar/combustível pois houve excesso de oxigênio em todos os casos. Estas concentrações de O₂ mantiveram suas médias próximas de 2,9%, 3,3% e 8% em volume e os valores para o CO₂ foram aproximadamente 11,5%, 11,8% e 7% para os três casos, respectivamente.

Observando-se, por exemplo, o segmento tracejado que parte da seta vertical representativa para o GN que vai até o semi-eixo horizontal, vê-se que o intercepta em aproximadamente 162. Nestas circunstâncias mais de 60% da injeção de ar foi desprezada. Isto significa que nas condições de operação para o GN houve perda excessiva de calor que saiu junto com os gases da tiragem.

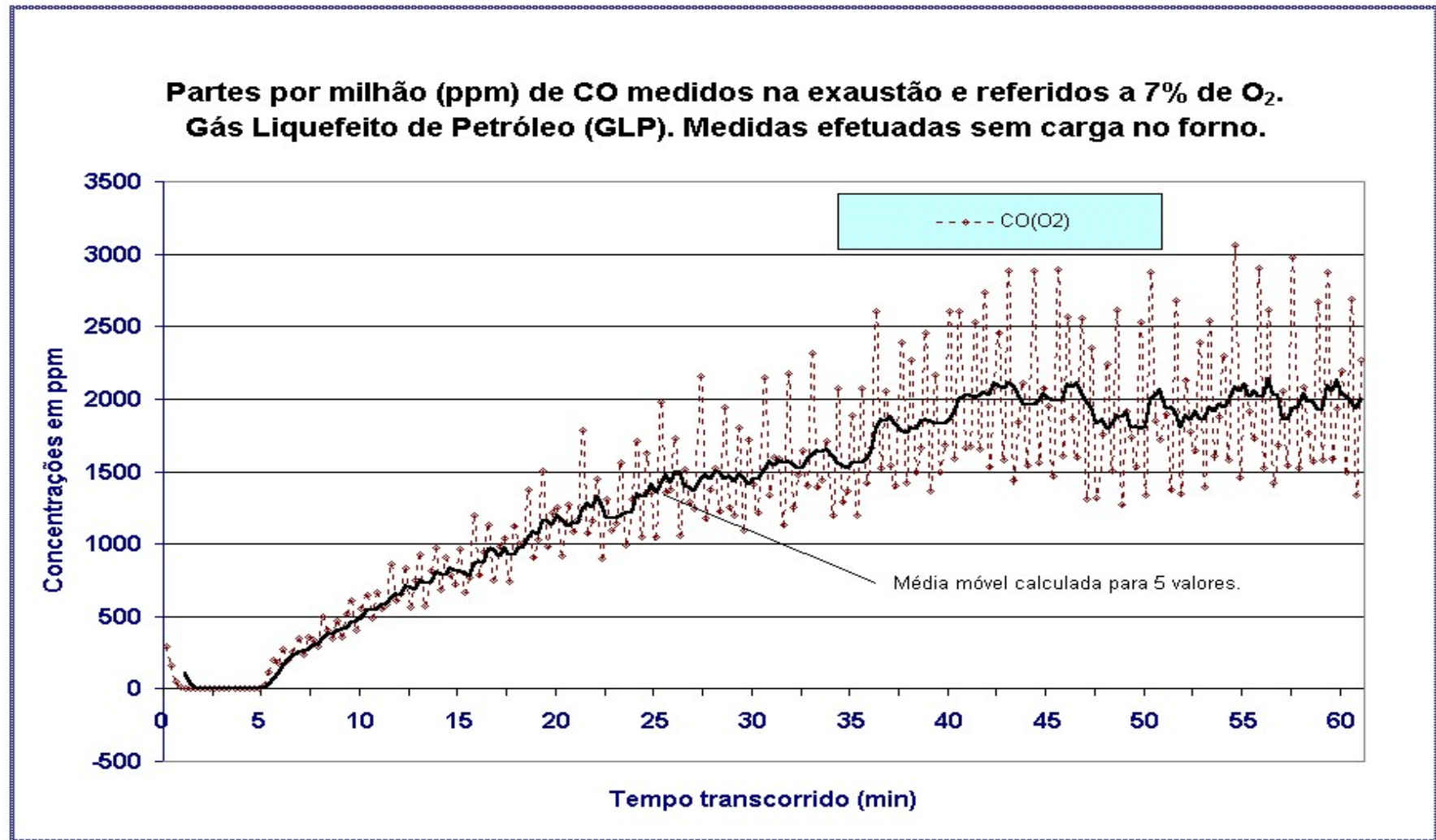


Figura 9-9 – Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O₂. Combustível GLP sem carga no forno.

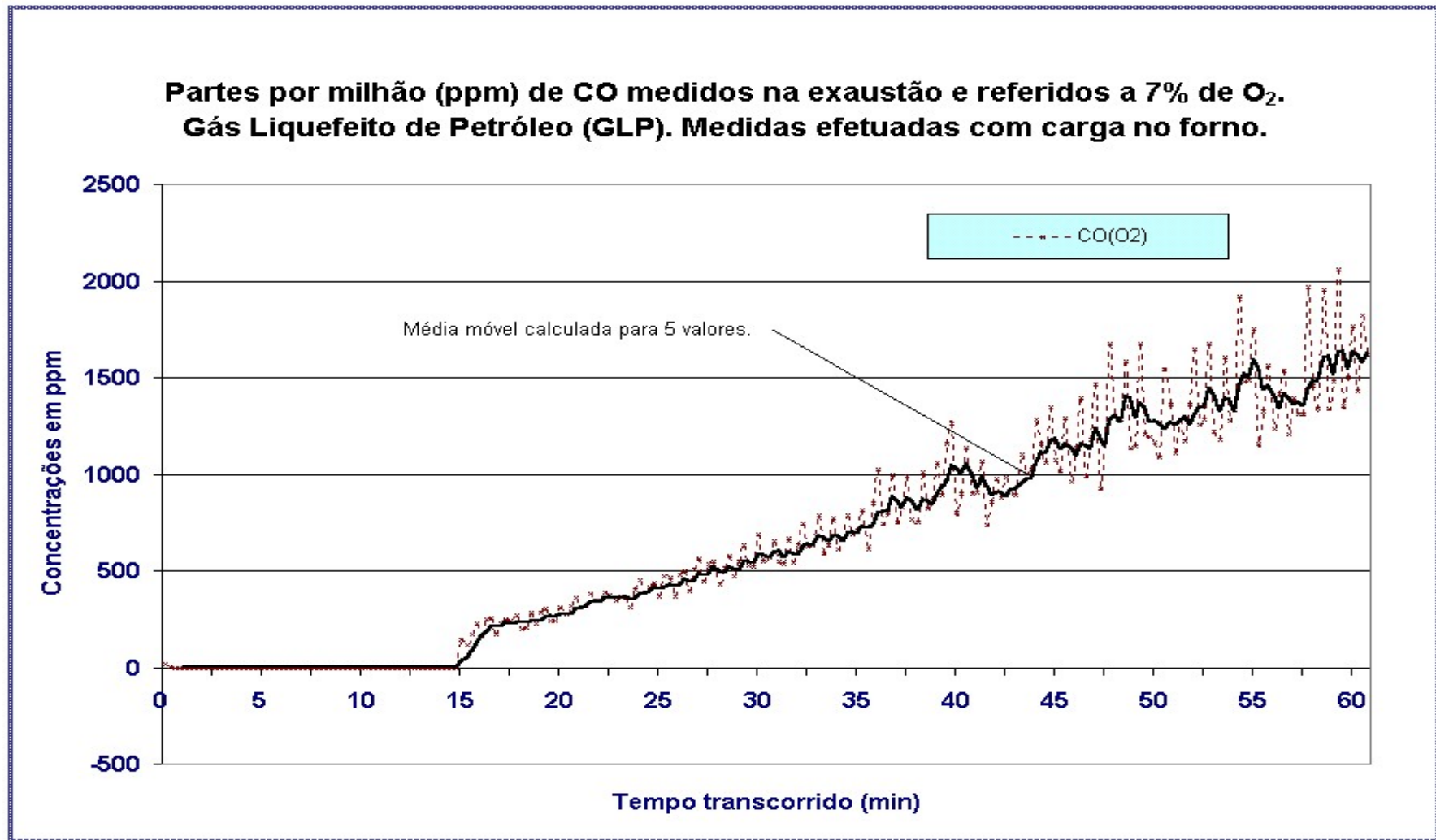


Figura 9-10 - Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O₂. Combustível GLP com carga no forno.

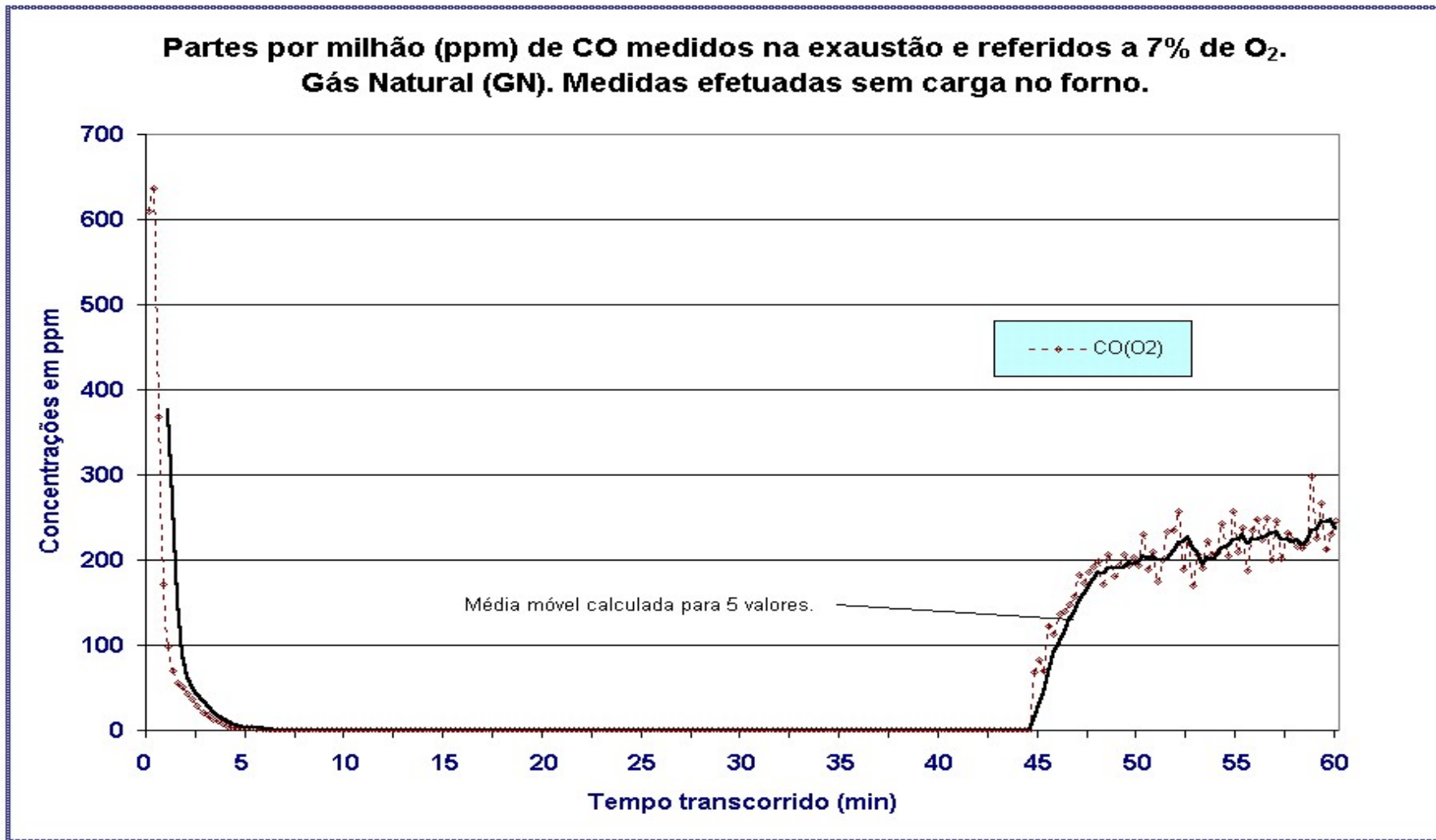


Figura 9-11 - Concentração em ppm de CO medidos na exaustão e ajustados para 7% de O₂. Combustível GN sem carga no forno.

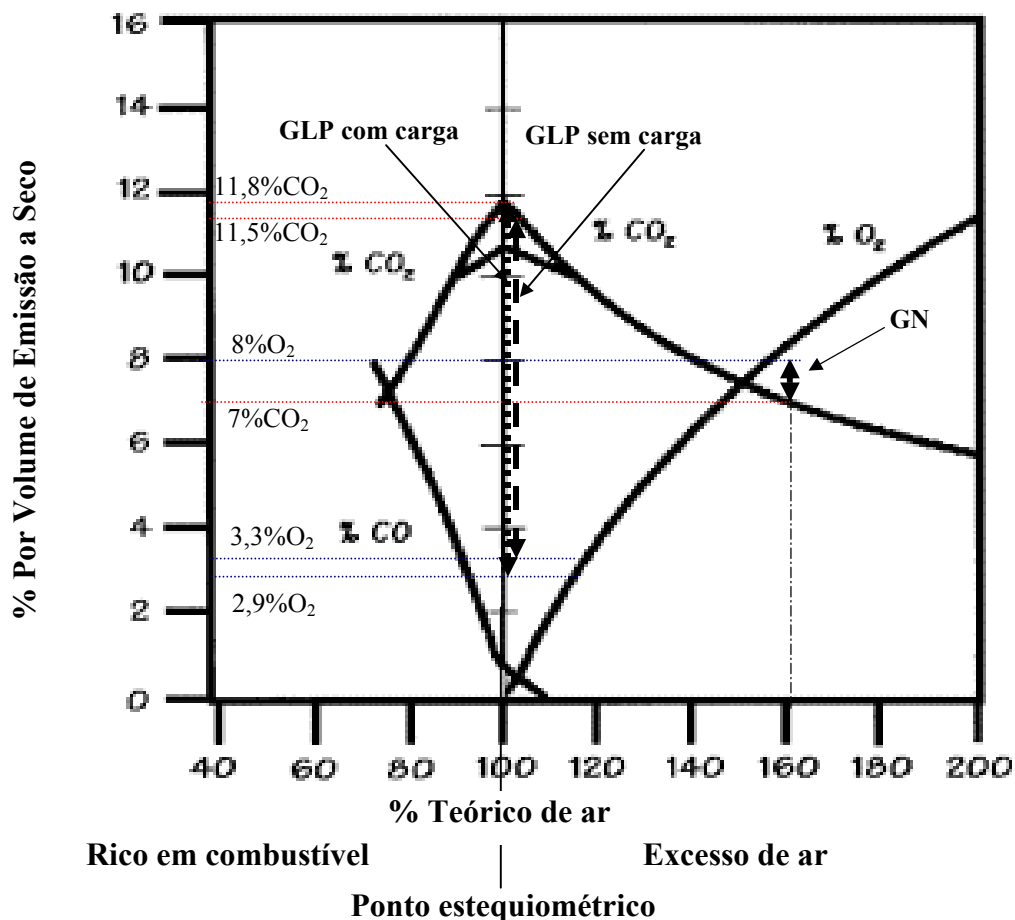


Figura 9-12 - Operação em combustão completa verificada para o GLP s/ carga, GLP c/ carga e GN até os 5, 15 e 45min, respectivamente.

- Nas Figura 9-13, Figura 9-14 e Figura 9-15 temos os gráficos das concentrações de SO_x e NO_x referidas a 7% de O₂. As concentrações de NO_x são o somatório de NO e NO₂, as concentrações de SO_x são, aqui, os valores medidos de SO₂ e referidos a 7% de O₂.

 - Para o GLP sem carga os percentuais de SO₂ são irrisórios até os cinco minutos. Daí crescem até valores algo em torno de 10ppm já aos 60 minutos.

Os valores de NO_x estão, exceto no meio minuto inicial, algo acima de 110ppm. Caem abaixo de 100ppm após os primeiros cinco minutos e se mantêm constantes algo em torno de 90ppm até o final do processo.
 - Para o GLP com carga os percentuais de SO₂ são irrisórios até aproximadamente os 20 minutos. Então crescem constantemente até mais ou menos 5ppm ao final do período.

As taxas de NO_x , exceto antes do primeiro minuto, mantêm-se constantes em torno de 105ppm até os 15 minutos. Deste ponto em diante sofrem um decréscimo e estacionam em torno de 90ppm durante todo o processo. As curvas de tendência do GLP sem carga e do GLP com carga são bastante semelhantes para as concentrações de NO_x .

3. Para o GN as taxas de SO_2 , exceto nos dois primeiros minutos, estacionam próximos de zero até passados os 45 minutos, oscilam um pouco mas permanecem em sua média bastante baixos e menores que os verificados para os casos anteriores.

As taxas de NO_x oscilam acima e abaixo de 5ppm até aproximadamente os 40 minutos. Deste ponto em diante sofrem um ligeiro incremento, caindo rapidamente e seguindo uma linha de tendência que figura por volta dos 4ppm até o fim do processo.

A geração de NO_x decorrente das reações com o N_2 e do O_2 contidos no ar em chamas de alta temperatura parece ser a explicação mais provável para os maiores índices deste poluente alcançados pelo GLP. Uma parcela pode ser decorrente da resultante da combinação do nitrogênio existente no combustível com o excesso de O_2 . Esta forma de geração de NO_x (NO_x de combustível) constitui-se em um problema em óleos combustíveis que contenham nitrogênio espúrio.

Após atingir a temperatura de *setpoint*, as emissões médias de NO_x sofreram redução nos três casos e as linhas de tendência para o GLP sem carga e para o GLP com carga estabilizaram nos mesmos 90ppm, para o GN a média móvel baixou de 5 para 4ppm (ver da Figura 9-15).

Para que o controlador eletrônico faça o controle fino de temperatura no entorno da temperatura de *setpoint* o volume relativo de gás combustível que é injetado no queimador ao entrar-se no regime de manutenção faz-se menor em média. Isto sugere uma ligação de causa-efeito com a redução nas médias das emissões de NO_x .

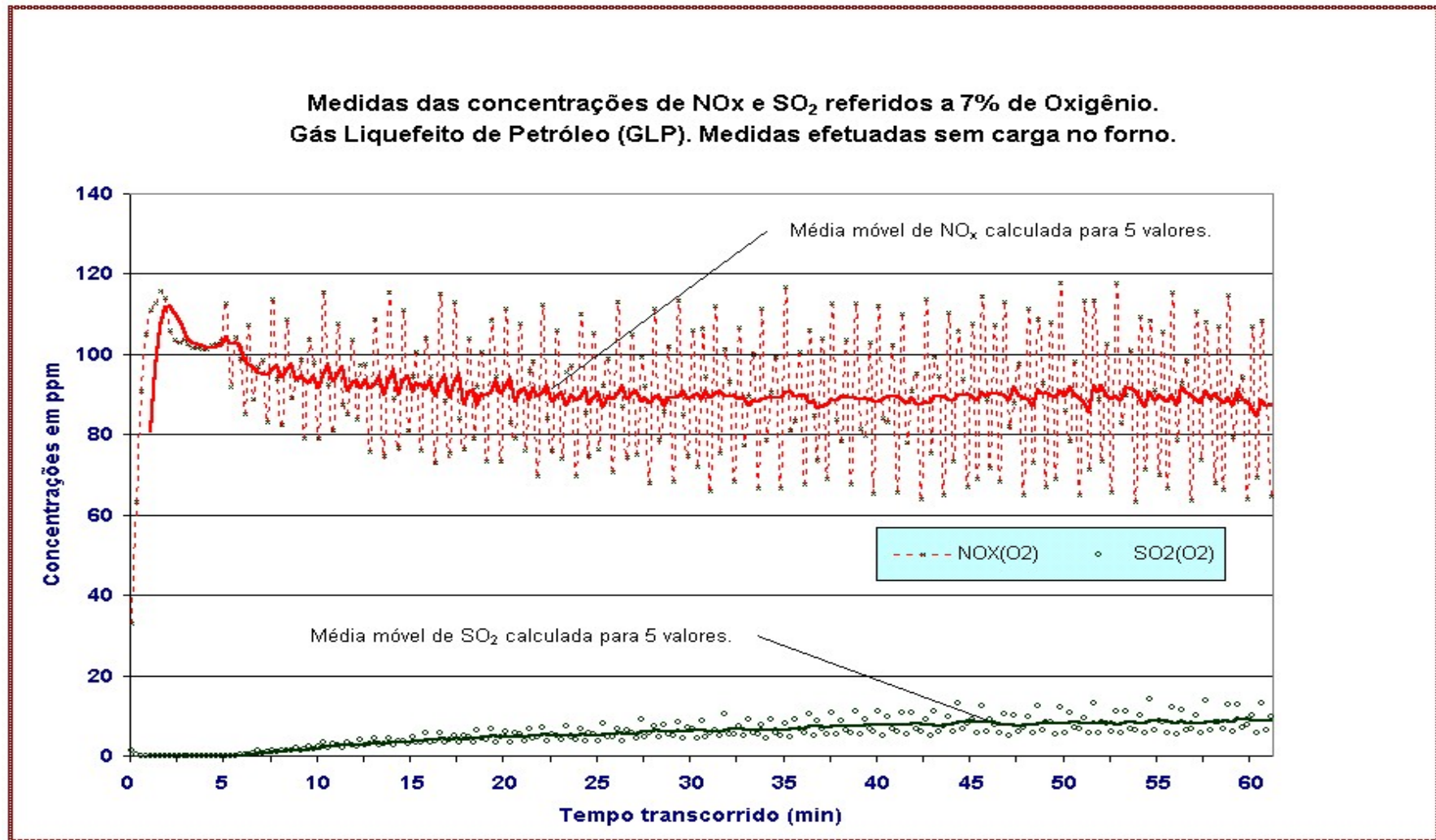


Figura 9-13 – Concentrações de gases NO_x e SO₂ na exaustão corrigidos para 7% de O₂. Combustível GLP sem carga no forno.

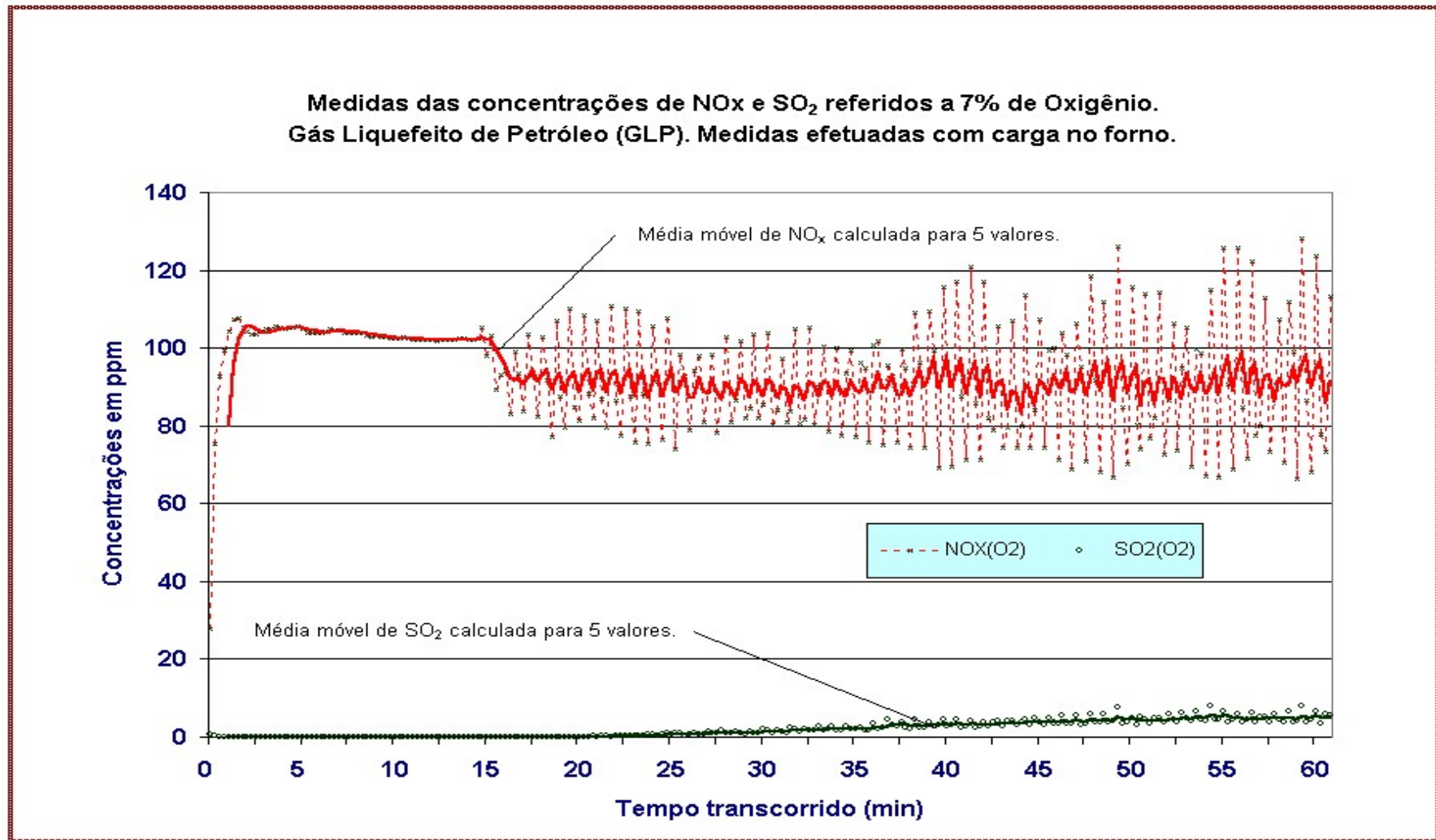


Figura 9-14 - Concentrações de gases NO_x e SO₂ na exaustão corrigidos para 7% de O₂. Combustível GLP com carga no forno.

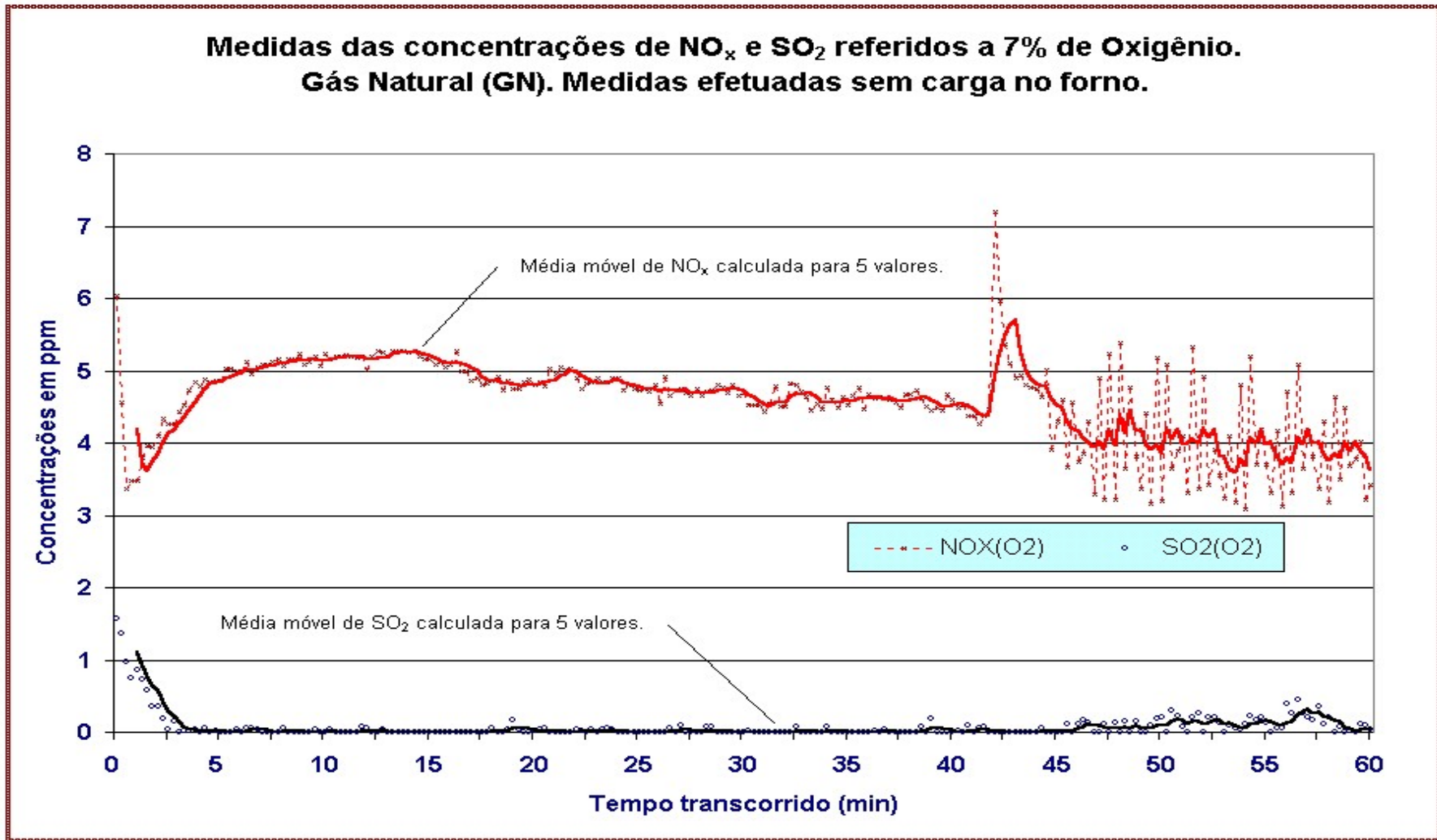


Figura 9-15 - Concentrações de gases NO_x e SO₂ na exaustão corrigidos para 7% de O₂. Combustível GN sem carga no forno.

As condições internas de temperatura e pressão são praticamente as mesmas mas a razão entre as emissões de NO_x para os casos com GLP e o GN (~110ppm/5ppm e ~90ppm/4ppm) permanece estável e em torno de 22 mesmo quando o forno entra nos ciclos liga-desliga. Ainda, em função do poder calorífico superior do GLP (até 3x o do GN) sua temperatura de chama é mais alta e, mesmo sem saber os seus valores, é provável que as diferenças das concentrações de NO_x seja de origem térmica.

A Tabela 9-2 resume os valores encontrados para as três experiências.

Tabela 9-2 – Valores médios das concentrações encontrados para as três casos.

Combustível	MÉDIAS APROXIMADAS PARA OS TRÊS CASOS												
	Antes do <i>setpoint</i>						Em manutenção						
	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO 7%O ₂ (ppm)	NO _x 7%O ₂ (ppm)	SO ₂ 7%O ₂ (ppm)	Eficiência	Início (min)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO 7%O ₂ (ppm)	NO _x 7%O ₂ (ppm)	SO ₂ 7%O ₂ (ppm)	Eficiência
GLP s/c	3,3	11,5	~0	110	~0	63	5	>12	<6	>500 >10min	90	10	44
GLP c/c	2,9	11,8	~0	105	~0	64	15	>10	<7	>500 >29min	90	5	52
GN s/c	8	7	~0	5	0	52	45	12	5	>200 >50min	4	~0	37

O GN, já de forma esperada, demorou bem mais que o GLP para atingir o regime de manutenção. O poder calorífico três vezes menor e a vazão também menor foram os responsáveis por esta diferença.

9.4.2 Eficiência da Combustão

A eficiência da combustão resulta de um cálculo que indica em percentuais o quão bem está se processando a conversão do potencial energético de um determinado combustível em energia utilizável em período específico de tempo no qual está operando o equipamento avaliado^[Bacharach® (2)]. O cálculo da eficiência de combustão parte das medidas efetuadas na tiragem e 100% de eficiência não é uma medida realista pois há diversas perdas de calor nestes gases e também nas paredes do equipamento. O cálculo assume a queima como sendo completa e está baseado em três fatores. O primeiro diz respeito a estrutura do combustível, ou seja, quanta energia há associada às ligações químicas. O segundo é a temperatura medida junto à tiragem e justifica o porquê de um cuidado maior na escolha do ponto de medição;

normalmente o centro da pluma é o ponto mais quente e é o escolhido. Finalmente o terceiro aspecto envolve os percentuais em volume de O_2 e de CO_2 depois da combustão ou quanto O_2 realmente foi consumido. Se os cálculos do **ECA-450** indicarem que o forno está perdendo 30% da máxima energia teoricamente obtível, então a eficiência será de 70%.

A Tabela 9-2 também mostra que a eficiência da queima (dados das tabelas dos anexos) do GN foi menor tanto em regime de queima constante quanto em regime de manutenção, caindo de 52% para 37% em média. A eficiência média do GLP c/c foi um ponto percentual maior em regime de queima constante do que a do GLP s/c (64% e 63%), mas a diferença é maior quando em manutenção (52% e 44%). Em qualquer dos casos a eficiência observada para o GLP mostrou-se maior que a do GN. Certamente que estes números poderiam ser bem melhores para o GN, o que envolveria ajustes de vazão do combustível, mistura ar/combustível mais apropriada e controle diferenciado da injeção de combustível por ocasião do ciclo de manutenção, resultando em menores taxas de CO e maior eficiência de queima. Este último aspecto, melhor controle em manutenção, vale tanto para o GLP quanto para o GN.

9.5 Conclusões

1- *As concentrações avaliadas para o SO_2 no três casos considerados e durante todo o processo são perfeitamente aceitáveis diante dos valores teto estipulados pela norma:* os valores teto para SO_2 são 105ppm. Os 10ppm máximos medidos para o GLP sem carga, 5ppm máximos medidos para o GLP com carga e os valores médios quase nulos medidos para o GN sem carga, ficaram todos bem abaixo deste valor teto.

2- *As concentrações avaliadas para o NO_x nos três casos considerados e durante todo o processo são aceitáveis diante dos valores teto estipulados pela norma:* os valores teto para o NO_x são 300ppm. Embora os valores de concentração medidos para o NO_x em relação ao seu teto não sejam comparativamente tão baixos quanto os valores medidos para o SO_2 em relação ao seu valor teto, ainda assim, pode-se dizer que os índices para o NO_x para os dois casos usando-se GLP são muito bons. Grosseiramente podemos dizer que os valores para o GLP variaram de 90 a 110ppm ficando, portanto, algo em torno de 1/3 do valor teto da norma. As medidas de NO_x avaliadas para GN são excelentes pois seus valores em torno de 4 a 5ppm são 20 vezes menores que os valores medidos para o GLP e em torno de 70 vezes menor que o limite legal permitido.

3- *As medições avaliadas conjuntamente nos indicam que, até se atingir a temperatura final desejada, há queima muito boa (completa):* a Figura 9-12 indica que a

queima dá-se à direita do ponto estequiométrico pois há 3,3%, 2,9% e $\pm 8\%$ de oxigênio em excesso nos três casos (GLP s/c, GLP c/c e GN s/c), conforme Figura 9-6, Figura 9-7 e Figura 9-8. Os pontos de operação para o GLP sem e com carga estão praticamente sobrepostos entre si devido à proximidade dos índices de CO₂.

4- Antes de se entrar no ciclo liga-desliga os valores para o CO estão dentro das normas: a norma prevê que os índices de CO para equipamentos estacionários não devem atingir 500ppm em tempo algum e que estas concentrações não devem ultrapassar 100ppm exceto por um período menor que 10min. Os pontos de operação caracterizados na Figura 9-12 são para baixos índices de CO e os índices normalizados são respeitados. Todavia, ao entrar no ciclo liga-desliga a operação não pode ser postergada por muito tempo pois suas concentrações extrapolam os limites normalizados. A geração de CO, ao invés de CO₂, não pode ser caracterizada na Figura 9-12, pois em qualquer momento sempre foi medido excesso de oxigênio na chaminé. Nestas circunstâncias, a geração de CO é devida ao ciclo acende-apaga que, inclusive na ignição inicial, contribuiu fortemente para a geração deste gás tóxico.

5- Nas condições operacionais em que opera o controlador do forno, os ciclos de manutenção produzem poluentes acima das normas: os percentuais de CO estão muito elevados quando no ciclo de manutenção e mesmo o GN que polui muito pouco se comparado com o GLP também extrapola os limites superiores. Um processo de *soft-start* precisa ser programado no controlador para que os valores baixem o suficiente e enquadrem-se dentro da norma legal. As medidas foram feitas para 100% da injeção de gás combustível quando da re-ignição no ciclo de manutenção, mas é certo que os resultados seriam diferentes para uma injeção melhor controlada. Novas medidas precisariam ser feitas para o CO em regime de manutenção para se comprovar o atendimento dos índices da norma.

6- O GN, em termos de emissão de poluentes, tem performance visivelmente superior ao GLP: O GLP é um gás combustível que polui pouco comparativamente a outros combustíveis, como por exemplo óleo diesel. Todavia, os índices de SO₂ e NO_x apresentados pelo GN mostraram-se bem menores que os do GLP, demonstrando que o GN é uma excelente opção para a geração de energia e em operações metalúrgicas com baixos índices de poluição ambiental.

7- A carga interna ao forno (massa metálica) tem efeito positivo na redução das emissões poluidoras: o ciclo de manutenção da temperatura é mais lento quando há carga no interior do forno, ou seja, a presença de uma massa para trocas calóricas afeta positivamente o

seu controle que se dá de forma menos brusca e com ciclos mais longos de acende-apaga do queimador. Como é nestes ciclos de acende-apaga que há a combustão incompleta do GLP e do GN, com a sua redução, a geração média de CO na manutenção reduz seus valores.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como muitos processos, e não somente processos industriais, envolvem a emissão de gases é óbvio que esta parcela da tecnologia tem lugar garantido no desenvolvimento que se desfigura para este século. O sensoriamento de gases bem como a pesquisa de novas tecnologias e o estudo das já disponíveis para fazê-lo constitui-se em largo campo de estudos para os próximos anos.

Como sugestão para trabalhos futuros temos a união de processos para a otimização de resultados. Os conhecimentos envolvendo a emissão de gases e os aspectos técnicos que envolvem seu sensoriamento podem ser explorados para o melhoramento de diversos processos produtivos. Neste caso entra também a engenharia de controle automático que tem lançado mão de muitos dispositivos sensores para gases e vem mostrando excelentes resultados na automatização dos mais variados ambientes de produção. É o caso exemplo para fornos siderúrgicos onde a parcela das emissões gasosas, uma vez conhecida qualitativa e quantitativamente, pode nortear a atuação de controladores eletrônicos no sentido de melhorar a qualidade do produto obtido mediante a adição automatizada de novos elementos ao banho.

A parte prática deste trabalho mostrou algumas das vantagens inerentes ao uso do gás natural como fonte alternativa para um desenvolvimento sustentável e focado na preservação das condições ambientais. Recentemente nossas reservas de GN foram veiculadas nos meios de comunicação como sendo quase o dobro da estimada. Atualmente acredita-se que passem de 600 bilhões de m³ e novas e promitentes pesquisas envolvendo seu uso terão lugar garantido nos meios acadêmicos.

A expansão e mesmo o aprofundamento dos aspectos técnicos dos sensores percorridos neste trabalho, e inclusive o desenvolvimento de aplicações específicas usando a características particulares destes, também figuram como alternativas a serem consideradas.

11 BIBLIOGRAFIA

- ADEOGUN, MICHAEL; Solid-State Micro-sensors - Viewpoints About This Technology ; fev., 2003; <http://www.sric-bi.com/> ;
- ANDERSON, GERALD & HADDEN, DAVID; “The Gas Monitoring Handbook” - ISBN 0-9661072-5-X, Softcover , Fully indexed. Published by: Avocet Press Inc ©1999;
- BACHARACH® (1)- Instruction 24-9400 Operation & Maintenance Rev. 0 – December 2000 / Environmental Combustion Analyzer Model 450;
- BACHARACH® (2)- Série de artigos referentes a combustão e parâmetros de análise dos gases resultantes. <http://www.bacharach-inc.com/> , Junho de 2003;
- BÖHM, GYÖRGY; “A Poluição do Ar de São Paulo – Limites de Tolerância”- <http://www.saudetotal.com/publico/poluicao/poluicao.htm> ;
- BOUDOVITCH,V.L. ; Artigo “Photoionization Detectors for Gas Monitors “; <http://www.product-search.co.uk/iet-pub.com/features/guide2001-02/chromdet.shtml> ; 2001;
- CALLISTER, W. D. Jr.; “Materials Science and Engineering – An Introduction”, Fifth Edition-John Wiley & Sons, Inc., 2000;
- CFC Reclamation & Recycling Service Inc. – “Gases and Related Definitions to Gas Processes” - <http://www.c-f-c.com/gaslink/docs/glosscyl.htm> - Julho/2003;
- CHOU, JACK; “HAZARDOUS GAS MONITORS – A Practical Guide to Selection, Operation and Applications” - ©2000 by International Sensor Technology, Inc.; Published by McGraw-Hill Book Company;
- CONPET ; “GLP Informações Técnicas”, “GN Informações Técnicas”; out 2003; <http://www.conpet.gov.br/> ;
- DELPHIAN CORPORATION, Copyright ©2003 - <http://www.delphian.com/catalytic.htm> - Northvale, NJ, USA - Última edição 23/09/2002;
- DFG - Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area; “List of MAK and BAT Values 2002 – Maximum Concentrations and Biological Tolerance Values at the Workplace” – Deutsche Forschungsgemeinschaft –Report No 38;
- EMS Measurement Technology - Artigo “Operation principle of solid state-sensor Technology”; Revised January 4, 2002; <http://www.bsa-site.nl/Downloads/Operation%20Principle.pdf>;

- HAAG, WERNER R. & WRENN, CHRISTOPHER; “Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors (PID)” – 1st Edition - 2002 by RAE System Inc.
- HOFFHEINS, B. ; “Solid State, Resistive Gas Sensors,” in “Handbook of Chemical and Biological Sensors”, R.F. Taylor and J.S. Schultz, eds., Philadelphia: Institute of Physics, 1996.
- HOOKER, STEPHANIE A.; “The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings”- Artigo “ Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development”; 2002; http://www.nrcorp.com/SAHooker_BCC_Nano_2002.pdf;
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Ministério da Indústria e do Comércio - Portaria nº 102 de 10 de junho de 1988;
- INTERNATIONAL SENSOR TECHNOLOGY - “IST Toxic and Combustible Gas Sensors For the Semiconductor Industry” – Informações adicionais sobre sensores de estado sólido; <http://www.intlsensor.com/pdf/sensors4semicond.pdf>;
- JOHNSON, R. COLIN; Artigo “Infrared camera enlisted to battle bioterrorism”; EE Times; <http://www.eetimes.com/story/OEG20020102S0032>, Jan 2002;
- KINKADE, BRIAN R.; Artigo “Bringing Nondispersive IR Spectroscopic Gas Sensors to the Mass Market”; Ion Optics, Inc.; <http://www.sensorsmag.com/articles/0900/83/main.shtml>, Ago 2000;
- MACINTYRE, ARCHIBALD J.; “Ventilação Industrial e Controle da Poluição”, © 1990 by LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 403 pág., 2a Edição,;
- MANGIERI, KAY; Artigo “Four Questions to Ask Yourself Before You Buy Gas Detection Monitors”; International Environmental Technology – Articles - Volume 11, Issue 4 - Annual Buyers' Guide 2001/2002 www.iet-pub.com, www.envirotechpubs.com, www.environmentaltechnologypublications.com;
- MONICON – Common Gas Hazards - http://www.monicon.com/index.php?open_file=ch - Jun, 2003;
- NBR 11175/90 – Incineração de resíduos sólidos perigosos – Padrões de desempenho. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - Copyright © Julho 1990 – 5 páginas.
- NBR 8969/85 – Poluição do Ar / Terminologia. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - Copyright © 1985.
- NET SAFETY MONITORING INC. - “Hydrogen Gas Detection - Application Information”; http://www.net-safety.com/PDF/Applications/Hydrogen_Applications.pdf, 2003;

- REF-01 (Autoria Omitida); "Photoionization Lamps" - Vitro Technology, Ltd. - www.vitrotech.com/pid_lamps.html; Jan/2003;
- REF-02 (Autoria Omitida); An overview of Solid State Gas Sensor Technology presented at UUU Jordanstown, Belfast, UU McGee College, Derry and TCD, Dublin. Spring 97/98, http://www.staff.ul.ie/caseyv/WebDocuments/SolidStateGasSensors_files/frame.htm;
- RICHTER, MATT & SPARTZ, MARTIN L. & SOLOMON, PETER R. & ROSENTAL, PETER A.; Artigo "THE IR FINGERPRINT: Using IR Absorption Spectrometry to Monitor Gases for Process Control" On-Line Technologies, Inc.; http://www.sensorsmag.com/articles/0599/0599_p14/;
- ST&T Biotech Inc.; "Sensor Technology - Semiconductor Gas Sensor"; <http://www.stt.com.tw/%E6%96%B0%E8%81%9E%E7%A8%BF-Semiconductor%20Gas%20Sensor.pdf>; mar, 2001;
- TOXIKON (1) - <http://www.toxikon.com.br/IN01.HTML#INICIO> - Instrução Normativa no1 da SSST de 20/12/1995 que regulamenta o Anexo 13-A (Avaliação das Concentrações de Benzeno em Ambientes de Trabalho) da Norma Regulamentadora no 15 do MTb, julho 2003;
- TOXIKON (2) – <http://www.toxikon.com.br/NR9.HTML#INICIO> - Norma Regulamentadora no 9 - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais - PPRA, aprovado pela Portaria MTb nº 3.214, de 8-6-78, julho 2003;
- TOXIKON (3) – <http://www.toxikon.com.br/A11NR15.HTML#INICIO> - Anexo 11 (Limites de Tolerância (LT)) da Norma Regulamentadora no 15 do MTb, julho 2003;
- TRAUTWEILER, STEPHAN & MOSIER, NICHOLAS & ZDANKIEWICZ, EDWARD; Artigo "New Silicon-Based Metal-Oxide Chemical Sensors"; <http://www.sensorsmag.com/articles/0999/index.htm>, 1999;
- VON BENKEN, CHRISTOPHER; Artigo "Next-Generation IR Gas Measurement"; Ion Optics, Inc.; <http://www.sensorsmag.com/articles/1098/nex1098/main.shtml>, Out 1999.

12 ANEXOS

12.1 NR 9 – PPRA / PROGRAMA DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS

Redação dada pela Portaria nº 25, de 29-12-1994 (DOU de 30-12-1994), republicada no DOU de 15-2-1995.

12.1.1 9.1 - DO OBJETO E CAMPO DE APLICAÇÃO

9.1.1 - Esta Norma Regulamentadora - NR estabelece a obrigatoriedade da elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Prevenção de Riscos Ambientais - PPRA, visando a preservação da saúde e da integridade dos trabalhadores, através da antecipação, reconhecimento, avaliação e conseqüente controle da ocorrência de riscos ambientais existentes ou que venham a existir no ambiente de trabalho, tendo em consideração a proteção do meio ambiente e dos recursos naturais.

9.1.2 - As ações do PPRA devem ser desenvolvidas no âmbito de cada estabelecimento da empresa, sob a responsabilidade do empregador, com a participação dos trabalhadores, sendo sua abrangência e profundidade dependentes das características dos riscos e das necessidades de controle.

9.1.2.1 - Quando não forem identificados riscos ambientais nas fases de antecipação ou reconhecimento, descritas nos itens 9.3.2 e 9.3.3, o PPRA poderá resumir-se às etapas previstas nas alíneas "a" e "f" do subitem 9.3.1.

9.1.3 - O PPRA é parte integrante do conjunto mais amplo das iniciativas da empresa no campo da preservação da saúde e da integridade dos trabalhadores, devendo estar articulado com o disposto nas demais NR, em especial com o Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional - PCMSO previsto na NR-7.

9.1.4 - Esta NR estabelece os parâmetros mínimos e diretrizes gerais a serem observados na execução do PPRA, podendo os mesmos ser ampliados mediante negociação coletiva de trabalho.

9.1.5 - Para efeito desta NR consideram-se riscos ambientais os agentes físicos, químicos e biológicos existentes nos ambientes de trabalho que, em função de sua natureza, concentração ou intensidade e tempo de exposição, são capazes de causar danos à saúde do trabalhador.

9.1.5.1 - Consideram-se agentes físicos diversas formas de energia a que possam estar expostos os trabalhadores, tais como ruído, vibrações, pressões anormais, temperaturas extremas, radiações ionizantes, radiações não ionizantes, bem como o infra-som e ultra-som.

9.1.5.2 - Consideram-se agentes químicos as substâncias, compostos ou produtos que possam penetrar no organismo pela via respiratória, nas formas de poeiras, fumos, névoas, neblinas, gases ou vapores, ou que, pela natureza da atividade de exposição, possam ter contato ou ser absorvidos pelo organismo através da pele ou por ingestão.

9.1.5.3 - Consideram-se agentes biológicos as bactérias, fungos, bacilos, parasitas, protozoários, vírus, entre outros.

12.1.2 9.2 - DA ESTRUTURA DO PPRA

9.2.1 - O Programa de Prevenção de Riscos Ambientais deverá conter, no mínimo, a seguinte estrutura:

a) planejamento anual com estabelecimento de metas, prioridades e cronograma;

- b) estratégia e metodologia de ação;
- c) forma de registro, manutenção e divulgação dos dados;
- d) periodicidade e forma de avaliação do desenvolvimento do PPRA.

9.2.1.1 - Deverá ser efetuada, sempre que necessário e pelo menos uma vez ao ano, uma análise global do PPRA para avaliação do seu desenvolvimento e realização dos ajustes necessários e estabelecimento de novas metas e prioridades.

9.2.2 - O PPRA deverá estar descrito num documento-base contendo todos os aspectos estruturais constantes do item 9.2.1.

9.2.2.1 - O documento-base e suas alterações e complementações deverão ser apresentados e discutidos na CIPA, quando existente na empresa, de acordo com a NR-5, sendo sua cópia anexada ao livro de atas desta Comissão.

9.2.2.2 - O documento-base e suas alterações deverão estar disponíveis de modo a proporcionar o imediato acesso às autoridades competentes.

9.2.3 - O cronograma previsto no item 9.2.1 deverá indicar claramente os prazos para o desenvolvimento das etapas e cumprimento das metas do PPRA.

12.1.3 9.3 - DO DESENVOLVIMENTO DO PPRA

9.3.1 - O Programa de Prevenção de Riscos Ambientais deverá incluir as seguintes etapas:

- a) antecipação e reconhecimento dos riscos;
- b) estabelecimento de prioridades e metas de avaliação e controle;
- c) avaliação dos riscos e da exposição dos trabalhadores;
- d) implantação de medidas de controle e avaliação de sua eficácia;
- e) monitoramento da exposição aos riscos;
- f) registro e divulgação dos dados.

9.3.1.1 - A elaboração, implementação, acompanhamento e avaliação do PPRA poderão ser feitas pelo Serviço Especializado em Engenharia de Segurança e em Medicina do Trabalho - SESMT ou por pessoa ou equipe de pessoas que, a critério do empregador, sejam capazes de desenvolver o disposto nesta NR.

9.3.2 - A antecipação deverá envolver a análise de projetos de novas instalações, métodos ou processos de trabalho, ou de modificação dos já existentes, visando identificar os riscos potenciais e introduzir medidas de proteção para sua redução ou eliminação.

9.3.3 - O reconhecimento dos riscos ambientais deverá conter os seguintes itens, quando aplicáveis:

- a) a sua identificação;
- b) a determinação e localização das possíveis fontes geradoras;
- c) a identificação das possíveis trajetórias e dos meios de propagação dos agentes no ambiente de trabalho;
- d) a identificação das funções e determinação do número de trabalhadores expostos;
- e) a caracterização das atividades e do tipo de exposição;
- f) a obtenção de dados existentes na empresa, indicativos de possível comprometimento da saúde decorrente do trabalho;
- g) os possíveis danos à saúde relacionados aos riscos identificados, disponíveis na literatura técnica;
- h) a descrição das medidas de controle já existentes.

9.3.4 - A avaliação quantitativa deverá ser realizada sempre que necessária para:

- a) comprovar o controle da exposição ou a inexistência dos riscos identificados na etapa de reconhecimento;
- b) dimensionar a exposição dos trabalhadores;

c) subsidiar o equacionamento das medidas de controle.

9.3.5 - DAS MEDIDAS DE CONTROLE

9.3.5.1 - Deverão ser adotadas as medidas necessárias e suficientes para a eliminação, a minimização ou o controle dos riscos ambientais sempre que forem verificadas uma ou mais das seguintes situações:

- a) identificação, na fase de antecipação, de risco potencial à saúde;
- b) constatação, na fase de reconhecimento, de risco evidente à saúde;
- c) quando os resultados das avaliações quantitativas da exposição dos trabalhadores excederem os valores dos limites previstos na NR-15 ou, na ausência destes, os valores de limites de exposição ocupacional adotados pela ACGIH - *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, ou aqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos;
- d) quando, através do controle médico da saúde, ficar caracterizado o nexo causal entre danos observados na saúde dos trabalhadores e a situação de trabalho a que eles ficam expostos.

9.3.5.2 - O estudo, desenvolvimento e implantação de medidas de proteção coletiva deverá obedecer a seguinte hierarquia:

- a) medidas que eliminem ou reduzam a utilização ou a formação de agentes prejudiciais à saúde;
- b) medidas que previnam a liberação ou disseminação desses agentes no ambiente de trabalho;
- c) medidas que reduzam os níveis ou a concentração desses agentes no ambiente de trabalho.

9.3.5.3 - A implantação de medidas de caráter coletivo deverá ser acompanhada de treinamento dos trabalhadores quanto aos procedimentos que assegurem a sua eficiência e de informação sobre as eventuais limitações de proteção que ofereçam.

9.3.5.4 - Quando comprovado pelo empregador ou instituição a inviabilidade técnica da adoção de medidas de proteção coletiva, ou quando estas não forem suficientes ou encontrarem-se em fase de estudo, planejamento ou implantação, ou ainda em caráter complementar ou emergencial, deverão ser adotadas outras medidas, obedecendo-se a seguinte hierarquia:

- a) medidas de caráter administrativo ou de organização do trabalho;
- b) utilização de equipamento de proteção individual - EPI.

9.3.5.5 - A utilização de EPI no âmbito do programa deverá considerar as Normas Legais e Administrativas em vigor e envolver, no mínimo:

- a) seleção do EPI adequado tecnicamente ao risco a que o trabalhador está exposto e à atividade exercida, considerando-se a eficiência necessária para o controle da exposição ao risco e o conforto oferecido segundo avaliação do trabalhador usuário;
- b) programa de treinamento dos trabalhadores quanto a sua correta utilização e orientação sobre as limitações de proteção que o EPI oferece;
- c) estabelecimento de normas ou procedimentos para promover o fornecimento, o uso, a guarda, a higienização, a conservação, a manutenção e a reposição do EPI, visando garantir as condições de proteção originalmente estabelecidas;
- d) caracterização das funções ou atividades dos trabalhadores, com a respectiva identificação dos EPIs utilizados para os riscos ambientais.

9.3.5.6 - O PPRA deve estabelecer critérios e mecanismos de avaliação da eficácia das medidas de proteção implantadas considerando os dados obtidos nas avaliações realizadas e no controle médico da saúde previsto na NR-7.

9.3.6 - DO NÍVEL DE AÇÃO

9.3.6.1 - Para os fins desta NR considera-se nível de ação o valor acima do qual devem ser iniciadas ações preventivas de forma a minimizar a probabilidade de que as exposições a agentes ambientais ultrapassem os limites de exposição. As ações devem incluir o monitoramento periódico da exposição, a informação aos trabalhadores e o controle médico.

9.3.6.2 - Deverão ser objeto de controle sistemático as situações que apresentem exposição ocupacional acima dos níveis de ação, conforme indicado nas alíneas que seguem:

a) para agentes químicos, a metade dos limites de exposição ocupacional considerados de acordo com a alínea "c" do subitem 9.3.5.1;

b) para o ruído, a dose de 0,5 (dose superior a 50%), conforme critério estabelecido na NR-15, Anexo nº 1, item 6.

9.3.7 - DO MONITORAMENTO

9.3.7.1 - Para o monitoramento da exposição dos trabalhadores e das medidas de controle, deve ser realizada uma avaliação sistemática e repetitiva da exposição a um dado risco, visando a introdução ou modificação das medidas de controle, sempre que necessário.

9.3.8 - DO REGISTRO DE DADOS

9.3.8.1 - Deverá ser mantido pelo empregador ou instituição um registro de dados, estruturado de forma a constituir um histórico técnico e administrativo do desenvolvimento do PPRA.

9.3.8.2 - Os dados deverão ser mantidos por um período mínimo de 20 anos.

9.3.8.3 - O registro de dados deverá estar sempre disponível aos trabalhadores interessados ou seus representantes e para as autoridades competentes.

12.1.4 9.4 - DAS RESPONSABILIDADES

9.4.1 - DO EMPREGADOR

I - estabelecer, implementar e assegurar o cumprimento do PPRA, como atividade permanente da empresa ou instituição;

9.4.2 - DOS TRABALHADORES

I - colaborar e participar na implantação e execução do PPRA;

II - seguir as orientações recebidas nos treinamentos oferecidos dentro do PPRA;

III - informar ao seu superior hierárquico direto ocorrências que, a seu julgamento, possam implicar riscos à saúde dos trabalhadores.

12.1.5 9.5 - DA INFORMAÇÃO

9.5.1 - Os trabalhadores interessados terão o direito de apresentar propostas e receber informações e orientações a fim de assegurar a proteção aos riscos ambientais identificados na execução do PPRA.

9.5.2 - Os empregadores deverão informar os trabalhadores de maneira apropriada e suficiente sobre os riscos ambientais que possam originar-se nos locais de trabalho e sobre os meios disponíveis para prevenir ou limitar tais riscos e para proteger-se dos mesmos.

12.1.6 9.6 - DAS DISPOSIÇÕES FINAIS

9.6.1 - Sempre que vários empregadores realizem simultaneamente atividades no mesmo local de trabalho terão o dever de executar ações integradas para aplicar as medidas previstas no PPRA visando a proteção de todos os trabalhadores expostos aos riscos ambientais.

9.6.2 - O conhecimento e a percepção que os trabalhadores têm do processo de trabalho e dos riscos ambientais presentes, incluindo os dados consignados no Mapa de Riscos, previsto na NR-5, deverão ser considerados para fins de planejamento e execução do PPRA em todas as suas fases.

9.6.3 - O empregador deverá garantir que, na ocorrência de riscos ambientais nos locais de trabalho que coloquem em situação de grave e iminente risco um ou mais trabalhadores, os mesmos possam interromper de imediato as suas atividades, comunicando o fato ao superior hierárquico direto para as devidas providências

.NR - 15 - ANEXO Nº 11 - AGENTES QUÍMICOS CUJA INSALUBRIDADE É CARACTERIZADA POR LIMITE DE TOLERÂNCIA E INSPEÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO

1. Nas atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos a agentes químicos, a caracterização de insalubridade ocorrerá quando forem ultrapassados os limites de tolerância constantes no Quadro Nº 1 deste Anexo.
2. Todos os valores fixados no Quadro Nº 1 – Tabela de Limites de Tolerância - são válidos para absorção apenas por via respiratória.
3. Todos os valores fixados no Quadro Nº 1 como "Asfíxiantes Simples" determinam que nos ambientes de trabalho, em presença destas substâncias a concentração mínima de oxigênio deverá ser dezoito por cento em volume. As situações nas quais a concentração de oxigênio estiver abaixo deste valor serão consideradas de risco grave e iminente.
4. Na coluna "VALOR TETO" estão assinalados os agentes químicos cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho.
5. Na coluna "ABSORÇÃO TAMBÉM PELA PELE" estão assinalados os agentes químicos que podem ser absorvidos, por via cutânea, e portanto exigindo na sua manipulação, o uso de luvas adequadas, além do EPI necessário à proteção de outras partes do corpo.
6. A avaliação das concentrações dos agentes químicos através de métodos de amostragem instantânea, de leitura direta ou não, deverá ser feita pelo menos em 10 (dez) amostragens, para cada ponto ao nível respiratório do trabalhador. Entre cada uma das amostragens deverá haver um intervalo de, no mínimo, 20 (vinte) minutos.
7. Cada uma das concentrações obtidas nas referidas amostragens não deverá ultrapassar os valores obtidos na equação que segue, sob pena de ser considerada situação de risco grave e iminente.

Valor máximo = L.T. x F.D.

Onde: L.T. = limite de tolerância para o agente químico, segundo o Quadro Nº 1.
F.D.= fator de desvio, segundo definido no Quadro Nº 2.

QUADRO Nº 2

L.T. (ppm ou mg/m³)	F.D.
0 a 1	3
1 a 10	2
10 a 100	1,5
100 a 1000	1,25
acima de 1000	1,1

8. O limite de tolerância será considerado excedido quando a média aritmética das concentrações ultrapassar os valores fixados no Quadro Nº 1.
9. Para os agentes químicos que tenham "VALOR TETO" assinalado no Quadro Nº 1 (TABELA DE LIMITES DE TOLERÂNCIA) considerar-se-á excedido o limite de tolerância, quando qualquer uma das concentrações obtidas nas amostragens ultrapassar os valores fixados no mesmo Quadro.

10. Os limites de tolerância fixados no Quadro N° 1 são válidos para jornadas de trabalho de até 48 horas por semana, inclusive.

10.1 Para jornadas de trabalho que excedam as 48 horas semanais dever-se-á cumprir o disposto no art. 60 da CLT.

Quadro I do Anexo 11 da NR-15 /// Tabela de Limites de Tolerância

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Acetaldeído	.	.	78	140	máximo
Acetato de cellosolve	.	+	78	420	médio
Acetato de éter monoetílico de etileno glicol (vide acetato de cellosolve)	.	.	-	-	-
Acetato de etila	.	.	310	1090	mínimo
Acetato de 2-etóxi etila (vide acetato de cellosolve)	.	.	-	-	-
Acetileno	.	.	Asfixiante simples		-
Acetona	.	.	780	1870	mínimo
Acetonitrila	.	.	30	55	máximo
Ácido acético	.	.	8	20	médio
Ácido cianídrico	.	+	8	9	máximo
Ácido clorídrico	+	.	4	5,5	máximo
Ácido crômico (névoa)	.	.	-	0,04	máximo
Ácido etanóico (vide ácido acético)	.	.	-	-	-
Ácido fluorídrico	.	.	2,5	1,5	máximo
Ácido fórmico	.	.	4	7	médio
Ácido metanóico (vide ácido fórmico)	.	.	-	-	-
Acrilato de metila	.	+	8	27	máximo
Acrilonitrila	.	+	16	35	máximo
Álcool isoamílico	.	.	78	280	mínimo
Álcool n-butílico	+	+	40	115	máximo
Álcool isobutílico	.	.	40	115	médio
Álcool sec-butílico (2-butanol)	.	.	115	350	médio
Álcool terc-butílico	.	.	78	235	médio
Álcool etílico	.	.	780	1480	mínimo
Álcool furfúrico	.	+	4	15,5	médio

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Álcool metil amílico (vide metil isobutil carbinol)	.	.	-	-	-
Álcool metílico	.	+	156	200	máximo
Álcool n-propílico	.	+	156	390	médio
Álcool isopropílico	.	+	310	765	médio
Aldeído acético (vide acetaldeído)	.	.	-	-	-
Aldeído fórmico (vide formaldeído)	.	.	-	-	-
Amônia	.	.	20	14	médio
Anidrido sulfuroso (vide dióxido de enxofre)	.	.	-	-	-
Anilina	.	+	4	15	máximo
Argônio	.	.	Asfixiante simples		-
Arsina (arsenamina)	.	.	0,04	0,16	máximo
Brometo de etila	.	.	156	695	máximo
Brometo de metila	.	+	12	47	máximo
Bromo	.	.	0,08	0,6	máximo
Bromoetano (vide brometo de etila)	.	.	-	-	-
Bromofórmio	.	+	0,4	4	médio
Bromometano (vide brometo de metila)	.	.	-	-	-
1,3 Butadieno	.	.	780	1720	médio
n-Butano	.	.	470	1090	médio
n-Butanol (vide álcool n-butílico)	.	.	-	-	-
sec-Butanol (vide álcool sec-butílico)	.	.	-	-	-
Butanona (vide metil etil cetona)	.	.	-	-	-
1-Butanotiol (vide butil mercaptana)	.	.	-	-	-
n-Butilamina	+	+	4	12	máximo
Butil cellosolve	.	+	39	190	médio
n-Butil mercaptana	.	.	0,4	1,2	médio
2-Butóxi etanol (vide butil cellosolve)	.	.	-	-	-
Cellosolve (vide 2-etóxi etanol)	.	.	-	-	-
Chumbo	.	.	-	0,1	máximo
Cianeto de metila (vide acetonitrila)	.	.	-	-	-
Cianeto de vinila (vide acrilonitrila)	.	.	-	-	-
Cianogênio	.	.	8	16	máximo
Ciclohexano	.	.	235	820	médio

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Ciclohexanol	.	.	40	160	máximo
Ciclohexilamina	.	+	8	32	máximo
Cloreto de carbonila (vide fosgênio)	.	.	-	-	-
Cloreto de etila	.	.	780	2030	médio
Cloreto de fenila (vide cloro benzeno)	.	.	-	-	-
Cloreto de metila	.	.	78	165	máximo
Cloreto de metileno	.	.	156	560	máximo
Cloreto de vinila	+	.	156	398	máximo
Cloreto de vinilideno	.	.	8	31	máximo
Cloro	.	.	8	2,3	máximo
Clorobenzeno	.	.	59	275	médio
Clorobromometano	.	.	156	820	máximo
Cloroetano (vide cloreto de etila)	.	.	-	-	-
Cloroetileno (vide cloreto de vinila)	.	.	-	-	-
Clorodifluormetano (Freon 22)	.	.	780	2730	mínimo
Clorofórmio	.	.	20	94	máximo
1-Cloro 1-nitropropano	.	.	16	78	máximo
Cloroprene	.	+	20	70	máximo
Cumeno	.	+	39	190	máximo
Decaborano	.	+	0,04	0,25	máximo
Demeton	.	+	0,008	0,08	máximo
Diamina (vide hidrazina)	.	.	-	-	-
Diborano	.	.	0,08	0,08	máximo
1,2-Dibromoetano	.	+	16	110	médio
o-Diclorobenzeno	.	.	39	235	máximo
Diclorodifluormetano (Freon 12)	+	.	780	3860	mínimo
1,1 Dicloroetano	.	.	156	640	médio
1,2 Dicloroetano	.	.	39	156	máximo
1,1 Dicloroetileno (vide cloreto de vinilideno)	.	.	-	-	-
1,2 Dicloroetileno	.	.	155	615	médio
Diclorometano (vide cloreto de metileno)	.	.	-	-	-
1,1-Dicloro-1-nitroetano	+	.	8	47	máximo
1,2 Dicloropropano	.	.	59	275	máximo
Diclorotetrafluoretano (Freon 114)	.	.	780	5460	mínimo
Dietil amina	.	.	20	59	médio

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Dietil éter (vide éter etílico)	.	.	-	-	-
2,4 Diisocianato de tolueno (TDI)	+	.	0,016	0,11	máximo
Diisopropilamina	.	+	4	16	máximo
Dimetilacetamida	.	+	8	28	máximo
Dimetilamina	.	+	8	14	médio
Dimetilformamida	.	.	8	24	médio
1,1 Dimetil hidrazina	.	+	0,4	0,8	máximo
Dióxido de carbono	.	.	3900	7020	mínimo
Dióxido de cloro	.	.	0,08	0,25	máximo
Dióxido de enxofre	.	.	4	10	máximo
Dióxido de nitrogênio	+	.	4	7	máximo
Dissulfeto de carbono	.	+	16	47	máximo
Estibina	.	.	0,08	0,4	máximo
Estireno	.	.	78	328	médio
Etanal (vide acetaldeído)	.	.	-	-	-
Etano	.	.	Asfíxiante simples		-
Etanol (vide álcool etílico)	.	.	-	-	-
Etanotiol (vide etil mercaptana)	.	.	-	-	-
Éter dicloroetílico	.	+	4	24	máximo
Éter etílico	.	.	310	940	médio
Éter monobutílico do etileno glicol (vide butil cellosolve)	.	.	-	-	-
Éter monoetílico do etileno glicol (vide cellosolve)	.	.	-	-	-
Éter monometílico do etileno glicol (vide metil cellosolve)	.	.	-	-	-
Etilamina	.	.	8	14	máximo
Etilbenzeno	.	.	78	340	médio
Etileno	.	.	Asfíxiante simples		-
Etilenoimina	.	+	0,4	0,8	máximo
Etil mercaptana	.	.	0,4	0,8	médio
n-Etil morfolina	.	+	16	74	médio
2-Etoxietanol	.	+	78	290	médio
Fenol	.	+	4	15	máximo

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Fluortriclorometano (Freon 11)	.	.	780	4370	médio
Formaldeído (formol)	+	.	1,6	2,3	máximo
Fosfina (Fosfamina)	.	.	0,23	0,3	máximo
Fosgênio	.	.	0,08	0,3	máximo
Freon 11 (vide fluortriclorometano)	.	.	-	-	-
Freon 12 (vide diclorodifluormetano)	.	.	-	-	-
Freon 22 (vide clorodifluormetano)	.	.	-	-	-
Freon 113 (vide 1,1,2 tricloro-1,2,2-trifluoretano)	.	.	-	-	-
Freon 114 (vide diclorotetrafluoretano)	.	.	-	-	-
Gás amoníaco (vide amônia)	.	.	-	-	-
Gás carbônico (vide dióxido de carbono)	.	.	-	-	-
Gás cianídrico (vide ácido cianídrico)	.	.	-	-	-
Gás clorídrico (vide ácido clorídrico)	.	.	-	-	-
Gás sulfídrico	.	.	8	12	máximo
Hélio	.	.	Asfixiante simples		-
Hidrazina	.	+	0,08	0,08	máximo
Hidreto de antimônio (vide Estibina)	.	.	-	-	-
Hidrogênio	.	.	Asfixiante simples		-
Isobutanol (vide álcool Isobutílico)	.	.	-	-	-
Isopropilamina	.	.	4	9,5	médio
Isopropiolbenzeno (vide cumeno)	.	.	-	-	-
Mercúrio (todas as formas exceto orgânicas)	.	.	-	0,04	máximo
Metacrilato de metila	.	.	78	320	mínimo
Metano	.	.	Asfixiante simples		-
Metanol (vide álcool metílico)	.	.	-	-	-
Metilamina	.	.	8	9,5	máximo
Metil cellosolve	.	+	20	60	máximo
Metil ciclohexanol	.	.	39	180	médio
Metil clorofórmio	.	.	275	1480	médio
Metil demeton	.	+	-	0,4	máximo
Metil etil cetona	.	.	155	460	médio

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Metil isobutilcarbinol	.	+	20	78	máximo
Metil mercaptana (metanotiol)	.	.	0,4	0,8	médio
2-Metóxil etanol (vide metil cellosolve)	.	.	-	-	-
Monometil hidrazina	+	+	0,16	0,27	máximo
Monóxido de carbono	.	.	39	43	máximo
Negro de Fumo	.	.	-	3,5	máximo
Neônio	.	.	Asfíxiante simples		-
Níquel carbonila (níquel tetracarbonila)	.	.	0,04	0,28	máximo
Nitrato de n-propila	.	.	20	85	máximo
Nitroetano	.	.	78	245	médio
Nitrometano	.	.	78	195	máximo
1-Nitropropano	.	.	20	70	médio
2-Nitropropano	.	.	20	70	médio
Óxido de etileno	.	.	39	70	máximo
Óxido nítrico (NO)	.	.	20	23	máximo
Óxido nitroso (N ₂ O)	.	.	Asfíxiante simples		-
Ozona	.	.	0,08	0,16	máximo
Pentaborano	.	.	0,004	0,008	máximo
n-Pentano	.	+	470	1400	mínimo
Percloroetileno	.	.	78	525	médio
Piridina	.	.	4	12	médio
n-Propano	.	.	Asfíxiante simples		-
n-Propanol (vide álcool n-propílico)	.	.	-	-	-
iso-Propanol (vide álcool isopropílico)	.	.	-	-	-
Propanona (vide acetona)	.	.	-	-	-
Propileno	.	.	Asfíxiante simples		-
Propileno imina	.	+	1,6	4	máximo
Sulfato de dimetila	+	+	0,08	0,4	máximo
Sulfeto de hidrogênio (vide gás sulfídrico)	.	.	-	-	-
Systox (vide demeton)	.	.	-	-	-
1,1,2,2, Tetrabromoetano	.	.	0,8	11	médio
Tetracloroeto de carbono	.	+	8	50	máximo

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m ³ **	
Tetracloroetano	.	+	4	27	máximo
Tetracloroetileno (vide percloroetileno)	.	.	-	-	-
Tetrahidrofurano	.	.	156	460	máximo
Tolueno (toluol)	.	+	78	290	médio
Tolueno -2,4 - diisocianato (TDI) (vide diisocianato de tolueno)	.	.	-	-	-
Tribromoetano (vide bromofórmio)	.	.	-	-	-
Tricloreto de vinila (vide 1,1,2 tricloroetano)	.	.	-	-	-
1,1,1 Tricloroetano (vide metil clorofórmio)	.	.	-	-	-
1,1,2 Tricloroetano	.	+	8	35	médio
Tricloroetileno	.	.	78	420	máximo
Triclorometano (vide clorofórmio)	.	.	-	-	-
1,2,3 Tricloropropano	.	.	40	235	máximo
1,1,2 Tricloro - 1,2,2 trifluoretano (Freon 113)	.	.	780	5930	médio
Trietilamina	.	.	20	78	máximo
Trifluormonobromometano	.	.	780	4760	médio
Vinilbenzeno (vide estireno)	.	.	-	-	-
Xileno (xilol)	.	+	78	340	médio

* ppm = partes de vapor ou gás por milhão de partes de ar contaminado

** mg/m³ = miligramas por metro cúbico de ar

Obs.: O benzeno foi retirado desta tabela conforme portaria nº 3, de 10/03/1994 – (DOU, 16/03/1994).

12.2 Tabela de medidas para o GLP com o forno sem carga

Tabela 12.1 – Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GLP sem carga em seu interior.

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
0,00	12,3	181,84	38,72	5,68	689,21	22,63	129,62	19,86	0,57	20,44	0,76	0,05	293,92	32,11	0,93	33,03	1,22	0,05
0,25	5,86	173,97	59,83	9,93	679,47	22,64	35,31	67,62	0,79	68,41	0,5	0,04	160,8	62,5	0,73	63,23	0,47	0,05
0,50	3,64	60,63	62,92	11,4	689,87	22,64	19,1	112,15	0,64	112,8	0,05	0,03	48,82	90,3	0,52	90,82	0,04	0,05
0,75	3,1	14,93	63,63	11,75	690,63	22,65	15,8	133,84	0,57	134,41	0	0,03	11,66	104,52	0,45	104,97	0	0,05
1,00	2,9	3,56	63,03	11,88	711,62	22,64	14,64	143,36	0,45	143,81	0	0,03	2,75	110,73	0,35	111,08	0	0,06
1,25	2,82	0,06	63,24	11,94	708,99	22,65	14,17	146,26	0,41	146,66	0	0,03	0,05	112,46	0,31	112,78	0	0,04
1,50	2,72	0	65,15	12,01	665,25	22,64	13,55	151,14	0,38	151,52	0	0,03	0	115,53	0,29	115,83	0	0,02
1,75	3,02	0	66,15	11,81	631,76	22,65	15,32	146,5	0,36	146,86	0	0,03	0	113,89	0,28	114,17	0	0,02
2,00	3,38	0	64,24	11,57	667,22	22,65	17,48	133,51	0,29	133,79	0	0,03	0	105,91	0,23	106,14	0	0,04
2,25	3,29	0	65,16	11,63	647,83	22,65	16,93	131,11	0,31	131,42	0	0,03	0	103,48	0,24	103,72	0	0,03
2,50	3,32	0	65,4	11,61	640,85	22,65	17,15	129,95	0,33	130,28	0	0,03	0	102,77	0,26	103,03	0	0,03
2,75	3,32	0	64,68	11,61	658,6	22,65	17,1	130,94	0,29	131,23	0	0,03	0	103,5	0,23	103,73	0	0,03
3,00	3,33	0	65,58	11,6	636,31	22,66	17,21	129,29	0,29	129,57	0	0,03	0	102,3	0,23	102,53	0	0,04
3,25	3,36	0	65,38	11,58	640,22	22,67	17,37	127,96	0,31	128,27	0	0,03	0	101,41	0,25	101,65	0	0,04
3,50	3,32	0	65,34	11,61	642,26	22,67	17,15	128,38	0,31	128,69	0	0,03	0	101,53	0,25	101,77	0	0,03
3,75	3,35	0	65,43	11,59	639,33	22,67	17,32	127,47	0,33	127,8	0	0,03	0	100,96	0,26	101,23	0	0,04
4,00	3,26	0	65,17	11,65	648,22	22,68	16,77	128,29	0,29	128,58	0	0,03	0	101,1	0,23	101,33	0	0,03
4,25	3,21	0	65,18	11,68	649,78	22,69	16,45	129,95	0,24	130,19	0	0,03	0	102,1	0,19	102,28	0	0,03
4,50	3,2	0	65,32	11,69	646,66	22,7	16,39	130,53	0,26	130,79	0	0,03	0	102,5	0,21	102,71	0	0,03
4,75	3,16	0	70,08	11,71	532,08	22,7	16,18	131,69	0,31	132	0	0,03	0	103,2	0,24	103,44	0	0,04
5,00	7,24	23,15	55,61	9,02	709,31	22,71	48,08	110,66	0,07	110,74	0	0,07	23,56	112,62	0,07	112,69	0	0,03
5,25	4,21	141,65	68,53	11,02	540,91	22,71	22,84	110	0,33	110,34	0	0,05	117,96	91,61	0,28	91,88	0	0,08
5,50	8,97	170,29	54,07	7,88	656,91	22,71	68,09	89,39	0,1	89,49	0,08	0,09	198,34	104,12	0,11	104,23	0,09	0,03
5,75	5,75	201,84	57,96	10,01	723,59	22,72	34,34	107,6	0,33	107,94	0,3	0,05	185,13	98,69	0,31	99	0,28	0,05
6,00	6,98	274,99	63,7	9,19	558,68	22,72	45,44	85,09	0,29	85,37	0,27	0,07	274,64	84,98	0,29	85,26	0,27	0,02
6,25	8,41	179,55	52,57	8,25	710,38	22,73	61,04	96,34	0,21	96,56	0,35	0,08	199,85	107,24	0,24	107,47	0,39	0,03
6,50	5,47	284,78	64,01	10,19	603,25	22,73	32,08	98,17	0,41	98,57	0,66	0,05	256,52	88,42	0,37	88,79	0,59	0,06
6,75	9,41	286,47	54,64	7,59	625,38	22,76	74,12	79,87	0,21	80,09	0,99	0,1	346,42	96,59	0,26	96,85	1,2	0,04
7,00	6,4	243,92	56,59	9,57	724,61	22,76	39,98	102,39	0,33	102,72	0,8	0,06	233,85	98,16	0,32	98,48	0,77	0,04
7,25	6,82	360,11	64,78	9,3	542,15	22,77	43,86	83,76	0,31	84,07	1,18	0,08	355,54	82,7	0,31	83,01	1,16	0,03

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
7,50	10,35	255,36	47,76	6,96	686,76	22,77	88,92	86,25	0,12	86,37	0,97	0,1	336,53	113,66	0,16	113,82	1,28	0,03
7,75	6,54	306,28	56,93	9,48	711,26	22,79	41,27	96,76	0,36	97,12	1,03	0,06	296,55	93,69	0,35	94,03	1	0,06
8,00	8,28	454,94	61,23	8,33	557,49	22,79	59,35	74,58	0,24	74,81	1,3	0,09	500,99	82,12	0,26	82,39	1,44	0,03
8,25	9,74	322,54	48,4	7,37	711,35	22,81	78,97	87,16	0,19	87,35	1,14	0,09	401,58	108,52	0,24	108,75	1,42	0,04
8,50	6,25	372,17	61,82	9,67	621,99	22,81	38,6	93,45	0,38	93,83	1,26	0,06	353,1	88,66	0,36	89,02	1,19	0,06
8,75	9,64	378,66	56,05	7,44	590,24	22,83	77,49	75,73	0,17	75,9	1,68	0,1	467,34	93,47	0,21	93,68	2,07	0,04
9,00	8,33	327,3	52,1	8,3	722,05	22,84	60,02	88,9	0,24	89,13	1,16	0,09	361,97	98,31	0,26	98,57	1,28	0,04
9,25	6,45	541,35	66,52	9,54	517,37	22,86	40,4	81,86	0,33	82,19	1,63	0,08	520,92	78,77	0,32	79,09	1,57	0,09
9,50	10,98	437,2	49,23	6,55	627,55	22,86	100,15	73,75	0,14	73,89	1,72	0,13	612,48	103,31	0,2	103,52	2,41	0,04
9,75	7,54	385,27	53,75	8,82	729,25	22,87	51,04	93,7	0,31	94,01	1,47	0,08	400,72	97,45	0,32	97,78	1,53	0,05
10,00	7,47	535,89	63,59	8,87	542,25	22,86	50,35	76,07	0,33	76,4	2,32	0,09	554,79	78,75	0,35	79,09	2,4	0,04
10,25	11,7	425,35	44,49	6,07	651,7	22,87	115,16	76,23	0,12	76,35	2,12	0,12	642,76	115,2	0,18	115,38	3,2	0,03
10,50	7,17	483,61	55,15	9,07	718,39	22,88	47,23	90,96	0,36	91,32	1,93	0,07	489,59	92,09	0,36	92,45	1,95	0,06
10,75	9,11	562,55	58,75	7,78	566,93	22,9	69,9	68,62	0,21	68,83	2,45	0,1	663,24	80,9	0,25	81,15	2,88	0,04
11,00	10,33	418,11	45,88		716,21	22,9		81,61	0,17	81,78	1,97	0,11	550,07	107,37	0,22	107,59		0,04
11,25	7,13	580	57,64	9,09	670,5	22,92		86,16	0,38	86,55	2,07	0,07	585,65	87	0,39	87,39	2,09	0,08
11,50	10,16	667,79	54,81	7,09	584,03	22,92	85,48	65,64	0,19	65,83	2,53	0,11	863,93	84,92	0,25	85,16	3,27	0,04
11,75	9,46	498,31	48,38	7,55	726,14	22,93	74,8	85,17	0,24	85,41	2,22	0,1	605,4	103,47	0,29	103,76	2,69	0,04
12,00	7,5		64,7	8,85	519,16	22,94	50,6	80,29		80,65	2,15		651,65	83,28	0,37	83,66	2,23	
12,25	11,71	553,05	47,97	6,07	602,37	22,95	115,29	64,23	0,1	64,33	2,66	0,13	836,54	97,15	0,14	97,3	4,02	0,04
	9,31		48,4	7,65		22,96	72,64		0,31	81,34		0,1	566,99		0,37	97,53	2,78	0,05
12,75	7,73		63,08	8,69	541,6	22,97	53,07	71,43	0,33	71,76	2,72		753,74	75,4	0,35	75,76	2,87	0,04
13,00		566,19	42,26	5,61	633,85	22,97	132,16		0,1	66,48	2,74	0,13	926,71	108,65		108,81	4,48	0,04
13,25	8,33		51,44	8,3	732,68	22,98	59,95	83,6		83,93	2,44	0,09	575,47	92,45	0,37		2,7	0,06
13,50	8,38		61,22	8,26	551,65	22,99	60,55	67,13		67,39	2,67	0,09	816,94	74,55	0,29		2,97	0,04
13,75	12,62	578,47		5,47	650,55	23,02	137,91	68,62	0,1		2,51	0,13	971,33	115,22	0,16	115,38		0,04
14,00	8,11	626,29	53,61		703,31		57,29	81,78	0,33	82,11		0,08	680,53	88,86	0,36	89,22	2,7	
14,25	9,81	725,11	56,92	7,32		23,02	79,92	61,08	0,24	61,32	2,95		908,62	76,54	0,3	76,84	3,69	0,04
	11,59	525,76	39,55	6,15	727,45		112,53	74,33	0,12	74,45	2,59	0,12		110,92	0,18	111,1	3,87	0,04
14,75	7,85	676,26	63,81	8,62	523,84	23,03		75,65	0,38	76,03	2,71	0,07	720,24		0,41	80,98	2,89	0,09
15,00		605,85	45,85	5,77	603,33	23,06	125,77		0,1	59,52	2,97	0,12	963,24	94,49		94,64	4,72	0,04
15,25	9,99		46,23	7,2	730,37	23,07	82,91	78,71		78,93	2,65	0,1	664,23	100,33	0,27		3,38	0,05
15,50	8,03	710,03		8,5	542,8	23,08	56,36	69,94	0,36		2,96	0,08	766,7	75,52	0,39	75,91		0,05
15,75	12,84	693,39	40,06		630,91	23,1	143,92	60,34	0,07	60,41		0,15	1195,26	104,01	0,12	104,14	5,69	
16,00	8,92	681,48	49,62		733,13	23,1	67,3	81,11	0,29	81,4		0,09	790,76	94,12	0,33	94,46	3,46	

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
16,25	8,6	837,59	60,56	8,12		23,12	63,15	64,31	0,31	64,62	3,32		946,49	72,67	0,35	73,02	3,75	0,05
	12,96	648,82	37,68	5,24	650,74		147,62	65,55	0,1	65,65	3,2	0,14		114,78	0,17	114,95	5,6	0,04
16,75	8,38	673,61	52,41	8,27	711,87	23,14		79,54	0,29	79,83	3,02	0,08	747,62		0,32	88,6	3,36	0,05
17,00		792,32	57,41	7,4	562,47	23,13	78,26		0,21	60,8	3,28	0,1	983,34	75,19		75,46	4,07	0,05
17,25	12,65		38,61	5,45	662,82	23,14	138,62	67,04		67,14	2,99	0,13	1035,04	112,94	0,16		5,03	0,05
17,50	8,26	675,04		8,35	684,87	23,18	59,06	76,31	0,33		2,92	0,08	742,32	83,92	0,37	84,29		0,07
17,75	10,73	820,32	53,43		576,27	23,17	95,3	55,79	0,19	55,98		0,11	1120,92	76,23	0,26	76,49	4,96	
18,00	11,55	675,25	40,24	6,17		23,18	111,67	69,78	0,14	69,92	3,17		1003,82	103,73	0,21	103,94	4,72	0,05
	7,81	947,23	63,2	8,64	534,96		53,88	74	0,36	74,35	3,3	0,08		78,59	0,38	78,97	3,5	0,09
18,50	12,57	821,24	43,58	5,5	604,79	23,19		54,96	0,05	55,01	3,74	0,13	1370,1		0,08	91,77	6,24	0,06
18,75		672,92	43,56	6,78	731,51	23,2	93,71		0,19	74,27	3,13	0,11	911,51	100,34		100,6	4,24	0,06
19,00	8,4		60,85	8,25	556,65	23,23	60,7	65,55		65,91	3,77	0,1	1031,67	72,91	0,4		4,2	0,05
19,25	13,09	843,34		5,16	640,21	23,24	151,3	60,84	0,02		3,82	0,14	1500,31	108,23	0,04	108,27		0,05
19,50	9,19	823,87	49,41		721,35	23,23	70,89	79,46	0,26	79,72		0,09	978,02	94,33	0,31	94,64	3,39	
19,75	9,8	970,87	56,83	7,33		23,25	79,69	58,35	0,29	58,64	3,69		1215,59	73,06	0,36	73,42	4,62	0,05
	12,94	716,18	36,03	5,25	671,68		147,03	63,65	0,05	63,7	3,4	0,14		111,2	0,08	111,28	5,95	0,05
20,25	8,24	831,43	56,95	8,36	634,51	23,28		75,4	0,33	75,74	3,21	0,08	913		0,37	83,17	3,53	0,08
20,50		849,71	49,33	6,12	586,6	23,28	113,35		0,17	52,73	3,82	0,12	1274,13	78,81		79,06	5,73	0,05
20,75	11,89		37,89	5,95	727,62	23,29	119,28	69,78		69,89	3,38	0,14	1088,38	107,64	0,18		5,22	0,06
21,00	8,32	1061,58		8,3	547,29	23,3	59,69	68,37	0,33		3,36	0,08	1173,19	75,56	0,37	75,93		0,17
21,25	13,17	992,27	39,29		614,35	23,32	153,69	53,3	0,05	53,35		0,14	1783,6	95,81	0,09	95,9	6,76	
21,50	10,44	811,45	44,37	6,91		23,31	90,18	73,67	0,21	73,88	3,28		1078,49	97,91	0,29	98,19	4,35	0,07
	9,31	966,26	58,43	7,65	561,64		72,48	57,86	0,24	58,1	3,8	0,1		69,37	0,29	69,66	4,55	0,06
22,00	13,6	760,98	32	4,82	664,9	23,34		58,93	0,02	58,96	3,7	0,14	1449,95		0,05	112,33	7,04	0,05
22,25		794,15	53,78	8,13	676,43	23,34	62,92		0,33	74,58	3,34	0,08	896,11	83,78		84,15	3,76	0,09
22,50		884,52	50,2	6,22	582,24	23,35	110,24		0,14	51,54	3,7	0,11	1306,18	75,9		76,11	5,46	0,06
22,75	12,06		36,86	5,84	728,83	23,36	123,3	67,38		67,49	3,26	0,13	1094,01	105,93	0,19		5,12	0,07
23,00	8,55	1011,83		8,16	548,92	23,38	62,42	65,31	0,36		3,61	0,08	1138,43	73,48	0,4	73,88		0,18
23,25	13,38	844,39	38,17		612,22	23,39	160,75	51,73	0,02		4,07	0,13	1561,07	95,64	0,04	95,68		0,06
23,50	10,8	721,27	43,12		727,72	23,39	96,62	70,35	0,21	70,57		0,12	992,56	96,82	0,3	97,11	4,59	
23,75	8,91	1128,66	59,26	7,92		23,41	67,06	59,84	0,26	60,11	3,42		1308,68	69,39	0,3	69,69	3,97	0,06
	13,72	883,71	31,37	4,74	661,36		172,58	56,78	0	56,78	3,47	0,15		109,94	0	109,94	6,71	0,05
24,25	8,76	914,99	53,7	8,02	668,48	23,43		74,41	0,31	74,72	3,21	0,09	1047,66		0,36	85,55	3,68	0,07
24,50		1100,58	50,07	6,2	581,34	23,43	110,7		0,14	50,38	3,78	0,12	1629,87	74,4		74,62	5,6	0,06
24,75	12,54		34,69	5,52	719,16	23,44	135,54	63,32		63,41	3,22	0,13	1354,1	105,3	0,16		5,35	0,06

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
25,00	8,68	923,33		8,07	547,74	23,45	64,12	66,71		67,07	3,38	0,08	1050,24	75,88	0,41		3,84	0,12
25,25	13,51	1051,36		4,88	608,68	23,46	164,86	49		49,05	4,26	0,15	1976,61	92,12	0,09		8	0,06
25,50	11,06	961,42		6,5	727,69	23,47	101,42	69,86	0,17		3,42	0,11	1357,87	98,66	0,24	98,9		0,07
25,75	9,42	1131,19	58,09		561,27	23,48	74,06	57,94	0,31		3,77	0,09	1370,01	70,17	0,38	70,55		0,07
26,00	13,86	877,52	30,46		659,76	23,48	177,57	57,28	0,02	57,3		0,14	1731,39	113,01	0,05	113,06	6,84	
26,25	9,4	876,34	51,82	7,6		23,5	73,75	71,76	0,33	72,1	3,13		1058,89	86,71	0,4	87,11	3,78	0,09
	11,78	992,3	48,79	6,02	584,5		116,66	48,59	0,14	48,73	4,09	0,12		74,07	0,22	74,29	6,24	0,07
26,75	12,38	790,43	35,42	5,63	722,62	23,5		64,4	0,05	64,44	3,59	0,13	1289,66		0,08	105,14	5,86	0,06
27,00		1042,87	59,38	7,7	547,99	23,5		62,82	0,29	63,11	3,79	0,08	1242,73		0,34	75,2	4,52	0,08
27,25		1031,3	30,1	4,38	626,63	23,51	194		0	47,34	4,36	0,16	2160,87	99,2		99,2	9,14	0,07
27,50	10,22		46	7,05	718,25	23,52	86,36	70,69		70,9	3,71	0,1	1181,7	91,98	0,28		4,83	0,07
27,75	10,41	1038,27		6,93	572,02	23,51	89,5	50,99	0,21		4,28	0,1	1375,25	67,53	0,28	67,82		0,07
28,00	13,51	808,39	31,41		679,68	23,54	165,03	59,26	0,07	59,34		0,15	1519,82	111,42	0,13	111,55	7,49	
28,25	8,91	1053,5	60,34	7,92		23,53	67,07	67,46	0,33	67,79		0,08	1221,53	78,22	0,39	78,6	4,66	
28,50	13,21	1075,22	39,89	5,08		23,55	155,04	47,43	0,02	47,45	4,36		1943,95	85,75	0,04	85,79	7,89	
28,75	11,61	839,32	39,31	6,13		23,55	112,92	67,95	0,17	68,12	3,51		1256,13	101,7	0,25	101,95	5,25	0,08
	9,62	969,12	57,68	7,45	560,66		76,98	55,29	0,26	55,55	4	0,09		68,13	0,32	68,45	4,93	0,07
29,25	14,51	830,08	24,99	4,22	657,08	23,55		52,23	0	52,23	3,95	0,14	1804,91		0	113,56	8,58	0,07
29,50		894,02	53,41	7,52	637,22	23,56	75,29		0,31	69,67	3,59	0,09	1090,41	84,6		84,98	4,37	0,1
29,75	12,26		46,75	5,7	582,2	23,56	128,17	46,19		46,33	4,44	0,12	1720,23	74,34	0,23		7,15	0,06
30,00	12,81	821,82		5,34	726,53	23,57	143,01	61,58	0,14		3,86	0,13	1411,96	105,8	0,25	106,05		0,07
30,25	9,12	1033,22	59,2		556,07	23,56	69,85	60,84	0,33	61,17		0,08	1219,09	71,78	0,39	72,17	4,45	
30,50	14,51	986,4	28,48	4,22		23,58	204,77	48,92	0,05	48,96	4,05		2144,81	106,36	0,1	106,47	8,81	0,07
	10,99	950,93	43,53	6,55	707,98		100,04	67,29	0,19	67,48	3,46	0,11	1333,36	94,36	0,27	94,62	4,86	0,09
31,00	10,72	1171,63	53,55	6,72	572,66	23,59	94,96	48,17	0,21	48,39	4,15	0,11	1599,57	65,77	0,29	66,06	5,67	0,07
31,25	13,46	851,17	28,03	4,91	721,62	23,58	163,43	59,84	0,1	59,94	3,49	0,13	1590,63	111,83	0,18	112,01	6,52	0,07
31,50	9,14	958,12	59,39	7,77	552,5	23,59	70,11	63,4	0,31	63,71	4,21	0,08	1132,2	74,92	0,37	75,29	4,97	0,08
31,75	14,67	974,13	26,82	4,11	623,05	23,57	212,38	45,36	0,02	45,38	4,67	0,15	2172,8	101,17	0,05	101,22	10,42	0,07
32,00	10,75	916,29	43,71	6,7	721,01	23,59	95,53	67,87	0,24	68,11	4,02	0,1	1254,26	92,91	0,33	93,23	5,51	0,08
32,25	10,52	1101,16	54,04	6,85	575,5	23,57	91,48	50,74	0,21	50,95	4,09	0,09	1474,89	67,96	0,29	68,25	5,48	0,07
32,50	13,65	855,41	29,89	4,79	684,24	23,59	170,01	55,62	0,05	55,67	3,94	0,16	1639,93	106,63	0,09	106,72	7,56	0,07
32,75	9,12	1189,11	59,43	7,78	550,98	23,56	69,79	65,39	0,31	65,7	4,23	0,08	1403,02	77,15	0,37	77,52	4,99	0,1
33,00	14,02	1148,51	33,7	4,55	609,73	23,57	183,57	44,28	0,02	44,31	4,47	0,14	2319,01	89,41	0,05	89,46	9,02	0,08
33,25	11,81	912,16	38,33	6	725,92	23,58	117,26	65,14	0,14	65,28	3,73	0,11	1394,66	99,6	0,22	99,82	5,71	0,08
33,50	10,31	1097,31	55,07	6,99	570,14	23,57	87,8	50,57	0,26	50,84	4,21	0,1	1439,97	66,37	0,34	66,71	5,53	0,07

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
33,75	14,04	843,05	27,32	4,53	676,84	23,58	184,92	54,88	0	54,88	3,88	0,14	1708,9	111,24	0	111,24	7,87	0,07
34,00	9,26	999,66	59,28	7,68	548,78	23,57	71,82	65,47	0,33	65,81	3,69	0,08	1193,98	78,2	0,4	78,6	4,41	0,11
34,25	14,16	1005,37	33,05	4,45	605,56	23,57	189,51	43,87	0,02	43,89	4,47	0,14	2073,04	90,45	0,05	90,5	9,21	0,06
34,50	11,73	849,21	38,98	6,06	723,21	23,6	115,49	65,39	0,17	65,56	3,84	0,11	1287,03	99,1	0,25	99,35	5,82	0,08
34,75	9,7	1100,07	57,1	7,4	565,92	23,58	78,14	53,47	0,29	53,76	4,15	0,09	1365,27	66,36	0,36	66,72	5,15	0,07
35,00	14,44	878,18	24,31	4,26	669,59	23,58	202,01	54,3	0	54,3	3,78	0,14	1890,99	116,92	0	116,92	8,14	0,07
35,25	9,79	955,64	57,95	7,34	548,46	23,59	79,53	64,56	0,26	64,82	3,67	0,08	1195,56	80,77	0,33	81,1	4,59	0,11
35,50	13,82	1057,75	36,02	4,68	601,34	23,6	176,08	42,46	0,07	42,53	4,67	0,14	2076,46	83,36	0,14	83,5	9,17	0,07
35,75	12,28	880,78	35,39	5,69	729,99	23,61	128,7	62,16	0,12	62,28	4,11	0,13	1420,69	100,26	0,19	100,46	6,63	0,08
36,00	10,16	1282,77	55,51	7,09	568,82	23,6	85,35	52,06	0,24	52,3	4,44	0,09	1660,92	67,41	0,31	67,72	5,75	0,07
36,25	14,73	1157,24	22,75	4,07	655,01	23,61	215,22	47,01	0	47,01	4,67	0,16	2607,39	105,93	0	105,93	10,53	0,07
36,50	10,12	1179,35	53,28	7,12	606,63	23,6	84,63	65,64	0,24	65,88	3,88	0,09	1520,69	84,63	0,31	84,94	5	0,11
36,75	12,98	1172,42	42,28	5,23	590,95	23,62	147,78	41,88	0,07	41,95	4,9	0,13	2057,5	73,5	0,13	73,62	8,6	0,07
37,00	12,77	903,97	32,33	5,37	729,39	23,61	141,92	60,59	0,12	60,71	3,86	0,12	1546,28	103,64	0,2	103,84	6,6	0,07
37,25	9,65	1134,46	57,14	7,43	567,27	23,61	77,32	55,46	0,31	55,77	4,38	0,08	1401,25	68,5	0,38	68,88	5,41	0,07
37,50	14,97	1018,52	19,56	3,91	661,19	23,62	227,81	48,09	0	48,09	4,57	0,16	2388,22	112,76	0	112,76	10,71	0,08
37,75	10,06	1105,91	56,73	7,16	555,05	23,62	83,66	65,06	0,24	65,3	4,09	0,09	1417,77	83,4	0,31	83,71	5,24	0,11
38,00	13,54	1202,41	38,27	4,86	596,94	23,64	165,93	41,39	0,1	41,48	4,67	0,12	2271,58	78,18	0,18	78,36	8,83	0,08
38,25	12,57	897,12	34,2	5,5	722,73	23,64	136,2	62,08	0,1	62,17	3,88	0,13	1496,7	103,57	0,16	103,73	6,47	0,08
38,50	10,07	1299,13	55,73	7,15	569,95	23,64	83,76	52,48	0,24	52,72	4,56	0,09	1666,85	67,33	0,31	67,64	5,86	0,07
38,75	15	1042,29	19,05	3,9	662,73	23,65	229,17	47,92	0	47,92	4,67	0,17	2455,06	112,88	0	112,88	11,01	0,07
39,00	9,68	1099,54	58,44	7,41	544,24	23,65	77,85	65,55	0,24	65,79	4,4	0,09	1362,44	81,23	0,3	81,52	5,45	0,12
39,25	13,62	1134,38	37,7	4,81	597,65	23,65	168,82	41,63	0,05	41,68	4,78	0,13	2166,74	79,52	0,09	79,61	9,12	0,08
39,50	12,6	893,77	33,83	5,48	725,37	23,66	136,93	61,5	0,07	61,57	4,05	0,13	1495,93	102,93	0,12	103,05	6,77	0,06
39,75	10,03	1314,75	55,82	7,18	570,1	23,65	83,18	50,74	0,29	51,02	4,75	0,1	1681,35	64,89	0,37	65,25	6,08	0,07
40,00	14,75	1153,53	21,13	4,06	668,83	23,65	216,12	49,58	0	49,58	4,9	0,17	2606,59	112,03	0	112,03	11,07	0,07
40,25	9,85	1262,51	57,55	7,29	550,11	23,65	80,36	66,71	0,29	67	4,09	0,08	1588,42	83,93	0,36	84,29	5,14	0,12
40,50	13,91	1310,16	35,14	4,62	602,21	23,66	179,23	41,72	0,02	41,74	4,88	0,13	2604,82	82,94	0,05	82,99	9,7	0,07
40,75	12,43	1014,08	34,09	5,59	733,96	23,65	132,53	62,16	0,12	62,28	4,07	0,13	1665,05	102,06	0,2	102,26	6,68	0,08
41,00	10,03	1305,16	55,9	7,18	568,8	23,65	83,18	51,07	0,21	51,28	4,75	0,1	1669,08	65,31	0,27	65,58	6,08	0,06
41,25	14,6	1147,98	21,74	4,16	678,53	23,65	208,76	49,83	0,02	49,85	4,92	0,17	2531,51	109,88	0,05	109,93	10,85	0,07
41,50	9,46	1357,95	58,36	7,55	553,6	23,67	74,47	63,98	0,29	64,27	4,29	0,08	1649,79	77,73	0,35	78,08	5,22	0,12
41,75	14,66	1227,84	28,28	4,12	608,01	23,66	211,62	40,72	0	40,72	4,88	0,14	2734,76	90,7	0	90,7	10,87	0,08
42,00	11,94	988,89	37,26	5,91	730,21	23,66	120,33	61,33	0,14	61,48	4,44	0,13	1534,6	95,18	0,22	95,4	6,89	0,09
42,25	10,61	1542,03	53,47		577,18	23,67		47,01	0,26	47,28	4,61	0,1	2083,32	63,52	0,35	63,87		0,07

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂	NO _x		HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
42,50	14,33	1161,67	23,32	4,34	689,13	23,66		53,72	0	53,72	4,3	0,16	2457,22	113,63	0	113,63	9,09	0,07
42,75	9,42	1302,51	58,51	7,58	552,95	23,66	73,98	62,08	0,26	62,34	4,21	0,08	1577,51	75,18	0,32	75,5	5,1	0,09
43,00	15,09	1206,4	22,69	3,84	619,23	23,67	233,85	41,47	0	41,47	4,67	0,13	2885,31	99,18	0	99,18	11,18	0,07
43,25	11,73		40	6,06	708,43	23,66	115,42	62,24		62,43	3,92		1437,92	94,33	0,29	94,62	5,94	
43,50	11,65	1224,77	49,84	6,11	576,22	23,65	113,53	43,12	0,19	43,31	4,96	0,11	1840,08	64,79	0,29	65,07	7,45	0,07
	14,3		20,13	4,36		23,65	195,55		0,05	52,44		0,16	2108,51		0,1	110,48	9,63	0,07
44,00	9,49		57,92	7,53	560,17	23,65	75,03	59,76	0,33	60,09	4,92		1540,35	72,83	0,41	73,24	5,99	0,08
44,25		1166,03	19,51	3,71	628,52	23,65	244,7		0	42,79	5,3	0,16	2881,81	105,76		105,76	13,09	0,07
44,50	11,41		42,68	6,27	692,03	23,65	108,38	63,98		64,17	4,56	0,11	1565,13	93,68	0,28		6,68	0,1
44,75	12,22		47,01	5,73	580,26	23,65	126,9	41,63		41,75	5,13	0,12	2077,25	66,67	0,19		8,21	0,07
45,00	13,82	996,04		4,68	724,83	23,65	176,09	54,88	0,02		4,63	0,14	1955,32	107,73	0,05	107,77		0,1
45,25	9,63	1190,14	57,59		560,24		77,02	55,54	0,29	55,83		0,08	1467,7	68,49	0,35	68,84	5,81	
45,50	15,44	1138,57	15,46	3,61		23,66	254,59	45,03	0	45,03	4,88		2896,76	114,56	0	114,56	12,42	0,08
	10,88	1156,18	50,13	6,62	615,13		97,9	63,82	0,21	64,03	4,4	0,11		88,52	0,3	88,82	6,1	0,11
46,00	13,21	1422,3	40,54	5,08	593,81	23,67		39,48	0,12	39,6	5,11	0,12	2571,44		0,22	71,6	9,24	0,08
46,25		1029,24	29,02	5,05	727,27	23,68	156,45		0,1	58,95	4,26	0,13	1871,69	107,02		107,19	7,74	0,08
46,50	10,16		55,81	7,09	564,19	23,68	85,36	52,56		52,87	4,38	0,08	1595,86	68,05	0,4		5,67	0,08
46,75	15,22	1046,85		3,75	664,78	23,67	241,71	46,19	0		4,26	0,14	2562,81	113,07	0	113,07		0,07
47,00	9,99	1028,41	57,54		545,86	23,68	82,55	64,31	0,26	64,58		0,08	1309,78	81,91	0,33	82,24	5,2	
47,25	14,62	1063,08	28,93		606,05	23,67	210,1	39,65	0,02	39,67		0,13	2354,31	87,8	0,05	87,86	10,12	
47,50	11,77	865,57	39	6,03		23,68	116,48	63,98	0,19	64,17	3,96		1318,24	97,44	0,29	97,73	6,03	0,09
	11,09	1240,67	52,09	6,48	575,06		101,84	45,69	0,21	45,9	4,92	0,11		64,71	0,3	65,01	6,97	0,07
48,00	14,41	1045,98	20,86	4,29	706,75	23,69		51,98	0	51,98	4,49	0,14	2239,91		0	111,31	9,61	0,08
48,25		1218,32	58,07	7,45	552,74	23,69	76,74		0,33	59,35	4,52	0,08	1500,06	72,66		73,07	5,57	0,07
48,50	15,62		15,21	3,48	627,97	23,7	266,98	41,22		41,22	4,67	0,15	2616,77	108,6	0		12,31	0,08
48,75	11,59	850,37		6,14	686,07	23,7	112,52	61,99	0,19		4,38	0,11	1270,21	92,6	0,29	92,89		0,09
49,00	12,4	1170,16	45,89		584,46	23,7	131,54	40,72	0,17	40,89		0,1	1913,24	66,58	0,27	66,86	8,25	
49,25	13,67	901,85	26	4,78		23,71	170,59	56,04	0,1	56,13	4,34		1733,23	107,69	0,18	107,88	8,34	0,08
	9,66	1239,72	57,25	7,42	564,51		77,41	55,46	0,31	55,77	4,38	0,08		68,55	0,38	68,94	5,41	0,08
49,75	15,47	987,62	14,25	3,58	653,37	23,73		46,02	0	46,02	4,69	0,14	2529,27		0	117,86	12,02	0,07
50,00		985,64	55,02	6,75	552,95	23,74	94,36		0,26	63,25	4,29	0,09	1340,94	85,69		86,05	5,84	0,11
50,25	14,29		32,36	4,36	599,25	23,76	194,81	37,33		37,33	5,19	0,14	2877,28	78,53	0		10,92	0,07
50,50	12,68	1093,35		5,42	727,07	23,74	139,24	58,02	0,12		4,21	0,11	1849,88	98,17	0,2	98,37		0,09
50,75	11	1224,33	52,6		572,19	23,76	100,11	46,02	0,24	46,26		0,1	1718,26	64,59	0,33	64,92	6,58	
51,00	14,42	885,19	22,02	4,28		23,77	200,77	52,89	0	52,89	4,42		1898,2	113,42	0	113,42	9,48	0,09

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂	NO _x		HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
51,25	9,44	1129,49	58,22	7,57	558,36		74,31	58,52	0,33	58,85	4,63	0,08		70,98	0,41	71,39	5,61	0,08
51,50	15,57	1028,52	15,58	3,52	630,91	23,78		43,54	0	43,54	5,09	0,15	2682,6		0	113,55	13,27	0,07
51,75		1002,34	48,65	6,84	657,6	23,8	91,81		0,29	66,34	4,19	0,09	1344,84	88,62		89	5,62	0,1
52,00	13,02		42,4	5,2	586,32	23,79	149,1	41,39		41,48	4,78	0,11	2129,96	73,04	0,17		8,43	0,08
52,25	13,48	949,92		4,9	725,99	23,8	163,95	54,71	0,07		4,26	0,13	1779,44	102,49	0,13	102,62		0,08
52,50	10,55	1222,44	54,56		565,41	23,79	91,89	48,67	0,26	48,93		0,09	1641,56	65,36	0,35	65,71	6,21	
52,75	15,17	984,32	17,41	3,78		23,81	238,69	48,59	0	48,59	4,61		2387,2	117,83	0	117,83	11,18	0,08
	10,39	1050,17	55,8	6,94	554,77		89,16	62,74	0,24	62,98	4,42	0,08		82,96	0,32	83,28	5,84	0,11
53,25	14,74	1123,81	28,15	4,07	602,64	23,83		39,81	0	39,81	4,98	0,13	2535,74		0	89,83	11,25	0,07
53,50		958,34	33,82	5,46	722,12	23,83	137,85		0,12	60,05	4,07	0,12	1610,93	100,73		100,93	6,84	0,07
53,75		1320,67	52,11	6,45	571,44	23,84	102,85		0,24	44,44	4,61	0,1	1880,62	62,94		63,28	6,56	0,09
54,00	14,54		20,93	4,2	692,31	23,83	206,3	49,99		49,99	4,63	0,15	2300,14	109,32	0		10,12	0,08
54,25	9,54	1292,75		7,5	554,98	23,85	75,67	57,86	0,33		4,79	0,08	1581,7	70,79	0,41	71,2		0,08
54,50	15,66	1154,64	14,96		625,14	23,84	269,17	40,89	0		5,3	0,16	3062,88	108,46	0	108,46		0,09
54,75	11,02	1036,57	44,48		691,18	23,85	100,68	64,56	0,19	64,75		0,1	1458,71	90,85	0,27	91,12	6,33	
55,00	12,65	1240,28	44,27	5,45		23,86	138,21	41,39	0,1	41,48	5,11		2089,38	69,72	0,16	69,88	8,61	0,09
	13,61	1004,49	26,67	4,81	722,38		168,58	55,29	0,02	55,31	4,46	0,13		105,48	0,05	105,52	8,51	0,09
55,50	10,09	1342	55,9	7,14	565,69	23,86		51,57	0,24	51,8	4,44	0,08	1726,12		0,31	66,63	5,71	0,08
55,75		1144,85	14,56	3,62	656,04	23,85	253,43		0	45,52	4,78	0,15	2903,26	115,44		115,44	12,11	0,09
56,00	10,12		56,78	7,12	551,06	23,86	84,64	60,75		61,04	4,15	0,08	1521,82	78,34	0,37		5,35	0,11
56,25	15,17	1078,64		3,78	602,34	23,85	238,55	38,32		38,32	4,78	0,13	2615,94	92,94	0		11,58	0,08
56,50	12,5	858,21		5,55	719,68	23,86	134,28	59,18		59,37	3,88	0,11	1419,6	97,89	0,32		6,42	0,08
56,75	11,45	1141,88		6,24	578,24	23,84	109,33	43,12	0,21		4,55	0,1	1679,84	63,44	0,32	63,76		0,08
57,00	14,49	949,31	20,94		698,49	23,84	203,97	51,07	0,05		4,63	0,15	2058,39	110,73	0,1	110,84		0,07
57,25	9,85	1223,51	57,01		559,51	23,85	80,39	58,35	0,29	58,64		0,08	1539,36	73,42	0,36	73,78	5,66	
57,50	15,62	1130,75	15,45	3,48		23,84	266,79	41,05	0	41,05	5,19		2979,21	108,17	0	108,17	13,68	0,09
	11,34	1048,32	44,79	6,32	666,83		106,92	61,25	0,19	61,44	4,5	0,1		89,01	0,28	89,29	6,54	0,09
58,00	12,93	1193,56	42,87	5,27	587,52	23,86		38,98	0,07	39,06	4,88	0,11	2080,51		0,12	68,08	8,51	0,09
58,25		901,73	25,02	4,68	722,84	23,86		54,55	0,05	54,59	4,3	0,13	1767,94		0,09	107,04	8,43	0,09
58,50		1175,98	54,51	6,88	569,68	23,86	90,82		0,29	49,7	5,02	0,09	1569,68	65,96		66,34	6,7	0,09
58,75	15,33		15,29	3,68	660,38	23,87	248,06	46,02		46,02	5,11	0,15	2668,89	114,83	0		12,75	0,08
59,00	10,37	1193,19		6,95	554,62	23,87	88,79	60,01	0,29		4,69	0,08	1575,09	79,22	0,38	79,59		0,17
59,25	15,12	1195,26	23,01		612,98	23,89	235,88	36,92	0	36,92		0,14	2876,36	88,84	0	88,84	12,74	
59,50	12,14	999,56	37,34	5,78		23,89	125,03	59,26	0,14	59,41		0,11	1585,96	94,03	0,23	94,26	6,98	
59,75	11,85	1258,67	48,95	5,97		23,89	118,13	41,39	0,17	41,55	5,05		1933,96	63,59	0,26	63,85	7,75	

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR	EA	NO	NO ₂	NO _x		HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
60,00	14,59	998,07	18,53	4,17		23,89	208,46	48,5	0,05	48,55	4,59		2197,83	106,81	0,11	106,91	10,11	0,07
	9,98	1173,1	56,78	7,21	557,94		82,36	54,13	0,29	54,42	4,4	0,08		68,89	0,36	69,25	5,6	0,09
60,50	15,76	996,17	13,5	3,39	626,68	23,91		40,14	0	40,14	4,88	0,13	2693,05		0	108,52	13,19	0,09
60,75		886,58	43,61	6,07	661,08	23,89	114,86		0,17	57,94	4,23	0,1	1339,74	87,3		87,56	6,4	0,11
61,00	13,08		41,69	5,16	590,88	23,91	150,7	36,25		36,35	5,52	0,13	2272,68	64,42	0,17		9,82	0,09

12.3 Tabela de medidas para o GLP com o forno com carga

Tabela 12.2 - Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GLP com carga no seu interior.

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂	NO _x	SO	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
0,00	10,58	12,37	46,84		687,01	19,39	93,05	20,03	0,62	20,65	0,42	0,01	16,66	26,99	0,84	27,83	0,57	0,07
0,25	4,46	5,55	60,98	10,85	705,23	19,4	24,63	88,56	0,69	89,26	0,38	0,01	4,7	74,9	0,59	75,48	0,32	
0,50	3,44	0	62,22	11,53	711,95	19,42	17,87	116,04	0,5	116,55	0,01	0	0	92,38	0,4	92,78	0,01	
0,75	3,05	0	62,5	11,78	717,89	19,44	15,52	127,05	0,45	127,51	0,07	0	0	98,96	0,35	99,31	0,06	
1,00	2,91	0	62,64	11,88	719,36	19,44	14,67	134,67	0,36	135,03	0	0	0	104,05	0,28	104,33	0	
1,25	2,79	0	64,18	11,96	685,16	19,47	13,99	139,3	0,36	139,66	0	0	0	106,94	0,27	107,21	0	
1,50	2,95	0	64,52	11,85	671,99	19,47	14,88	138,64	0,31	138,95	0	0	0	107,33	0,24	107,58	0	
1,75	3,01	0	64,59	11,81	668,45	19,48	15,25	135	0,26	135,26	0	0	0	104,88	0,2	105,09	0	
2,00	3,05	0	64,12	11,78	678,41	19,51	15,52	133,34	0,26	133,61	0	0	0	103,86	0,2	104,06	0	
2,25	3,08	0	63,73	11,77	687,16	19,51	15,68	132,6	0,26	132,86	0	0	0	103,43	0,2	103,64	0	
2,50	3,01	0	64,4	11,81	672,95	19,53	15,25	132,93	0,26	133,19	0	0	0	103,28	0,2	103,48	0	
2,75	3,01	0	64,44	11,81	672,19	19,56	15,25	133,76	0,26	134,02	0	0	0	103,92	0,2	104,12	0	
3,00	2,95	0	64,82	11,85	664,76	19,56	14,88	135,08	0,29	135,37	0	0	0	104,58	0,22	104,8	0	
3,25	2,96	0	64,34	11,84	675,85	19,58	14,99	135	0,29	135,28	0	0	0	104,62	0,22	104,84	0	
3,50	2,92	0	64,72	11,87	668,08	19,6	14,72	136,41	0,29	136,69	0	0	0	105,45	0,22	105,67	0	
3,75	2,95	0	64,88	11,85	663,07	19,61	14,94	135,41	0,29	135,7	0	0	0	104,89	0,22	105,11	0	
4,00	2,97	0	64,78	11,84	664,86	19,64	15,04	134,92	0,26	135,18	0	0	0	104,61	0,2	104,81	0	
4,25	2,89	0	64,77	11,89	667,67	19,66	14,57	136,24	0,31	136,55	0	0	0	105,16	0,24	105,4	0	
4,50	2,89	0	64,68	11,89	669,82	19,68	14,57	136,07	0,26	136,34	0	0	0	105,03	0,2	105,24	0	
4,75	2,91	0	64,75	11,88	667,62	19,71	14,67	136,16	0,31	136,47	0	0	0	105,2	0,24	105,44	0	
5,00	2,96	0	65	11,84	659,75	19,73	14,99	135,08	0,29	135,37	0	0	0	104,68	0,22	104,91	0	
5,25	2,99	0	64,76	11,83	664,92	19,76	15,15	133,76	0,29	134,04	0	0	0	103,81	0,22	104,04	0	
5,50	2,99	0	64,57	11,83	669,58	19,75	15,15	133,51	0,24	133,75	0	0	0	103,62	0,19	103,81	0	
5,75	2,97	0	64,83	11,84	663,77	19,79	15,04	133,67	0,31	133,98	0	0	0	103,65	0,24	103,89	0	0,08
6,00	2,95	0	64,83	11,85	664,51	19,78	14,88	133,76	0,31	134,07	0	0	0	103,55	0,24	103,79	0	0,07
6,25	2,89	0	64,48	11,89	674,9	19,82	14,57	134,83	0,29	135,12	0	0	0	104,07	0,22	104,3	0	0,07
6,50	2,9	0	64,85	11,88	665,59	19,83	14,62	135,58	0,31	135,89	0	0	0	104,7	0,24	104,94	0	0,07
6,75	2,87	0	64,81	11,9	667,32	19,85	14,46	135,08	0,33	135,42	0	0	0	104,16	0,26	104,42	0	0,08
7,00	2,91	0	65,08	11,88	659,64	19,86	14,67	135,25	0,29	135,53	0	0	0	104,5	0,22	104,72	0	0,07
7,25	2,91	0	64,71	11,88	668,74	19,88	14,67	134,17	0,29	134,46	0	0	0	103,67	0,22	103,89	0	0,08
7,50	2,91	0	65,12	11,88	658,58	19,88	14,67	134,25	0,26	134,52	0	0	0	103,73	0,2	103,93	0	0,08

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂		SO	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
7,75	2,95	0	64,79	11,85	665,53	19,91	14,88	133,92	0,26	134,18	0	0	0	103,68	0,2	103,89	0	0,08
8,00	2,92	0	64,53	11,87	672,83	19,93	14,72	134,01	0,29	134,29	0	0	0	103,59	0,22	103,81	0	0,08
8,25	2,91	0	64,53	11,88	673,08	19,93	14,67	134,01	0,29	134,29	0	0	0	103,54	0,22	103,76	0	0,09
8,50	2,93	0	64,89	11,87	663,77	19,93	14,78	133,18	0,29	133,46	0	0	0	103	0,22	103,22	0	0,09
8,75	2,94	0	64,87	11,86	664,06	19,97	14,83	132,76	0,26	133,03	0	0	0	102,73	0,2	102,94	0	0,09
9,00	2,91	0	64,9	11,88	664,15	19,97	14,67	133,34	0,26	133,61	0	0	0	103,03	0,2	103,23	0	0,09
9,25	2,92	0	64,69	11,87	668,99	19,99	14,72	132,85	0,26	133,11	0	0	0	102,7	0,2	102,9	0	0,09
9,50	2,9	0	65,28	11,88	655,13	20	14,62	132,93	0,26	133,19	0	0	0	102,66	0,2	102,86	0	0,09
9,75	2,94	0	64,83	11,86	665,11	20,01	14,83	132,02	0,26	132,28	0	0	0	102,16	0,2	102,36	0	0,09
10,00	2,9	0	64,99	11,88	662,06	20,02	14,62	132,43	0,24	132,67	0	0	0	102,27	0,18	102,46	0	0,08
10,25	2,89	0	64,86	11,89	665,61	20,03	14,57	132,43	0,26	132,69	0	0	0	102,22	0,2	102,42	0	0,09
10,50	2,87	0	65,08	11,9	660,85	20,04	14,46	132,85	0,29	133,13	0	0	0	102,44	0,22	102,66	0	0,08
10,75	2,9	0	64,84	11,88	665,94	20,06	14,62	132,6	0,29	132,88	0	0	0	102,4	0,22	102,62	0	0,09
11,00	2,9	0	64,95	11,88	663,24	20,06	14,62	132,18	0,26	132,45	0	0	0	102,08	0,2	102,28	0	0,09
11,25	2,92	0	64,83	11,87	665,67	20,08	14,72	131,94	0,29	132,22	0	0	0	101,99	0,22	102,21	0	0,09
11,50	2,87		65,06	11,9		20,09	14,46	132,18	0,29	132,47	0	0	0	101,93		102,15	0	0,09
11,75	2,87	0	65,07	11,9		20,12	14,46	132,27	0,31	132,58	0	0	0	101,99	0,24	102,23	0	0,09
12,00	2,9	0	65	11,88	661,92	20,12	14,62	132,02	0,31	132,33	0	0	0	101,95	0,24	102,19	0	0,09
12,25	2,87	0	65,16	11,9	658,86	20,13	14,46	131,77	0,29	132,06	0	0	0	101,61	0,22	101,83	0	0,09
12,50	2,89	0	64,93	11,89	663,91	20,14		131,94	0,26		0	0	0	101,84	0,2		0	0,09
12,75	2,86	0	65,03	11,91	662,53	20,17	14,36	132,18	0,29	132,47	0	0	0	101,83	0,22	102,05		0,09
13,00	2,87	0		11,9	663,19		14,46	132,27		132,53	0		0	101,99	0,2	102,2	0	0,1
13,25	2,85	0	65,02	11,92	663,14	20,21	14,3	132,43	0,29		0	0	0	101,97	0,22	102,19	0	0,1
	2,85	0	65,07	11,92	661,99		14,3	132,93	0,26	133,19	0	0		102,35	0,2	102,55	0	0,1
13,75	2,89	0	64,98	11,89	662,87	20,24		132,27	0,29	132,55	0	0	0		0,22	102,32	0	0,1
14,00	2,89	0	64,91	11,89	664,49	20,25		132,02	0,29	132,3	0	0	0		0,22	102,12	0	0,09
14,25		0	64,87	11,92	666,82	20,26	14,3		0,31	132,83	0	0	0	102,03		102,27	0	0,09
14,50	2,81		64,88		667,69	20,3	14,1	133,18		133,44	0	0	0	102,34	0,2		0	0,11
14,75	3,31	0		11,61	729,03	20,31	17,09	132,85	0,24		0	0	0	105	0,19	105,19		0,12
15,00	6,33	146,69	64,14		571,61	20,34	39,34	102,55	0,19	102,74		0,04	139,9	97,81	0,18	97,99	0	
15,25	6,76	118,03	56,17	9,34		20,36	43,3	104,62	0,21	104,84	0		116	102,82	0,21	103,03	0	0,1
	5,34	194,8	61,7	10,27	656,93		31,12	99,74	0,33	100,07	0	0,03		89,12	0,3	89,42	0	0,13
15,75	8,34	204,32	58,9	8,3	597,65	20,4		84,09	0,17	84,26	0	0,06	226,06		0,18	93,23	0	0,1
16,00		172,75	55,88	9,54	736,31	20,41	40,45		0,31	97,73	0	0,04	166,19	93,72		94,02	0	0,1
16,25	5,57		68,72	10,12	497,38	20,43	32,89	91,21		91,62	0	0,04	251,5	82,7	0,37		0	0,13

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂		SO	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
16,50	9,25		54,41	7,69	635,54	20,44	72,01	82,69		82,83	0	0,07	253,25	98,7	0,17		0	0,11
16,75	5,9	188,16		9,9	744,27	20,46	35,64	100,57	0,36		0	0,03	174,37	93,2	0,33	93,53		0,12
17,00	6,5	238,18	65,78		531,81	20,49	40,85	86,49	0,33	86,83		0,04	229,85	83,47	0,32	83,79	0	
17,25	9,36	204,23	51,55	7,62		20,5	73,53	85,67	0,17	85,83	0		246,05	103,21	0,2	103,41	0	0,1
	6,32	251,01	56,25	9,63	734,13		39,22	97,09	0,41	97,5	0	0,03		92,54	0,39	92,93	0	0,11
17,75	7,19	268,33	63,68	9,05	550,78	20,56		80,95	0,26	81,21	0	0,05	272		0,27	82,32	0	0,11
18,00		177,68	52,48	8,09	698,88	20,57	64,01		0,21	90,6	0	0,05	201,64	102,57		102,82	0	0,09
18,25	6,4		56,58	9,58	724,1	20,6	39,96	95,35		95,73	0	0,03	204,31	91,39	0,37		0	0,13
18,50	7,07	280,78		9,13	566,44	20,61	46,31	76,56	0,31		0	0,06	282,21	76,95	0,31	77,27		0,11
18,75	9,32	191,17	49,73		711,92	20,62	72,89	89,14	0,14	89,29		0,06	229,42	106,98	0,17	107,15	0	
19,00	6,45	296,1	56,91	9,54		20,65	40,43	90,63	0,36	90,99	0		284,85	87,19	0,34	87,54	0	0,14
	7,37	298	62,69	8,94	563,61		49,31	77,14	0,29	77,43	0	0,06		79,24	0,29	79,53	0	0,12
19,50	9,43	200,39	48,95	7,57	718,55	20,68		90,63	0,17	90,8	0	0,05	242,94		0,2	110,08	0	0,11
19,75		260,13	59,18	9,85	686,75	20,7	36,31		0,33	91,13	0	0,03	242,37	84,6		84,91	0	0,13
20,00	7,84		61,26	8,62	573,4	20,7	54,41	76,15		76,44	0,06	0,06	308,48	81,07	0,3		0,06	0,11
20,25	9,51	223,97		7,52	722,62	20,71	75,59	88,73	0,17		0	0,06	273,23	108,25	0,2	108,45		0,12
20,50	6,51	332,54	59,12		666,68	20,72	40,99	90,96	0,38	91,35		0,04	321,31	87,89	0,37	88,26	0	
20,75	7,94	334,95	61,12	8,56		20,74	55,5	76,23	0,24	76,47	0,25		359,3	81,77	0,26	82,03	0,26	0,12
	9,44	254,68	48,77	7,56	720,87		74,66	88,15	0,17	88,32	0,02	0,06		106,95	0,2	107,15	0,02	0,13
21,25	6,52	331,88	57,62	9,49	696,86	20,76		89,39	0,36	89,75	0,32	0,04	320,87		0,35	86,77	0,31	0,14
21,50		357,99	61,4	8,59	568,37	20,78	54,99		0,21	74,29	0,2	0,06	382,7	79,19		79,42	0,22	0,12
21,75	10,16		46,23	7,09	720,81	20,81	85,72	85,34		85,5	0,08	0,06	348,65	110,46	0,22		0,1	0,13
22,00	6,76	353,68		9,34	695,14	20,82	43,24	87,65	0,33		0,3	0,04	347,59	86,14	0,33	86,47		0,14
22,25	7,81	364,46	62,01		560,34	20,82	53,99	72,76	0,29	73,04		0,07	386,94	77,24	0,3	77,55	0,3	
22,50	10,42	280,24	46,18	6,92		20,84	90,1	82,77	0,14	82,91	0,27		371,77	109,8	0,19	109,99	0,35	0,12
	6,88	348,66	55,78	9,26	718,63		44,44	88,07	0,31	88,38	0,39	0,03		87,33	0,31	87,64	0,38	0,14
	7,32	355,27	63,3	8,97	553,26		48,83	73,67	0,36	74,02	0,43	0,05		75,41	0,37	75,78	0,44	0,12
23,25	10,71	265,96	47,6	6,73	667,31	20,89		80,2	0,12	80,32	0,25	0,07	362,78		0,16	109,56	0,34	0,12
23,50		318,08	54,94	9,33	740,42	20,91	43,42		0,36	89,67	0,22	0,04	313	87,88		88,24	0,22	0,14
23,75	7,21		63,76	9,04	547,85	20,92	47,72		0,33	74,25	0,53	0,06	402,53	75,07		75,41	0,54	0,12
24,00	10,57		48,47	6,82	661,53	20,95	92,76	78,22		78,34	0,62	0,08	451,88	105,3	0,16		0,84	0,12
24,25	7,05	384,82		9,14	746,92	20,97	46,09	90,63	0,36		0,41	0,03	386,29	90,98	0,36	91,34		0,14
24,50	7	413,64	64,56		539,24	20,98	45,57	76,15	0,31	76,46		0,05	413,61	76,14	0,31	76,45	0,58	
24,75	11,03	311,77	47,67	6,52		21,02	101,27	76,4	0,14	76,54	0,68		439,19	107,62	0,2	107,82	0,96	0,12
	7,92	343,91	51,97	8,57	743,85		55,18	86,49	0,26	86,76	0,58	0,04		92,59	0,28	92,87	0,62	0,14

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂		SO	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
25,25	7,11	469,14	64,41	9,11	538,29	21,05		73,17	0,36	73,53	0,89	0,06	472,77		0,36	74,1	0,89	-0,09
25,50		354,66	51,25	6,99	632,82	21,05		74,66	0,19	74,85	0,85	0,08	465,7		0,25	98,29	1,11	0,13
25,75		345,78	51,9	8,68	753,33	21,08		87,49	0,26	87,75	0,47	0,04	365,6		0,28	92,78	0,5	0,14
26,00		481,13	65,34	9,21	525,12	21,09	45,02		0,33	79,05	0,58	0,05	479,24	78,4		78,74	0,57	0,18
26,25	10,1		53,45	7,13	609,17	21,11	84,66		0,17	73,09	0,93	0,08	499,81	93,84		94,06	1,2	0,12
26,50	8,48		50,31	8,2	745,56	21,13	61,82	87,32		87,59	0,7	0,05	396,58	97,74	0,29		0,78	0,14
26,75	7,23	499,15		9,02	509,61	21,14	47,87	79,29	0,29		0,8	0,05	507,64	80,64	0,29	80,93		0,16
27,00	10,01	440,8	53,71		609,18	21,15	83,19	69,44	0,14	69,59		0,09	562,59	88,63	0,18	88,81	1,22	
27,25	8,81	383,3	49,32	7,98		21,17	66	85,25	0,24	85,49	0,78		440,8	98,04	0,27	98,32	0,9	0,15
	7,11	534,06	65,91	9,11		21,19	46,6	77,14	0,33	77,48	1,14		538,19	77,74	0,34	78,08	1,14	0,16
	9,97	429,91	54,46	7,21	599,01		82,62	68,53	0,17	68,7	1,24	0,08		87,18	0,21	87,39	1,58	0,13
28,00	9,28	356,59	47,97	7,67	742,91	21,22		85,67	0,24	85,91	0,85	0,06	426,62		0,29	102,78	1,01	0,15
28,25		507,87	64,88	9,09	527,84	21,24	46,87		0,36	80,15	0,89	0,04	512,8	80,57		80,93	0,9	0,17
28,50	9,75		55,06	7,36	599,94	21,26	79,13	69,36		69,5	1,12	0,08	576,16	86,46	0,18		1,4	0,14
28,75	9,31	396,21		7,65	744,4	21,27	72,69	84,84		85,03	0,95	0,06	475,12	101,74	0,23		1,14	0,14
29,00	7,18	539,14		9,06	562,58	21,29	47,31	80,54	0,38		0,8	0,04	546,16	81,58	0,39		0,81	0,17
29,25	9,61	514,73		7,45	590,1	21,29	77,08	68,37	0,21		1,24	0,09	633,93	84,2	0,26	84,47		0,13
29,50	9,51	433,33	47,11		744,13	21,31	75,5	84,67	0,21	84,89		0,05	528,64	103,3	0,26	103,56	1,21	
29,75	7,09	516,15	64,32	9,12		21,33	46,42	81,03	0,36	81,39	0,99		519,47	81,55	0,36	81,91	1	0,17
	10,13	532,04	54,16	7,11	595,86		85,04	65,97	0,19	66,16	1,66	0,1		85,11	0,25	85,35	2,14	0,14
30,25	9,63	446,96	46,84	7,44	741,25	21,34		83,85	0,24	84,08	1,35	0,06	551,36		0,29	103,72	1,66	0,14
30,50		557,06	65,13	9,02	519,46	21,34	47,85		0,36	78,91	1,03	0,04	566,54	79,89		80,25	1,05	0,18
30,75	9,87		55,1	7,29	593,54	21,35	80,9	66,55		66,71	1,51	0,09	657,34	83,83	0,21		1,91	0,14
31,00	9,25	457,55		7,7	743,94	21,34	71,79	81,28	0,24		1,2	0,05	545,71	96,94	0,28	97,23		0,15
31,25	7,13	529,76	63,77		549,66	21,38	46,86	79,87	0,36	80,23	1,11	0,04	534,91	80,65	0,36	81,01	1,13	0,18
31,50	10,12	518,93	54,35	7,12	593,4	21,38	84,9	64,89	0,19	65,08	1,83	0,1	668,93	83,65	0,25	83,89	2,35	
31,75	10,1	421,13	44,96	7,13	744,08	21,4	84,62	81,45	0,14	81,59	1,55	0,07	541,95	104,81	0,18	105	2	
32,00	7,46	614,9	63,56	8,88	541,85	21,4	50,15	77,64	0,31	77,95	1,34	0,04	635,81	80,28	0,32	80,6	1,39	
32,25	9,9	590,42	55,13	7,26	590,92	21,41	81,44	64,48	0,19	64,67	1,64	0,09	746,16	81,49	0,24	81,73	2,07	
32,50	10,06	486,13	44,89	7,16	746,98	21,42	84,01	81,94	0,12	82,06	1,35	0,06	623,52	105,1	0,15	105,26	1,73	
32,75	7,08	625,89	65,31	9,13	520,5	21,44	46,3	79,38	0,38	79,76	1,57	0,04	629,5	79,84	0,38	80,22	1,58	
33,00	10,72	576,16	51,61	6,72	604,66	21,45	95,24	65,72	0,14	65,86	1,93	0,09	786,59	89,72	0,2	89,92	2,63	
33,25	9,58	483,78	46,48	7,48	750,15	21,47	76,54	81,61	0,19	81,8	1,55	0,06	593,94	100,19	0,23	100,43	1,91	
33,50	7,69	599,37	64,01	8,72	525,39	21,47	52,64	74,33	0,36	74,69	1,88	0,05	630,7	78,21	0,38	78,59	1,98	
33,75	10,82	560,99	51,78	6,66	596,98	21,48	97,07	63,9	0,14	64,04	1,93	0,09	773,39	88,09	0,2	88,29	2,66	

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂		SO	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
34,00	9,94	480,49	45,21	7,24	749,54	21,49	82,01	78,71	0,17	78,88	1,47	0,06	609,22	99,8	0,21	100,02	1,86	
34,25	7,45	642,61	64,17	8,88	530,39	21,5	50,05	74,49	0,36	74,85	1,67	0,04	664,01	76,97	0,37	77,34	1,73	
34,50	10,94	563,41	50,36	6,57	611,42	21,51	99,44	66,71	0,14	66,86	2,05	0,1	786,54	93,13	0,2	93,33	2,87	
34,75	9,58	563,71	46,28	7,48	752,96	21,5	76,51	80,7	0,24	80,94	1,8	0,06	692,06	99,08	0,29	99,37	2,21	
35,00	7,64	678,93	63,6	8,76	534,59	21,54	52,04	73,09	0,36	73,44	1,9	0,05	711,52	76,59	0,38	76,97	1,99	
35,25	11,21	567,23	48,9	6,4	617,52	21,55	104,71	67,04	0,05	67,09	1,7	0,09	813,89	96,2	0,07	96,27	2,44	
35,50	8,77	536,95	49,15	8,01	749,8	21,6	65,37	82,52	0,24	82,76	1,51	0,06	615,22	94,55	0,27	94,82	1,73	
35,75	7,79	799,92	62,87	8,66	542,21	21,6	53,67	71,02	0,29	71,3	1,8	0,05	848,08	75,29	0,3	75,6	1,91	
36,00	11,87	666,17	46,11	5,96	616,78	21,61	118,82	65,39	0,1	65,48	2,22	0,1	1025,25	100,63	0,15	100,78	3,42	
36,25	9,9	590,62	45,12	7,26	752,53	21,62	81,4	80,45	0,19	80,64	1,68	0,06	746,41	101,67	0,24	101,92	2,12	
36,50	8,23	729,18	62,03	8,37	542,2	21,65	58,69	68,2	0,31	68,51	2,32	0,06	799,94	74,82	0,34	75,16	2,55	
36,75	11,95	643,38	45,87	5,91	615,22	21,65	120,73	61,58	0,02	61,6	2,84	0,12	999,11	95,63	0,04	95,67	4,42	
37,00	9,43	618,3	46,71	7,57	753,98	21,65	74,39	76,15	0,24	76,39	2,53	0,07	749,56	92,32	0,29	92,6	3,06	0,16
37,25	8,03	769,19	62,56	8,5	539,36	21,66	56,39	69,86	0,33	70,19	2,46	0,05	830,87	75,46	0,36	75,82	2,66	0,16
37,50	12	634,66	44,84	5,87	625,66	21,67	122,01	63,73	0,05	63,78	2,51	0,11	991,53	99,57	0,07	99,65	3,93	0,16
37,75	9,21	642,18	47,56	7,72	752,36	21,69	71,22	79,63	0,24	79,86	2,09	0,05	763,57	94,68	0,28	94,96	2,49	0,17
38,00	7,74	709,83	62,5	8,69	551,46	21,69	53,2	70,11	0,38	70,49	2,13	0,05	750	74,07	0,4	74,48	2,25	0,17
38,25	12,47	613,36	41,5	5,57	638,4	21,69	133,79	66,13	0,05	66,18	2,66	0,11	1011,35	109,05	0,08	109,12	4,38	0,15
38,50	9,34	680,64	47,14	7,63	751,44	21,7	73,09	79,87	0,24	80,11	2,13	0,05	818,73	96,08	0,29	96,37	2,57	0,18
38,75	8,24	789,51	61,62	8,36	548,95	21,72	58,78	67,46	0,31	67,77	2,24	0,06	866,73	74,06	0,34	74,4	2,46	0,17
39,00	12,36	650,46	42,15	5,64	637,26	21,74	130,93	67,13	0,05	67,17	2,45	0,11	1058,97	109,29	0,08	109,36	3,99	0,16
39,25	9,92	706,78	45,51	7,25	744,47	21,75	81,64	78,14	0,24	78,37	2,2	0,07	894,67	98,91	0,3	99,21	2,78	0,18
39,50	8,49	1035,44	60,93	8,19	550,41	21,76	61,74	61,5	0,36	61,86	2,94	0,07	1159,76	68,88	0,4	69,28	3,3	0,17
39,75	12,82	731,7	38,08	5,33	655,11	21,77	143,39	67,21	0,07	67,28	2,64	0,1	1258,77	115,62	0,12	115,75	4,54	0,16
40,00	9,34	662,92	48,49	7,63	728,74	21,78	73,09	79,96	0,29	80,24	2,24	0,05	797,41	96,18	0,34	96,52	2,69	0,19
40,25	8,36	812,39	60,83	8,28	558,83	21,8	60,17	62,41	0,31	62,72	2,7	0,07	900,16	69,15	0,34	69,49	2,99	0,16
40,50	12,81	662,37	36,28	5,34	678,55	21,81	143,2	68,12	0,02	68,14	2,66	0,11	1138,25	117,06	0,04	117,1	4,57	0,17
40,75	8,27	816,91	51,83	8,34	725,87	21,82	59,18	79,05	0,31	79,36	2,34	0,04	899,37	87,02	0,34	87,37	2,58	0,19
41,00	8,65	800,01	59,73	8,09	566,94	21,82	63,82	62,33	0,29	62,61	2,53	0,07	907,88	70,73	0,33	71,06	2,87	0,17
41,25	12,95	608,5	35,73	5,25	674,98	21,82	147,18	69,11	0	69,11	2,33	0,09	1063,38	120,78	0	120,78	4,06	0,17
41,50	8,25	674,63	53,35	8,35	700,4	21,85	58,91	77,89	0,33	78,22	2,26	0,04	741,14	85,57	0,37	85,93	2,48	0,17
41,75	9,19	718,84	58,26	7,73	570,52	21,87	70,97	59,68	0,24	59,92	2,43	0,07	853,4	70,85	0,28	71,13	2,88	0,17
42,00	12,38	598,07	36,16	5,63	713,48	21,87	131,42	71,68	0,05	71,73	2,35	0,1	975,74	116,94	0,08	117,02	3,83	0,15
42,25	7,79	829,28	59,8	8,66	599,82	21,87	53,65	77,06	0,36	77,42	2,61	0,04	879,21	81,7	0,38	82,08	2,77	0,19
42,50	10,42	738,08	53,96	6,92	583,25	21,89	89,91	59,43	0,14	59,57	2,78	0,09	979,14	78,84	0,19	79,03	3,69	0,17

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂	NO _x	SO	HC		NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
42,75	12,01	581,36	36,19	5,87		21,89	122,23	67,38	0,07	67,45	2,65	0,09	909,19	105,37		105,48	4,15	0,16
43,00	7,85	835,73	63,69	8,62		21,9	54,34	69,44	0,36	69,8	2,48	0,04	890,32	73,98	0,38	74,36	2,65	0,21
43,25	10,87	793,96	52	6,62	589,7	21,92	97,97	57,28	0,14	57,42	3,07	0,1	1100,44	79,39	0,2	79,59	4,26	0,16
43,50	11,44	682,74	38,51	6,25	750,85	21,92	109,25	72,67	0,1	72,77	2,76	0,08	1002,87	106,75	0,14	106,89	4,05	0,17
43,75	8,1	942,04	63,1	8,45	525,81	21,94		67,95	0,33		2,84	0,05	1023,29	73,82	0,36		3,08	0,21
44,00	11,28	885,94	50,12	6,35	594,18	21,94	106,02	55,21	0,12	55,33	2,72	0,1	1280,68	79,81	0,17	79,98		0,17
44,25	12,08	734,3		5,82	745,3		123,85	71,84		71,96	2,86		1157,72	113,27	0,19	113,46	4,51	0,18
44,50	8,16	973,52	62,42	8,41	536,18	21,97	57,77	67,71	0,31		2,9	0,05	1061,96	73,86	0,34	74,2	3,16	0,22
	11,32	925,62	49,49	6,33	601,02		106,74	57,94	0,12	58,06	3,26	0,1		84,07	0,17	84,24	4,73	0,17
45,00	11,03	763,94	40,38	6,52	751,66	21,98		75,98	0,12	76,1	2,74	0,07	1076,18		0,17	107,21	3,86	0,18
45,25	8,07	936,1	62,18	8,47	544,12	22		68,37	0,33	68,7	2,78	0,05	1014		0,36	74,42	3,01	0,18
45,50		798,37	43,49	5,68	623,45	22,02	129,23		0,07	61,4	3,03	0,11	1290,29	99,12		99,24	4,9	0,17
45,75	10,15		44,27		749,81	22,02	85,36	77,22		77,42	2,8	0,06	961,54	99,88	0,25		3,62	0,19
46,00	8,59	1004,44		8,13	550,42	22,03	62,96	62,66	0,31		3,13	0,06	1134,06	70,74	0,35	71,09		0,18
46,25	12,92	801,95	40,09		623,21	22,05	146,25	59,59	0,02	59,62		0,1	1396,71	103,79	0,04	103,83	5,43	
46,50	10,29	752,82	43,93	7,01		22,06	87,58	74,99	0,17	75,16	2,72		986,02	98,22	0,22	98,44	3,56	0,19
	8,4	1062,09	61,19	8,25	549,16		60,63	61,66	0,31	61,97	3,23	0,06		68,57	0,35	68,92	3,6	0,18
47,00	12,96	836,45	38,82	5,24	635,08	22,09		60,67	0,02	60,69	3,22	0,1	1465,04		0,04	106,31	5,64	0,18
47,25		770,3	47,66	7,65	744,28	22,1	72,55		0,29	79,33	2,74	0,06	923,71	94,79		95,13	3,28	0,19
47,50	8,51		60,49	8,18	557,84	22,09	61,96	62,82		63,11	3,11	0,06	1162,54	70,47	0,32		3,49	0,19
47,75	13,37		35,74	4,97	640,26	22,1	160,28	64,15		64,19	3,12	0,13	1672,33	118,38	0,09		5,75	0,17
48,00	9,58	1062,03		7,48	740,74	22,12	76,31	74,41	0,26		3,03	0,05	1303,84	91,35	0,32	91,68		0,2
48,25	8,79	1119,21	59,96		555,55	22,11	65,43	59,02	0,29	59,3		0,07	1284,25	67,72	0,33	68,05	3,9	
48,50	13,08	891,43	37,25	5,16		22,12	151,06	62,91	0	62,91	3,26		1584,65	111,82	0	111,82	5,79	0,18
	9,78	906,69	46,78	7,34	730,68		79,47	75,07	0,24	75,31	3,07	0,05		93,88	0,3	94,18	3,84	0,19
49,00	8,95	985,53	59,11	7,89	564,56	22,12		57,03	0,24	57,27	3,71	0,07	1146,16		0,28	66,6	4,32	0,17
49,25		829,81	27,64	4,54	674,58	22,11	184,21		0	62,33	3,74	0,12	1677,42	125,99		125,99	7,56	0,18
49,50	8,67		52,77	8,08	687,77	22,12	63,94	74,16		74,47	3,15	0,04	1203,28	84,29	0,35		3,58	0,21
49,75	9,72	956,8		7,38	575,47	22,14	78,53	56,28	0,19		3,11	0,07	1189,76	69,99	0,24	70,22		0,19
50,00	12,34	715,88	36,43		712,73	22,13	130,17	71,27	0,1	71,36		0,09	1161,83	115,66	0,15	115,81	4,71	
50,25	8,2	990,35	58,71	8,38		22,14	58,29	73	0,33	73,34	2,86		1084,15	79,92	0,37	80,28	3,13	0,21
	11,05	1091,97	51,26	6,5	589,4		101,27	52,31	0,12	52,43	3,68	0,11		73,83	0,17	73,99	5,19	0,18
50,75	11,82	890,17	38,05	5,99	728,06	22,15		74,41	0,1	74,51	3,05	0,08	1363,2		0,15	114,1	4,67	0,18
51,00		1031,99	62,75	8,54	537,04	22,17	55,49		0,31	71,41	3,11	0,04	1108,55	76,37		76,71	3,34	0,21
51,25	11,18		50,52	6,42	594,46	22,18	103,83	57,19		57,31	3,36	0,09	1284,12	81,76	0,17		4,81	0,18

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂	NO _x	SO	HC		NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
51,50	11,98	751,76		5,89	738,88	22,18	121,47	73,33	0,07		3,15	0,1	1172,11	114,34	0,11	114,45		0,18
51,75	8,27	1236,55	61,82		541,41	22,19	59,07	65,47	0,33	65,81		0,06	1361,37	72,08	0,37	72,45	3,81	
52,00	12,07	1044,95	46,01	5,83		22,2	123,28	54,96	0,07	55,03	3,76		1644,16	86,47	0,11	86,59	5,91	0,18
	11,11	885,49	40,56	6,46	742,76		102,54	74,82	0,12	74,94	3,09	0,07		106,28	0,17	106,45	4,39	0,19
52,50	8,53	1141,87	61,1	8,17	545,29	22,21		65,39	0,26	65,65	3,25	0,05	1282,68		0,29	73,75	3,66	0,19
52,75		975	41,28	5,34	615,33	22,21	142,99		0	55,12	3,74	0,12	1675,47	94,73		94,73	6,42	0,19
53,00	11,06		40,67	6,5	744,94	22,23	101,49	74,49		74,64	3,32	0,06	1221,33	105,23	0,2		4,69	0,18
53,25	8,83	1021,83		7,97	553,96	22,22	66,04	60,17	0,26		3,61	0,06	1176,88	69,3	0,3	69,61		0,19
53,50	13,12	897,59	38,41		628,55	22,23	152,2	55,87	0,02	55,89		0,13	1602,98	99,78	0,04	99,82	6,68	
53,75	10,27	976,46	44,08	7,02		22,24	87,18	75,24	0,14	75,38	3,42		1276,77	98,38	0,19	98,57	4,47	0,19
	8,56	1182,22	60,01	8,15	563,39		62,58	59,26	0,33	59,6	3,82	0,07		66,77	0,38	67,14	4,3	0,19
	13,71	992,62	32,94	4,75	643,83		172,08	59,51	0	59,51	4,05	0,14		115,04	0	115,04	7,83	0,18
54,50	9,92	1170,43	46,02	7,25	733,37	22,24		72,76	0,19	72,95	3,69	0,06	1481,59		0,24	92,34	4,67	0,2
54,75		1243,91	58,32	7,7	563,92	22,24	71,53		0,24	55,86	3,78	0,07	1483,58	66,34		66,62	4,5	0,18
55,00	13,84		30,12	4,66	664,24	22,24	176,79		0	63,9	3,43	0,1	1749,34	125,72		125,72	6,74	0,18
55,25	9,44		49,42	7,56	706,05	22,24	74,39	74,49		74,71	3,15	0,04	1159,84	90,38	0,26		3,82	0,2
55,50	9,81	1056,8		7,32	574,64	22,25	79,87	54,71	0,21		3,61	0,08	1324,74	68,58	0,27	68,85		0,19
55,75	13,39	846,67	31,9		683,2	22,24	160,88	68,04	0	68,04		0,1	1566,26	125,86	0	125,86	5,99	
56,00	8,92	1066,69	55,78	7,91		22,26	67,18	72,67	0,31	72,98	3,28		1237,76	84,33	0,36	84,69	3,8	0,22
	10,62	1047,22	53,46	6,79	579,36		93,25	52,64	0,17	52,81	3,4	0,08		71,18	0,23	71,4	4,6	0,18
56,50	13,48	816,98	27,04	4,9	730,19	22,26		65,22	0,02	65,25	3,28	0,1	1531,47		0,04	122,31	6,15	0,19
56,75		1065,54	61,08	8,1	541,88	22,26		68,12	0,31	68,43	3,32	0,05	1207,45		0,35	77,54	3,76	0,22
57,00		937	49,08	6,17	592,95	22,25		53,55	0,05	53,6	3,43	0,1	1394,89		0,07	79,79	5,1	0,19
57,25		809,39	34,7	5,68	737,27	22,26	129,17		0,05	69,91	3,32	0,09	1308,09	112,9		112,98	5,37	0,18
57,50	8,32		61,4	8,31	547,55	22,27	59,62		0,31	66,36	3,57	0,05	1310,22	72,98		73,32	3,94	0,33
57,75	12,53		43,31	5,52	608,01	22,28	135,11	52,81		52,81	3,63	0,11	1968,44	87,73	0		6,04	0,18
58,00	11,37	1001,48		6,29	747,77	22,26	107,74	73,33	0,12		3,17	0,07	1461,36	107,01	0,17	107,18		0,2
58,25	8,36	1205,77	60,78		557,12	22,29	60,15	63,48	0,26	63,75		0,05	1336,99	70,39	0,29	70,68	3,75	
58,50	13,8	999,87	32,55	4,69		22,28	175,38	57,19	0	57,19	3,43		1957,28	111,96	0	111,96	6,71	0,19
	10,3	1019,2	44,61	7		22,29	87,61	75,4	0,17	75,57	3,01		1336,05	98,85	0,22	99,06	3,94	0,21
	9,26	1236,16	58,03	7,68	568,27		71,78	55,37	0,24	55,61	3,61	0,07		66,14	0,29	66,43	4,31	0,18
59,25	14,38	965,82	24,98	4,3	667,5	22,3		60,17	0	60,17	3,74	0,12	2059,98		0	128,34	7,97	0,19
59,50		1123,28	51,97	7,6	664,97	22,3	73,56		0,24	71,59	3,23	0,04	1356,44	86,16		86,45	3,91	0,22
59,75	10,43		54,11	6,91	578,38	22,32	89,91	51,15		51,3	3,44	0,08	1498,1	67,92	0,19		4,57	0,19
60,00	13,8	901,49		4,69	708,77	22,33	175,43	63,24		63,24	3,43	0,12	1764,7	123,79	0		6,71	0,18

t(min)	O %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK	TAIR		NO	NO ₂	NO _x	SO	HC		NO(O ₂)	NO (O)	NO _x (O ₂)	SO ₂ (O ₂)	Pressure
60,25	8,71	1251,71		8,05	540,95	22,33	64,45	67,95	0,29		3,17	0,04	1427,82	77,52	0,33		3,62	0,22
60,50	11,61	1219,44		6,14	593,11	22,34	112,67	48,83	0,07		3,95	0,11	1824,12	73,05	0,11	73,16		0,18
60,75	12,51	978,69	33,74		731,5	22,34	134,68	68,37	0,02	68,39		0,09	1622,37	113,33	0,04	113,37	5,64	

12.4 Tabela de medidas para o GN com o forno sem carga

Tabela 12.3 - Concentrações dos gases poluentes na exaustão do forno quando consumindo GN sem carga no seu interior.

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
0,00	11,93	392,99		5,06	549,25	18,54	118,27	3,56	0,33		1,01	0,08	609,25	5,52	0,52	6,04		0,03
0,25	9,5	521,35	53,74		546,72	18,52	74,02	3,56	0,19	3,75		0,03	635,86	4,34	0,23	4,57	1,36	
0,50	8,55	326,5	55,38	6,97		18,52	61,52	2,9	0,1	2,99	0,87		367,51	3,26	0,11	3,37	0,98	0,03
	8,24	155,95	55,7	7,15	567,61	18,5	57,84	3,06	0,1	3,16	0,68	0,01	171,18	3,36	0,1	3,47	0,75	0,03
1,00	8,1	90,72	55,84	7,23	570,91	18,49	56,32	3,15	0,05	3,19	0,79	0,01		3,42	0,05	3,47	0,86	0,04
1,25	8,01	65,33	55,3	7,28	583,27	18,47	55,32	3,48	0,05	3,52	0,66	0,01		3,75	0,05	3,8	0,72	0,03
1,50	7,95	51,15	55,19	7,31	587,57	18,47	54,62	3,64	0,05	3,69	0,54	0,01		3,91	0,05	3,96	0,58	0,02
1,75	7,91	47,71	54,52	7,33	600,04	18,47	54,23	3,64	0,05	3,69	0,33	0,01		3,9	0,05	3,95	0,36	0,02
2,00	7,87	39,73	54,64	7,36	599,82	18,46	53,74	3,81	0,02	3,83	0,33	0,01		4,06	0,03	4,09	0,35	0,03
2,25	7,86	33,85	54,48	7,36	602,95	18,46	53,64	3,97	0,1	4,07	0,16	0,01		4,24	0,1	4,34	0,18	0,02
2,50	7,82	26,5	54,31	7,38	607,19	18,46	53,25	3,97	0,05	4,02	0,04	0,01		4,22	0,05	4,27	0,04	0,03
2,75	7,78	19,57	54,3	7,41	609,15	18,46	52,77	3,97	0,05	4,02	0,14	0		4,21	0,05	4,26	0,15	0,02
3,00	7,77	16,08	54,32	7,41	609,24	18,47	52,67	4,14	0,05	4,19	0	0		4,38	0,05	4,43	0	0,03
3,25	7,76	12,1	54,01	7,42	614,77	18,47	52,57	4,22	0,05	4,27	0,02	0		4,47	0,05	4,52	0,02	0,03
3,50	7,73	9,96	54,08	7,43	614,61	18,47	52,29	4,39	0,1	4,48	0,02	0		4,63	0,1	4,73	0,02	0,02
3,75	7,72	6,86	54,09	7,44	615,18	18,49	52,09	4,55	0,05	4,6	0,04	0		4,8	0,05	4,85	0,04	0,03
4,00	7,7	5,1	53,86	7,45	619,76	18,49	51,9	4,47	0,07	4,54	0	0		4,71	0,08	4,78	0	0,02
4,25	7,7	3,76	53,61	7,45	624,05	18,5	51,9	4,55	0,07	4,62	0,06	0		4,79	0,08	4,87	0,06	0,03
4,50	7,69	3,06	53,36	7,46	628,67	18,51	51,81	4,55	0,05	4,6	0	0		4,79	0,05	4,84	0	0,03
4,75	7,66	3,47	53,19	7,47	632,59	18,51	51,52	4,55	0,07	4,62	0,02	0		4,78	0,08	4,86	0,02	0,03
5,00	7,66	3,11	53,35	7,47	629,91	18,52	51,52	4,55	0,07	4,62	0	0		4,78	0,08	4,86	0	0,03
5,25	7,65	2,48	53,27	7,48	631,56	18,54	51,43	4,72	0,07	4,79	0	0		4,95	0,08	5,03	0	0,04
5,50	7,65	0,94	53,31	7,48	631,28	18,55	51,33	4,72	0,07	4,79	0	0		4,95	0,08	5,02	0	0,04
5,75	7,64	1,35	52,92	7,49	638,22	18,56	51,24	4,72	0,05	4,77	0,04	0		4,94	0,05	4,99	0,04	0,03
6,00	7,63	0,68	52,99	7,49	637,47	18,58	51,14	4,72	0,05	4,77	0	0		4,94	0,05	4,99	0	0,03
6,25	7,62	0	52,83	7,5	640,51	18,6	51,05	4,8	0,1	4,9	0,06	0		5,02	0,1	5,12	0,06	0,03
6,50	7,61	0	52,57	7,5	645,23	18,61	50,95	4,72	0,02	4,74	0,06	0	0	4,93	0,02	4,96	0,06	0,03
6,75	7,59	0	52,74	7,51	643,05	18,62	50,77	4,8	0,02	4,82	0,04	0	0	5,01	0,02	5,04	0,04	0,03
7,00	7,58	0	52,91	7,52	640,64	18,63	50,67	4,8	0,07	4,87	0	0	0	5,01	0,07	5,09	0	0,04
7,25	7,57	0	52,33	7,52	650,91	18,65	50,58	4,8	0,07	4,87	0	0	0	5,01	0,07	5,08	0	0,03
7,50	7,55	0	52,47	7,54	649,61	18,67	50,3	4,88	0,05	4,93	0	0	0	5,08	0,05	5,13	0	0,03

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
7,75	7,54	0	52,51	7,54	649,24	18,68	50,2	4,88	0,07	4,96	0	0	0	5,08	0,07	5,15	0	0,04
8,00	7,53	0	52,52	7,55	649,49	18,69	50,11	4,8	0,07	4,87	0,06	0	0	4,99	0,07	5,06	0,06	0,04
8,25	7,54	0	52,33	7,54	652,25	18,73	50,2	4,88	0,07	4,96	0	0	0	5,08	0,07	5,15	0	0,03
8,50	7,53	0	52,21	7,55	654,75	18,73	50,11	4,97	0	4,97	0	0	0	5,16	0	5,16	0	0,04
8,75	7,52	0	52,27	7,55	654,13	18,75	50,02	4,97	0,07	5,04	0	0	0	5,16	0,07	5,23	0	0,04
9,00	7,51	0	51,77	7,56	662,99	18,78	49,92	4,88	0,02	4,91	0	0	0	5,07	0,02	5,09	0	0,04
9,25	7,48	0	51,83	7,57	663,05	18,79	49,64	4,88	0,07	4,96	0	0	0	5,06	0,07	5,13	0	0,04
9,50	7,48	0	52,03	7,57	659,7	18,81	49,64	4,97	0,05	5,01	0,04	0	0	5,15	0,05	5,19	0,04	0,04
9,75	7,47	0	51,8	7,58	664,02	18,83	49,55	4,8	0,1	4,9	0	0	0	4,97	0,1	5,07	0	0,05
10,00	7,47	0	51,59	7,58	667,59	18,85	49,55	4,97	0,1	5,06	0	0	0	5,14	0,1	5,24	0	0,04
10,25	7,48	0	51,5	7,57	668,76	18,88	49,64	4,88	0,1	4,98	0,04	0	0	5,06	0,1	5,16	0,04	0,04
10,50	7,47	0	51,42	7,58	670,5	18,9	49,55	4,97	0,05	5,01	0	0	0	5,14	0,05	5,19	0	0,05
10,75	7,47	0	51,46	7,58	669,89	18,91	49,55	4,97	0,05	5,01	0	0	0	5,14	0,05	5,19	0	0,05
11,00	7,47	0	51,55	7,58	668,38	18,93	49,55	4,97	0,07	5,04	0	0	0	5,14	0,07	5,22	0	0,05
11,25	7,47	0	51,3	7,58	673,06	18,94	49,46	4,97	0,05	5,01	0	0	0	5,14	0,05	5,19	0	0,05
11,50	7,46	0	51,07	7,59	677,37	18,96	49,37	4,97	0,05	5,01	0	0	0	5,13	0,05	5,18	0	0,05
11,75	7,47	0	51,19	7,58	674,97	18,99	49,46	4,97	0,05	5,01	0,08	0	0	5,14	0,05	5,19	0,08	0,05
12,00	7,45	0	51,18	7,6	675,82	19,01	49,27	4,8	0,05	4,85	0,06	0	0	4,96	0,05	5,01		0,04
12,25	7,44	0	51,19	7,6	676,05	19,02	49,18	4,97	0,07		0	0	0	5,13	0,07	5,2	0	0,05
12,50	7,42	0	51,25	7,61	675,81	19,04	49	5,05	0,07	5,12	0	0	0	5,21	0,07	5,28	0	0,06
12,75	7,4	0	51,17	7,62	677,97	19,07	48,81	5,05	0,05	5,1	0,04	0	0	5,2	0,05	5,25	0,04	0,05
13,00	7,41	0	50,69	7,62	685,88	19,09	48,91	4,97	0,07	5,04	0	0	0	5,12		5,19	0	0,05
13,25	7,4		50,61	7,62		19,1	48,81	5,05	0,07	5,12		0	0	5,2	0,07	5,27	0	0,06
13,50	7,4	0	50,78	7,62	684,66	19,14	48,81	5,05	0,07	5,12	0		0	5,2		5,27	0	
13,75		0	50,92		681,89	19,16		5,05	0,07	5,12	0	0	0	5,2		5,28	0	0,05
14,00	7,43	0	50,87	7,61		19,16	49,09	5,05	0,05	5,1	0	0	0		0,05	5,26	0	0,05
14,25		0	51,31	7,58	672,68	19,19	49,55		0,05	5,1	0	0	0	5,23		5,28	0	0,05
14,50	7,54		51,35	7,54	669,35	19,21	50,2	4,97		4,99	0	0	0	5,17		5,19	0	0,05
14,75	7,61		50,58	7,5	679,52	19,22	50,95	4,88		4,93	0	0	0	5,11	0,05		0	0,05
15,00	7,58	0		7,52	681,93	19,24	50,67	4,88	0,05		0	0	0	5,1	0,05	5,15		0,06
	7,53	0	50,52		683,88	19,25	50,11	4,8	0,1	4,9		0	0	4,99	0,1	5,09	0	
15,50	7,5	0	50,77	7,56		19,26	49,83	4,88	0,05	4,93	0		0	5,07	0,05	5,12	0	0,06
	7,5	0	51,18	7,56	673,77		49,83	4,8	0,07	4,87	0	0		4,98	0,07	5,05	0	0,06
16,00	7,56	0	51,66	7,53	663,36	19,31		4,8	0,07	4,87	0	0	0		0,07	5,08	0	0,06
16,25		0	50,64	7,51	678,96	19,32	50,86		0,07	5,04	0	0	0	5,19		5,27	0	0,06

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
16,50	7,58		50,5	7,52	682,13	19,35	50,67	4,72		4,79	0	0	0	4,92	0,07		0	0,06
16,75	7,55	0		7,54	679,73	19,36	50,3	4,72	0,07		0	0	0	4,91	0,07	4,99		0,06
17,00	7,57	0	51,25		669,68	19,38	50,58	4,64	0,02	4,66		0	0	4,83	0,02	4,86		0,07
17,25	7,61	0	50,85		675,1	19,4	50,95	4,64	0,05	4,68		0	0	4,85	0,05	4,9	0	
17,50	7,62	0	50,46	7,5		19,42	51,05	4,55	0,05	4,6	0		0	4,76	0,05	4,81	0	0,07
	7,58	0	50,52	7,52	681,83		50,67	4,55	0,07	4,62	0	0		4,75	0,07	4,83	0	0,07
18,00	7,56	0	51,18	7,53	671,3	19,46		4,64	0,02	4,66	0,06	0	0		0,02	4,86	0,06	0,06
18,25		0	50,94	7,48	671,65	19,47	51,43		0,05	4,68	0	0	0	4,86		4,91	0	0,07
18,50	7,66		50,85	7,47	672,81	19,49	51,52	4,47		4,49	0	0	0	4,69	0,03		0	0,07
18,75	7,68	0		7,46	676,06	19,5	51,71	4,55	0,07		0,04	0	0	4,79	0,08	4,86		0,07
19,00	7,65	0	50,96		671,73	19,53	51,33	4,47	0,05	4,52		0	0	4,69	0,05	4,74	0,17	
19,25	7,62	0	50,79	7,5		19,54	51,05	4,47	0,07	4,54	0,04		0	4,68	0,07	4,75	0,04	0,07
	7,63	0	50,69	7,49	677,06		51,14	4,55	0,07	4,62	0	0		4,77	0,07	4,84	0	0,07
19,75	7,62	0	51,16	7,5	669,56	19,59		4,64	0,02	4,66	0	0	0		0,02	4,88	0	0,07
20,00		0	51,26	7,51	668,51	19,6	50,86		0,05	4,6	0,02	0	0	4,76		4,81	0,02	0,07
20,25	7,62		50,91	7,5	673,78	19,62	51,05	4,55		4,62	0,04	0	0	4,76	0,07		0,04	0,07
20,50	7,61	0		7,5	664,65	19,63	50,95	4,55	0,02		0,06	0	0	4,76	0,02	4,79		0,07
20,75	7,63	0	51,24		667,82	19,64	51,14	4,72	0,07	4,79		0	0	4,94	0,07	5,02	0	
21,00	7,67	0	50,56	7,47		19,67	51,62	4,64	0,07	4,71	0		0	4,87	0,08	4,95	0	0,07
	7,63	0	50,72	7,49	676,61		51,14	4,72	0,1	4,81	0	0		4,94	0,1	5,04	0	0,08
21,50	7,61	0	51,03	7,5	672,16	19,71		4,72	0,07	4,79	0	0	0		0,07	5,01	0	0,08
21,75		0	51,32	7,49	666,39	19,74	51,14		0,07	4,79	0	0	0	4,94		5,02	0	0,08
22,00	7,68		50,97	7,46	670,17	19,74	51,71	4,55		4,65	0,04	0	0	4,79	0,1		0,04	0,07
22,25	7,68	0		7,46	666,44	19,77	51,71	4,47	0,05		0,02	0	0	4,7	0,05	4,75		0,07
22,50	7,69	0	51,18		666,25	19,79	51,81	4,55	0,02	4,58		0	0	4,79	0,03	4,82	0	
22,75	7,7	0	50,45	7,45		19,81	51,9	4,55	0,05	4,6	0,04		0	4,79	0,05	4,84	0,04	0,08
	7,65	0	51,01	7,48	670,71		51,43	4,64	0,02	4,66	0	0		4,86	0,03	4,89	0	0,08
23,25	7,69	0	51,2	7,46	666,02	19,86		4,55	0,05	4,6	0,04	0	0		0,05	4,84	0,04	0,08
23,50		0	50,94	7,44	668,82	19,88	52,19		0,05	4,6	0,06	0	0		0,05	4,85	0,06	0,08
23,75		0	50,55	7,43	674,71	19,89	52,39		0,07	4,62	0,04	0	0	4,81		4,89	0,04	0,09
24,00	7,74		51,13	7,43	664,91	19,9	52,39	4,55		4,62	0	0	0	4,81	0,08		0	0,07
24,25	7,77	0		7,41	669,5	19,92	52,67	4,39	0,07		0	0	0	4,64	0,08	4,72		0,08
24,50	7,74	0		7,43	670,41	19,93	52,39	4,47	0,07		0	0	0	4,72	0,08	4,8		0,09
24,75	7,74	0	51,26		662,87	19,95	52,39	4,39	0,1	4,48		0	0	4,63	0,1	4,74	0	
25,00	7,81	0	50,99	7,39		19,97	53,06	4,39	0,07	4,46	0		0	4,66	0,08	4,73	0	0,09

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
25,25	7,8	0	50,85	7,4	667,56		52,97	4,47	0	4,47	0	0		4,74	0	4,74	0	0,08
25,50	7,81	0	50,81	7,39	667,79	20		4,39	0,05	4,43	0	0	0		0,05	4,71	0	0,1
25,75		0	50,84	7,38	666,19	20	53,36		0,05	4,52	0	0	0	4,75		4,81	0	0,08
26,00	7,83		51,19	7,38	660,33	20,03	53,36	4,22		4,27	0	0	0	4,49	0,05		0	0,09
26,25	7,89		50,63	7,35	667,48	20,05	53,94	4,55		4,6	0	0	0	4,86	0,05		0	0,09
26,50	7,85		50,9	7,37	664,45	20,06	53,55	4,3		4,38	0,06	0	0	4,58	0,08		0,06	0,09
26,75	7,85	0		7,37	668	20,09	53,55	4,39	0,05		0	0	0	4,67	0,05	4,72		0,09
27,00	7,86	0		7,36	663,84	20,11	53,65	4,39	0,07		0,08	0	0	4,68	0,08	4,75		0,09
27,25	7,87	0	50,98		662,31	20,12	53,75	4,3	0,1	4,4		0	0	4,59	0,1	4,69	0	
27,50	7,91	0	50,76	7,34		20,14	54,14	4,3	0,05	4,35	0		0	4,6	0,05	4,65	0	0,1
	7,89	0	50,73	7,35	665,8		53,94	4,39	0,05	4,43	0	0		4,69	0,05	4,74	0	0,1
28,00	7,92	0	50,79	7,33	663,23	20,16		4,3	0,05	4,35	0	0	0		0,05	4,66	0	0,09
28,25	7,91	0	50,88	7,34	662,65	20,19		4,3	0,1	4,4	0,06	0	0		0,1	4,71	0,07	0,1
28,50		0	50,39	7,31	668,88	20,19	54,64		0,02	4,41	0,06	0	0	4,71		4,73	0,07	0,1
28,75	7,95		51,37	7,31	652,46	20,22	54,64	4,39		4,48	0	0	0	4,71	0,1		0	0,1
29,00	7,99	0		7,29	665,87	20,23	55,04	4,39	0,05		0	0	0	4,72	0,05	4,77		0,1
29,25	7,95	0	51,08		657,36	20,22	54,64	4,3	0,07	4,38		0	0	4,62	0,08	4,7	0	
29,50	7,99	0	50,62		663,5	20,26	55,04	4,39	0,07	4,46		0	0	4,72	0,08	4,8	0	
29,75	7,99	0	50,66	7,29		20,25	55,14	4,3	0,02	4,33		0	0	4,64	0,03	4,66	0	
30,00	8	0	50,66	7,28		20,26	55,24	4,3	0,05	4,35	0		0	4,64	0,05	4,69	0	0,1
	7,99	0	50,71	7,29	661,63		55,14	4,14	0,07	4,21	0,02	0		4,46	0,08	4,53	0,02	0,1
30,50	8,02	0	50,67	7,27	661,28	20,3		4,14	0,05	4,19	0	0	0		0,05	4,52	0	0,1
30,75		0	50,7	7,28	661,06	20,32	55,34		0,05	4,19	0	0	0	4,46		4,52	0	0,1
31,00	8,01		50,63	7,28	662,2	20,33	55,34	4,06		4,1	0	0	0	4,37	0,05		0	0,11
31,25	8,02	0		7,27	662,16	20,34	55,44	4,14	0,07		0	0	0	4,47	0,08	4,54		0,1
31,50	8,03	0	50,62		661,68	20,35	55,54	4,39	0,05	4,43		0	0	4,74	0,05	4,79	0	
31,75	8,03	0	50,75	7,27		20,37	55,54	4,14	0,02	4,16	0		0	4,47	0,03	4,5	0	0,1
	8,05	0	50,7	7,26	659,66	20,38	55,74	4,14	0,02	4,16	0	0	0	4,48	0,03	4,5	0	0,11
32,25	8,07	0	50,62	7,25	660,23	20,4	55,94	4,39	0,07	4,46	0	0		4,75	0,08	4,83	0	0,1
32,50	8,06	0	50,46	7,25	663,22	20,42	55,84	4,39	0,05	4,43	0,06	0		4,75	0,05	4,8	0,07	0,11
32,75	8,06	0	50,73	7,25	658,72	20,44	55,84	4,3	0,05	4,35	0	0		4,66	0,05	4,71	0	0,1
33,00	8,08	0	50,79	7,24	656,69	20,45	56,15	4,22	0,05	4,27	0	0		4,58	0,05	4,63	0	0,11
33,25	8,08	0	50,98	7,24	653,84	20,46	56,04	4,06	0,05	4,1	0	0		4,4	0,05	4,45	0	0,11
33,50	8,11	0	50,44	7,22	661,22	20,48	56,45	4,14	0,05	4,19	0	0		4,5	0,05	4,55	0	0,11
33,75	8,1	0	51,2	7,23	649,2	20,5	56,35	4,06	0,05	4,1	0	0		4,41	0,05	4,46	0	0,11

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
34,00	8,12	0	51,23	7,22	647,85	20,51	56,55	4,3	0,07	4,38	0,06	0		4,68	0,08	4,76	0,07	0,1
34,25	8,17	0	50,48	7,18	657,95	20,53	57,17	4,14	0,07	4,21	0	0		4,52	0,08	4,6	0	0,11
34,50	8,17	0	50,36	7,19	660,37	20,55	57,07	4,06	0,05	4,1	0	0		4,43	0,05	4,48	0	0,11
34,75	8,11	0	50,84	7,22	654,78	20,56	56,45	4,22	0,05	4,27	0	0		4,59	0,05	4,64	0	0,11
35,00	8,14	0	50,57	7,21	658,02	20,58	56,76	4,14	0,02	4,16	0	0		4,51	0,03	4,53	0	0,11
35,25	8,16	0	50,83	7,19	652,95	20,6	56,96	4,22	0,05	4,27	0	0		4,6	0,05	4,66	0	0,11
35,50	8,18	0	50,41	7,18	658,8	20,61	57,27	4,3	0,05	4,35	0	0		4,7	0,05	4,76	0	0,11
35,75	8,2	0	50,73	7,17	652,77	20,61	57,48	4,06	0,02	4,08	0	0		4,44	0,03	4,47	0	0,11
36,00	8,2	0	50,82	7,17	651,35	20,63	57,48	4,22	0,05	4,27	0	0		4,62	0,05	4,67	0	0,12
36,25	8,23	0	50,75	7,15	651,24	20,66	57,79	4,14	0,07	4,21	0,02	0		4,54	0,08	4,62	0,02	0,11
36,50	8,23	0	50,65	7,15	652,88	20,64	57,79	4,22	0	4,22	0	0		4,63	0	4,63	0	0,12
36,75	8,24	0	50,38	7,15	656,99	20,66	57,89	4,14	0,07	4,21	0,04	0		4,54	0,08	4,62	0,04	0,11
37,00	8,26	0	50,69	7,14	651,16	20,66	58,1	4,14	0,05	4,19	0	0		4,55	0,05	4,6	0	0,12
37,25	8,25	0	50,49	7,14	654,78	20,67	58	4,06	0,1	4,15	0	0		4,46	0,1	4,56	0	0,12
37,50	8,26	0	50,58	7,14	652,96	20,67	58,1	4,06	0,02	4,08	0	0		4,46	0,03	4,48	0	0,12
37,75	8,26	0	50,69	7,14	651,24	20,68	58,1	4,22	0,02	4,25	0	0	0	4,64	0,03	4,67	0	0,12
38,00	8,28	0	50,19	7,12	658,26	20,68	58,42	4,22	0,02	4,25	0	0	0	4,65	0,03	4,68	0	0,12
38,25	8,26	0	51,17	7,13	642,93	20,7	58,21	4,22	0,07	4,29	0	0	0	4,64	0,08	4,72	0	0,12
38,50	8,29	0	50,66	7,12	650,15	20,7	58,52	4,14	0,05	4,19	0,06	0	0	4,56	0,05	4,61	0,07	0,12
38,75	8,32	0	50,4	7,1	653,21	20,71	58,84	4,06	0,02	4,08	0	0	0	4,48	0,03	4,51	0	0,12
39,00	8,34	0	50,5	7,09	650,81	20,71	59,05	3,97	0,05	4,02	0,16	0	0	4,4	0,05	4,45	0,18	0,12
39,25	8,32	0	50,64	7,1	649,4	20,72	58,84	4,06	0	4,06	0	0	0	4,48	0	4,48	0	0,12
39,50	8,34	0	50,36	7,09	653,1	20,72	59,05	3,97	0,05	4,02	0	0	0	4,4	0,05	4,45	0	0,12
39,75	8,34	0	50,41	7,09	651,87	20,74	59,15	4,22	0	4,22	0	0	0	4,67	0	4,67	0	0,12
40,00	8,35	0	50,29	7,08	653,54	20,73	59,26	4,06	0,1	4,15	0	0	0	4,49	0,11	4,6	0	0,12
40,25	8,35	0	50,36	7,08	652,37	20,74	59,26	4,06	0	4,06	0,02	0	0	4,49	0	4,49	0,02	0,12
40,50	8,38	0	50,26	7,07	652,89	20,76	59,58	4,06	0,02	4,08	0	0	0	4,5	0,03	4,53	0	0,12
40,75	8,37	0	50,26	7,07	653,14	20,78	59,47	3,89	0,05	3,94	0,08	0	0	4,32	0,05	4,37	0,09	0,13
41,00	8,38	0	50,52	7,07	648,66	20,78	59,58	3,89	0,05	3,94	0	0	0	4,32	0,05	4,37	0	0,12
41,25	8,39	0	50,3	7,06	651,74	20,79	59,68	3,81	0,02	3,83	0,04	0	0	4,23	0,03	4,26	0,05	0,12
41,50	8,36	0	50,48	7,08	650,1	20,79	59,36	3,89	0,05	3,94	0,06	0	0	4,31	0,05	4,37	0,07	0,12
41,75	8,37	0	50,42	7,07	650,57	20,81	59,47	3,97	0,05	4,02	0	0	0	4,41	0,05	4,46	0	0,12
42,00	8,39	0	50,15	7,06	654,17	20,82	59,68	6,46	0,02	6,48	0	0	0	7,17	0,03	7,2	0	0,13
42,25	8,38	0	50,16	7,07	654,5	20,82	59,58	5,38	0	5,38	0	0	0	5,97	0	5,97	0	0,13
42,50	8,39	0	50,36	7,06	650,83	20,83	59,68	4,8	0,02	4,82	0	0	0	5,33	0,03	5,36	0	0,12

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
42,75	8,37	0	50,25	7,07	653,41	20,85	59,47	4,55	0,05	4,6	0	0	0	5,05	0,05	5,1	0	0,12
43,00	8,38	0	50,24	7,07	653,24	20,86	59,58	4,39	0,02	4,41	0	0	0	4,87	0,03	4,9	0	0,12
43,25	8,39	0	50,26	7,06	652,56	20,87	59,68	4,39	0,05	4,43	0	0	0	4,87	0,05	4,93		0,12
43,50	8,39	0	50,18	7,06	653,83	20,88	59,68	4,3	0,02		0	0	0	4,78	0,03	4,81	0	0,12
43,75	8,4	0	50,36	7,06	650,47	20,88	59,79	4,22	0,07	4,29	0	0	0	4,69	0,08	4,77	0	0,12
44,00	8,39	0	50,11	7,06	654,9	20,91	59,68	4,22	0,05	4,27	0	0	0	4,69	0,05	4,74	0	0,13
44,25	8,4	0	51,34	7,06	634,7	20,92	59,79	4,14	0,02	4,16	0,04	0	0	4,6		4,63	0,05	0,13
44,50	9,12		45,49	6,65		20,94	68,87	4,22	0,02	4,25		0,01	0	4,98	0,03	5,01	0	0,14
44,75	10,89	49,03	40,99	5,65	664,6	20,93	96,87	2,81	0	2,81	0		68,11	3,91		3,91	0	
45,00		71	53,67		576,36	20,95		3,64	0,07	3,71	0	0,01	82,25	4,22		4,3	0	0,17
45,25	12,65	41,26	30,42	4,66		20,96	136,49	2,73	0	2,73	0	0,03	69,54		0	4,6	0	0,13
45,50		102,19	53,05	6,6	573,32	20,97	70,04		0,1	3,08	0,1	0,01	121,48	3,54		3,66	0,12	0,17
45,75	12,84		29,42	4,55	678,89	20,97	141,74	2,65		2,65	0	0,03	112,88	4,57		4,57	0	0,13
46,00	9,39		45,98	6,5	672,81	20,99	72,52	2,98		3,1	0,1	0,01	135,85	3,6	0,14		0,12	0,14
46,25	12,23	86,82		4,89	641,59	21,02	125,5	2,4	0		0,1	0,03	139,2	3,85	0	3,85		0,13
	10,58	109,43	39,56		701,65	21,01	91,18	3,15	0,05	3,19		0,02	147,39	4,24	0,06	4,3	0,14	
46,75	11,49	106,47	43,14	5,31		21,03	108,72	2,15	0,07	2,22	0		157,35	3,18	0,11	3,29	0	0,13
	12,43	110,98	29,54	4,78	707,8		130,47	2,98	0	2,98	0	0,03		4,89	0	4,89	0	0,15
47,25	10,45	130,41	49,31	5,9	573,09	21,03		2,32	0,1	2,41	0,08	0,02	173,53		0,13	3,21	0,11	0,13
47,50		93,67	19,06	3,97	703,56	21,04	175,22		0	2,65	0	0,04	185,01	5,23		5,23	0	0,14
47,75	10,02		51,68	6,14	558,79	21,07	81,96	2,4		2,52	0,1	0,02	191,61	3,07	0,15		0,13	0,13
48,00	14,07	97,79		3,86	701,42	21,08	183,2	2,65	0		0	0,04	198,98	5,39	0	5,39		0,14
48,25	9,65	139,07	53,28		551,56	21,08	76,24	2,81	0,14	2,96		0,01	171,78	3,48	0,18	3,65		0,22
48,50	13,41	111,51	25,29		678,52	21,09	159,39	2,57	0	2,57		0,04	207,06	4,76	0	4,76	0	
48,75	9,8	144,56	44,08	6,27		21,09	78,51	2,9	0,14	3,04	0,12		181,02	3,63	0,18	3,81	0,15	0,15
	12,24	120,19	37,57	4,89	626,37		125,7	2,07	0,02	2,09	0	0,04		3,32	0,04	3,36	0	0,13
49,25	11,52	139,2	34,53	5,3	709,95	21,12		2,98	0	2,98	0	0,03	206,31		0	4,42	0	0,14
49,50		137,94	45,86	5,59	593,54	21,13	98,68		0,1	2,25	0,06	0,02	193,52	3,02		3,15	0,09	0,14
49,75	13,12		25,06	4,39	704,88	21,15	149,94	2,9		2,9	0,1	0,04	202,58	5,17	0		0,19	0,14
50,00	10,18	149,55		6,05	565,34	21,14	84,54	2,32	0,14		0,16	0,02	194	3,01	0,19	3,19		0,14
50,25	14,11	112,03	17,14		699,27	21,16	184,98	2,48	0	2,48		0,04	229,47	5,09	0	5,09	0	
50,50	9,92	148,97	48,16	6,2		21,16	80,42	2,73	0,14	2,87	0,23		188,67	3,46	0,18	3,64	0,29	0,16
	13,12	117,54	29,8	4,39	653,69		149,94	2,15	0,02	2,18	0,12	0,04		3,84	0,04	3,89	0,22	0,13
51,00	10,26	133,59	41,15	6,01	697,91	21,19		3,06	0,07	3,13	0,06	0,02	174,46		0,09	4,09	0,08	0,15
51,25		134,41	43,74	5,26	589,97	21,19	110,41		0,07	2,22	0	0,03	200,35	3,21		3,31	0	0,14

t(min)	O ₂ %	CO	Eff	CO ₂	TSTACK		EA	NO	NO ₂		SO ₂	HC	CO(O ₂)	NO(O ₂)	NO ₂ (O ₂)	NO _x (O ₂)	SO (O)	Pressure
51,50	13,57		21,53	4,14	704,69	21,19	164,54	2,81		2,81	0,1	0,04	233,33	5,33	0		0,2	0,14
51,75	10,42	176,75		5,92	568,88	21,21	88,39	2,4	0,14		0,21	0,02	234,38	3,18	0,19	3,37		0,14
52,00	14,36	121,06	14,9		697,39	21,23	195,11	2,32	0	2,32		0,04	257,14	4,92	0	4,92	0	
52,25	9,99	148,8	52,49	6,16		21,22	81,4	2,57	0,12	2,69	0,16		189,54	3,27	0,15	3,42	0,21	0,16
	13,83	113,04	21,12	3,99	686,38		173,87	1,99	0	1,99	0,1	0,04		3,9	0	3,9	0,2	0,14
52,75	9,85	135,5	44,09	6,24	677,3	21,24		2,73	0,1	2,83	0,1	0,02	170,5		0,12	3,56	0,13	0,15
53,00		122,07	33,77	4,63	639,48	21,25	137,91		0	1,9	0	0,03	207,06	3,23		3,23	0	0,14
53,25	11,24		35,97	5,45	709,44	21,25	103,55	2,81		2,84	0,06	0,03	190,66	4,05	0,03		0,09	0,16
53,50	11,41	152,04		5,36	599,2	21,26	107,01	2,07	0,1		0,04	0,03	222,78	3,03	0,14	3,17		0,14
53,75	13,01	117,47	25,95		703,9	21,27	146,67	2,73	0	2,73		0,03	206,97	4,81	0	4,81	0,04	
54,00	10,68	152,73	48,85	5,77		21,28	92,91	2,15	0,12	2,27	0,08		207,69	2,93	0,16	3,09	0,11	0,14
	14,48	112,13	12,88	3,62	703,69		200,68	2,4	0	2,4	0,1	0,04		5,2	0	5,2	0,22	0,15
54,50	10,1	158,75	52,85	6,1	538,99	21,3		2,73	0,14	2,87	0,12	0,02	204,22		0,18	3,7	0,16	0,16
54,75		127	20,9	3,88	671,18	21,29	181,4		0	2,07	0,1	0,05	256,74		0	4,18	0,21	0,14
55,00		162,94	42,27	6,1	690,61	21,29	83,09		0,14	2,87	0,1	0,02	209,62	3,51		3,7	0,13	0,16
55,25	12,54		36,7	4,72	617,44	21,31	133,28	1,99		1,99	0	0,03	237,95	3,3	0		0	0,15
55,50	11,8	122,45		5,14	711,21	21,31	115,32	2,73	0		0,04	0,03	187,03	4,17	0	4,17		0,15
55,75	11,29	162,57		5,43	589,87	21,32	104,45	2,07	0,1		0,04	0,03	235,1	2,99	0,14	3,13		0,14
56,00	13,58	130,41	21,37		705,55	21,32	164,84	2,48	0	2,48		0,04	247,48	4,71	0	4,71	0,39	
56,25	10,37	169,76	50,34	5,94		21,34	87,63	2,4	0,1	2,5	0,21		224,16	3,17	0,13	3,3	0,27	0,14
	14,55	113,66	12,61	3,58	698,95		203,95	2,32	0	2,32	0,21	0,04		5,08	0	5,08	0,45	0,15
56,75	9,92	158,31	53,58	6,2	535,63	21,34		2,73	0,14	2,87	0,21	0,02	200,49		0,18	3,64	0,26	0,15
57,00		122,53	22,05	3,91	664,01	21,34	179,65		0	2,07	0,1	0,04	246,1	4,16		4,16	0,21	0,15
57,25	10,23		42,36	6,02	682,21	21,35	85,26	2,81		2,93	0,12	0,02	201,02	3,67	0,16		0,16	0,16
57,50	12,6		35,8	4,69	623,65	21,36	134,96	1,99		2,01	0,21	0,04	231,3	3,33	0,04		0,35	0,15
57,75	11,56		34,37	5,27	709,63	21,36	110,01	2,81		2,89	0,08	0,03	224,5	4,19	0,11		0,12	0,17
58,00	11,29	149,11		5,43	591,52	21,37	104,45	2,15	0,05		0,14	0,03	215,64	3,11	0,07	3,18		0,15
58,25	13,44	115,27		4,21	706,73	21,38	160,27	2,48	0		0	0,04	214,8	4,63	0	4,63		0,15
58,50	10,59	164,13	50,61		548,75	21,38	91,32	2,4	0,19	2,59		0,02	221,25	3,24	0,26	3,49	0,08	
58,75	14,5	137,64	13,93	3,61		21,39	201,46	2,07	0	2,07	0		298,92	4,49	0	4,49	0	0,15
	9,75	181,33	47,64	6,29	630,05		77,82	2,81	0,14	2,96	0,02	0,02		3,51	0,18	3,69	0,02	0,17
59,25	13,3	145,71	28,26	4,29	656,56	21,4		2,07	0	2,07	0	0,04	266,4		0	3,78	0	0,15
59,50	10,85	153,4	38,96	5,67	693,95	21,4		2,81	0,1	2,91	0,08	0,02	212,13		0,13	4,02	0,11	0,17
59,75		147,52	40,99	5,02	598,99	21,4	120,27		0,07	2,06	0,06	0,03	230,77	3,11		3,22	0,1	0,15
60,00	12,08		33,96	4,98	654,37	21,39	130,22	2,36		2,42	0,04	0,02	246,78	3,56	0,05		0,04	0,15

