

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Faculdade de Engenharia - Campus de Guaratinguetá

JOSÉ CARLOS DE ANDRADE

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO
BIOCOMBUSTIVEL HYDROTREATED VEGETABLE OIL (HVO)**

Guaratinguetá
2026

JOSÉ CARLOS DE ANDRADE

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO BI-
OCOMBUSTIVEL HYDROTREATED VEGETABLE OIL (HVO)**

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG), Guaratinguetá, para obtenção do título de Grau acadêmico Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Energia

Orientador: Prof. Dr. Nestor Proenza Pérez (FEG)

Coorientador: Prof. Dr. Christian J.R. Coronado (UNIFEI)

Coorientador: Prof. Dr. Fernando de S. Costa (INPE)

Guaratinguetá

2026

A554d	Andrade, José Carlos de Determinação experimental dos limites de Inflamabilidade do biocombustível Hydrotreated Vegetable Oil (Hvo) / José Carlos de Andrade - Guaratinguetá, 2026. 103 f : il. Bibliografia: f. 96-102 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2026. Orientador: Prof. Dr. Nestor Proenza Pérez Coorientadores: Prof. Dr. Christian J. R. Coronado Prof. Dr. Fernando de S. Costa 1. Biocombustíveis. 2. Óleos vegetais como combustível. 3. Combustão. I. Título. CDU 620.91(043)
-------	---

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa tem como principal objetivo a determinação, em bancada experimental, dos limites de inflamabilidade do Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO), um combustível alternativo obtido a partir da hidrogenação de óleos vegetais e de gordura animal. O HVO tem aplicações em mobilidade urbana e na aviação comercial em diferentes condições de temperatura e pressão. Os resultados obtidos permitirão parametrizar as condições ideais de manuseio, estocagem e utilização do HVO.

Impactos da pesquisa:

- Científico, técnico, social, inovação, econômico, educacional e cultural
- Internacionalização
- Local, regional, e inserção nacional
- Desenvolvimento Sustentável, conhecimento, tema de pesquisa

Objetivo Principal-

- Determinação Experimental dos Limites de Inflamabilidade do combustível HVO
- Parametrização das condições ideais de manuseio, armazenamento e utilização do combustível HVO na mobilidade urbana e aviação comercial

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research aims primarily to determine, through experimental bench testing, the flammability limits of Hydrogenated Vegetable Oil (HVO), an alternative fuel obtained from the hydrogenation of vegetable oils and animal fats. HVO has applications in urban mobility and commercial aviation under varying temperature and pressure conditions. The results obtained will enable the parameterization of ideal conditions for the storage and use of HVO fuel.

Research Impacts:

- Scientific, technical, social, innovative, economic, educational, and cultural potential
- Internationalization
- Local, regional, and national integration
- Sustainable development, knowledge advancement, and research topic relevance

Main Objective:

- Experimental determination of the flammability limits of HVO fuel
- Parameterization of ideal handling, storage, and utilization conditions for HVO fuel in urban mobility and commercial aviation.

JOSÉ CARLOS DE ANDRADE

**Determinação Experimental dos Limites de Inflamabilidade do Biocombustível
Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Data da defesa: 16/06/2026

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **NESTOR PROENZA PEREZ**
Data: 16/06/2026 16:56:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. NESTOR PROENZA PÉREZ
Orientador - UNESP

Documento assinado digitalmente
 **JOAO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR**
Data: 30/06/2026 16:35:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
UNESP

Documento assinado digitalmente
 **ANDRES ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS**
Data: 18/06/2026 11:17:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS
UFRGS

Dedico este trabalho à minha esposa Diva e a meus filhos, Ricardo, Rodrigo, Mariana e Marcela que nunca duvidaram que eu estivesse aqui neste momento...

AGRADECIMENTOS

Ao longo da trilha que desbravei até este momento, guiado pela fé ardente no Ser etéreo, Deus, e amparado pelo amor incondicional de minha família, recebi apoio, paciência e incentivo constantes. Sou eternamente grato aos meus pais, Carlos e Carmen (in memoriam), que me ensinaram resiliência e valores; ao meu orientador, Prof. Dr. Néstor Proenza Perez (UNESP/FEG), por me acolher em minha jornada acadêmica; ao meu coorientador e amigo, Prof. Dr. Christian Coronado (UNIFEI), com quem, desde 2010, construí uma parceria de respeito mútuo e avanços científicos no estudo de biocombustíveis; e ao meu ex-chefe e coorientador, Prof. Dr. Fernando Costa (INPE), pelo suporte decisivo durante os desafios de minha transferência para a UNESP/FEG. Não posso esquecer os 23 alunos de pós-graduação que orientei ao longo de 15 anos no Laboratório de Combustão e Propulsão do INPE, hoje mestres e doutores, que me ensinaram paciência, empatia e o valor da troca de conhecimento, moldando minha trajetória como técnico e pesquisador em combustão, propulsão e limites de inflamabilidade.

“.... Podemos fazer tudo o que quisermos...
Tudo o que sentirmos vontade de fazer...”
 (“Conselhos para os jovens de espírito”,
Tears for Fears, 1990).

“.. We can do anything that we want.
Anything that we feel like doing ...”
 (“Advice for the Young at Heart”, Tears for
Fears, 1990).

RESUMO

O HVO representa uma solução promissora para a descarbonização do setor de transportes, mas sua adoção em larga escala, particularmente em países como o Brasil, requer um entendimento detalhado de suas propriedades de segurança, como limites de inflamabilidade. A ausência desses dados na FISPQ, decorre da falta de testes padronizados e da variabilidade em sua composição, o que pode subestimar os riscos de armazenamento, transporte e uso. Esta dissertação propõe uma abordagem inovadora através de ensaios experimentais (ASTM E681) para determinar os limites de inflamabilidade do HVO considerando matérias-primas locais (óleo de soja e gordura animal), integrando os resultados em proposta de atualização regulatória junto à ANP. O aparato experimental consiste em recipiente esférico de vidro de 20 L, validado para HVO com incerteza combinada de $\pm 2,19\%$, operando na faixa de 130-180°C e 10-101 kPa definida pelas características de pressão de vapor e temperatura de autoignição (477 K). Os principais resultados estabeleceram que, a 101 kPa, o LII do HVO variou entre 0,63% e 0,77% vol., contrariando o uso dos dados do diesel como substitutos devido à composição parafínica do HVO e sua resposta distinta à pressão. A 10 kPa, o LII elevou-se para 0,77–2,15% vol., evidenciando forte dependência da pressão. Os modelos de Zabetakis e Glassman subestimaram o LII em 67–88%, sendo inadequados para o HVO em condições subatmosféricas. As conclusões estendem-se ao LSI, por tratar-se do mesmo combustível parafínico. O trabalho preenche lacuna científica e prática, contribuindo para segurança operacional e viabilidade do HVO como combustível renovável no contexto brasileiro, alinhado à transição energética global.

Palavras-chave: Limites de Inflamabilidade; Biocombustível; Green Diesel; HVO; Testes Experimentais; Combustão.

ABSTRACT

HVO represents a promising solution for the decarbonization of the transportation sector, but its large-scale adoption, particularly in countries such as Brazil, requires a detailed understanding of its safety properties, such as flammability limits. The absence of these data in Safety Data Sheets (SDS), as noted in the literature, stems from the lack of standardized testing and the variability in its composition, which may lead to underestimation of storage, transportation, and usage risks. This dissertation proposes an innovative approach through experimental tests (ASTM E681) to determine the flammability limits of HVO considering local feedstocks (soybean oil and animal fat), integrating the results into a proposed regulatory update to ANP (Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). The experimental apparatus consists of a 20 L spherical glass vessel, validated for HVO with a combined uncertainty of $\pm 2.19\%$, operating in the temperature range of 130–180°C and pressure range of 10–101 kPa, defined by the vapor pressure characteristics and autoignition temperature (477 K). The main results established that, at 101 kPa, the LFL of HVO ranged from 0.63% to 0.77% vol., contradicting the current practice of using diesel data as substitutes due to the paraffinic composition of HVO and its distinct pressure response. At 10 kPa, the LFL increased to 0.77–2.15% vol., evidencing a strong pressure dependence. The Zabetakis and Glassman models underestimated the experimental LFL by 67–88%, proving inadequate for HVO under subatmospheric conditions. The same conclusions extend to the UFL, as they are properties of the same paraffinic fuel. This work fills a scientific and practical gap, contributing to the operational safety and viability of HVO as a renewable fuel in the Brazilian context, aligned with the global energy transition.

Keywords: Flammability Limits; Biofuel; HVO; Experimental Testing; Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação química e composição do HVO.....	24
Figura 2: Esquema simplificado dos processos de esterificação e hidrotratamento para produção do biocombustível.	25
Figura 3: Esquema representativo dos limites de inflamabilidade do etanol em mistura com ar.....	29
Figura 4: Limites de inflamabilidade do farnesano QAV (SIP) em uma pressão constante de 60 kPa.....	31
Figura 5: Efeito da pressão reduzida em 298K.	32
Figura 6: Efeito de altas pressões no (A) LII e (B) LSI do metano com o ar e do (C) LII e (D) LSI do gás natural com o ar.	33
Figura 7: Limite superior de inflamabilidade do etano, propano, n-butano e etileno em uma temperatura constante de 200 °C.....	34
Figura 8: Diagrama limites de inflamabilidade do metano em função do oxigênio em 25 °C e 1 atm.	35
Figura 9: Limites de inflamabilidade de várias misturas metano/ar/gás inerte em 25 °C e 1 atm.	36
Figura 10: Energia mínima de ignição em função da concentração de combustível em 25°C e 1 atm.	38
Figura 11: Métodos de teste de inflamabilidade	44
Figura 12: Características gerais dos equipamentos mais comuns utilizados para a determinação dos limites de inflamabilidade. (A) Recipiente cilíndrico e (B) Recipiente esférico.	45
Figura 13: Dispositivo padrão de determinação experimental dos limites de inflamabilidade pelas normas (A) EN 1839(T), (B) EN 1839(B).	46
Figura 14: Critério visual de propagação de chama – ASTM E681.....	47
Figura 15: Esquema do equipamento segundo a norma ASTM E918.	48
Figura 16: Desenho esquemático da câmara de inflamabilidade.....	56
Figura 17: Esquemático da Bancada de testes	58
Figura 18: Aparelho de Inflamabilidade (bancada de testes).	58
Figura 19: Supervisório Labview (bancada de testes).....	60
Figura 20: Pressão de vapor do HVO em função da temperatura a 1 atm (até 1000 Pa).....	66

Figura 21: Pressão de vapor do HVO em função da temperatura a 1 atm (até 101325 Pa).....	66
Figura 22: Volume mínimo do HVO em função da temperatura inicial (1 atm – 20 L).	67
Figura 23: Volume máximo do HVO em função da temperatura inicial (1 atm – 20 L).	67
Figura 24: Quadros da filmagem do teste n.1.	68
Figura 25: Pressão vs Tempo (Teste n.1)	69
Figura 26: Temperatura vs Tempo (Teste n.1).....	69
Figura 27: Ângulo da chama.	70
Figura 28: Quadros da filmagem do teste n.2	71
Figura 29: Pressão vs Tempo (Teste n. 2)	71
Figura 30: Temperatura vs Tempo (Teste n.2).....	71
Figura 31: - LII valores experimentais	74
Figura 32: Comparativo visual dos regimes de combustão	77
Figura 33: LSI valores experimentais	78
Figura 34: LIs do HVO pela formula empírica de Zabetakis	79
Figura 35: Comparativo da curva padrão de Zabetakis e dados experimentais do HVO	81
Figura 36: a) Resultados experimentais de LII vs. modelos de Zabetakis e Glassman,	83
Figura 37: a) Resultados experimentais de LII vs. modelos de Zabetakis e Glassman,	86
Figura 38: Comparação das previsões de LII (Zabetakis) para diesel e HVO com dados experimentais de HVO a (a) 101 kPa e (b) 10 kPa.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de inflamabilidade no ar e O ₂ para diferentes compostos a 25°C em 1 atm.	35
Tabela 2: Efeito da direção de propagação de chama nos limites de inflamabilidade a 25 °C e 1 atm.	39
Tabela 3: Comparação entre as principais características dos normas utilizadas para os testes de inflamabilidade.	45
Tabela 4: Limites de inflamabilidade de alguns compostos em 1 atm e 298 K.	49
Tabela 5: Contribuição de grupos funcionais.	51
Tabela 6: propriedades físico-químicas do HVO utilizado na presente pesquisa.	55
Tabela 7: Registro Manual de Dados – Teste 2.	60
Tabela 8: Estimativas das concentrações recalculadas.	73
Tabela 9: Coeficientes de variação com T (dLII/dT).	75
Tabela 10: LII experimental do HVO a 101 kPa (pressão atmosférica).	82
Tabela 11: Comparação do LII experimental para HVO com previsões das correlações de Zabetakis e Glassman a 101 kPa.	83
Tabela 12: LII experimental do HVO a 10 kPa (pressão subatmosférica).	84
Tabela 13: Comparação do LII experimental para HVO com previsões das correlações de Zabetakis e Glassman a 10 kPa.	85
Tabela 14: Propriedades Físico-químicas do Diesel S10.	87
Tabela 15: comparação do LII para diesel e HVO usando o modelo de Zabetakis.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HVO	Hydrogenated Vegetable Oil
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
GEE	Gases de Efeito Estufa
SPK-HEFA	Synthetic Paraffinic Kerosine - Hydrotreated Esters and Fatty Acids
QAV	Organização Mundial da Saúde
OMS	Organização Mundial da Saúde
SDS	Safety Data Sheet
FISPq	Fichas de Segurança de Produtos Químicos
LII	Limite Inferior de Inflamabilidade
LSI	Limite Superior de Inflamabilidade
SIP	Synthesized Iso Paraffinic
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	European Standard - Norme Européenne
CAFT	Temperatura de Chama Adiabática Fechada
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Pressão
C_p	Calor específico em Pressão constante
C_v	Calor específico em Volume constante
m	Unidade de distância (metro)
s	Unidade de Tempo (segundo)
J	Unidade de energia (Joule)
atm	Unidade de Pressão atmosférica
$K - ^\circ C$	Unidades de Temperatura (Kelvin – Celsius)
g	Unidade de massa (grama)
$Pa / bar / psi$	Unidades de Pressão
W	Unidade de Potência Elétrica
kV	Unidade de Voltagem (V)
mA	Unidade de Corrente Elétrica (A)
ΔH_{comb}	Entalpia de Combustão
P_f	Pressão de Vapor
P_0	Pressão atmosférica
ν_{ar}^{LII}	Número de mols de Ar no Limite Inferior de Inflamabilidade
ν_{ar}^{LSI}	Número de mols de Ar no Limite Superior de Inflamabilidade
LI_T	Limite de Inflamabilidade em dada Temperatura
LI_0	Limite de Inflamabilidade na Temperatura de referência
LII_P	Limite Inferior de Inflamabilidade em dada Pressão
LSI_P	Limite Superior de Inflamabilidade em dada Pressão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	MOTIVAÇÃO	20
1.2	JUSTIFICATIVA.....	20
1.3	OBJETIVOS	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DO HVO	22
2.2	ETAPAS DO HIDROTRATAMENTO NO CONTEXTO DO HVO.....	22
2.3	PRODUTOS E SUBPRODUTOS	26
2.4	VANTAGENS DO HIDROTRATAMENTO NO HVO	26
2.5	DESAFIOS DA PRODUÇÃO DO HVO	27
2.6	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LIMITES DE INFLAMABILIDADE.....	27
2.7	FATORES QUE INFLUENCIAM OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	30
2.7.1	Temperatura	30
2.7.2	Pressão	31
2.7.3	Adição de diluentes na mistura.....	34
2.7.4	Energia de ignição	37
2.7.5	Direção da propagação da chama no aparato experimental	38
2.8	OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO HVO.....	40
2.8.1	Novidade relativa do combustível	41
2.8.2	Similaridade com o diesel fóssil.....	41
2.8.3	Falta de dados específicos padronizados.....	41
2.8.4	Regulamentação em desenvolvimento	42
2.8.5	Foco em outras propriedades	42
2.8.6	Desafios de testes específicos	42
3	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	44
3.1	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
3.1.1	A Norma EN 1839 (T) e (B)	46
3.1.2	A Norma ASTM E681	47
3.1.3	A Norma ASTM E918	48

3.2	MODELOS PREDITIVOS DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	48
3.3	MÉTODO POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS MOLECULARES	50
3.4	MÉTODO POR TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA (CAFT)	52
3.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO INICIAL	53
3.6	MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Propriedades do HVO	55
4.2	Bancada experimental	56
4.3	Procedimento experimental	60
4.3.1	Incerteza relativa	62
4.3.2	Pressão de vapor	63
4.3.3	Cálculo dos volumes mínimo e máximo	64
5	RESULTADOS	66
5.1.1	Qualificação da Bancada de Testes	66
5.1.2	Resultados experimentais dos Limites de Inflamabilidade	72
5.1.3	Comparação com a Equação de Glassman	78
5.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS X PREDITIVOS DOS LIs	81
5.2.1	Efeito da Pressão Reduzida (10 kPa)	84
5.3	ANÁLISE COMPARATIVA: DIESEL VS. HVO	86
6	CONCLUSÕES	93
7	CONSIDERAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	96
	DADOS CURRICULARES	103

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, conforme descrito a seguir:

O Capítulo 1 coloca em discussão o HVO, como uma alternativa para a demanda da sustentabilidade e descarbonização, mostrando suas vantagens sobre o combustível fóssil. Apresenta a motivação que deu início a esta dissertação com justificativas sólidas e Objetivos determinados embasados em teorias e técnicas reconhecidas cientificamente.

O Capítulo 2 resume com detalhes como foi desenvolvida a tecnologia para a obtenção do HVO e apresenta a teoria fundamental para a determinação dos Limites de Inflamabilidade, discorrendo sobre os principais fatores a serem controlados para se ter a precisão na coleta de dados.

O Capítulo 3 apresenta, em Métodos Experimentais, a normatização internacional de referência e a metodologia sequencial de procedimentos para obter-se resultados cientificamente embasados.

O Capítulo 4 mostra o equipamento desenvolvido especificamente para este tipo de teste, o procedimento experimental e o cálculo inicial dos volumes mínimo e máximo de combustível em cada teste.

O Capítulo 5 contém os resultados práticos dos testes em LII e LSI para o HVO com uma breve análise e discussão do comportamento deste novo combustível, fazendo um comparativo, com base nestes resultados, com os LII e LSI do diesel fóssil comparando-o diretamente ao do HVO.

O Capítulo 6 desenvolve as conclusões finais alertando para as divergências encontradas e propondo um novo modelo preditivo mais preciso para os LIs de combustíveis líquidos.

1 INTRODUÇÃO

O Óleo Vegetal Hidrogenado (*Hydrogenated Vegetable Oil* - HVO), conhecido como "diesel verde", é um biocombustível de segunda geração com características superiores ao diesel de origem fóssil, em termos de emissões e rendimento. Começou a ganhar atenção no final do século 20 e início do século 21 como uma alternativa renovável ao diesel fóssil. Ao contrário dos biocombustíveis de primeira geração, incluindo o etanol de cana-de-açúcar ou o biodiesel de soja, os biocombustíveis de segunda geração não competem com a produção de alimentos e apresentam menor impacto ambiental. Diferentemente do biodiesel tradicional, o HVO é produzido por hidrotratamento de óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos, resultando em um hidrocarboneto puro, sem oxigênio, o que o torna mais estável e compatível com motores a diesel existentes sem necessidade de adaptações (AATOLA *et al.*, 2008).

A pesquisa e o desenvolvimento relativos ao HVO se intensificaram nas décadas de 2000 e 2010, especialmente na Europa, com países como Finlândia e Suécia liderando sua produção em escala comercial. Isso reflete o investimento significativo em inovação tecnológica e políticas de P&D nesses países, conforme destacado por dados da OCDE sobre gastos em pesquisa e patentes registrados durante esse período (IEA - OCDE, 2016).

Dentre suas principais vantagens, destaca-se a redução significativa de emissões de gases de efeito estufa (GEE) que varia de 50% a 90% ao longo do ciclo de vida em comparação ao diesel fóssil, dependendo da matéria-prima utilizada. Por ser renovável, contribui para a substituição de combustíveis fósseis, ajudando a diminuir a dependência de recursos não renováveis. Além disso, o HVO pode ser usado puro ou misturado ao diesel convencional, mantendo a eficiência energética e reduzindo resíduos na combustão. Apesar das vantagens do hidrogênio como uma fonte de energia limpa e renovável, sua adoção em larga escala ainda enfrenta vários desafios, incluindo a falta de infraestrutura de produção, armazenamento e distribuição, os altos custos de produção e a falta de regulamentação e políticas públicas que incentivem sua adoção (BERTOLDO; NETO, 2023).

A grande maioria dos biocombustíveis é oriunda de biomassa, o que por si só já deve apresentar um impacto ambiental menor do que os combustíveis fósseis. De fato, Head *et al.*, (2021) afirmam que é esperado que no ciclo de vida da biomassa, todo o

CO₂ emitido durante o seu processamento seja reabsorvido pela natureza. O Brasil, neste cenário, inseriu o biodiesel em sua matriz energética a partir de 2003. Em 2018, tornou-se o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis, notadamente o álcool e o biodiesel, logo atrás dos Estados Unidos, sendo responsável por mais de 13% de todo o biodiesel produzido no mundo (ROQUE *et al.*, 2023).

A biomassa como matéria-prima é comumente convertida em biocombustíveis através de três processos distintos: termoquímico, bioquímico e óleo químico. O óleo vegetal hidrogenado (HVO) é produzido pela conversão de matéria-prima abundante de triglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos. Diversas fontes de matéria-prima são viáveis, incluindo o óleo vegetal, a gordura animal, o óleo pirolítico e óleo de cozinha usado (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017). A extração do óleo vegetal da biomassa pode ser realizada por métodos mecânicos, químicos ou enzimáticos (CHIONG *et al.*, 2018).

Empresas como a Neste e a UPM (Finlândia) lideram a produção comercial de HVO, com plantas que processam milhões de toneladas anualmente. O HVO foi produzido pela primeira vez na refinaria Neste Oil, em 2007, sob o nome comercial NExtBTL (Next Generation Bio-To-Liquid) (AATOLA *et al.*, 2008; SONTHALIA; KUMAR, 2019; ARVIDSSON *et al.*, 2011). Atualmente também é produzido pelas empresas Honeywell UOP/ ENI e Haldor Topsoe com os nomes comerciais de Green Diesel e UPM BioVerno, respectivamente (NESTE CORPORATION, 2020).

No Brasil, a Petrobras anunciou que pretende investir por volta de US\$ 600 milhões na produção e comercialização de HVO até 2027 com o programa BioRefino (RUDDY, 2023).

O HVO possui propriedades físico-químicas que se assemelham tanto ao diesel quanto ao querosene de aviação o que permite sua utilização em motores de combustão interna e turbinas a gás apresentando algumas vantagens em relação ao biodiesel tradicional e querosenes como, por exemplo, maior densidade energética, baixa emissão de NO_x e, o mais importante, o HVO pode substituir as aplicações que utilizam o diesel sem nenhuma modificação nos equipamentos (DIMITRIADIS *et al.*, 2020; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017; DE SOUZA *et al.*, 2022).

No setor de aviação, o HVO é classificado pela norma ASTM D7566 como querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidro processados (*SPK-HEFA*), podendo ser utilizado em até 50 % vol. em mistura com o querosene de aviação

(QAV), que ainda é principal combustível fóssil utilizado na aviação comercial. O QAV é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, sendo sua principal constituição de hidrocarbonetos parafínicos (BRAUN-UNKHOFF; RIEDEL, 2014).

No caso do HVO, o objetivo é produzir um biocombustível renovável semelhante ao diesel, conhecido como "diesel renovável" ou "*green diesel*", adequado para motores diesel em geral (caminhões, ônibus, geradores, etc.). Conforme já mencionado, o processo é obtido por meio da hidrogenação (ou hidrotratamento) de óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos, como óleos de cozinha usados (MUSSA *et al.*, 2024). O resultado é um combustível parafínico que atende a padrões como o EN 15940, com propriedades próximas ao diesel fóssil, mas renovável e com baixa emissão de carbono.

As vantagens dos biocombustíveis como o diesel verde vão além da compatibilidade com motores existentes. Eles reciclam resíduos, como gorduras animais e óleos usados, promovendo uma economia circular e reduzindo o impacto ambiental. No século 21, onde a sustentabilidade é essencial, o diesel verde e o SPK oferecem uma alternativa prática e eficiente para diminuir as emissões de CO₂ em todos os tipos de transporte. Estes combustíveis podem desempenhar um papel crucial na meta de cortar emissões em 50% até 2050. Portanto, o diesel verde, viabilizado pelo hidrotratamento, é uma inovação do século atual que combina tecnologia avançada e sustentabilidade. Suas vantagens como a redução de emissões de CO₂, a versatilidade de uso e a produção a partir de resíduos o posicionam como uma ferramenta essencial para enfrentar os desafios climáticos, especialmente em setores como transporte terrestre e aéreo, onde soluções de "entrega imediata" são urgentemente necessárias (THE CLIMATE GROUP, 2026).

Tratando-se de um biocombustível relativamente novo, algumas das propriedades de segurança do HVO, para a sua ampla utilização ainda não estão completamente determinadas, entre elas, os Limites de Inflamabilidade que é o foco do presente trabalho. Portanto, o presente trabalho busca realizar uma investigação dos Limites de Inflamabilidade do HVO e das implicações desses limites sobre as condições de manuseio, estocagem e utilização desde combustível.

1.1 MOTIVAÇÃO

Este trabalho tem como principal motivação, uma contribuição para a segurança na utilização de combustíveis líquidos, principalmente focada nos novos combustíveis como o HVO, que se apresenta como possível substituto ao combustível de origem fóssil, como o diesel com aplicação direta em mobilidade urbana. Com relação aos limites de inflamabilidade do SPK, mais direcionado para uso na aviação, não será abordado neste trabalho por ter sido foco de pesquisas em outros trabalhos academicos similares.

1.2 JUSTIFICATIVA

A utilização do HVO como combustível líquido, principalmente em transportes públicos e de carga, já comprovadamente mais eficiente que os combustíveis de origem fóssil e que fornece uma solução eficaz para a questão do século XXI que trata especificamente da despoluição ambiental devido às emissões dos gases de efeito estufa (GEE) contribuindo para o aquecimento global. Por tal razão, nesta dissertação pretende-se abordar os Limites de Inflamabilidade do HVO, que ainda não foram publicados, ou simplesmente são comparados aos dados do diesel fóssil nas Fichas de Segurança de Produtos Químicos (FISPq), também chamada de Folha de Dados de Segurança (SAFETY DATA SHEET -SDS).

1.3 OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo principal a determinação experimental dos limites inferior e superior de inflamabilidade do HVO.

Os objetivos específicos são:

1. Adaptar e qualificar a bancada de testes de inflamabilidade do Laboratório de Aplicações em Combustão e Gaseificação do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) para realizar a determinação dos limites de inflamabilidade do HVO.
2. Desenvolver uma metodologia baseada em normas para a realização dos testes de inflamabilidade do HVO.
3. Realizar testes experimentais para a determinação dos Limites de Inflamabilidade.

4. Gerar gráficos representativos dos limites de inflamabilidade do HVO em função dos parametros de controle.
5. Analisar os resultados e comparar com dados do diesel fóssil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DO HVO

O HVO é produzido pelo processo químico de hidrotratamento, amplamente utilizado na indústria petroquímica. O hidrotratamento é uma reação catalítica que utiliza hidrogênio (H_2) sob condições de alta pressão e temperatura para refinar matérias-primas, removendo impurezas e transformando compostos complexos em hidrocarbonetos mais simples e estáveis. No caso do HVO, ele é aplicado a óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos oleosos, convertendo-os em hidrocarbonetos parafínicos semelhantes ao diesel fóssil (NO, 2014a).

2.2 ETAPAS DO HIDROTRATAMENTO NO CONTEXTO DO HVO

O hidrotratamento de óleos vegetais para produção de HVO envolve etapas como hidrodesoxigenação (HDO), descarbonilação (DCO) e descarboxilação (DCO_2), que variam em consumo de hidrogênio dependendo do catalisador utilizado (G. V. SALVADOR *et al.*, 2021).

Para melhor entendimento de todo o processo, um resumo de cada etapa a ser considerada para a rota do HVO e a variante para a produção do Synthetic Paraffinic Kerosene (SPK), com base em processos certificados pela norma ASTM, conforme "The basics of SAF Technology, The HEFA process, SkyNRG", com especificações como ASTM D7566-23 Anexo 1 para SPK e ASTM D7566-23 Anexo 4 para SAK.

Esses processos são detalhados em artigos científicos, como:

- i. "Process flowsheet of hydrogen and HVO production" (Process flowsheet of hydrogen and HVO production)(VIVADINAR; PURWANTO, 2021).
- ii. "Hvo production: concepts and production routes" (Hvo production: Concepts and Production Routes)(SANTOS *et al.*, 2023)
- iii. "The basics of SAF Technology | The HEFA process | SkyNRG" (The basics of SAF Technology) (SKYNRG.COM, 2026).

Para melhor compreensão dos acrônimos utilizados, segue uma descrição de cada um deles:

HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) - Um biocombustível renovável produzido por hidrotratamento, usado principalmente como diesel verde, mas que pode ser adaptado para produzir SPK ou SAK com ajustes no processo.

SPK (Synthetic Paraffinic Kerosene) - Um combustível de aviação parafínico, produzido por processos como HEFA (Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos) ou Fischer-Tropsch, com baixo teor de aromáticos.

SAK (Synthetic Aromatic Kerosene) - Diferencia-se do SPK por conter aromáticos, o que o torna mais próximo do querosene de aviação convencional em termos de propriedades físico-químicas.

No geral, as etapas do hidrotratamento são:

Pré-tratamento da Matéria-Prima

Antes do hidrotratamento propriamente dito, as matérias-primas (como óleo de soja, gordura suína ou óleo de fritura usado) passam por uma etapa de limpeza para remover contaminantes como água, sólidos, fósforo e metais. Isso evita a desativação dos catalisadores usados no processo (MERTENS; BHATT, 2024).

Hidrogenação

Como mostra a Figura 1, com a presença de um catalisador (geralmente à base de níquel-molibdênio ou cobalto-molibdênio suportados em alumina), o hidrogênio é introduzido para saturar as duplas ligações dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (moléculas principais dos óleos e gorduras). Essa etapa elimina oxigênio e converte os ácidos graxos em cadeias hidrocarbônicas lineares (ETIPBIOENERGY, 2023).

Reação principal

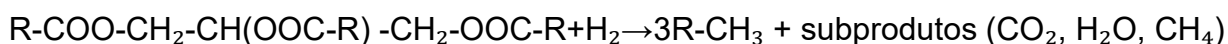
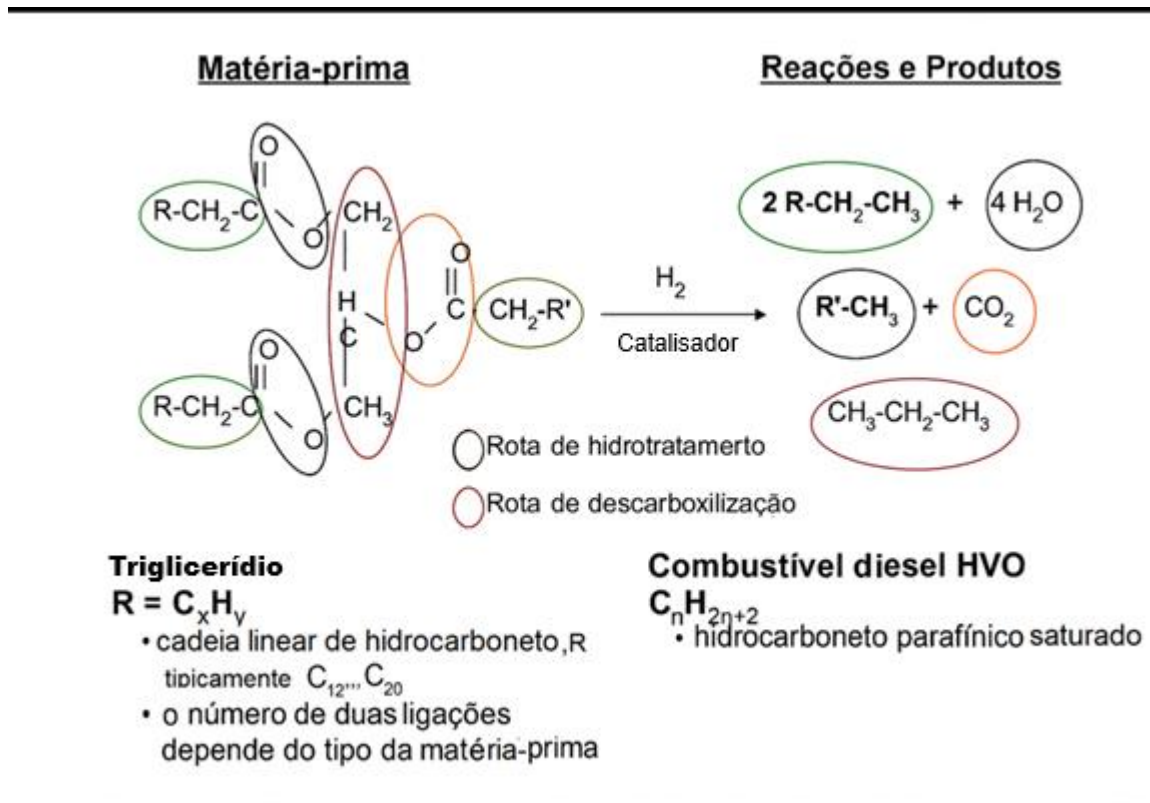


Figura 1: Formação química e composição do HVO.



Fonte: (NESTE CORPORATION, 2020)

O oxigênio é removido na forma de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) ou monóxido de carbono (CO), dependendo das condições.

Desoxigenação

Existem três vias principais para remover o oxigênio:

- i. A Hidrodesoxigenação (HDO).

O oxigênio é eliminado como H_2O , preservando a cadeia carbônica.

- ii. A Descarboxilação

O oxigênio sai como CO_2 , reduzindo ligeiramente o comprimento da cadeia.

- iii. A Descarbonilação

Forma CO e H_2O , com perda de um átomo de carbono.

No HVO, a hidrodesoxigenação é predominante para maximizar o rendimento de hidrocarbonetos longos, adequados ao diesel.

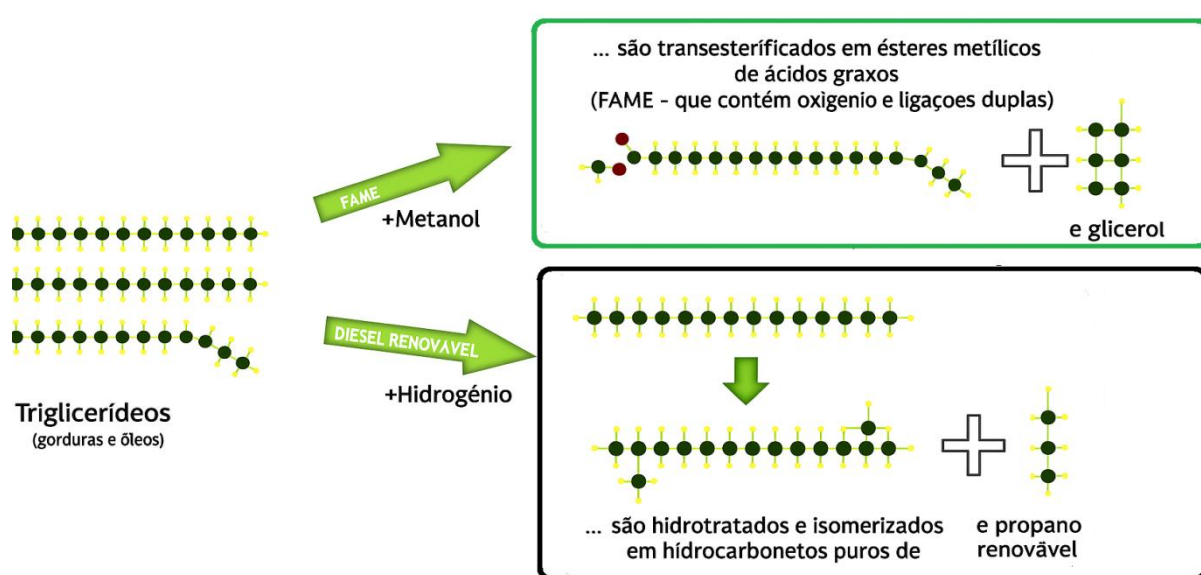
Isomerização (Opcional)

Após a desoxigenação, os hidrocarbonetos resultantes são majoritariamente lineares (parafinas normais), o que pode levar a um ponto de fluidez (pour point) elevado, inadequado para climas frios. As parafinas normais, por serem lineares, cristalizam mais

facilmente em temperaturas menos baixas do que hidrocarbonetos ramificados ou insaturados, o que eleva o ponto de fluidez do combustível.

O processo de isomerização, como mostra a Figura 2, é conduzida em outro reator com catalisadores específicos (ex.- platina em zeólitas), rearranja as cadeias em estruturas ramificadas, melhorando propriedades como fluidez a frio e número de cetano.

Figura 2: Esquema simplificado dos processos de esterificação e hidrotratamento para produção do biocombustível.



Fonte: (NESTE CORPORATION, 2020)

A Figura 2 apresenta as “rotas” de produção de cada combustível, sendo a superior para a produção do Biodiesel e a inferior para a produção do HVO (NESTE CORPORATION, 2020).

Condições do Processo

Para a obtenção do HVO, as temperaturas do processo estão na faixa de 250 a 450 °C com pressões entre 30 a 100 Bar. Os catalisadores comumente usados são, NiMo (Níquel-Molibdênio), CoMo (Cobalto-Molibdênio) ou Pt (Platina), dependendo da etapa (VOLONTERIO et al., 2024).

Consumo de Hidrogênio

O HVO requer dois processos de hidrotratamento: a hidrogenação e o hidrocrackeamento, que consomem hidrogênio em várias etapas:

No processo de hidrogenação, os triglicerídeos compostos por glicerol e três cadeias de ácidos graxos (C_{15} - C_{18} , frequentemente insaturadas), são tratados com hidrogênio em alta pressão (30–100 bar) e temperatura (250–450 °C) na presença de um catalisador. A hidrogenação satura as duplas ligações ($C=C$) nos ácidos graxos, convertendo as em ligações simples ($C-C$), consumindo H_2 . Essa etapa requer cerca de 2–4 vezes mais hidrogênio do que o hidrotratamento de diesel convencional (ULSD), devido à alta insaturação dos óleos vegetais (CHU *et al.*, 2017).

O hidrocrackeamento quebra cadeias longas de hidrocarbonetos em moléculas menores, adequadas para diesel (C_{12} - C_{18}), consumindo mais hidrogênio. A isomerização ajusta as propriedades do combustível (ex.: ponto de congelamento), introduzindo ramificações nas cadeias parafínicas, o que também requer H_2 . Essas etapas podem aumentar o consumo total de hidrogênio para cerca de $\approx 520 \text{ Nm}^3/\text{ton}$, dependendo da composição e do grau de saturação inicial da matéria-prima, comparado a $\approx 130 \text{ Nm}^3/\text{ton}$ para a produção de diesel (CHU *et al.*, 2017).

2.3 PRODUTOS E SUBPRODUTOS

Produto Principal

Na produção do HVO, os hidrocarbonetos parafínicos (C_{12} – C_{18}), dependendo da matéria-prima, estarão livres de oxigênio, enxofre e aromáticos, com propriedades próximas ao diesel fóssil (MATOS *et al.*, 2025).

Subprodutos

Durante o processamento, será gerado o propano (C_3H_8), derivado da quebra do glicerol), CO_2 , CO , H_2O e pequenas quantidades de metano (CH_4) como subprodutos.

2.4 VANTAGENS DO HIDROTRATAMENTO NO HVO

Pureza

É um combustível sem oxigênio e mais estável que o biodiesel (ésteres metílicos), que sofre oxidação.

Compatibilidade

Pode ser usado em motores diesel sem adaptações, como "drop-in fuel" (COSSE-DDU *et al.*, 2024).

Flexibilidade de Matéria-Prima

Aceita óleos vegetais (soja, palma, etc.), gorduras animais e resíduos, promovendo economia circular (SIGNH; GULDHE, 2022).

2.5 DESAFIOS DA PRODUÇÃO DO HVO

Consumo de Hidrogênio:

Geralmente obtido de fontes fósseis (reforma de metano), o que pode comprometer a pegada de carbono do HVO, a menos que se use hidrogênio verde (produzido por eletrólise com energia renovável) (AJEEB *et al.*, 2025).

Custo:

O processo é mais caro que a transesterificação para produção de biodiesel devido à infraestrutura (reatores de alta pressão) e ao hidrogênio (LORENZI *et al.*, 2020; HOR *et al.*, 2023).

Escalabilidade:

Dependente de investimentos em refinarias adaptadas.

Essas reações quebram ligações duplas, removem oxigênio e ajustam as propriedades do combustível, como sua capacidade de operar em temperaturas muito baixas. Isso torna o seu derivado SPK (Synthetic Paraffinic Kerosene) ideal até mesmo para a aviação, um setor que enfrenta desafios para reduzir as emissões de CO₂. O SPK, por exemplo, funciona a -45°C, sendo uma opção viável para aeronaves sem exigir alterações nos motores (ASTM D7566, 2022; ASTM INTERNATIONAL, 2025).

Apesar do HVO e do SPK compartilharem semelhanças no uso da hidrogenação como base tecnológica, a diferença está nos objetivos finais do produto e nas etapas específicas de processamento.

2.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LIMITES DE INFLAMABILIDADE

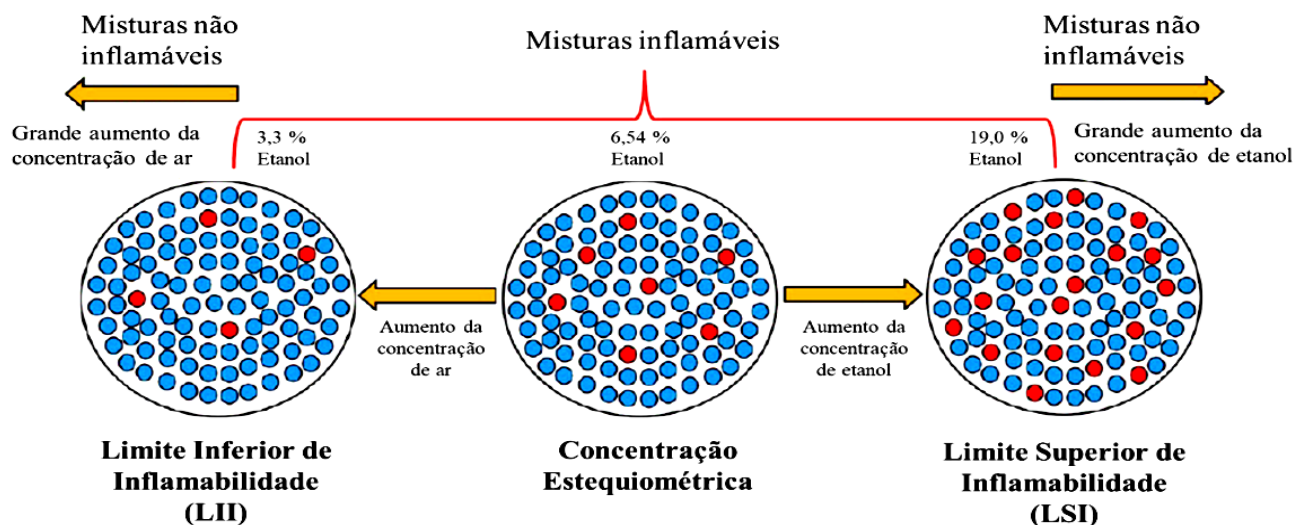
De acordo com (CARVALHO, João A *et al.*, 2018), a definição de inflamabilidade consiste em um conjunto específico de condições que viabiliza a propagação de uma chama e à medida que tais condições são gradualmente modificadas até um ponto

em que a chama não se propaga mais, esse ponto é então considerado um limite de estabilidade. Diversos comportamentos distintos podem surgir. Caso a chama simplesmente deixe de se propagar, esse ponto é denominado como limite de inflamabilidade (LI). Logo os limites de inflamabilidade são os limites de concentração de combustível em uma mistura gasosa de combustível e oxidante nos quais uma chama falha em se propagar (MENDIBURU et al., 2023). Por outro lado, a definição utilizada por Lovachev et al. (1973), especifica que os limites de inflamabilidade são as composições mais pobres e mais ricas de combustível em uma mistura gasosa de combustível e oxidante em uma determinada condição inicial de temperatura e pressão, na qual essa mistura possa ter uma propagação de chama estável, i.e., a mistura será considerada inflamável.

Considerando as definições descritas acima, existem dois limites de inflamabilidade- o limite inferior de inflamabilidade (LII) e o limite superior de inflamabilidade (LSI). O primeiro indica a menor quantidade de combustível capaz de permitir a propagação de chama em uma mistura combustível/oxidante e o segundo indica a maior quantidade de combustível que permita a propagação da chama em uma mistura combustível/oxidante (COWARD; JONES, 1952). Esses limites são expressos em termos de porcentagem volumétrica de combustível na mistura combustível/oxidante.

Uma forma de ilustrar esses limites é tomando como ponto inicial uma mistura gasosa de combustível/oxidante em sua concentração estequiométrica. Quando se aumenta a quantidade de ar na mistura, a mistura empobrece em relação a concentração de combustível, chegando-se no seu LII (GALDINI; SILVA, 2020). No entanto se o ar for aumentando ainda mais, a mistura tem muito pouco combustível não sendo possível ter combustão mesmo com uma fonte de ignição. O mesmo comportamento ocorre quando se aumenta a quantidade de combustível. Aumentando-se a concentração de combustível na mistura até o LSI ainda é possível obter combustão dessa mistura na presença de uma fonte de ignição (KUSZEWSKI et al., 2025). No entanto, um grande aumento da concentração de combustível na mistura faz com que não seja mais possível a combustão mesmo com a fonte de ignição. Portanto, qualquer mistura gasosa de combustível com oxidante que se tenha muito pouco ou muito combustível não há reação de combustão na presença de uma fonte de ignição e o que separa essa condição de chama ou não, são os limites de inflamabilidade representados na Figura 3 (MENDIBURU et al., 2023).

Figura 3: Esquema representativo dos limites de inflamabilidade do etanol em mistura com ar.



Fonte: Mendiburu et al., (2023).

A Figura 3, mostra de forma simplificada, valores obtidos em Zabetakis (1965), a distribuição molecular do combustível e do oxidante na condição estequiométrica (fig. Central) e nas condições de concentrações mínimas e máximas onde as misturas entram em combustão. Os pontos vermelhos representam o combustível na mistura combustível/oxidante e os pontos azuis representam o oxidante da mistura combustível-oxidante. Para o exemplo da figura 3, foram reportadas as concentrações (% molar de combustível) de 3.3% de etanol para o LII, condizendo ao cálculo teórico de $\frac{1}{2}$ de 6,54 que é concentração estequiométrica calculada e de 19,0% para o LSI, referente a 3×6.54 , como o modelo preconiza (MENDIBURU et al., 2023).

Os limites de Inflamabilidade são utilizados pelos profissionais de segurança para avaliar, prevenir e reduzir os riscos de acidentes industriais em lugares onde possa haver misturas inflamáveis juntamente de uma possível fonte de ignição. Entre essas situações podem-se citar os reatores nucleares, onde misturas de gases combustíveis ricos em hidrogênio podem se formar e entrar em contato com as paredes quentes do reator (WIERZBA; ALE, 2000). Resíduos nucleares armazenados em tanques subterrâneos também podem produzir misturas inflamáveis (PFAHL *et al.*, 2000). Além disso, a introdução de combustíveis renováveis na matriz energética nos leva a considerar misturas de combustíveis envolvendo gases como hidrogênio e amônia Chiong et al. (2018), e também combustíveis líquidos como biodiesel Li et al. (2019) e etanol

Barbosa et al. (2022), entre outros. Em ambos os casos, uma mistura inflamável poderia se formar e os LIs devem ser conhecidos para uma operação segura.

Os limites de inflamabilidade são afetados por diferentes fatores e para o cálculo ou determinação experimental desses limites existem modelos e normas, respectivamente, que serão descritos a seguir.

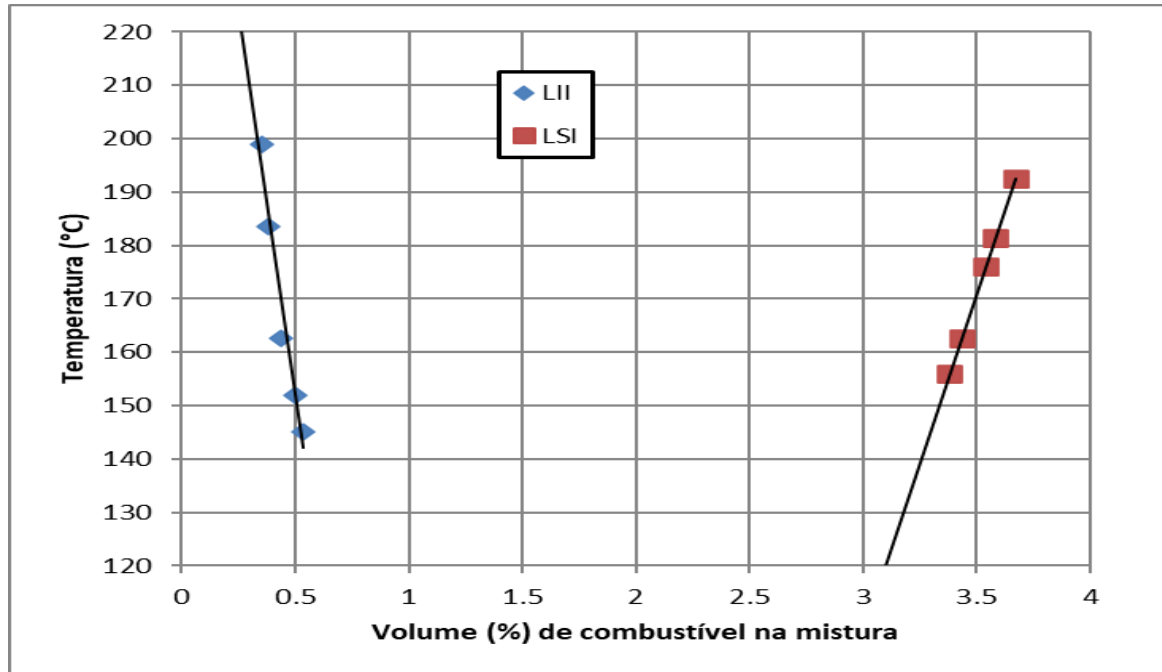
2.7 FATORES QUE INFLUENCIAM OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Os parâmetros que influenciam o Limite de Inflamabilidade podem ser resumidos em temperatura, pressão, adição de diluentes na mistura combustível/oxidante, uma energia de ignição e a direção da propagação de chama no aparato experimental. Estes parâmetros ao serem alterados podem aproximar ou afastar os limites de inflamabilidade, tornando a mistura mais ou menos reativa em uma dada condição inicial.

2.7.1 Temperatura

Como mencionado anteriormente a temperatura inicial da mistura gasosa de combustível/oxidante afeta os limites de inflamabilidade. Em uma pressão constante, o aumento de temperatura inicial da mistura de combustível/oxidante diminui o LII e aumenta o LSI, como apresenta a Figura 4 para o farnesano (biocombustível aeronáutico) em uma pressão constante de 60 kPa (BARBOSA et al., 2022). Em outras palavras o aumento da temperatura inicial da mistura gasosa de combustível/oxidante afasta os limites de inflamabilidade, conseqüentemente, a redução da temperatura inicial estreita os limites de inflamabilidade. De fato, Glassman et al. (2014), afirmam que o aumento da temperatura inicial acelera as reações químicas, então é de se esperar que a região de inflamabilidade aumentem, i.e., os limites de inflamabilidade se afastam.

Figura 4: Limites de inflamabilidade do farnesano QAV (SIP) em uma pressão constante de 60 kPa



Fonte: Barbosa (2019).

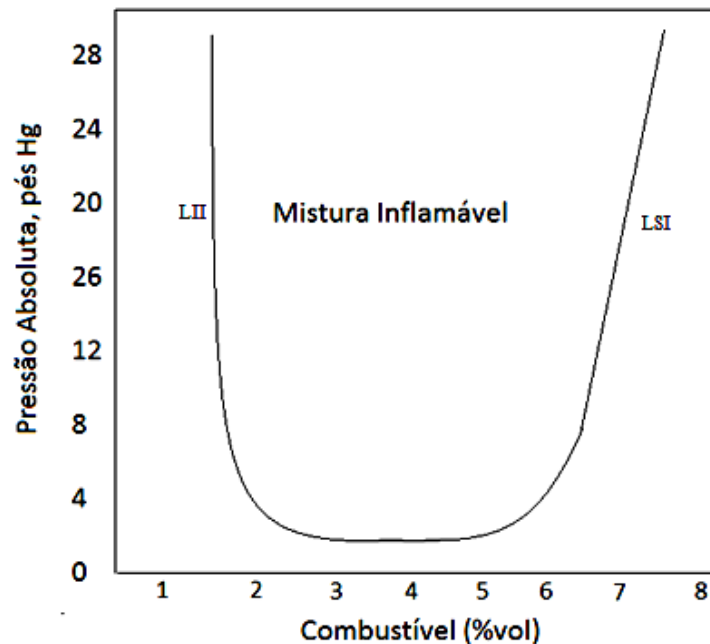
Outro parâmetro de segurança importante que também é relacionado com os limites de inflamabilidade é a temperatura de auto-ignição. Em uma determinada pressão, a temperatura de autoignição de uma mistura oxidante-combustível específica é a temperatura na qual ocorre a ignição da mistura sem que seja necessária uma fonte de ignição (COWARD; JONES, 1952). Essa também pode ser conceituada como a temperatura na qual os elementos de um sistema combustível/ar iniciam um regime explosivo. Esta variável está intrinsecamente relacionada às propriedades de transporte físico presentes na composição da mistura, sendo substancialmente superior ao ponto de ebulição e consideravelmente maior que o ponto de fulgor (VELÁSQUEZ et al., 2017).

2.7.2 Pressão

De uma forma geral, mantendo-se a temperatura constante, o LSI aumenta significativamente com o aumento da pressão inicial da mistura gasosa de combustível/oxidante (COWARD; JONES, 1927). Por outro lado, com relação ao efeito da pressão inicial sobre o LII, ainda não está claramente demonstrado. Em uma revisão da literatura, Mendiburu et al. (2023) apontam que as observações experimentais não são conclusivas, porém na maioria dos casos esse efeito parece ser mínimo.

Para pressões menores do que a atmosfera, o efeito da pressão inicial sobre os limites de inflamabilidade é baixo em pequenas variações de pressão, no entanto, em grandes variações de pressões o efeito começa a ficar significativo. Nesses casos, existe também uma pressão mínima que representa o limite da pressão para o tamanho do recipiente. Nessa pressão mínima os dois limites de inflamabilidade se encontram, e abaixo dela não é mais possível haver propagação de chama em qualquer que seja a concentração do combustível na mistura gasosa de combustível/oxidante como ilustra a Figura 5 a qual apresenta um esquema geral da variação dos limites de inflamabilidade com pressões menores do que a atmosférica em uma temperatura constante de 298 K.

Figura 5: Efeito da pressão reduzida em 298K.

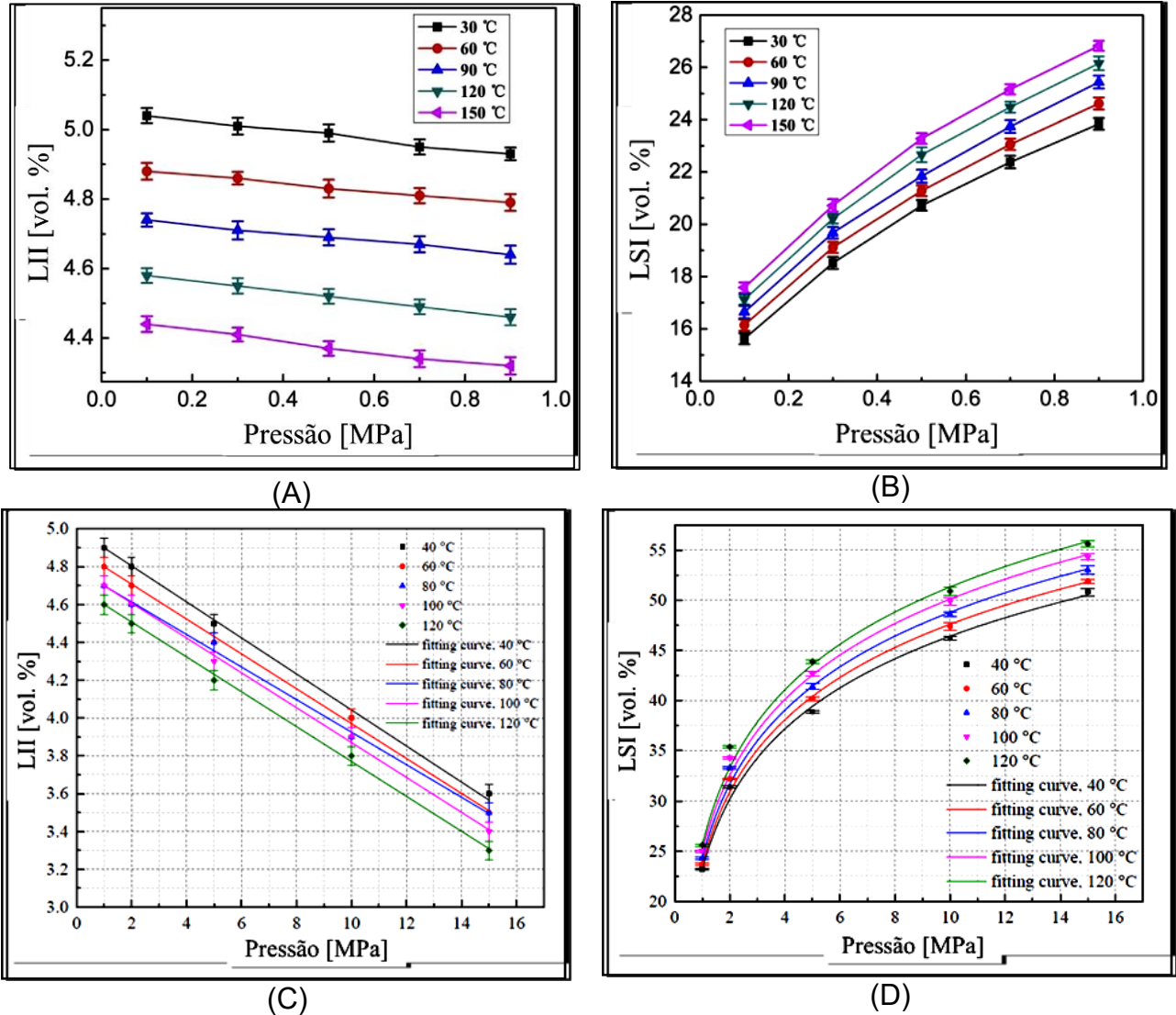


Fonte: Coward e Jones (1952).

Para pressões maiores que a atmosférica o efeito da pressão inicial vai depender da composição do combustível a ser testado como apresentado na Figura 6 que mostra os resultados para o (A) LII e o (B) LSI para o metano em misturas com o ar, CUI et al., (2016) e também o (C) LII e o (B) LSI para o gás natural em misturas com o ar LI et al., (2019) em condições iniciais de alta temperatura e pressão. Nota-se que em ambos os casos o aumento da pressão inicial diminui o LII e aumenta o LSI em uma temperatura constante, e também que o aumento da temperatura diminuiu o LII e aumento o LSI. O efeito da pressão inicial sobre o LII do gás natural é muito mais

acentuado do que para o metano. Por outro lado, o efeito da pressão inicial sobre o LSI perde sua proporcionalidade para pressões bem mais elevadas.

Figura 6: Efeito de altas pressões no (A) LII e (B) LSI do metano com o ar e do (C) LII e (D) LSI do gás natural com o ar.

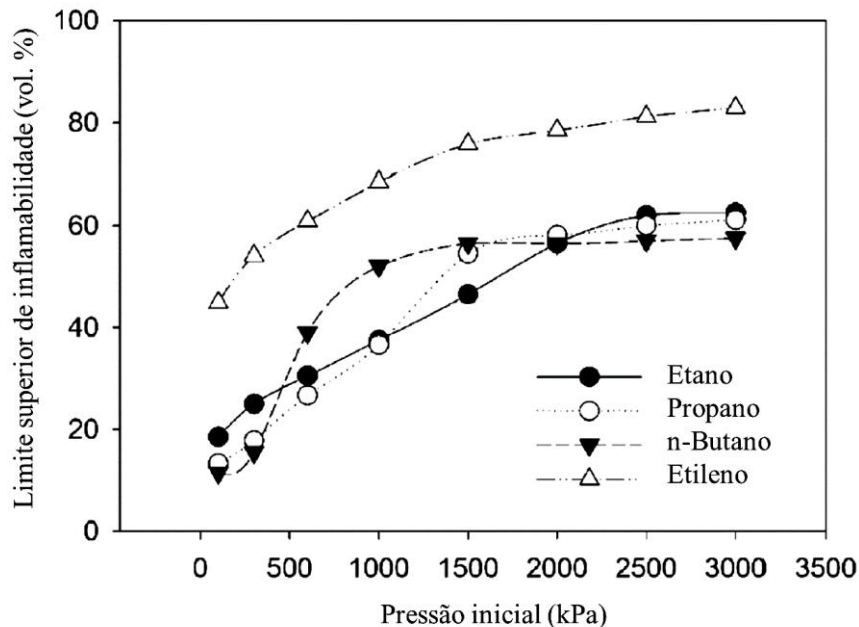


Fonte: Cui et al. (2016) e Li et al. (2019).

Inclusive, um comportamento não linear do LSI com o aumento da pressão inicial também pode ser observado para outros combustíveis, como por exemplo, o etano, propano, n-butano e etileno. A Figura 7 apresenta o LSI para esses combustíveis em função da pressão inicial em uma temperatura constante de 200 °C. Esses resultados comprovam que o efeito da pressão nos limites de Inflamabilidade depende do combustível a ser utilizado, o que faz com que a determinação dos LI em diferentes

pressões iniciais seja importante, principalmente, de combustíveis aeronáuticos que são utilizados em condições de baixas pressões quando em voo.

Figura 7: Limite superior de inflamabilidade do etano, propano, n-butano e etileno em uma temperatura constante de 200 °C.



Fonte: Van Den Schoor, (2007).

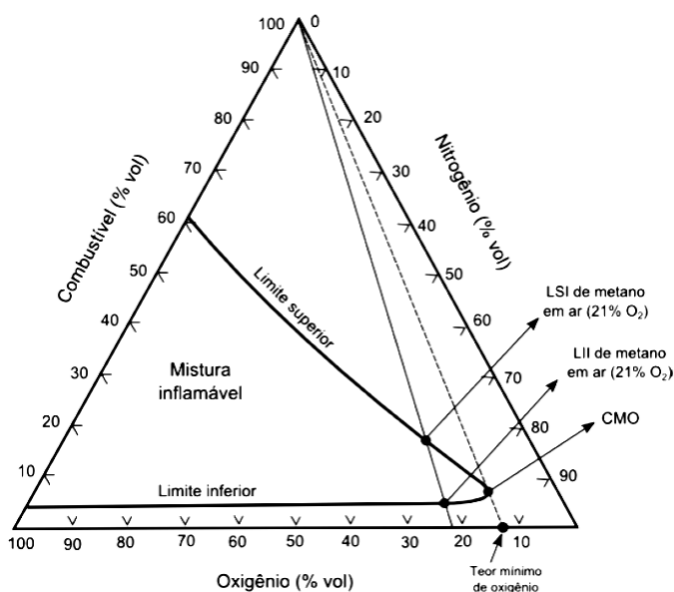
2.7.3 Adição de diluentes na mistura

Nem sempre na mistura combustível/oxidante teremos o ar (21 % vol. O_2 e 79 % vol. N_2) como oxidante, podendo ocorrer outras situações em que a mistura gasosa tenha algum tipo de diluente, como por exemplo, CO_2 , He, ou até a mistura seja mesmo oxigênio puro e não somente os 21 % vol. de O_2 presente no ar.

Em relação a quantidade de oxigênio presente na mistura é possível definir um parâmetro também utilizado para segurança dos processos industriais chamado de mínima concentração de oxidante (CMO). CMO é a mínima concentração de oxigênio presente na mistura gasosa com a qual a deflagração de chama pode ocorrer em determinada condição inicial de temperatura e pressão (CORONADO *et al.*, 2012a). A Figura 8 apresenta o diagrama dos limites de inflamabilidade para o metano em função da quantidade de oxigênio presente na mistura na condição de 25 °C e 1 atm Zabetakis (1965), onde é possível observar que para uma concentração de oxigênio abaixo

de 10 % vol. não há mais inflamabilidade na mistura. Outro ponto importante, é que o aumento da concentração de oxigênio faz com que a energia de ignição necessária para que ocorra deflagração de chama diminua, com consequente aumento da reatividade da mistura.

Figura 8: Diagrama limites de inflamabilidade do metano em função do oxigênio em 25 °C e 1 atm.



Fonte: Zabetakis (1965).

O LII é praticamente o mesmo em ar e em oxigênio puro, enquanto o LSI aumenta significativamente nessa condição, como apresentado na Tabela 1, onde estão listados os limites de inflamabilidade para diferentes compostos em ar e em oxigênio puro a 25 °C e 1 atm. Esse comportamento é justificado pelo fato de que, na condição de LII, a mistura está na região de excesso de oxidante; assim, a substituição do nitrogênio por oxigênio não afeta parâmetros importantes como a temperatura de chama. Em contrapartida para o LSI onde há menor quantidade de oxidante disponível, a concentração de 100% de oxigênio torna a mistura mais reativa, aumentando significativamente o valor do LSI (CARVALHO et al., 2018).

Tabela 1- Limites de inflamabilidade no ar e O₂ para diferentes compostos a 25°C em 1 atm.

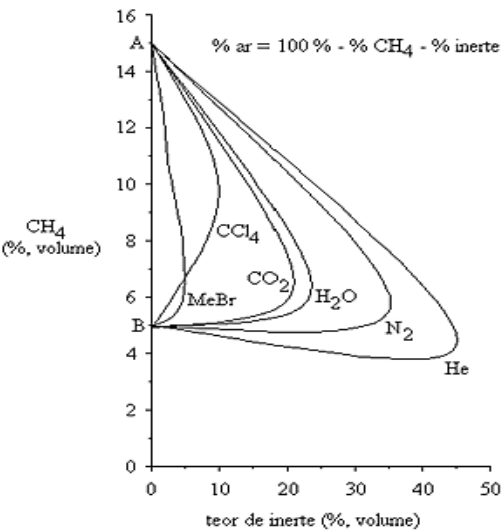
Combustível	LII (vol. %)		LSI (vol. %)	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂
Hidrogênio	4	4	74	94
Monóxido de carbono	12	16	74	94

Amônia	15	15	28	79
Metano	5	5	15	61
Propano	2	2	10	55

Fonte: Carvalho et al. (2018)

Como mencionado anteriormente, além da variação da concentração de oxigênio na mistura combustível/oxidante pode-se ter a presença de outros diluentes inertes como, por exemplo, He, CO₂, H₂O, CCl₄, MeBr e N₂. Sendo que o último está ligado com a concentração de oxigênio já que o ar pode ser considerado como uma mistura de N₂ e O₂ somente, portanto, o aumento ou a redução da concentração de N₂ é o mesmo que reduzir ou aumentar a concentração de O₂ no oxidante, respectivamente. A Figura 9 ilustra os limites de Inflamabilidade do metano (CH₄) com diferentes inertes na condição de 25 °C e 1 atm. Na figura os pontos A e B são os valores de LSI e LII sem a presença de inerte e quando a concentração de inerte aumenta os ramos superiores representam os valores do LSI e os ramos inferiores representam os valores do LII. Nota-se que em certa concentração de inerte não há mais inflamabilidade da mistura, pois a mistura alcança a condição de CMO, descrita anteriormente. Esse ponto em que a mistura não possui mais inflamabilidade, que é o mesmo ponto em que os dois limites de inflamabilidade se encontram podem ser chamados de ponto de inertização do combustível, na qual a mistura é normalmente rica (MENDIBURU et al., 2023).

Figura 9: Limites de inflamabilidade de várias misturas metano/ar/gás inerte em 25 °C e 1 atm.



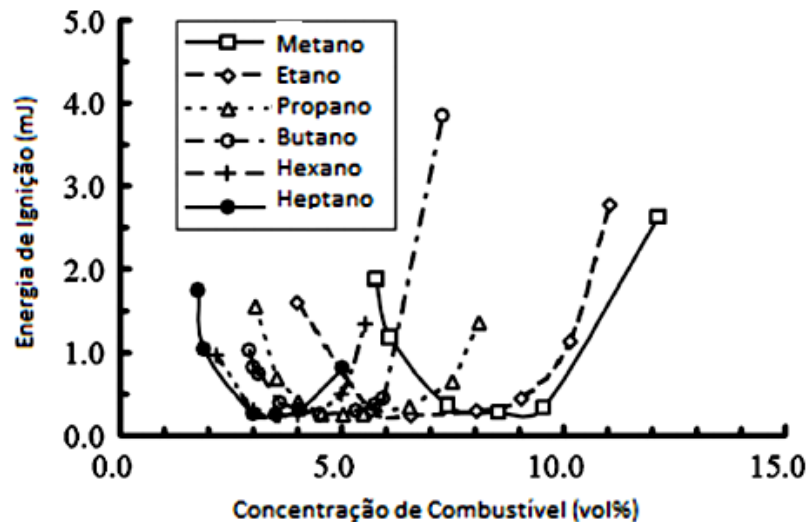
Fonte: Zabetakis (1965).

A modificação dos limites de inflamabilidade pela adição de diluentes CO_2 , H_2O , He e N_2 estão ligados à diferença entre o calor específico em pressão constante (C_p) do diluente. Um maior C_p resulta em uma maior influência nos limites de inflamabilidade, onde $C_{p,\text{CO}_2} > C_{p,\text{H}_2\text{O}} > C_{p,\text{N}_2} > C_{p,\text{He}}$ (MENDIBURU et al., 2023). O maior valor de C_p faz com que parte do calor liberado pela combustão seja utilizada para o aquecimento da espécie inerte e consequentemente redução da temperatura de chama (CARVALHO, João A. et al., 2018). A adição de He modifica ainda mais o LII em comparação a adição de N_2 , pois também modifica a condutividade térmica que irá também modificar os limites de inflamabilidade pela mudança do número de Lewis (MATALON, 2009). Para os compostos CCl_4 e MeBr além da variação do C_p também modifica o caminho preferencial da reação o que influencia os limites de inflamabilidade (LAW, 2006).

2.7.4 Energia de ignição

Antes de detalhar os métodos experimentais utilizados para determinação dos limites de inflamabilidade é necessário definir a energia de ignição necessária para a realização dos experimentos. Toda mistura inflamável de gás vai precisar de uma energia de ignição para que inicie a propagação da chama independentemente do método experimental utilizado. Quando uma mistura pobre é sujeita a uma fonte de ignição, alguma reação pode ocorrer mesmo quando a deflagração da chama não for auto-sustentável, isto é, ela começa e logo depois se extingue. Uma energia de ignição fraca não vai fazer com que a chama se propague mesmo que a mistura se encontre dentro dos limites de inflamabilidade, portanto é necessária uma energia de ignição mínima para a ignição da mistura nos testes experimentais da determinação dos limites de inflamabilidade (COWARD; JONES, 1952). A Figura 10 apresenta as energias mínimas de ignição em função da concentração de combustível para alguns compostos em condições normais.

Figura 10: Energia mínima de ignição em função da concentração de combustível em 25°C e 1 atm.



Fonte: Coronado et al. (2012).

O intervalo de ignição é sempre mais amplo que o intervalo de inflamabilidade- o limite inferior de ignição é menor que o limite inferior de inflamabilidade, enquanto o limite superior de ignição é maior que o limite superior de inflamabilidade (MARMENTINI VIVAS; ZANOELO, 2011). Para uma determinada faixa de energia de ignição (e sua duração), os limites de ignição dependem apenas do combustível testado, ao passo que os limites de inflamabilidade são influenciados por outros fatores mostrados anteriormente (COWARD; JONES, 1952). Para a maioria dos hidrocarbonetos em mistura com ar uma energia de ignição de 0,2 mJ é suficiente para garantir a ignição de uma mistura rica (CORONADO et al., 2012).

2.7.5 Direção da propagação da chama no aparato experimental

Para a determinação experimental dos limites de inflamabilidade de uma mistura combustível/oxidante é necessário que haja uma fonte de ignição, uma faísca elétrica ou até mesmo uma chama, para que a reação de combustão se inicie ou não, determinando assim se a mistura é inflamável naquela condição ou não, respectivamente. No início dos estudos experimentais sobre limites de inflamabilidade utilizavam-se tubos cilíndricos, para verificar a possível propagação da chamada mistura combustível/oxidante, que podiam ser colocados na posição vertical e horizontal junto ao fato de que a fonte de ignição poderia ser colocada na base, no topo, ou no meio desse tubo, o

que fazia com que a propagação da chama dependesse da localização da fonte de ignição no tubo. Como a chama tende a se propagar para direção oposta da fonte de ignição, ela teria possibilidade de se propagar em diferentes direções, ou para cima ou para baixo, ou para ambos os lados da fonte de ignição. Nota-se que para recipientes esféricos a tendência é que a zona de reação da chama tenha formato esférico com o raio crescente a partir da fonte de ignição.

Conforme Coward & Jones (1952), em seus experimentos sobre limites de inflamabilidade de diversos compostos em mistura com o ar para condição atmosférica padrão (25 °C e 1 atm) observaram que os limites de inflamabilidade para as configurações em que a chama se propagava para cima era maior do que aqueles em que a chama se propagava para baixo. Para o caso do tubo posicionado horizontalmente foram determinados valores intermediários entre a chama se propagando para cima e a chama se propagando para baixo (BRITTON, 2002). A Tabela 2 exemplifica os valores dos limites de inflamabilidade para diferentes compostos em mistura com o ar em condições de 25 °C e 1 atm. Para misturas combustível/oxidante, a direção da chama também influencia os limites de inflamabilidade (HU *et al.*, 2014). Mendiburu *et al.* (2023), afirmam que esse comportamento pode ser devido à convecção natural que ajuda a chama a se propagar quando ela está direcionada para cima e prejudica a propagação da chama quando está direcionada para baixo.

Tabela 2- Efeito da direção de propagação de chama nos limites de inflamabilidade a 25 °C e 1 atm.

Mistura	Direção	LII (% vol.)	LSI (% vol.)
Metano-ar	Para cima	5,35	14,85
	Horizontal	5,4	13,95
	Para baixo	5,95	13,35
Pentano-ar	Para cima	1,42	8,0
	Horizontal	1,44	7,45
	Para baixo	1,48	4,64
Benzeno-ar	Para cima	1,45	7,45
	Horizontal	1,46	6,65
	Para baixo	1,48	5,55

Fonte: White (1925)

Como consequência dessa diferença entre os limites de inflamabilidade ligado a configuração experimental, pode-se concluir que os LI(s) são dependentes da

configuração experimental que está sendo utilizada, sendo necessário utilizar um fator de segurança para os projetos que necessitam desses limites. A seguir será feito um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho para a determinação dos limites de inflamabilidade.

2.8 OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO HVO

Como anteriormente explicado, os limites de inflamabilidade (LI) de uma mistura gasosa de combustível/oxidante representam a faixa de concentração de combustível em mistura com oxidante em que pode haver propagação de chama na presença de uma fonte de ignição.

Os limites de inflamabilidade de uma substância são parâmetros que determinam sua segurança e riscos de incêndio e explosão. A compreensão dos fatores que influenciam o limite de inflamabilidade, como pressão, temperatura, concentração de oxigênio, energia de ignição e composição da atmosfera em presença de agentes catalíticos, é essencial para garantir a segurança operacional de processos químicos e reduzir os riscos de acidentes. No entanto, os limites de inflamabilidade de substâncias inflamáveis nem sempre são facilmente determinados, devido às variações nas propriedades físico-químicas das substâncias e às condições ambientais em que estão presentes. Além disso, a complexidade dos processos de ignição e propagação de chamas torna a avaliação dos limites de inflamabilidade ainda mais desafiadora (GALDINI; SILVA, 2020).

Um dos principais métodos semiempíricos para estimar os limites de inflamabilidade utiliza-se do cálculo da temperatura de chama adiabática da mistura combustível/oxidante. Considera-se que o processo de combustão ocorra em condições adiabáticas sob pressão constante e que no limite inferior, a combustão seja completa. Já no limite superior os produtos da combustão são considerados em equilíbrio químico. Então encontra-se o número de moles do oxidante nas condições de inflamabilidade e calcula-se a percentagem em volume do combustível na mistura, encontrando-se assim os limites de inflamabilidade. Esses parâmetros normalmente são definidos para uma temperatura de 298 K e pressão de 1 atm, porém em algumas aplicações industriais o combustível pode estar presente em diferentes condições de temperatura e pressão (MENDIBURU *et al.*, 2017).

Ainda há pouca disponibilidade de dados sobre os limites de inflamabilidade do Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO) nas fichas de segurança, FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) e SDS (Safety Data Sheet), por alguns motivos técnicos, regulatórios e práticos que refletem o estágio atual de desenvolvimento e a adoção desse novo combustível renovável, sendo relevantes os aspectos relacionados a seguir:

2.8.1 Novidade relativa do combustível

Embora o HVO tenha sido pesquisado e implementado desde o início dos anos 2000, sua adoção em larga escala é relativamente recente em muitos mercados. Comparado ao diesel fóssil ou ao biodiesel tradicional, que possuem décadas de uso e dados consolidados, o HVO ainda está em processo de padronização global. Isso significa que algumas propriedades como os limites de inflamabilidade, não foram amplamente testadas ou documentadas em todos os contextos de uso (AATOLA *et al.*, 2009).

2.8.2 Similaridade com o diesel fóssil

O HVO é quimicamente muito próximo do diesel fóssil, sendo composto majoritariamente por hidrocarbonetos parafínicos, livre de enxofre e aromáticos. Por isso, muitos fabricantes e reguladores podem assumir que seus limites de inflamabilidade são semelhantes aos do diesel convencional (geralmente entre 0,6% e 7,5% em volume no ar, dependendo da temperatura e pressão). Como resultado, nem sempre há um esforço específico para determinar ou destacar valores distintos para o HVO nas fichas de segurança, especialmente se ele é tratado como um "drop-in fuel" (combustível substituto direto) (COSSEDDU *et al.*, 2024; BULLERMANN *et al.*, 2024).

Embora esperado que os limites de inflamabilidade sejam similares, muitos documentos não fornecem valores específicos para o HVO, sugerindo que a suposição é baseada em propriedades gerais, como ponto de fulgor ($>61^{\circ}\text{C}$, conforme fichas de segurança), em vez de estudos detalhados, o que não era imediatamente óbvio. Aatola *et al.* (2009), fazem referência a esta similaridade com o diesel convencional, mas não apresenta testes práticos que determinem definitivamente estes limites de inflamabilidade.

2.8.3 Falta de dados específicos padronizados

Os limites de inflamabilidade dependem de fatores como a composição exata do combustível, que no HVO varia conforme a matéria-prima (óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos) e o processo de hidrotratamento. Essa variabilidade dificulta a definição de valores universais sem testes extensivos. Conforme AATOLA et al., (2009), abordam em seu artigo em “SAE International Journal”, o diesel fóssil tem uma composição mais consistente e dados bem estabelecidos, o HVO ainda carece de um consenso internacional sobre essas propriedades em todas as suas formulações o que se torna difícil tomar uma referência estabelecida anteriormente. Devido a estas peculiaridades do novo combustível HVO que se torna difícil corroborar todos os dados das fichas de segurança (AATOLA *et al.*, 2009).

2.8.4 Regulamentação em desenvolvimento

Em muitos países, incluindo o Brasil, o HVO ainda não possui regulamentação específica concluída. Por exemplo, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) está em processo de avaliar sua introdução, mas até março de 2025, ele é produzido apenas experimentalmente pela Petrobras. Sem uma norma técnica consolidada (como a EN 15940 na Europa), os fabricantes podem optar por não incluir dados detalhados como os limites de inflamabilidade nas fichas de segurança, já que esses documentos dependem de requisitos regulatórios locais (ANP, “Nota Técnica 4/2020 Diesel Verde ANP”).

2.8.5 Foco em outras propriedades

As fichas de segurança tendem a priorizar informações relacionadas a riscos mais imediatos, como ponto de fulgor (flash point), que para o HVO é geralmente mais alto que o do diesel convencional (acima de 60°C), indicando menor risco de ignição em condições normais. Os limites de inflamabilidade, embora importantes, são menos críticos em aplicações práticas do HVO, que é usado em motores diesel projetados para combustíveis similares, reduzindo a urgência de sua inclusão (ZEMAN *et al.*, 2019).

2.8.6 Desafios de testes específicos

Determinar os limites de inflamabilidade exige testes laboratoriais precisos em condições controladas (como os métodos ASTM, (2017)), que podem não ter sido amplamente realizados para todas as variantes do HVO. Como o combustível é estável e

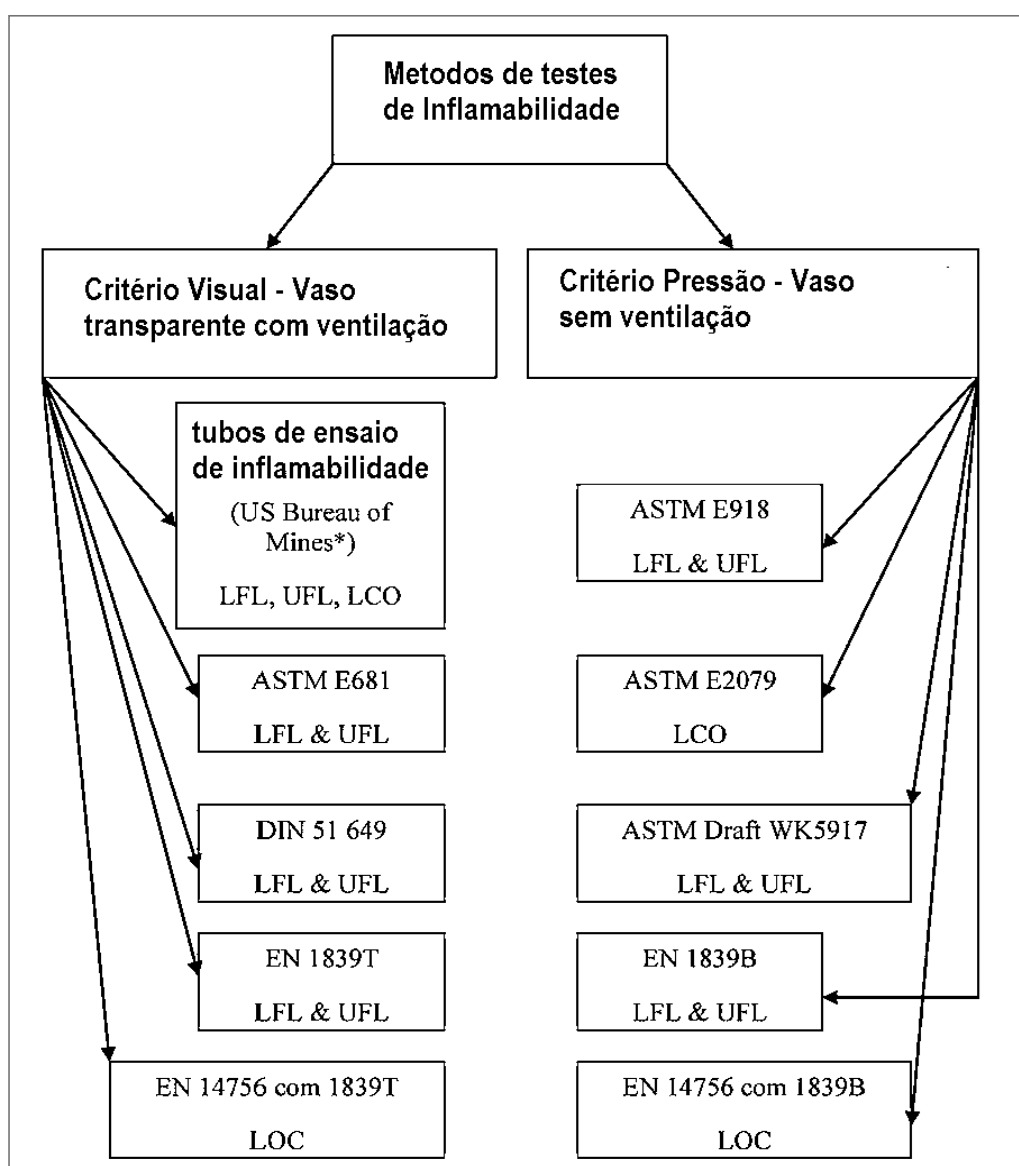
tem bom desempenho em baixas temperaturas, os esforços iniciais de caracterização podem ter se concentrado em aspectos como número de cetano, emissões e estabilidade ao armazenamento, em vez de propriedades de inflamabilidade (BARBOSA et al., 2022).

3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

3.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os métodos experimentais para a determinação dos limites de inflamabilidade se dividem em normas, como apresenta a Figura 11, que utilizam o critério visual e normas que utilizam o critério de pressão. Esses critérios normatizam a ocorrência da propagação de chama, pois como descrito anteriormente os limites de inflamabilidade são dependentes do método experimental utilizado.

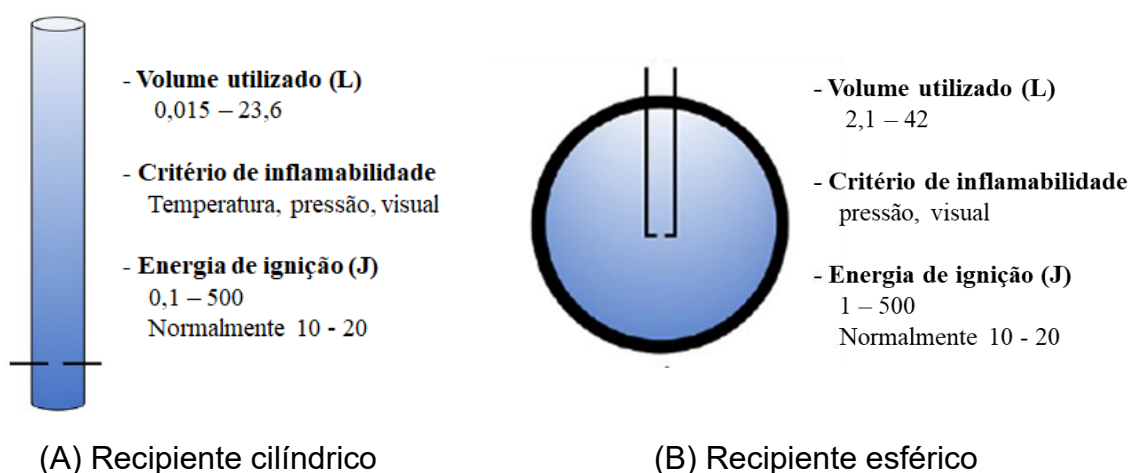
Figura 11: Métodos de teste de inflamabilidade



Fonte: Coronado et al. (2012)

Para o critério visual, o recipiente a ser utilizado deve ser transparente, não é necessário suportar uma alta elevação de pressão, pois normalmente o recipiente é fechado por uma tampa de borracha, sendo necessário realizar uma filmagem da propagação da chama para melhor visualização da ocorrência de inflamabilidade. Por outro lado, o critério de pressão utiliza como critério da ocorrência inflamabilidade da mistura um aumento de 3 a 7% da pressão inicial. Por conta do aumento da pressão como consequência da propagação de chama dentro do recipiente de teste, para o critério de pressão o recipiente utilizado deve ser fabricado em material resistente que aguarde a alta elevação de pressão (CORONADO *et al.*, 2014). Ainda em relação aos recipientes utilizados nos testes experimentais, normalmente, eles são tubulares ou esféricos como ilustra a Figura 12 que esquematiza os recipientes utilizados para os testes experimentais de limites de inflamabilidade com os respectivos critérios utilizados.

Figura 12: Características gerais dos equipamentos mais comuns utilizados para a determinação dos limites de inflamabilidade. (A) Recipiente cilíndrico e (B) Recipiente esférico.



Fonte: Mendiburu et al. (2023).

Observa-se na Figura 12 que podem ser utilizados diferentes volumes, critérios e energia de ignição para a determinação experimental dos limites de inflamabilidade, no entanto, existem algumas normas para a realização dos experimentos. As normas atuais são resumidamente quatro: EN 1839(T) e EN 1839(B), ASTM E681 e ASTM E918. Sendo as duas primeiras européias e as duas últimas americanas. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre as principais características das normas.

Tabela 3 - Comparação entre as principais características das normas utilizadas para os testes de inflamabilidade.

	EN 1839(T)	EN 1839(B)	ASTM E681	ASTM E918
--	------------	------------	-----------	-----------

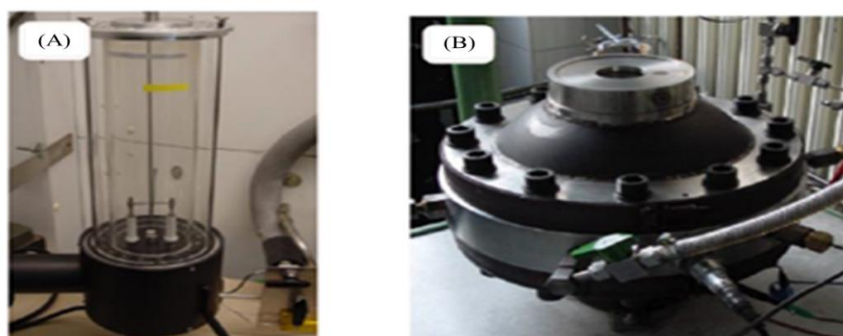
Recipiente	Vidro; Cilíndrico (80x300mm)	Fechado, Cilíndrico ou esférico; V > 5L	Vidro, esférico; V > 5L	Fechado, esférico; V > 5L
Ignição	Faísca; 0,2s; 10W	Fusível- 10-20J; faísca 0,2 s	Faísca; 0,5s; 10W	Faísca; 0,5s; 10W
Critério	Visual	Pressão	Visual	Pressão
Repetição	4	4	1	1
Limite de Inflamabilidade	Último ponto sem ignição	Último ponto sem ignição	Média dos valores com e sem ignição	Média dos valores com e sem ignição

Fonte: Coronado et al (2012)

3.1.1 A Norma EN 1839 (T) e (B)

A Figura 13 apresenta os dispositivos padrões para a determinação dos limites de inflamabilidade pelas normas (A) EN 1839(T) e (B) EN 1839(B). O primeiro método é o EN 1839(T), que considera um tubo vertical com um volume de pelo menos 1,52 L ($D = 8$ cm). O critério de inflamabilidade neste caso estabelece que uma mistura é inflamável se, após a ignição, a chama se afastar (e se espalhar) a uma distância maior que 100 mm da fonte de ignição. O segundo método é o EN 1839(B), no qual é utilizada uma bomba esférica de 5L. No entanto, o critério de inflamabilidade utilizado é o critério de aumento de pressão. Uma mistura é classificada como inflamável quando a pressão aumenta em 5% em comparação com a pressão inicial.

Figura 13: Dispositivo padrão de determinação experimental dos limites de inflamabilidade pelas normas (A) EN 1839(T), (B) EN 1839(B).

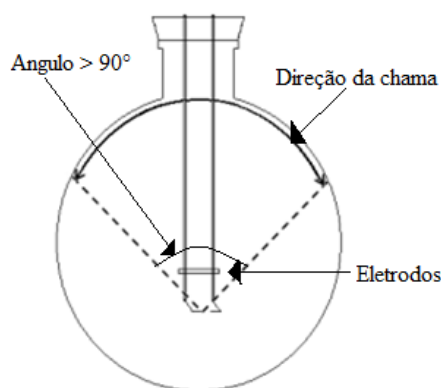


Fonte: Quintero (2013).

3.1.2 A Norma ASTM E681

O método ASTM E681 utiliza-se de um recipiente esférico de 5L que pode ser colocado em uma câmara de aquecimento ou resfriamento dependendo da necessidade da temperatura inicial de teste. A fonte de ignição é posicionada em um terço do raio do recipiente na parte inferior, onde os eletrodos estão separados por uma distância de 6,4 mm e libera uma energia de 15 kV e 30 mA (ASTM, 2015). Os eletrodos são presos em uma tampa de borracha que fica localizada na garganta do recipiente esférico fechando-o. Esta norma pode ser utilizada para determinação dos limites de inflamabilidade na pressão atmosférica e em pressões reduzidas, mas não em pressões maiores do que a atmosférica, pois a tampa de borracha que fecha o recipiente não é feita para suportar pressões acima de 1 atm, que acaba sendo expelida (CORONADO *et al.*, 2012a). Utiliza-se de critério visual para a determinação da inflamabilidade da mistura. A mistura é considerada inflamável quando se forma uma chama contínua em um arco de 90 graus de ângulo, medidos a partir da fonte de ignição, como apresentado na Figura 13 que ilustra um esquema do critério visual utilizado na norma ASTM E681. Nos testes experimentais a concentração de combustível na mistura é ajustada para determinar duas concentrações de combustível diferentes, porém próximas, de modo que uma seja inflamável e a outra não inflamável, nas mesmas condições de pressão e temperatura. O LI é determinado pela média do teor de combustível dessas duas misturas. Portanto, quanto menor for a diferença entre essas duas composições, mais confiável será o LI.

Figura 14: Critério visual de propagação de chama – ASTM E681.

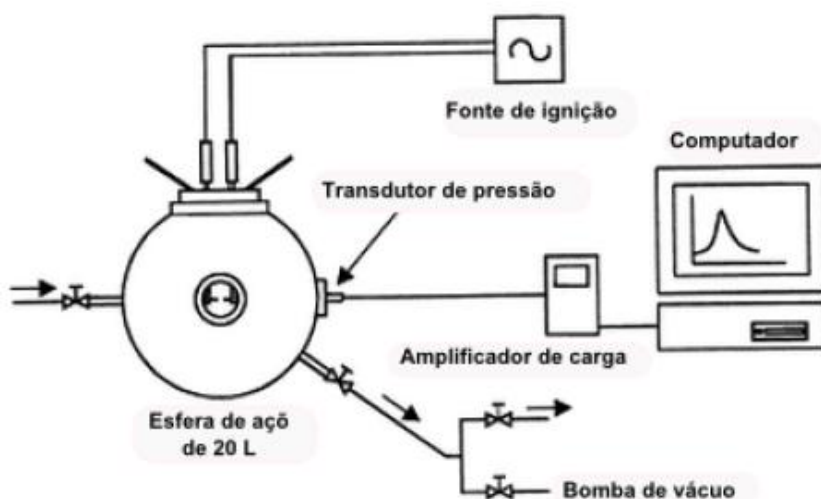


Fonte: Rowley (2010)

3.1.3 A Norma ASTM E918

Conforme indicado por Coronado et al. (2012), este método é empregado para determinar os limites de inflamabilidade em condições de alta temperatura (superiores a 200°C) e pressão inicial acima de 200 psi (~13,8 Bar). Ele é aplicável a misturas com pressão de explosão inferior a 2000 psi (~138 Bar). O recipiente de teste é um cilindro de metal resistente à alta pressão. A propagação da chama é definida como a reação de combustão que resulta em uma pressão de pelo menos 7% acima da pressão absoluta inicial. A Figura 14 ilustra o esquema do equipamento seguindo a norma ASTM E918 utilizado por Smedt et al. (1999).

Figura 15: Esquema do equipamento segundo a norma ASTM E918.



Fonte: Smedt et al (1999)

3.2 MODELOS PREDITIVOS DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Além dos métodos experimentais para a determinação dos limites de inflamabilidade descritos anteriormente, há também modelos teóricos para o cálculo dos mesmos. Para condição inicial de 1 atm e 298 K pode-se estimar o LII como sendo a metade da concentração estequiométrica e o LSI como três vezes essa mesma concentração sendo aproximadamente válido para maioria dos combustíveis (GLASSMAN et al., 2014). A Tabela 4 apresenta alguns valores presentes na literatura para diversos combustíveis na condição de 1 atm e 298 K. Ainda nessa mesma condição de temperatura e pressão pode-se estimar o LII pelo método da entalpia de combustão do combustível, ΔH_{comb} , dada pela Equação 1 (ALBAHRI, 2003).

$$LII[\%vol.] = \frac{-4354}{\Delta H_{comb}} \quad (1)$$

O LII também pode ser calculado também utilizando a razão entre a pressão de vapor, P_f , e a pressão atmosférica, P_0 , pela Equação 2 (BARBOSA et al., 2022; CORONADO et al., 2012).

$$LII = \frac{P_f}{P_0} \times 100 \quad (2)$$

Tabela 4-Limites de inflamabilidade de alguns compostos em 1 atm e 298 K.

	Composto	Fórmula Química	LII	LSI
1	Acetileno	CH -CH	2,5	100
2	Amônia	NH ₃	15	28
3	Benzeno	C ₆ H ₆	1,3	7,9
4	Gás de alto forno	-	35	74
5	Butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,6	8,4
6	Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	1,4	11,2
7	Monóxido de carbono	CO	12,5	74
8	Gás de coqueria	-	4,4	34
9	Ciclopropano	(CH ₂) ₃	2,4	10,4
10	Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1,3	8
11	Etano	CH ₃ CH ₃	3	12,5
12	Álcool Etanol	C ₂ H ₆ O	3,3	19
13	Etileno	H ₂ C-CH ₂	2,7	36
14	Diesel	-	1,3-1,4	6,0-7,6
15	Gasolina Premium (automotiva)	-	1,3-1,4	6-7,6
16	Gasolina comercial de aviação	-	1	6-7,6
17	Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	1,1	6,7
18	Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	1,1	7,5
19	Hidrogênio	H ₂	4	74,2
20	Gás Natural	-	3,8-6,5	13-17
21	Querosene	-	0,7	5
22	Metano	CH ₄	5	15
23	Metanol	CH ₃ OH	6	36
24	Éter Metílico	(CH ₃) ₂ O	3,4	27
25	Nafta	-	0,8	5
26	Octano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	1	6,5

27	Pentano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1,5	7,8
28	Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	2,6	17
29	Propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,1	9,5
30	Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,2	7,1

Fonte: Coronado et al (2012)

As equações para o cálculo dos limites de inflamabilidade apresentadas agora podem ser utilizadas como ponto inicial para a determinação da quantidade de combustível a ser colocada na mistura combustível/oxidante para a realização dos testes experimentais, porém elas não são precisas e podem falhar para alguns compostos. Para uma maior acurácia no cálculo dos limites de inflamabilidade utiliza-se, em geral, dois métodos de determinação: aqueles que utilizam propriedades quantitativas da estrutura molecular ou contribuições de grupos em conjunto com correlação linear ou redes neurais; e aqueles que empregam a temperatura de chama adiabática calculada (CAFT – *Closed Adiabatic Flame Temperature*) juntamente com correlação linear e teoria da combustão.

3.3 MÉTODO POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS MOLECULARES

Frutiger et al. (2016) desenvolveram modelos de contribuição de grupos (Group Contribution Models) para prever os limites de inflamabilidade de compostos orgânicos. A ideia é que cada grupo funcional da molécula ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, etc.) contribui com um valor específico para o LII e LSI. Isso permite estimar os limites mesmo quando não há dados experimentais disponíveis, algo essencial em segurança de processos industriais.

Para o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII):

$$LII = \sum_i v_i \cdot \psi_i \quad (3)$$

v_i : número de ocorrências do grupo estrutural i na molécula.

ψ_i : contribuição do grupo para o LII.

Para o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI):

$$LSI = \sum_i v_i \cdot \phi_i \quad (4)$$

v_i : número de ocorrências do grupo estrutural i na molécula.

ϕ_i : contribuição do grupo para o LSI.

Correções estatísticas:

- ✓ Os valores são ajustados por regressão robusta.
- ✓ Inclui fatores de correção dependentes da temperatura.
- ✓ Cada previsão vem acompanhada de intervalo de confiança de 95%, permitindo avaliar a incerteza.

Como usar na prática:

- Identificar os grupos funcionais da molécula (ex.: etanol $\rightarrow$ 1 grupo $-\text{CH}_3$, 1 grupo $-\text{CH}_2-$, 1 grupo $-\text{OH}$).
- Somar as contribuições de cada grupo usando os parâmetros fornecidos por Frutiger et al. (2016).
- Aplicar correções estatísticas para ajustar o valor previsto.
- Interpretar os resultados dentro da faixa de confiança.

Exemplo simplificado para o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):

Grupos: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$.

Cada grupo tem valores ψ_i e ϕ_i

Somando as contribuições:

(LII $\sim$ 3,3%)

(LSI $\sim$ 19%)

Esses valores coincidem bem com dados experimentais, mostrando a robustez do modelo.

Tabela 5-Contribuição de grupos funcionais.

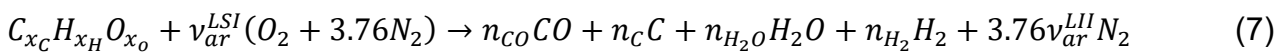
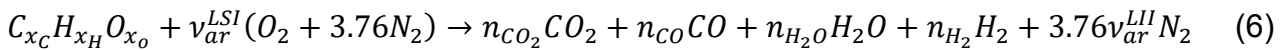
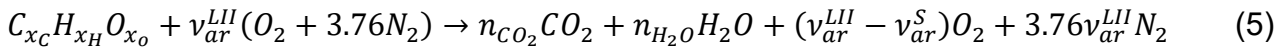
Tipo	Constante	LII [%vol.]	LSI [%vol.]
1°	CH_3	-0,24	-1,15
1°	CH_2	-0,23	-0,14
1°	CH	-0,23	0,89
2°	CO-O-CO	0,07	-0,1
2°	Aromático $\text{C-CH}(\text{CH}_3)_2$	-0,24	-0,27
2°	Aromático $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$	0,01	0,3
3°	Anel aromático s1s2	0,12	-0,01

3°	Anel aromático s1s3	-0,01	-0,07
----	---------------------	-------	-------

Fonte: Frutiger et al. (2016).

3.4 MÉTODO POR TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA (CAFT)

A Temperatura de Chama Adiabática Fechada (CAFT) refere-se à temperatura de uma chama hipotética onde a combustão ocorre em um sistema fechado sem qualquer troca de calor com o ambiente (fechado) e sem quaisquer perdas de calor (adiabática). Nesse método, considera-se a temperatura de chama adiabática conhecida, equilíbrio químico, processo de combustão adiabático sob pressão constante. Para o LII também se considera que a combustão seja completa. Já no limite superior os produtos da combustão são considerados estar em equilíbrio químico (MENDIBURU *et al.*, 2017). Através dessas considerações é possível obter três reações de combustão para compostos de formula química geral $C_{x_C}H_{x_H}O_{x_O}$ apresentadas nas Eqs. 5 – 7, sendo que uma é para o LII (Eq. 5) e duas para o LSI (Eqs. 6 – 7). A Eq. 6 é a reação de combustão para o LSI desconsiderando a formação de condensado e a Eq. 7 é a reação de combustão para o LSI considerando a formação de condensado (MENDIBURU *et al.*, 2023).



Determinam-se os números de moles do oxidante nas condições de inflamabilidade, v_{ar}^{LII} e v_{ar}^{LSI} , então calcula-se a porcentagem em volume do combustível na mistura, obtendo-se assim os limites de inflamabilidade, pela seguinte equação (MENDIBURU *et al.*, 2015, 2016a, 2016b, 2017):

$$LII/LSI = \frac{100}{1 + v_{ar}^{LII/LSI}} \quad (8)$$

Em resumo, o CAFT é uma ferramenta valiosa para compreender e estimar os limites de inflamabilidade dos combustíveis, mas deve ser utilizado em conjunto com dados experimentais e outras considerações para garantir avaliações precisas e seguras dos perigos de inflamabilidade.

3.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO INICIAL

Até o momento os modelos para o cálculo dos limites de Inflamabilidade apresentados são para condições normais de temperatura e pressão (1 atm e 298 K), porém como mencionado anteriormente a temperatura e pressão inicial vão influenciar nos limites de Inflamabilidade. Para a consideração da variação da temperatura inicial a uma pressão constante a equação dada por ZABETAKIS (1965), pode ser utilizada.

$$\frac{LI_T}{LI_0} = 1 \pm 0,000721(T - T_0) \quad (9)$$

onde o sinal “-” é utilizado para o LII, o sinal “+” é utilizado para o LSI, o subíndice 0 corresponde à referência utilizada para o cálculo e o subíndice T refere-se à temperatura que se quer calcular o LI.

Zabetakis (1965) também propôs equações para os limites de Inflamabilidade em função da pressão inicial em temperatura constante como apresentam as Eqs. 10 – 13 que são validadas para pressões de 1 – 680 atm. Em geral os limites de Inflamabilidade realmente possuem uma dependência logarítmica com a pressão inicial da mistura combustível /oxidante, porém existem diversas equações empíricas na literatura para relacionar os limites de Inflamabilidade com a pressão inicial (MENDIBURU et al., 2023).

$$LII_P = 4,9 - 0,71 \log(P) \quad (10)$$

$$LSI_P = 14,1 + 2,04 \log(P) \quad (11)$$

3.6 MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS

Para misturas de combustível/oxidante que contenham dois ou mais combustíveis misturados com o oxidante, pode-se utilizar a Lei de Le Chatelier; Mashuga, et al. (2000) e Mendiburu, et al. (2020), para estimar os limites de inflamabilidade dessa mistura, dada pelas seguintes equações:

$$LII_{mist} = \frac{100}{\left(\frac{C_1}{LII_1}\right) + \left(\frac{C_2}{LII_2}\right) + \dots + \left(\frac{C_i}{LII_i}\right)} \quad (12)$$

$$LSI_{mist} = \frac{100}{\left(\frac{C_1}{LSI_1}\right) + \left(\frac{C_2}{LSI_2}\right) + \dots + \left(\frac{C_i}{LSI_i}\right)} \quad (13)$$

Nos quais $C_1, C_2, \dots, C_i$ (% vol.) são as proporções de cada combustível na mistura e i é a quantidade de componentes na mistura. A Lei de Chatelier tem boa acurácia para o LII, porém para o LSI não. Esse comportamento é justificado por conta da dificuldade de determinar o produto formado na reação de combustão para a mistura rica que contém baixa quantidade de oxidante (MENDIBURU *et al.*, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, segue uma descrição da bancada experimental para determinação dos limites de inflamabilidade e o procedimento experimental com a análise da incerteza relativa das medidas experimentais. Também é realizado o cálculo da pressão de vapor do HVO para garantir a total evaporação do mesmo dentro do recipiente de teste. Por último é estimado o volume de HVO necessário em pressão atmosférica de 101,3 kPa em diferentes temperaturas para os limites inferiores e superiores de inflamabilidade.

4.1 Propriedades do HVO

Amostras de HVO produzidas pela empresa Neste Oil, com nome comercial *NESTE MY Renewable Diesel*, foram doadas pelo Grupo de Estudos em Tecnologia de Conversão de Energia (GETEC) da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI e suas propriedades físico-químicas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - propriedades físico-químicas do HVO utilizado na presente pesquisa.

Propriedades	HVO
Fórmula molecular aproximada	C ₁₄ H ₃₀
Razão H/C	2,14
Razão estequiométrica de combustão em massa	14,9
Poder calorífico inferior [MJ/kg]	44,10
Número de cetano	76,3
Massa específica a 20°C [kg/m ³]	780
Viscosidade dinâmica a 40°C [mm ² /s]	2,82
Pressão de vapor a 25 °C [kPa]	0,087
Ponto de congelamento [K]	253
Ponto de fulgor [°C]	61
Ponto de ebulição inicial [°C]	180
Temperatura de autoignição [K]	477
Composição	
C (%massa)	84,60

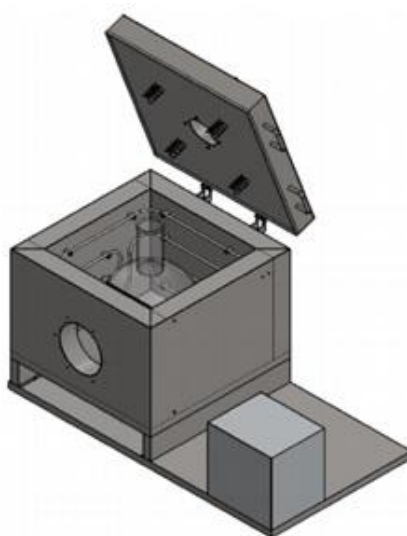
H (%massa)	15,39
O (%massa)	0,00
S (%massa)	0,00

Fontes- Neste Oil (2022); Costa et al. (2022); Roque et al. (2023).

4.2 Bancada experimental

A Figura 16 apresenta uma vista computacional 3D esquemática da câmara de testes para a determinação dos limites de inflamabilidade de misturas combustíveis. Este equipamento foi projetado, instrumentalizado e operacionalizado por Coronado et al. (2014), estando disponível para a realização dos testes experimentais no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em Cachoeira Paulista (SP).

Figura 16: Desenho esquemático da câmara de inflamabilidade.



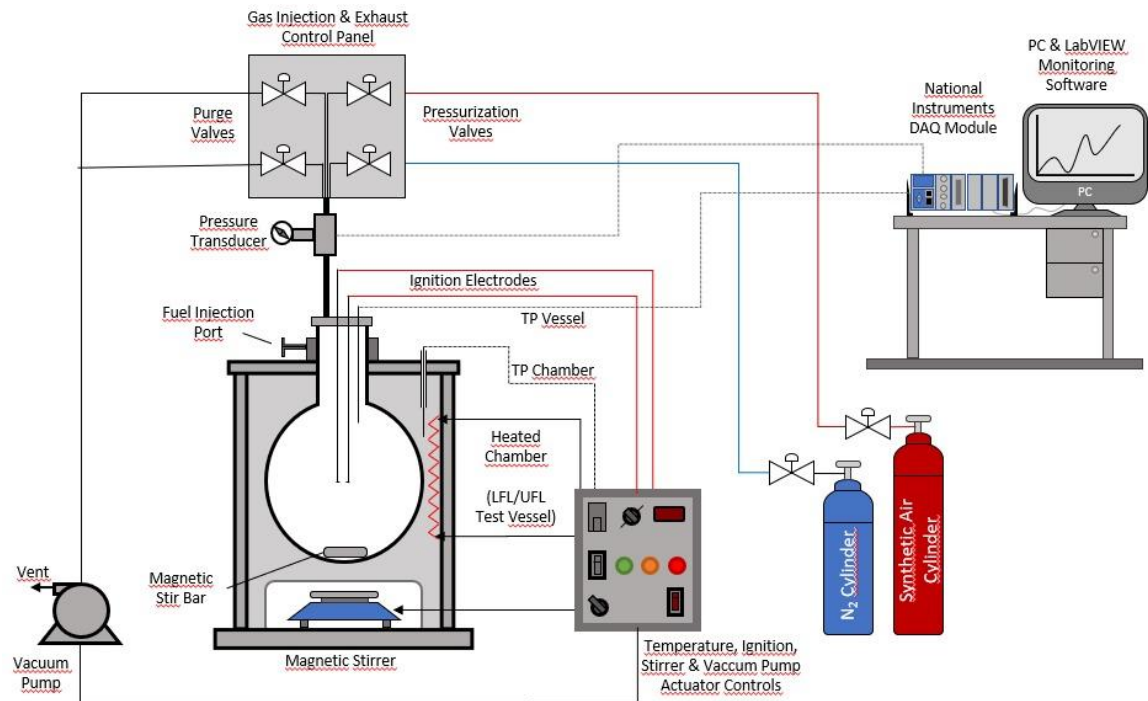
Fonte: adaptado de Coronado et al., 2014.

A câmara de inflamabilidade foi construída com base na regulação americana (ASTM, 2017). A câmara é aquecida através de elementos elétricos, sua temperatura pode chegar até 300 °C, é isolada termicamente, possui também uma janela de observação para gravação da estrutura da chama e determinação dos limites de inflamabilidade pelo critério visual. O método ASTM E681 utiliza-se do critério visual para a determinação dos limites inferior e superior de inflamabilidade para componentes com pressão de vapor suficiente para formar misturas inflamáveis no ar em pressão atmosférica padrão na temperatura de teste. A bancada experimental utilizada neste trabalho é

composta por um recipiente de teste esférico com volume interno de 20 L. Embora a norma ASTM E681 recomende, para a maioria dos combustíveis, o uso de um balão de 5 L, e permita, excepcionalmente, volumes de até 12 L para substâncias com chama fraca, a opção pelo volume de 20 L fundamenta-se em dois aspectos. Primeiramente, visa minimizar o efeito de parede (wall quenching effect), que pode comprometer a propagação da chama e subestimar os limites de inflamabilidade em recipientes de menor capacidade. Em segundo lugar, a adoção desse volume é respaldada por estudos anteriores do grupo de pesquisa, nos quais um vaso esférico de 20 L foi utilizado com sucesso para a determinação dos limites de inflamabilidade do etanol, conforme descrito em Coronado et al. (2012). Adicionalmente, o volume ampliado proporciona maior estabilidade à mistura gasosa, facilita o controle das condições iniciais de pressão e temperatura, e confere maior repetibilidade aos ensaios, aspectos especialmente relevantes para o estudo do HVO, cujos dados de inflamabilidade ainda são escassos na literatura.

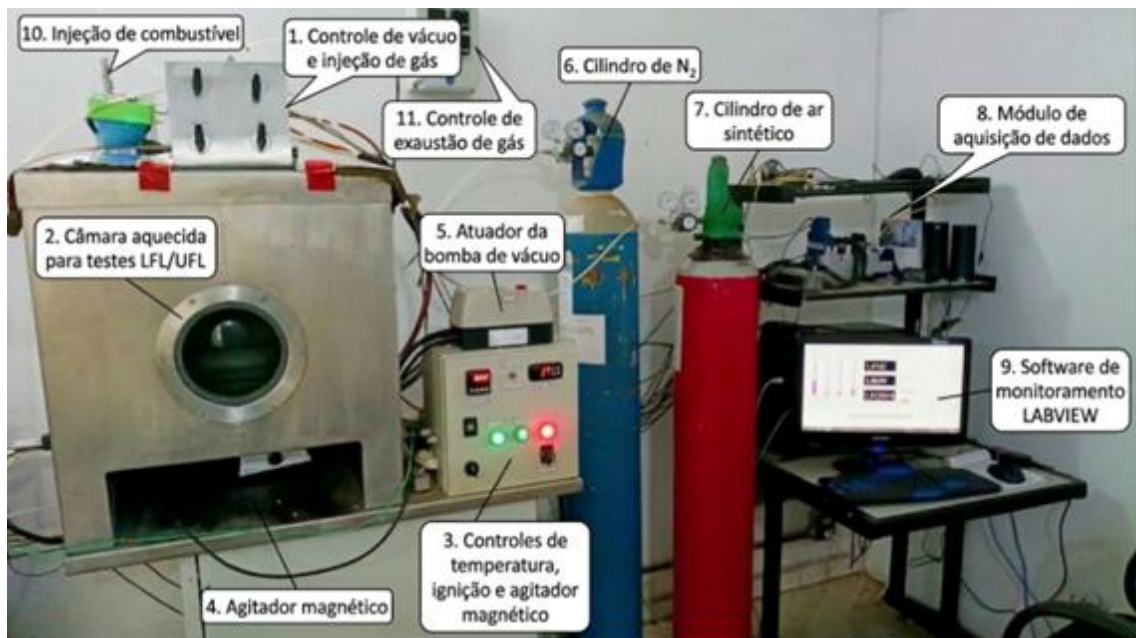
A Figura 18 apresenta a bancada de testes de inflamabilidade disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Para garantir que a amostra de combustível ingresse no recipiente sempre como vapor mesmo em baixas temperaturas, o líquido deve ser injetado a uma pressão menor do que sua pressão de vapor. Pode ser utilizado também o sistema de pré-aquecimento de combustível que aumenta a temperatura do combustível antes de entrar na câmara facilitando sua evaporação. Uma seringa hipodérmica é usada para injeção da amostra para dentro do frasco de vidro (balão) de testes. Uma rolha especial de borracha de flúor-silicone especialmente fabricada foi fixada a quatro hastes conectadas a quatro molas para segurá-la firmemente na boca do recipiente. O recipiente esférico de vidro borossilicato está equipado com um transdutor de pressão de alta precisão e um termopar tipo E. O transdutor de pressão mede a pressão inicial e a variação de pressão durante a deflagração.

Figura 17: Esquemático da Bancada de testes



Fonte: O Autor.

Figura 18: Aparelho de Inflamabilidade (bancada de testes).



Fonte: O Autor.

A abertura entre os eletrodos de ignição é de 6,4 mm e a energia liberada é de 9 J (equivalente a 30 mA em 15 kV), fornecida por um transformador durante 0,02 s. O aparelho de inflamabilidade é monitorado pelo software de aquisição de dados

LABVIEW (NI Instruments Inc.) Figura 18, conectado ao PC para coleta de todas as variáveis e armazenamento de dados. Alguns sistemas que compõem a câmara de inflamabilidade serão mostrados a seguir.

O sensor de pressão dentro do Balão tem uma faixa de medida entre -1 a +1 bar, o que além da precisão em medidas relativas, oferece total controle da pressão entre o vácuo total até +1 atm acima da pressão ambiente. Isto é uma melhoria na sensibilidade dos dados, quando se trata do vácuo que é necessário para os testes.

A medição e o controle da temperatura da mistura são feitos com um termopar inserido dentro do Balão sendo o aquecimento feito nas paredes internas da câmara de aço através de resistências com um controlador tipo PID. Atualmente a diferença entre a temperatura lida no controlador e do termopar interno, foi reduzido para um gradiente de somente 5°C, o que facilita a tomada de dados referentes aos gradientes de temperatura relativos da mistura testada, antes e depois da ignição e queima do combustível.

Com o sistema de controle é possível configurar as variáveis e condições em que serão realizados os testes, por exemplo, fixar o valor da temperatura de trabalho. Para aquecer a câmara, usam-se resistências elétricas distribuídas uniformemente pela câmara. Com o sistema de controle também é possível acionar a bomba de vácuo e os ventiladores para homogeneizar o ar quente dentro da câmara. Também é possível acionar um *timer* para fixar o tempo de ignição recomendada pela norma.

O sistema de válvulas para fornecimento de gás permite o controle da entrada dos gases necessários no recipiente de teste como também a realização do vácuo. Consiste principalmente em um cilindro de gás inerte (N₂) e um cilindro de ar artificial (80% N₂ e 20% de O₂). Esses cilindros de gases estão conectados por meio de tubulações e válvulas com o recipiente de combustão. O nitrogênio tem uma pureza mínima de 99,999%. O ar sintético tem também uma pureza mínima de 99,999%.

O sistema de aquisição de dados, LABVIEW apresentado na Figura 189, é usado para monitorar as variáveis tais como as pressões no recipiente de combustão, a temperatura ambiente, no interior do frasco e do aquecimento da câmara. As interfaces National Instruments Inc. e o software Labview monitoram e coletam os dados durante os testes.

Figura 19: Supervisório Labview (bancada de testes).



Fonte: O Autor.

Os dados iniciais dos testes também são registrados manualmente. O registro leva em conta os seguintes fatores: tipo de combustível, data, pressão, temperatura, volume, hora e se houve inflamabilidade ou não. A Tabela 7 apresenta o modelo da folha de registro de dados do teste 2 como exemplo.

Tabela 7- Registro Manual de Dados – Teste 2.

HVO	Nº 1
Data	28/11/2024
Pressão, kPa	10
Temperatura, °C	145
Volume, mL	0,6
Hora	10-25
Inflamabilidade	Sim

Fonte: O Autor

4.3 Procedimento experimental

Primeiro é necessário o cálculo dos volumes mínimo e máximo do biocombustível necessário para formar uma mistura inflamável com o ar, na pressão de 1 atm e a 25°C, para o recipiente usado nesta pesquisa, ou seja, volume do frasco de vidro borosilicato

de 20 L. Esses dados servem como guia para o início dos testes e a metodologia utilizada será apresentada mais à frente nesse mesmo capítulo. Cada teste experimental tem a duração de 20 a 30 minutos. Primeiramente, o recipiente de teste é duas vezes purgado com nitrogênio e uma vez com ar. A pressão é reduzida a menos de 1 kPa absoluta para assegurar a remoção de toda água e produtos de combustão de testes anteriores. Após, a amostra é injetada no recipiente assegurando a sua completa vaporização. Terceiro, o ar sintético é adicionado ao recipiente e as concentrações de todos os componentes são determinadas a partir de suas pressões parciais. Finalmente, a câmera de filmagem é ligada, a mistura é ignitada e os resultados são colhidos e armazenados. Resumidamente, o processo experimental da bancada de testes consiste nos seguintes passos:

- ✓ Verificação do equipamento
- ✓ Limpeza da câmara com o N₂
- ✓ Limpeza com o ar de síntese (80% de N₂ e 20% de O₂)
- ✓ Fixação de um valor de pressão que garanta a evaporação do biocombustível
- ✓ Ajuste do volume de biocombustível desejado
- ✓ Após vaporização do biocombustível, introduzir lentamente o ar sintético até que a pressão desejada seja alcançada
- ✓ Monitoramento da pressão e temperatura durante o processo
- ✓ Desligamento do agitador magnético após dois minutos de funcionamento
- ✓ Desligamento da luz ambiente
- ✓ Início da gravação dos dados
- ✓ Ativação do eletrodo
- ✓ Observação da propagação da chama de acordo com as indicações padrão
- ✓ Retomada de todo o processo para obtenção da propagação da chama para os dois limites de inflamabilidade

Todos os testes são gravados com uma câmera Fuji na velocidade de 60 fps e depois cada gravação é editada em computador com um software de edição de vídeo. Isso permite a determinação se a amostra a uma determinada pressão e temperatura é considerada inflamável ou não. De acordo com a norma ASTM E681, a mistura é inflamável se a chama se propagar pra cima e em direção as paredes do recipiente, formando um arco maior do que 90° (vide Figura 14). Se a propagação da chama não puder ser reproduzida, ou se sua extensão não for clara, com estrutura irregular, não

havendo propagação uniforme ou a chama não preencheu pelo menos a metade do recipiente, mesmo com a concentração máxima inflamável no ar, ela não estará dentro dos limites de inflamabilidade. Para a determinação do limite de inflamabilidade faz-se a média entre a concentração em que ocorreu propagação de chama e a concentração em que não ocorreu a propagação da chama.

É necessário converter o volume de biocombustível utilizado no teste para a concentração de combustível com referência ao limite de inflamabilidade. A norma ASTM E681 realiza essa conversão através da equação 14:

$$(LII) \text{ ou } (LSI) = \frac{n^{\circ} \text{ de mols da amostra}}{n^{\circ} \text{ de mols de gás no recipiente}} \times 100 \rightarrow (x\%) = \frac{v \cdot \rho}{MW} \frac{1}{\left(\frac{V}{22.4}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)} \times 100 \quad (14)$$

onde v é o volume da amostra, cm^3 ; ρ é a massa específica da amostra, g/cm^3 ; MW é massa molar do combustível, g/mol ; p é a pressão de teste, mmHg , T temperatura inicial, K ; p_0 é pressão atmosférica padrão e T_0 é a temperatura padrão.

Neste trabalho se propõe executar testes e apresentar os Limites de Inflamabilidade Superiores e Inferiores do biocombustível HVO na faixa de pressões entre 101 kPa e 100 Pa em condições de temperatura na faixa de 130°C até 180°C por conta de dois fatores de segurança, considerando a temperatura para total evaporação do combustível que inicialmente é torno dos 130°C e o limite máximo da temperatura em 180°C sendo próximo aos 204°C, que é a temperatura de auto ignição do combustível. Com isto pode-se trabalhar com gradientes de 10°C garantindo a segurança de operação do equipamento.

4.3.1 Incerteza relativa

Há três variáveis que computam a fonte de erro na bancada experimental: pressão, temperatura e volume do combustível. A pressão é medida por um transdutor com incerteza relativa de 0,5 %. A temperatura é medida por um termopar tipo K com incerteza relativa de 0,75%. O volume de combustível inserido na câmara é medido por uma micropipeta de capacidade máxima de 1 mL, com tolerância de $\pm 0,02$ mL, o que resulta em uma incerteza relativa de 2%. Utilizando a metodologia de propagação de incertezas proposta por Hughes (2010), a incerteza relativa do limite de inflamabilidade é calculada pela Eq. (15).

$$\frac{\alpha LI}{LI} = \sqrt{\frac{\alpha v^2}{v} + \frac{\alpha P^2}{P} + \frac{\alpha T^2}{T}} \quad (15)$$

em que $\alpha LI/LI$, $\alpha v/v$, $\alpha P/P$ e $\alpha T/T$ correspondem, respectivamente, às incertezas relativas do limite de inflamabilidade determinado experimentalmente, do volume de biocombustível injetado, da pressão inicial e da temperatura inicial. Aplicando a Eq. (15) aos valores experimentais, obtém-se uma incerteza relativa de 2,19% para os limites de inflamabilidade determinados na bancada.

4.3.2 Pressão de vapor

P. Atkins, (2018), Jones e Leverman definem a pressão de vapor como a pressão exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada e deduzem a equação de Clausius-Clapeyron para pressão de vapor em temperaturas diferentes conforme a Eq. (16).

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (16)$$

P_2 e T_2 são, respectivamente a pressão [Pa] e a temperatura [K] para o estado 2, P_1 e T_1 são respectivamente a pressão [Pa] e a temperatura [K] para o estado 1, R é a constante universal dos gases e ΔH_{vap}° é a entalpia molar de vaporização do composto. Como R e ΔH_{vap}° são constantes para o mesmo composto, a equação pode ser reescrita segundo a Eq. (17).

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (17)$$

sendo A uma constante. Considerando o estado 1 como uma referência, ele pode ser incluso em uma outra constante da seguinte forma;

$$\ln P_2 = \left(\ln P_1 - \frac{A}{T_1}\right) - \frac{A}{T_2} \quad (18)$$

$$\ln P_{vap} = B - \frac{A}{T} \quad (19)$$

Para o cálculo da pressão de vapor do HVO na pressão atmosférica em diferentes temperaturas, acham-se as constantes A e B substituindo os dados de pressão de vapor a 25°C e do ponto inicial de ebulição (ponto inicial de ebulição pode ser

considerado quando a pressão ambiente se iguala a pressão de vapor), apresentados na Tabela 6. Fazendo as substituições tem-se que:

$$\ln 101325 = B - \frac{A}{453} \quad (20)$$

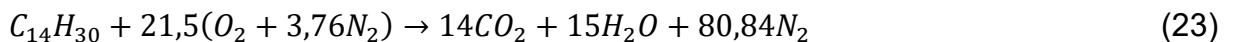
$$\ln 87 = B - \frac{A}{298} \quad (21)$$

Resolvendo as equações (20) e (21), calculam-se as constantes A e B como 6148,92 e 25,10. Portanto a equação para o cálculo da pressão de vapor do HVO em diferentes temperaturas na pressão atmosférica é dada pela Eq. 22.

$$\ln P_{VAP-HVO} = 25,10 - \frac{6148,92}{T} \quad (22)$$

4.3.3 Cálculo dos volumes mínimo e máximo

Para os cálculos dos volumes mínimo e máximo requeridos nos experimentos, utilizam-se o método apresentado por Coronado et al., (2012) que calcula os volumes de etanol na pressão de 1 atm e 25 °C para se tornar uma mistura inflamável com o ar no recipiente de teste (20 L). Primeiro, é necessário calcular a concentração estequiométrica do HVO ($C_{14}H_{30}$) em combustão com o ar. A reação de combustão completa ideal é dada por:



Através da Eq. 23 é possível calcular a concentração estequiométrica de combustão do HVO que resulta em 0,97 % vol. Utilizando-se da aproximação de Glassman, (2015) tem-se que o LII é a metade da concentração estequiométrica e o LSI é 3 vezes a concentração estequiométrica. Com a estimativa desses valores, calculam-se os números de moles nos limites de inflamabilidade por:

$$\frac{n_{LII/LSI}}{n_{LII/LSI} + n_{oxi}} = LII/LSI \quad (24)$$

Utiliza-se a lei dos gases ideais (Eq. 25) para serem determinados os números de moles que cabem no volume de teste (20L), na temperatura de 25 °C, pressão atmosférica (101,325kPa) e com R de 8,314 [L.kPa.K⁻¹.mol⁻¹].

$$n = \frac{P * V}{R * T} \quad (25)$$

Para o cálculo dos números de moles mínimo e máximo em 20 L, é feita a seguinte relação (Eq. 26) a partir da reação de combustão, com $y_{min/max}$ sendo os números de moles mínimo e máximo, respectivamente, do HVO em 20 L.

$$\frac{n}{n_{LII/LSI} + (n_{reag} - n_{HVO})} = \frac{y_{min/max}}{n_{LII/LSI}} \quad (26)$$

As massas mínimas e máximas do HVO para formar uma mistura inflamável, respectivamente, no recipiente de teste são dadas por

$$m_{min/máxHVO} = MM_{HVO} * y_{min/max} \quad (27)$$

Utilizando a massa específica do HVO, apresentada na Tabela 6, calculam-se os volumes mínimo e máximo do HVO pela seguinte relação dada na Equação 28.

$$vol_{min/max} = \frac{m_{min/máxHVO}}{\rho_{HVO}} \quad (28)$$

Para considerar o efeito da temperatura calculam-se os limites de inflamabilidade na pressão atmosférica em diferentes temperaturas pela relação dada por Zabetakis (1965) na Equação 15.

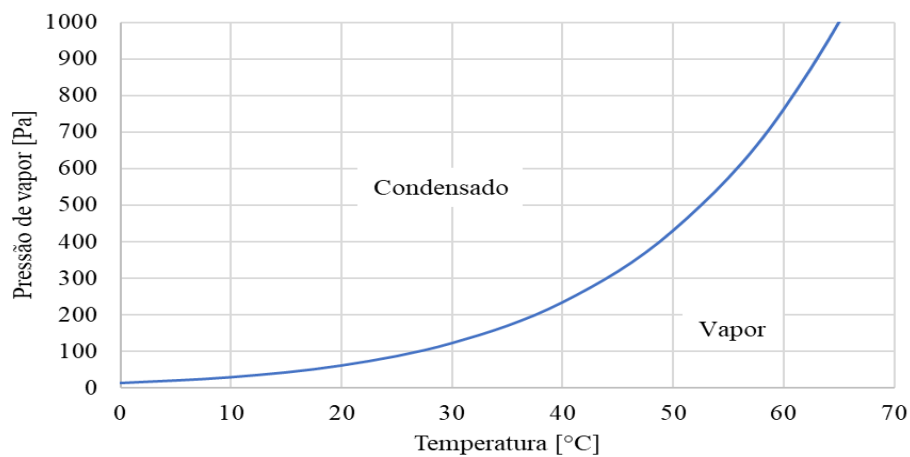
5 RESULTADOS

5.1.1 Qualificação da Bancada de Testes

Seguindo a metodologia apresentada anteriormente, foi possível gerar os gráficos das figuras

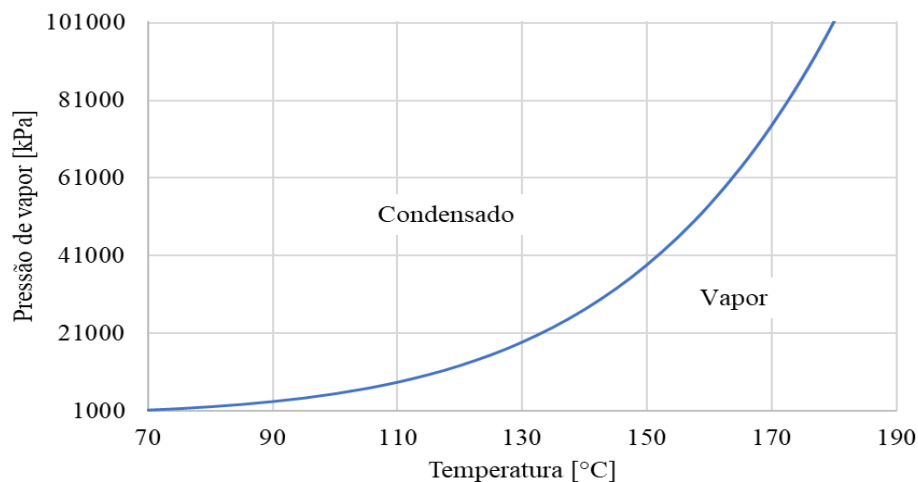
Figura 20 e Figura 21, que apresentam as condições teóricas em que o combustível se encontra nos estados de vapor ou condensado pela dependência da temperatura. A pressão de vapor em função da temperatura para o HVO, nas pressões de 10 kPa até 101,325 kPa respectivamente, é mostrada nas Fig. 20 e Fig. 21. Os gráficos foram divididos para mostrar a sensibilidade das mudanças de estado com a variação da temperatura.

Figura 20: Pressão de vapor do HVO em função da temperatura a 1 atm (até 1000 Pa).



Fonte: O Autor.

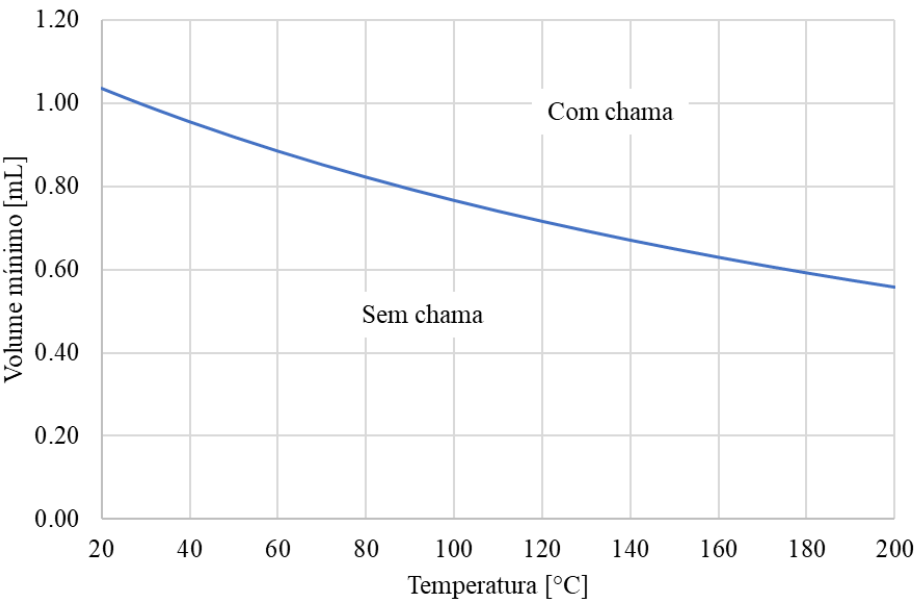
Figura 21: Pressão de vapor do HVO em função da temperatura a 1 atm (até 101325 Pa).



Fonte: O Autor.

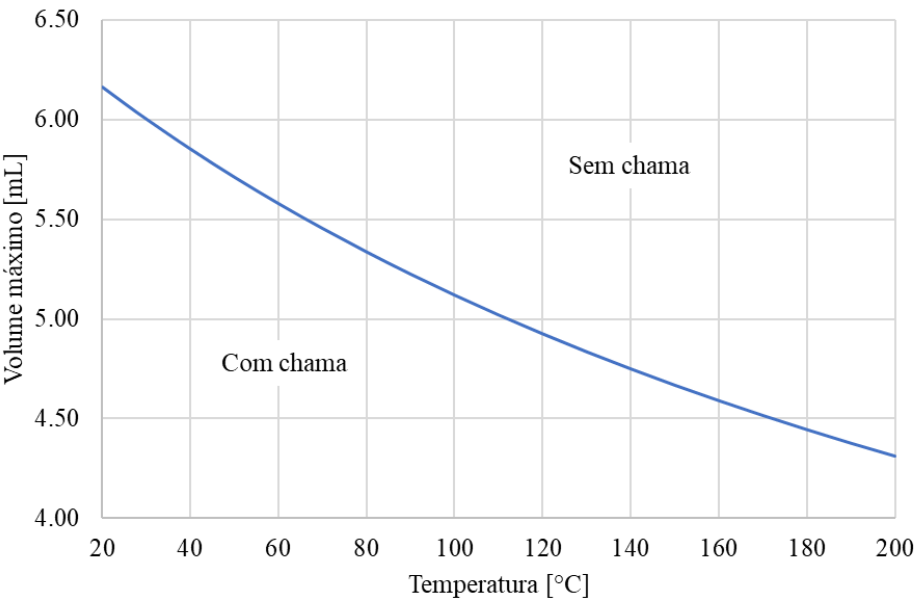
As Figuras 22 e 23 apresentam os volumes mínimo e máximo, respectivamente, da condição teórica de formação de mistura inflamável do HVO em diferentes temperaturas a 1 atm, considerando os volumes de combustível injetado e vaporizado. Esses valores servem como um norte para os testes experimentais de inflamabilidade.

Figura 22: Volume mínimo do HVO em função da temperatura inicial (1 atm – 20 L).



Fonte: O Autor.

Figura 23: Volume máximo do HVO em função da temperatura inicial (1 atm – 20 L).



Fonte: O Autor.

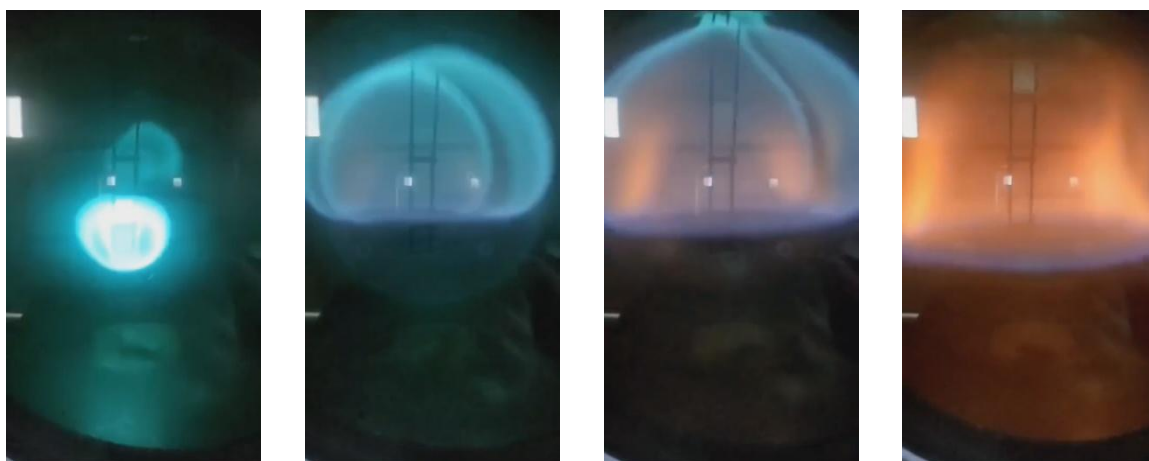
O desenvolvimento dos ensaios experimentais é lento devido ao tipo e características do combustível utilizado. Nota-se que as Fichas de características do HVO não apresentam os limites de inflamabilidade, atendo-se simplesmente a adotar os valores de limites relativos ao Diesel. Isto é devido a que o HVO tem uma dificuldade na vaporização, sendo preciso aumentar a temperatura no volume de teste para facilitar a vaporização do combustível sem chegar ao limite de temperatura de autoignição desse combustível.

Os testes a seguir com o HVO, foram realizados em novembro de 2024 para qualificação e aferição da bancada e seus sensores. Estes testes serviram para refinar a resposta dos sensores de pressão, temperatura e do sistema de vácuo conseguindo melhor controle da temperatura de aquecimento do Balão e na produção de vácuo, chegando a uma resposta na pressão de até seis (6) casas decimais.

As Figuras 24 e 28 mostram 2 testes que foram realizados para a qualificação da bancada.

O teste número 1 apresentado na figura 24, foi feito a 100 mbar (10 KPa) com amostra de HVO e na temperatura da mistura a 145°C.

Figura 24: Quadros da filmagem do teste n.1.

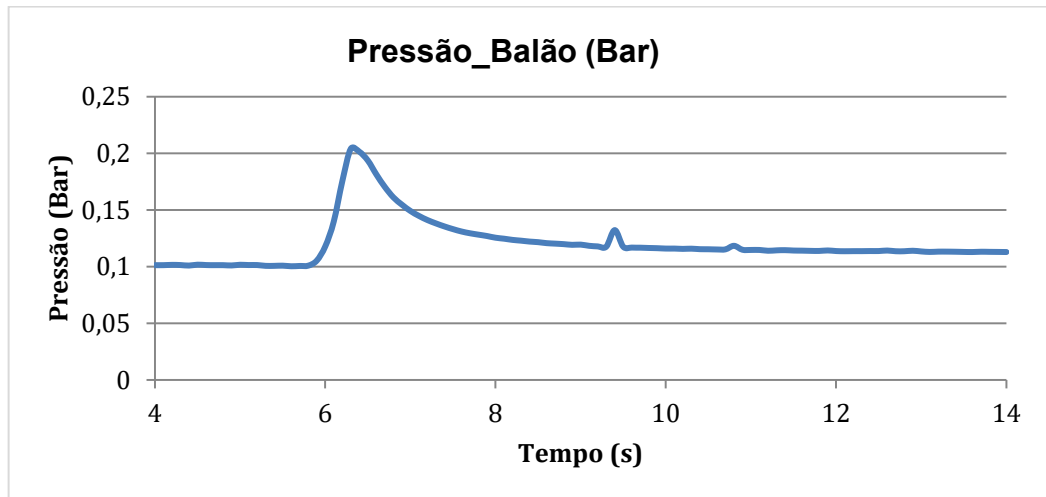


Fonte: O Autor.

O resultado apresentado na sequência de fotos da Figura 24, mostra os tempos, da ignição, da queima e da extinção da chama do teste de aferição n.1, com pressão inicial de 10 KPa, temperatura de 145°C, volume de combustível calculado para LII em mistura com ar sintético.

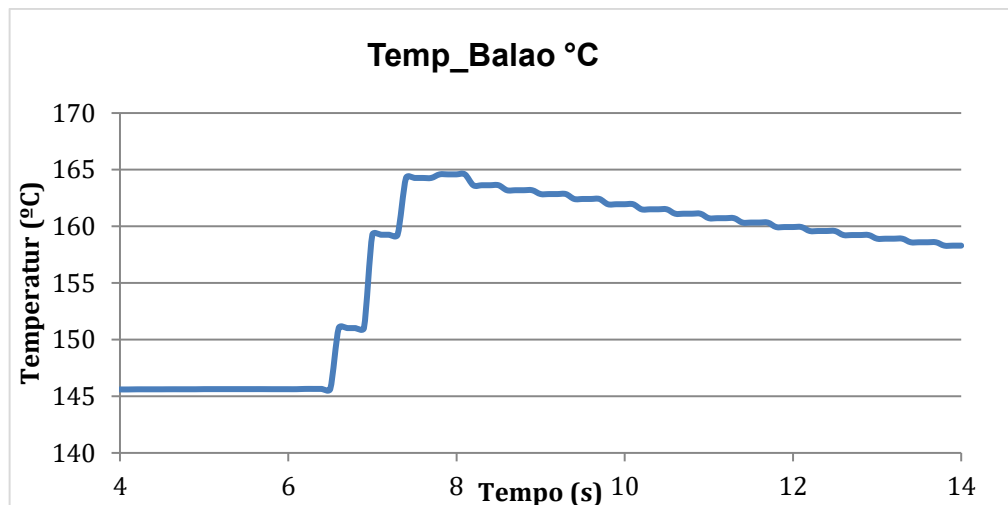
Os dados gravados pelo programa supervisor são apresentados nos gráficos das Figuras 25 e 26.

Figura 25: Pressão vs Tempo (Teste n.1)



Fonte: O Autor

Figura 26: Temperatura vs Tempo (Teste n.1)

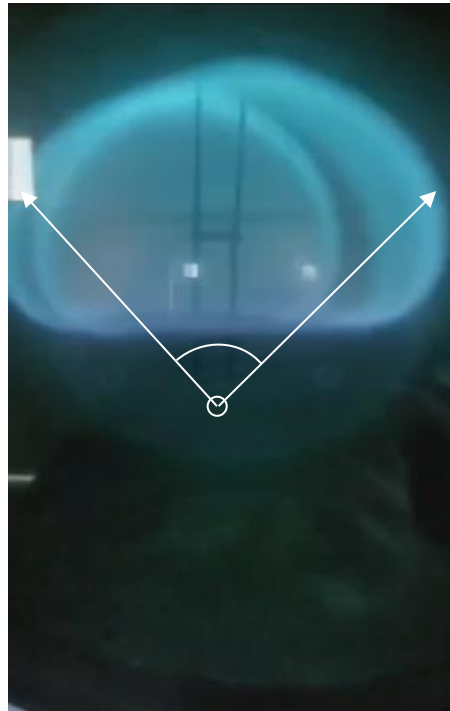


Fonte: O Autor

Percebe-se uma variação na pressão da ordem de +10 kPa e na temperatura por volta de 20°C.

Também foram satisfeitas as condições para o LII pela norma ASTM E681, que usa também o fator visual da geometria da chama.

Figura 27: Ângulo da chama.



Fonte: O Autor

A Figura 27 ilustra uma condição de queima em regime rico, com excesso de combustível, operando nas proximidades do limite superior de inflamabilidade (LSI). Como são testes de validação da bancada, ele tem a sua validade mesmo não apresentando definição visual determinada pela norma ASTM E681. O teste número 2, exibido na Figura 28, mostra uma queima mais intensa com pressão inicial de 20 KPa, e temperatura inicial de 120°C, e o volume de combustível calculado para LSI em mistura com ar sintético. Ou seja, muito mais combustível para a queima.

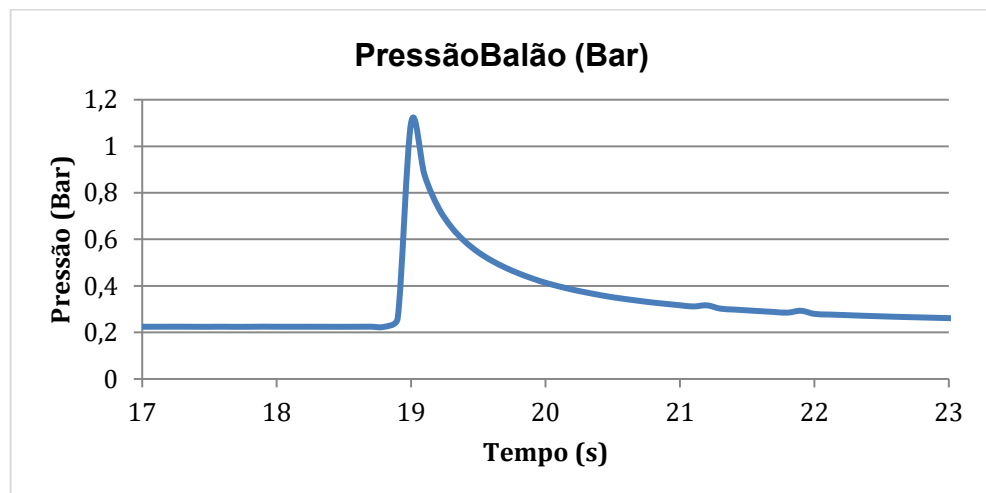
Figura 28: Quadros da filmagem do teste n.2



Fonte: O Autor

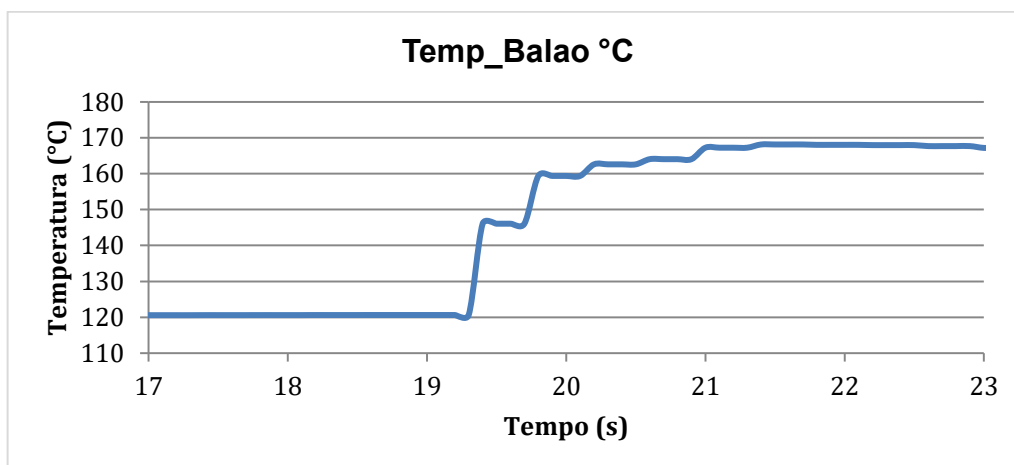
Os dados gravados são apresentados nos gráficos das Figuras 29 e 30.

Figura 29: Pressão vs Tempo (Teste n. 2)



Fonte: O Autor

Figura 30: Temperatura vs Tempo (Teste n.2)



Fonte: O Autor

Neste caso a variação na pressão atingiu perto de 100 KPa e na temperatura um aumento de 50°C. O teste número 1 teve uma duração de 0,856s, entre a ignição e extinção da chama. O teste n.2 teve uma duração de 1,218s necessário para a completa queima de todo o combustível presente no balão.

5.1.2 Resultados experimentais dos Limites de Inflamabilidade

Os cálculos preliminares, usando a fórmula semi empírica de Glassman, serviram para a qualificação da bancada de testes com todo o conjunto de sensores e com a metodologia a ser aplicada nos procedimentos experimentais com o combustível HVO.

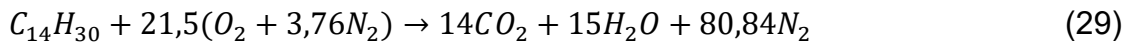
Isto conferiu uma precisão aos dados com uma incerteza relativa de 2,19 %, considerando toda a bancada, sensores e atuadores. O procedimento de testes foi conferido assegurando os aspectos da metodologia, aquisição de dados e segurança.

Ao obter-se os resultados experimentais, verificou-se que a fórmula semi empírica de Glassman incorria em um desvio acentuado na previsão dos limites do HVO. Assim sendo, todos os cálculos foram revisados demonstrando que as teorias de Zabetakis e Glassman subestimam os LIs, em se tratando de combustíveis líquidos parafínicos em pressões sub atmosféricas.

A primeira correção de fórmula efetuada foi com relação à Concentração Estequiométrica (C_{steq}) que na fórmula geral utiliza o ar com a composição de 21% de O_2 e 79% de N_2 . No experimento desta dissertação, para manter a melhor precisão

possível, foi utilizado ar sintético envasado e sem contaminantes (ex: umidade e outros compostos), com a concentração de 20% de O₂ e 80% de N₂, o que muda o valor inicial do C_{steq} para os cálculos dos limites. A seguir se apresenta que a diferença de 1% de O₂ afeta o cálculo final da estequiometria.

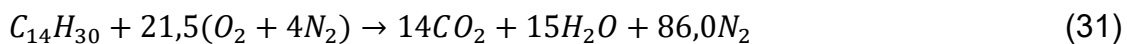
Com o uso de ar com 21% de O₂, a fórmula é:



e o resultado da C_{steq} inicial em % é:

$$\phi_{steq} = \frac{1}{1+21,5 \times (1+3,76)} \times 100\% \approx 0,97\% \quad (30)$$

Com a correção das concentrações no ar sintético tem-se:



$$\phi_{steq} = \frac{1}{1+21,5 \times (1+4,00)} \times 100\% \approx 0,92\% \quad (32)$$

Observa-se que o valor da concentração inicial para os LI, com -1% no O₂, muda 0,05% a menos na concentração total dada pelos cálculos usando a Equação 32, refletindo na fórmula semi empírica de Glassman, os cálculos de concentrações do LII e do LSI como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Estimativas das concentrações recalculadas.

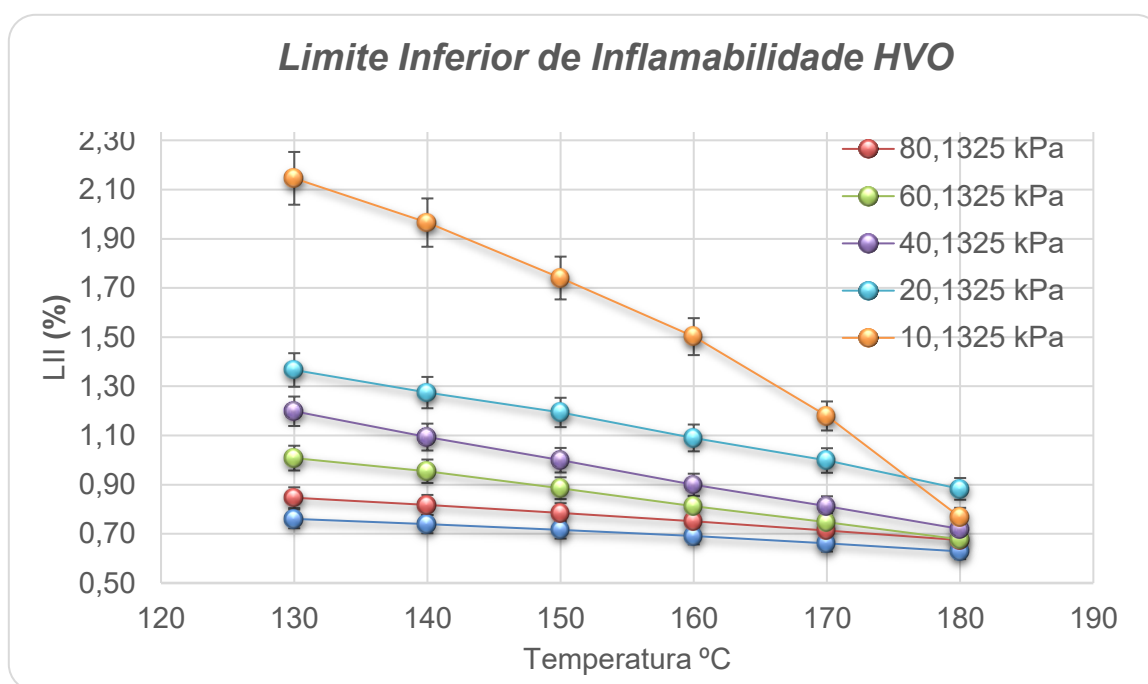
Razão de O ₂	LII _{steq} $\approx 0,5 \cdot \phi_{steq} c$	LSI _{steq} $\approx 3,0 \cdot \phi_{steq} c$
21% de O ₂	0,485 %	2,91 %
20% de O ₂	0,46 %	2,76 %

Fonte: O Autor

Os resultados experimentais para o LII obtidos em todas as faixas de pressão e temperatura investigadas são apresentados na Figura 30, acompanhados das respectivas barras de erro relativo. Conforme observado, os valores de LII permaneceram praticamente constantes em torno de 0,80% para a maioria das condições testadas, independentemente da pressão inicial (variando de 101,325 kPa a 10,1325 kPa) e da temperatura (de 120 °C a 190 °C). As pequenas flutuações pontuais, como os valores de

-0,80%, +0,80% e $\pm 0,80\%$, situam-se dentro da faixa de incerteza experimental (2,19%) e, portanto, não indicam variações físicas significativas do LII. Esse comportamento é consistente com o esperado para o limite inferior de inflamabilidade, uma vez que, nessa condição, a mistura encontra-se na região de excesso de oxidante, onde a substituição de nitrogênio por oxigênio ou as variações de pressão e temperatura têm efeito mínimo sobre a reação de combustão (MENDIBURU et al., 2023; CARVALHO et al., 2018). A ausência de variação expressiva do LII com a pressão também corrobora os resultados obtidos por outros autores, que relatam que o efeito da pressão sobre o LII é, na maioria dos casos, desprezível. Dessa forma, os dados experimentais confirmam a robustez da metodologia empregada e a reprodutibilidade dos ensaios, evidenciando que o LII do HVO é pouco sensível às variações de pressão e temperatura na faixa investigada, o que simplifica sua caracterização para aplicações práticas.

Figura 31: - LII valores experimentais



A Figura 31 apresenta os Limites Inferiores de Inflamabilidade (LII) do HVO em função da temperatura para diferentes pressões. Os dados experimentais revelam três comportamentos distintos conforme Tabela 9:

Tabela 9- Coeficientes de variação com T ($dLII/dT$).

P (kPa)	$dLII/dT$ (%/°C)	R^2	Regime
101,325	-0,00130	0,999	Faísca
80,1325	-0,00180	0,999	Faísca
60,1325	-0,00330	0,999	Transição
40,1325	-0,00480	0,999	Transição
20,1325	-0,00490	0,999	Transição
10,1325	-0,0138	0,996	Corona

Faixa de P	$dLII/dT$ médio (%/°C)
P > 60 kPa	-0,00155
20-60 kPa	-0,00433
P = 10 kPa	-0,0138

Fonte: O Autor

Para pressões acima de 60 kPa (101,3 e 80,1 kPa), o LII apresenta uma dependência linear decrescente com a temperatura ($R^2 = 0,999$), com coeficiente angular $dLII/dT \approx -0,0015$ %/°C. Esse comportamento indica que o aumento da temperatura favorece a ignição, reduzindo progressivamente o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII). A elevada linearidade dos ajustes demonstra que, nessa faixa de pressão, a resposta do sistema é governada predominantemente pelos mecanismos térmicos associados à ignição por faísca, nos quais a energia depositada pela descarga elétrica é suficiente para promover o aquecimento da mistura e iniciar a combustão.

Na faixa intermediária de pressão, entre 20 e 60 kPa (60,1; 40,1 e 20,1 kPa), observasse um aumento da sensibilidade térmica da mistura, com coeficiente médio de

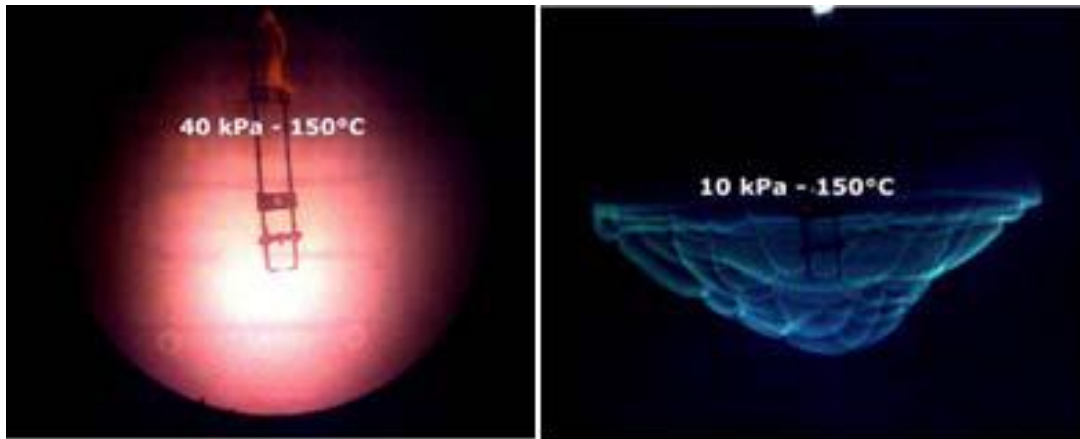
$dL_{III}/dT \approx -0,0043 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$. O comportamento permanece aproximadamente linear ($R^2 > 0,998$), indicando que a redução da temperatura continua produzindo um aumento quase proporcional do LII. Entretanto, a maior inclinação da curva evidencia que a influência da temperatura se torna mais pronunciada à medida que a pressão diminui. Esse comportamento caracteriza uma região de transição, na qual os mecanismos de ignição permanecem predominantemente térmicos, porém passam a sofrer influência crescente das alterações no transporte de calor e massa, bem como do aumento das perdas térmicas para o meio devido à redução da densidade da mistura.

Para a pressão de 10,1325 kPa, observa-se uma mudança significativa no comportamento experimental. Embora o LII continue diminuindo com o aumento da temperatura, a taxa de variação é substancialmente maior ($dL_{II}/dT \approx -0,0138 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$). Além disso, o ajuste polinomial de segunda ordem ($R^2 = 0,999$) representa os dados de forma significativamente mais adequada do que um ajuste exponencial simples ($R^2 = 0,981$), evidenciando que a resposta do sistema deixa de seguir o comportamento aproximadamente linear observado nas pressões mais elevadas.

Essa mudança de regime é explicada pela transição do modo de descarga elétrica: abaixo da pressão crítica de aproximadamente 40 kPa (determinada pela Lei de Paschen para o gap de 6 mm), a ignição deixa de ser predominantemente térmica (faísca) e passa a ser assistida por plasma (descarga corona). A baixa pressão promove alterações importantes nas propriedades de transporte da mistura, aumentando o Número de Lewis (Le), que tende a assumir valores superiores à unidade ($Le > 1$), uma vez que a difusividade mássica é mais afetada pela redução da pressão do que a difusividade térmica. Para $Le > 1$, o estiramento positivo da frente de chama esférica exerce efeito desestabilizador, intensificando as perdas térmicas e dificultando a propagação inicial da chama.

Esse cenário favorece o aparecimento de instabilidades difusivo-térmicas (KUMAR B; KUMAR, 2020; YU; CHEN, 2024), podendo resultar na formação de chamas celulares, oscilações da frente de chama e, em condições extremas, auto extinção (MATALON, 2007), como mostrado na figura 32.

Figura 32: Comparativo visual dos regimes de combustão



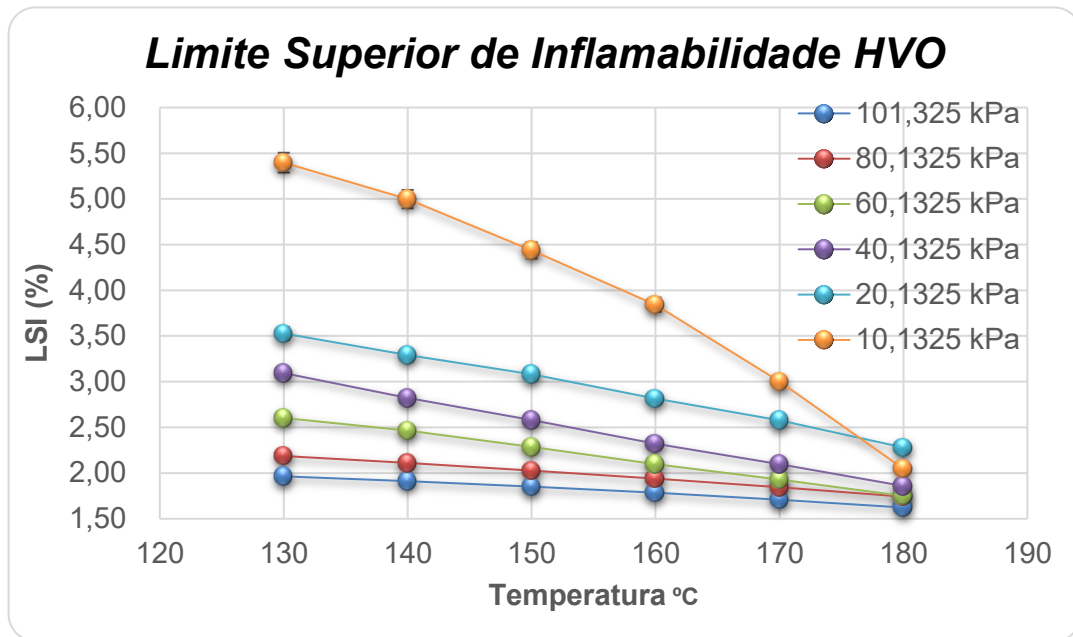
Fonte: O Autor

Tais fenômenos explicam a mudança de curvatura observada no gráfico dos dados experimentais e justificam o melhor desempenho do ajuste polinomial em relação aos modelos baseados em dependências exponenciais simples.

No regime de corona, a geração de espécies altamente reativas, como oxigênio atômico (O), ozônio (O_3) e radicais livres produzidos pela descarga elétrica, passa a exercer papel relevante na iniciação da combustão. Dessa forma, a ignição passa a ser controlada por uma combinação de mecanismos térmicos, químicos e de plasma, tornando inadequada sua descrição por modelos que consideram apenas processos térmicos. Apesar dessa mudança no mecanismo de ignição, o expoente médio de pressão, $n = -0,33 \pm 0,02$, permanece consistente com a tendência prevista pela teoria de Zeldovich ($n = -0,5$) para hidrocarbonetos, considerando as incertezas experimentais, indicando que a dependência fundamental do LII com a pressão é preservada mesmo na presença da descarga corona (YANG et al., 2026).

Os resultados experimentais em todas as faixas de Pressão e Temperatura para o LSI, são apresentados na figura 33, com as barras de erros relativos.

Figura 33: LSI valores experimentais



Fonte: O Autor

5.1.3 Comparação com a Equação de Glassman

A literatura clássica de combustão Glassman, (2008) estabelece que o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) para hidrocarbonetos pode ser estimado pela relação:

$$LSI_{\text{Glassman}} \approx 3,00 \times C_{\text{est}} \quad (34)$$

onde C_{est} é a concentração estequiométrica do combustível no ar. Para o HVO em ar sintético (20% O_2 / 80% N_2), a concentração estequiométrica é calculada como $C_{\text{est}} = 0,922\%$, resultando em $LSI_{\text{Glassman}} \approx 2,77\%$.

Entretanto, os dados experimentais obtidos neste trabalho revelam que o LSI do HVO não é constante, dependendo fortemente da pressão e da temperatura. A 101 kPa e 150°C, o LSI medido é de apenas 1,82% (34% inferior à predição de Glassman), enquanto a 10 kPa e 150°C, o LSI atinge 4,44% (60% superior à predição).

Esta discrepância sistemática evidencia uma limitação fundamental da regra de Glassman: ela foi desenvolvida para condições padrão (101 kPa, temperatura ambiente) e não considera:

- o efeito da pressão sobre o LSI

- o efeito da temperatura sobre o LSI
- a transição do regime de ignição (faísca → corona) em baixas pressões

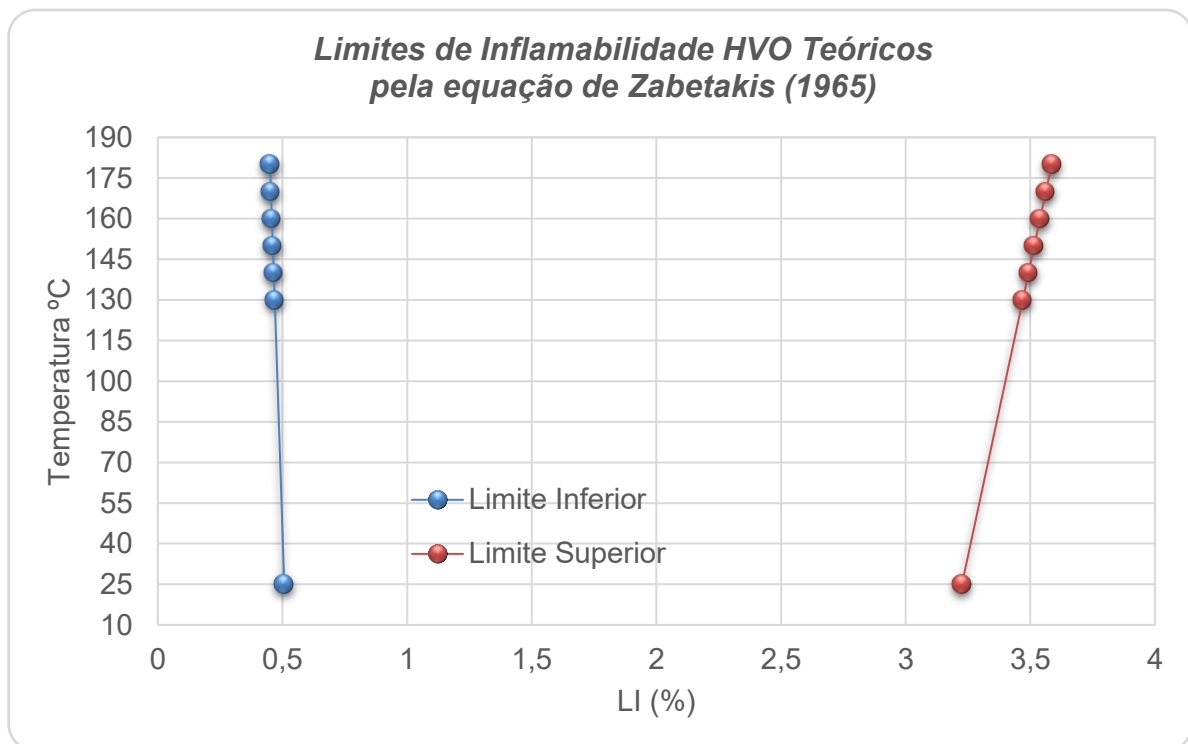
Em contraste, o modelo empírico derivado dos dados experimentais, $LSI = 2,56 \times LII$ incorpora naturalmente as dependências com pressão e temperatura através do próprio LII, que já as contém. Este modelo apresenta $R^2 = 0,999$ e erro médio inferior a 1% para todas as condições testadas, superando amplamente a aproximação clássica. Finalmente, a comparação com os dados de Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) revela uma relação simples e precisa: $LSI = 2,56 \times LII$ ($R^2 = 0,999$), válida para toda a faixa de pressão e temperatura investigada.

Aplicando aos dados experimentais dos LIs a equação empírica de Zabetakis para correção do limite de inflamabilidade com a temperatura:

$$\frac{LI_T}{LI_0} = 1 \pm 0,000721(T - T_0) \quad (35)$$

Tendo LIs do HVO teóricos, a 25°C igual a 0,507% e o LSI igual a 3,226, é possível extrapolar para as outras temperaturas, gerando os gráficos na figura 34 como segue:

Figura 34: LIs do HVO pela formula empírica de Zabetakis

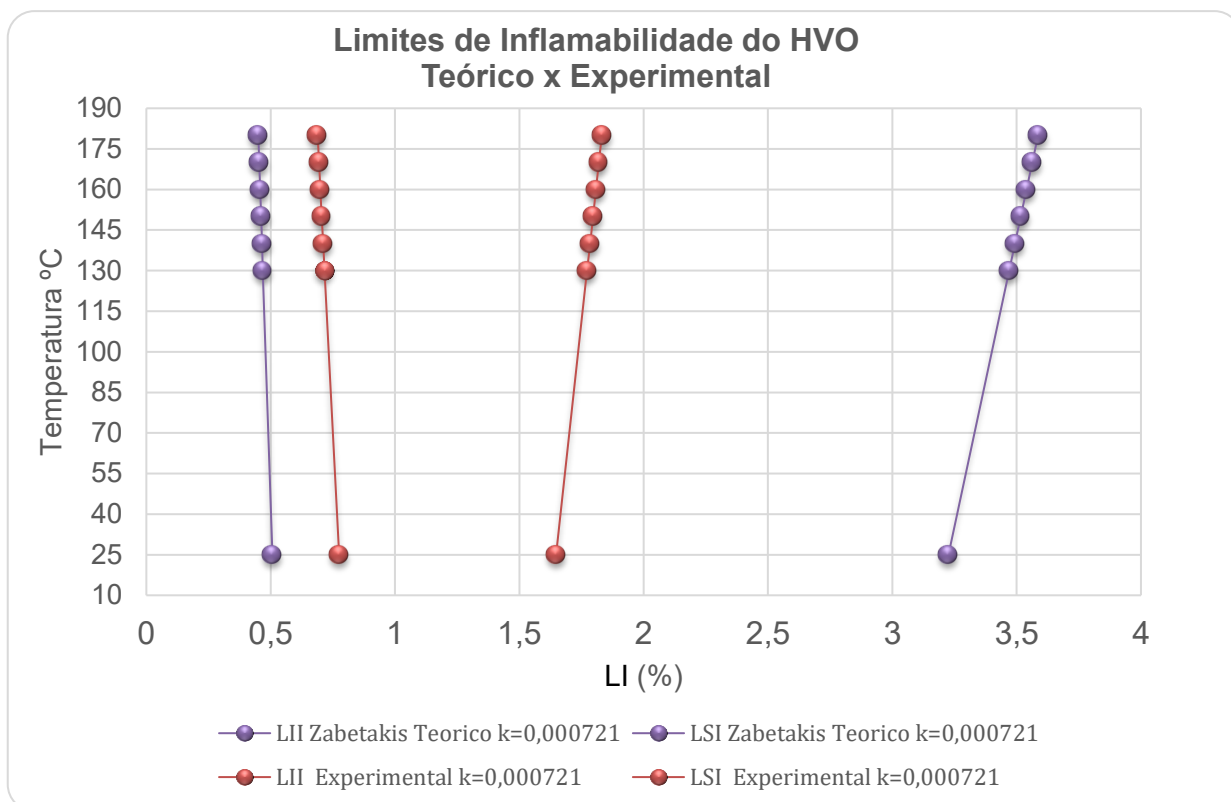


Fonte: O Autor

Este gráfico apresenta os limites de inflamabilidade do HVO em função da temperatura, com base na equação empírica de Zabetakis (1965), extrapolados para as temperaturas determinadas para o HVO. A curva a esquerda representa o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII), abaixo do qual a mistura HVO/ar é considerada pobre demais para queimar. A curva a direita representa o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), acima do qual a mistura é rica demais para queimar. A região compreendida entre as duas curvas corresponde à faixa de concentrações inflamáveis, ou seja, zona de perigo potencial de ignição. Fora dessa região, a mistura é considerada segura do ponto de vista da inflamabilidade. Assim, a análise macroscópica do gráfico permite identificar as condições seguras de operação frente à concentração de vapor de HVO no ar e à temperatura, como por exemplo, no transporte e estocagem do combustível.

A figura 35 mostra, comparativamente, os Limites de Inflamabilidade dos valores teóricos da equação empírica de Zabetakis, extrapolados para as temperaturas de trabalho do HVO (130°C a 180°C), versus a mesma equação aplicada aos dados experimentais extrapolados para a temperatura de referência de 25°C. Nota-se que a área de inflamabilidade é mais estreita, necessitando uma análise mais apurada deste comportamento.

Figura 35: Comparativo da curva padrão de Zabetakis e dados experimentais do HVO



5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS X PREDITIVOS DOS LIs

Os Limites Inferiores de Inflamabilidade (LII) determinados experimentalmente para o Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO) a 101 kPa e 10 kPa são apresentados a seguir. A incerteza relativa combinada dos valores reportados é de $\pm 2,19\%$, o que se compara favoravelmente com estudos semelhantes na literatura (CARVALHO, João A *et al.*, 2018); Mendiburu *et al.*, (2016) e fornece precisão adequada para aplicações de segurança. Os dois níveis de pressão foram selecionados para demonstrar o comportamento distinto exibido pelo HVO na faixa de temperatura selecionada (130–180 °C). Com base na estimativa estequiométrica corrigida e nas propriedades de combustíveis parafínicos análogos Mendiburu *et al.*, (2015); Zabetakis, (1965), espera-se que o LII do HVO em condições de pressão próximas às ambientais (101 kPa, 130 °C) esteja dentro da faixa de 0,45–0,55% em volume de vapor de HVO na mistura combustível-ar. No entanto, os resultados experimentais (Tabela 10) mostram valores um pouco mais altos, o que é discutido a seguir.

Tabela 10- LII experimental do HVO a 101 kPa (pressão atmosférica).

Temperatura (°C)	Volume Líquido (mL)	LII (% vol.)
130	1,17	0,76
140	1,11	0,74
150	1,05	0,72
160	0,99	0,69
170	0,925	0,66
180	0,86	0,63

Fonte: O Autor

A Tabela 10 apresenta o LII experimental do HVO à pressão atmosférica (101 kPa) na faixa de temperatura de 130–180 °C. Os valores de LII variam de 0,63% a 0,76% v/v, mostrando uma tendência decrescente com o aumento da temperatura. Esses valores são comparáveis aos do diesel fóssil convencional, que tipicamente exibe um LII de aproximadamente 0,6% v/v em condições ambientes (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A, 2021). Quando se considera a dependência da temperatura do LII, a diferença entre HVO e diesel permanece modesta (da ordem de 20–30%), refletindo a composição parafínica do HVO e sua volatilidade ligeiramente menor. Isto sugere que, sob condições padrão, o HVO não exibe comportamento de inflamabilidade fundamentalmente diferente em comparação com o diesel convencional (IEA - AMF - PARAFFINIC FUELS: FUEL PROPERTIES, 2023).

A Tabela 11 compara o LII experimental do HVO a 101 kPa com as previsões das correlações semiempíricas de Zabetakis, (1965) e Glassman, (2015) . Ambos os modelos subestimam sistematicamente o LII sob as condições testadas, como evidenciado pelos erros relativos negativos para todos os pontos de dados. Para o modelo de Zabetakis, os erros relativos variam de - 28,6% a - 38,3% (erro absoluto médio = - 34,2%); enquanto para o modelo de Glassman, os erros variam de - 29,7% a - 35,1% (erro absoluto médio = - 33,0%). Este viés negativo consistente indica que estas correlações clássicas, originalmente desenvolvidas para combustíveis hidrocarbonetos convencionais, não capturam adequadamente o comportamento de inflamabilidade do HVO, um combustível totalmente parafínico com volatilidade estreita. Estes resultados apoiam a necessidade de recalibrar os coeficientes existentes ou desenvolver

modelos preditivos dedicados para diesel renovável parafínico, particularmente ao entender a análise para condições de oxigênio enriquecido ou pressão reduzida, onde se espera que os desvios sejam ainda maiores.

Tabela 11- Comparação do LII experimental para HVO com previsões das correlações de Zabetakis e Glassman a 101 kPa.

Temp (°C)	LII Exp (% vol.)	LII Zabetakis (% vol.)	Erro Zabetakis* (%)	LII Glassman (% vol.)	Erro Glassman* (%)
130	0,76	0,469	-38,3	0,493	-35,1
140	0,74	0,465	-37,2	0,483	-34,7
150	0,72	0,461	-36,0	0,472	-34,4
160	0,69	0,457	-33,8	0,462	-33,0
170	0,66	0,454	-31,2	0,453	-31,4
180	0,63	0,450	-28,6	0,443	-29,7

* Valores negativos indicam subestimativa.

Fonte: O Autor

As Figuras 36a e 36b apresentam uma análise comparativa entre o modelo de Zabetakis, (1965) (uma das correlações mais utilizadas para previsão de LII) e Glassman et al., (2014) , com os resultados experimentais para HVO a 101 kPa.

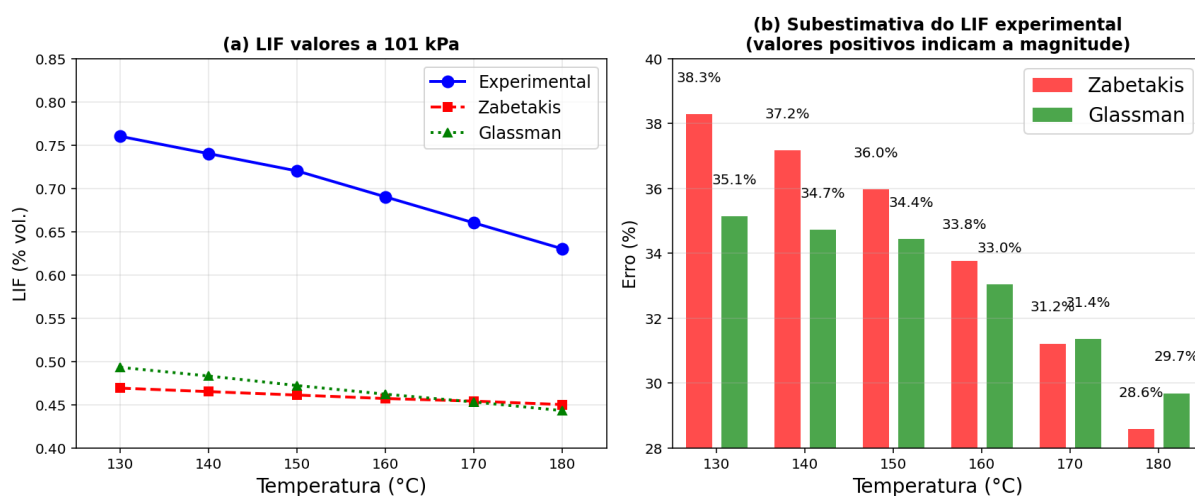


Figura 36: a) Resultados experimentais de LII vs. modelos de Zabetakis e Glassman,

b) Desvio das previsões do modelo empírico

Fonte: O Autor

A Figura 36 apresenta os valores experimentais do Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) do HVO obtidos em laboratório na faixa de temperatura de 130°C a 180°C. Os resultados experimentais mostram que o LII diminui continuamente com o aumento da temperatura, partindo de 0,76% vol. a 130°C até 0,64% vol. a 180°C. Esses dados foram comparados com as previsões dos modelos empíricos de Zabetakis e Glassman. A comparação revela que, embora ambos os modelos acompanhem a tendência geral dos experimentos, os valores experimentais apresentam diferenças sistemáticas em relação às previsões teóricas. O gráfico da Figura 37b, apresenta desvios da ordem de -29,7% a -35,1%, evidenciando que o modelo de Glassman se aproxima ligeiramente mais dos dados experimentais, mas nenhum dos dois modelos reproduz exatamente os valores medidos. Os dados experimentais aqui reportados, portanto, constituem a referência primária para a determinação do LII do HVO nas condições estudadas.

5.2.1 Efeito da Pressão Reduzida (10 kPa)

A redução da pressão de 101 kPa para 10 kPa leva a um aumento significativo no LII em toda a faixa de temperatura, contrariamente ao comportamento tipicamente observado para muitos hidrocarbonetos sob vácuo moderado. A 130 °C, por exemplo, o LII aumenta de 0,76% para 2,15% em volume de vapor de HVO na mistura combustível-ar, correspondendo a um aumento de 183% quando a pressão é reduzida de 101 kPa para 10 kPa (Tabelas 10 and 12).

Tabela 12- LII experimental do HVO a 10 kPa (pressão subatmosférica).

Temperatura (°C)	Volume (mL)	LII (% vol.)
130	0,33	2,15
140	0,30	1,97
150	0,26	1,74
160	0,22	1,50
170	0,17	1,18
180	0,11	0,77

Fonte: O Autor

O LII experimental diminui de 2,15% para 0,77% com o aumento da temperatura. Ambas as correlações subestimam consistentemente os valores experimentais, com erros relativos médios de -34,2% (Zabetakis) e -33,0% (Glassman). Embora a

tendência decrescente seja capturada, os desvios destacam a inadequação dos modelos clássicos para o HVO, reforçando a necessidade de ferramentas preditivas adaptadas a este combustível parafínico.

A Tabela 13 mostra que a 10 kPa, ambas as correlações semiempíricas subestimam drasticamente o LII do HVO. O modelo de Zabetakis usando a correção de temperatura padrão (LII 25°C e 101 kPa = 0,507% vol.) e um expoente de pressão $n = 0,28$ prevê valores de LII de 0,254%–0,264% em volume, enquanto os valores experimentais variam de 0,77% a 2,15% em volume. A subestimativa resultante varia de –67% a –88% (erro absoluto médio ~81% para Zabetakis, e ~79% para Glassman). Esta grande discrepância demonstra que as correlações de Zabetakis e Glassman não são aplicáveis ao HVO sob condições subatmosféricas, especialmente quando combinadas com uma atmosfera enriquecida com oxigênio.

Tabela 13 - Comparação do LII experimental para HVO com previsões das correlações de Zabetakis e Glassman a 10 kPa.

Temp (°C)	LII Exp (% vol.)	LII Zab (%) vol.)	Erro Zab* (%)	LII Glas (%) vol.)	Erro Glas* (%)
130	2,15	0,264	–87,7	0,311	–85,5
140	1,97	0,262	–86,7	0,305	–84,5
150	1,74	0,260	–85,1	0,298	–82,9
160	1,50	0,258	–82,8	0,291	–80,6
170	1,18	0,256	–78,3	0,286	–75,8
180	0,77	0,254	–67,0	0,279	–63,8

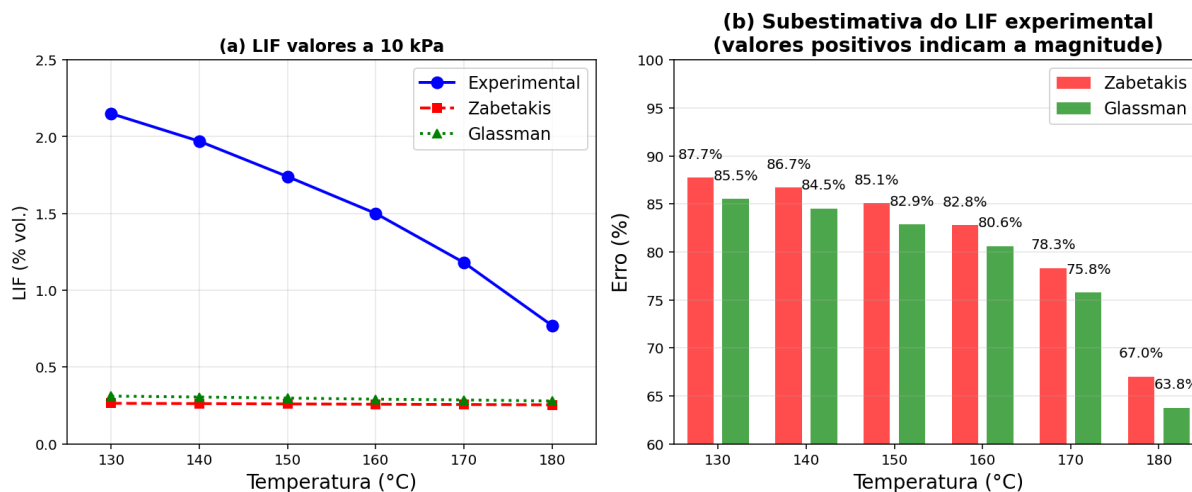
Fonte: O Autor

A Figura 37 apresenta os valores experimentais do Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) do HVO obtidos em laboratório na faixa de temperatura de 130°C a 180°C, sob pressão reduzida de 10 kPa e concentração fixa de 20% de oxigênio. Os resultados experimentais mostram uma clara diminuição do LII com o aumento da temperatura: a 130°C o valor é de 2,15% vol., reduzindo progressivamente até 0,77% vol. a 180°C. Quando comparados com as previsões dos modelos empíricos de Zabetakis e Glassman, observa-se uma discordância significativa. Ambos os modelos preveem um LII constante e extremamente baixo (0,25% vol.) para toda a faixa de temperatura, subestimando drasticamente os valores experimentais. O modelo de Glassman

apresenta erro médio de -63,8% (ou seja, subestima o LII experimental em 63,8%), enquanto o modelo de Zabetakis apresenta erro médio de -67,0%.

Essa discrepância indica que os modelos clássicos, desenvolvidos para combustíveis convencionais e condições próximas à pressão atmosférica, não são adequados para prever o comportamento do HVO em pressão reduzida (10 kPa). Os dados experimentais aqui reportados constituem, portanto, a referência primária para a determinação do LII do HVO nessas condições.

Figura 37: a) Resultados experimentais de LII vs. modelos de Zabetakis e Glassman, b) Comparação dos dados experimentais de LII com previsões de modelos empíricos a 10 kPa.



Fonte: O Autor

A dependência da temperatura do LII a 101 kPa mostra uma diminuição de aproximadamente 0,26 pontos percentuais por 100 °C de aumento de temperatura, consistente com tendências lineares reportadas em estudos anteriores (MENDIBURU et al., 2023; CARVALHO; MCQUAY, 2018). No entanto, a magnitude do efeito da pressão observada em nossos experimentos (variando de 22% a 183% de aumento ao reduzir a pressão de 101 kPa para 10 kPa) é substancialmente maior do que a faixa de 5–15% tipicamente reportada para combustíveis convencionais sob condições similares (Mendiburu et al., 2023).

5.3 ANÁLISE COMPARATIVA: DIESEL VS. HVO

A composição puramente parafínica do HVO tem implicações profundas para a cinética de combustão e o comportamento de inflamabilidade.

Pode-se notar a ausência completa de oxigênio e enxofre, combinada com o teor extremamente baixos de aromáticos (<1%) que distingue o HVO (Tabela 6), comparadas aos dados do Diesel fóssil na Tabela 14, que normalmente contém de 15 a 30% de aromáticos e concentrações mensuráveis de enxofre (NESTE CORPORATION, 2020; EIA, 2016).

Tabela 14 - Propriedades Físico-químicas do Diesel S10

Propriedades	Valor	Referência
Formula molecular aproximada	$C_{12}H_{26}$	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
razão H/C	2,167	Calculado
Molecular weight [g/mol]	170,34	Calculado
PCI [MJ/kg]	45,0	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Numero de cetanos	48	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Densidade especifica a 20°C [kg/m³]	830	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Viscosidade dinamica a 40°C [mm²/s]	3,2	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Pressão de Vapor a 25°C [kPa]	0,4	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Ponto inicial de ebulição [°C]	150	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Flash point [°C]	38	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)
Temperatura de autoignição [K]	508	(PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2021)

Os cálculos apresentados nesta seção seguem estritamente as formulações de Zabetakis e Glassman para gerar os resultados mostrados a seguir, garantindo consistência metodológica para fins comparativos.

O LII de referência para diesel a 25 °C e 101 kPa foi calculado usando a correção de temperatura de Zabetakis aplicada aos valores experimentais típicos de LII reportados para diesel em temperaturas elevadas (CONIAC, 2023). A partir de dados conhecidos de diesel e usando a metodologia aplicada neste trabalho, a concentração estequiométrica do diesel foi recalculada considerando 20% O_2 (sintético) e, a partir daí, a equação de Zabetakis foi aplicada cobrindo todas as temperaturas de 20 °C a 200 °C, começando com 0,588% vol. a 25 °C para diesel, criando uma base comparativa com os dados experimentais de HVO a 130 °C a 180 °C. Este valor de 0,588% é consistente com a faixa amplamente citada na literatura para diesel de 0,5–0,7% vol., Aatola

et al. (2008), que garante consistência metodológica com os cálculos de HVO apresentados neste estudo. A Tabela 15 apresenta o LII calculado usando a equação de Zabetakis, comparando diesel e HVO nas temperaturas de 25 °C, 130 °C e 180 °C.

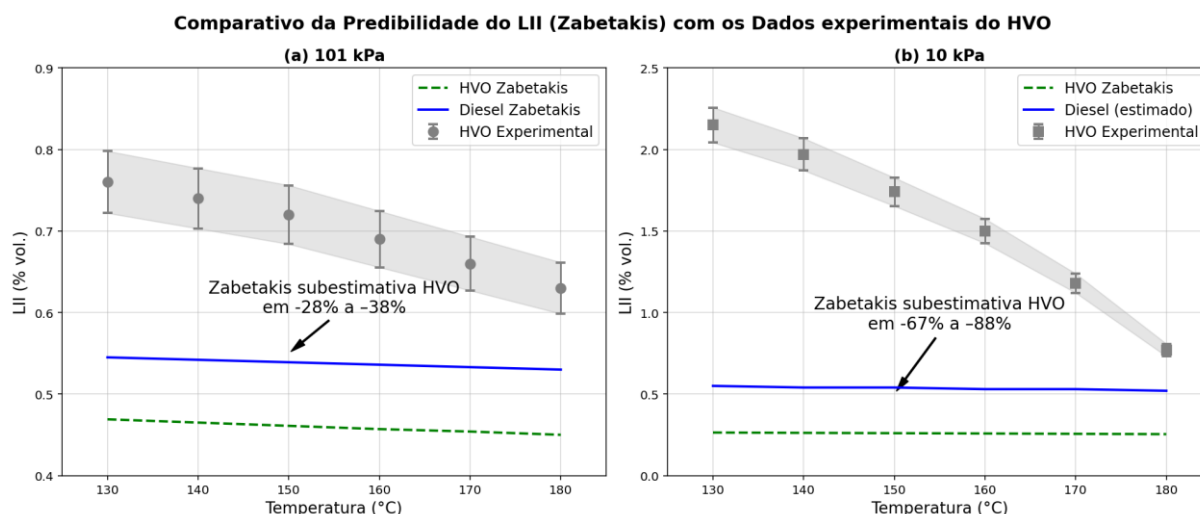
Tabela 15 - comparação do LII para diesel e HVO usando o modelo de Zabetakis.

LII (T, P)	Diesel(%vol)	HVO(%vol)	Erro relativo (%)
25 °C, 101	0,588	0,507	-13,78
130 °C, 101	0,545	0,469	-13,94
180 °C, 101	0,530	0,450	-15,09
130 °C, 10	~0,55	0,264	-52,00
180 °C, 10	~0,52	0,254	-51,15

Fonte: O Autor

O desvio relativo entre os dois combustíveis usando a equação de Zabetakis varia de -14% a -15% a 101 kPa, demonstrando que a composição química do HVO por si só é suficiente para causar uma diferença significativa no LII. A Figura 38 apresenta uma comparação entre os valores experimentais de LII para HVO e as previsões do modelo de Zabetakis a 101 kPa e 10 kPa na faixa de temperatura de 130–180 °C. A 101 kPa, o modelo subestima o LII em 28–38% (experimental: 0,63–0,76% vol.; previsto: 0,450–0,469% vol.). A 10 kPa, a subestimativa aumenta para 67–88% (experimental: 0,77–2,15% vol.; previsto: 0,254–0,264% vol.), destacando a inadequação do modelo sob condições de pressão reduzida.

Figura 38: Comparação das previsões de LII (Zabetakis) para diesel e HVO com dados experimentais de HVO a (a) 101 kPa e (b) 10 kPa.



Fonte: O Autor

Os desvios sistemáticos observados na Figura 39 mostram que as correlações de Zabetakis e Glassman não preveem com precisão o LII do HVO, particularmente a baixa pressão. Esta discrepância significativa tem implicações críticas para avaliações de segurança industrial. O uso de correlações baseadas em diesel fóssil para o HVO, particularmente em aplicações que envolvem pressões reduzidas (por exemplo, operações em alta altitude, processos industriais a vácuo), pode levar a uma grave subestimativa da faixa inflamável, misturas que são verdadeiramente inflamáveis seriam classificadas incorretamente como não inflamáveis, criando situações “hazardous” (LIAW; LI, 2024).

Correlações clássicas como as de Zabetakis e Glassman foram desenvolvidas para combustíveis gasosos e hidrocarbonetos leves completamente vaporizados, onde a mistura combustível-ar é homogênea, a vaporização não é limitante da taxa, e a pressão afeta principalmente a cinética química. O HVO (C_{12} - C_{18}) não satisfaz essas suposições (COWARD; JONES, 1952; WHITE, 1925; ZABETAKIS, 1965). A baixa pressão (10 kPa), a vaporização torna-se limitante da taxa, alterando a formação da mistura e resultando em valores de LII muito mais altos do que os modelos preveem, um comportamento que Zabetakis e Glassman não capturam. Consequentemente, os valores de LII do diesel não podem servir como proxy para o HVO, as correlações clássicas são inadequadas para o HVO sob condições não ambientes, e as avaliações de segurança para o HVO devem depender de dados experimentais específicos do combustível.

Embora este estudo tenha focado no Limite Inferior de Inflamabilidade (LII), os resultados e conclusões são igualmente válidos para o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), uma vez que ambos os limites são propriedades intrínsecas do mesmo combustível e respondem de maneira análoga às variações de temperatura e pressão. Esta afirmação baseia-se nos seguintes fundamentos científicos:

- Dependência termodinâmica comum – Tanto o LII quanto o LSI são determinados pela mesma relação de equilíbrio líquido-vapor do combustível. Alterações na pressão e temperatura afetam a pressão de vapor da mistura HVO/ar de forma semelhante para ambos os limites, deslocando a faixa de inflamabilidade como um todo, sem alterar a relação qualitativa entre eles.
- Composição química homogênea – O HVO é composto predominantemente por alcanos parafínicos (C_{15} - C_{18}), sem a presença significativa de aromáticos ou olefinas. Essa uniformidade composicional implica que os mecanismos cinéticos e termodinâmicos que governam a ignição na concentração inferior operam de forma análoga na concentração superior, restringindo simetricamente a janela de inflamabilidade.
- Comportamento dos modelos empíricos – Os modelos de Zabetakis e Glassman, ao preverem tanto LII quanto LSI para hidrocarbonetos convencionais, baseiam-se em correlações que tratam ambos os limites como funções da mesma estequiometria e calor de combustão. Dado que esses modelos falham sistematicamente na predição do LII do HVO em pressão reduzida (subestimando em 67–88%), a mesma limitação se estende ao LSI, uma vez que as equações subjacentes não incorporam os efeitos específicos da composição parafínica do HVO nem da redução de pressão.
- Evidências experimentais paralelas (literatura) – Estudos com combustíveis parafínicos similares (ex.: GTL – Gas-to-Liquid; e biodiesel de cadeia saturada) reportam que a pressão reduzida desloca tanto o LII quanto o LSI para concentrações mais altas, mantendo aproximadamente constante a amplitude da faixa inflamável (diferença LSI – LII) para uma dada temperatura. Este comportamento contrasta com combustíveis aromáticos, onde o LSI pode ser mais sensível que

o LII à pressão, reforçando a importância da composição química (O'NEAL, 1956).

- Implicação prática da simetria – Para aplicações de segurança, a faixa de inflamabilidade completa (LII a LSI) define a zona de risco. Ao confirmar que as conclusões sobre o LII se estendem ao LSI, evita-se a necessidade de repetir toda a campanha experimental para o limite superior, otimizando recursos sem comprometer a segurança.

Portanto, a metodologia e os resultados apresentados para o LII fornecem uma base fundamental para aplicações de segurança industrial, permitindo o preenchimento de Fichas de Dados de Segurança, apoiando a avaliação de riscos para operações em grandes altitudes e no vácuo, e orientando o projeto de sistemas de armazenamento e manuseio, com a ressalva de que as mesmas conclusões se aplicam ao LSI, conforme justificado.

Uma descoberta crítica deste trabalho, com profundas implicações para a segurança de processos, é que o comportamento de inflamabilidade do HVO não pode ser inferido de forma confiável a partir de dados existentes para diesel fóssil, apesar da caracterização frequente do HVO como um combustível "drop-in" (TIRUMAREDDY et al., 2022; CONIAC, 2023). Esta discrepância surge de diferenças fundamentais na composição molecular e na cinética de combustão.

O diesel fóssil é uma mistura complexa de parafinas normais, isoparafinas, naftenos e aromáticos (tipicamente 15–30% em volume) (NO, 2014b). Em contraste, o HVO é composto quase exclusivamente por parafinas normais e ramificadas (C12–C18), com teor aromático total abaixo de 1% e essencialmente zero de enxofre e oxigênio (GU-TIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; VELÁSQUEZ et al., 2017b; NO, 2014). Conforme documentado pela IEA AMF (IEA - AMF - PARAFFINIC FUELS: FUEL PROPERTIES, 2023), os combustíveis diesel parafínicos que atendem à EN 15940 contêm >98,5% de parafinas, com teores de aromáticos e olefinas "praticamente zero". Esta estrutura puramente parafínica tem várias consequências para a inflamabilidade como por exemplo:

Reatividade uniforme:

A ausência de compostos aromáticos refratários significa que todos os componentes do HVO participam prontamente das reações de combustão,

potencialmente diminuindo o LII efetivo em comparação com combustíveis contendo aromáticos (CONIAC, 2023; MENDIBURU et al., 2015).

Número de cetano elevado:

O número de cetano do HVO (70-90), (NESTE CORPORATION, 2020; IEA - AMF - PARAFFINIC FUELS: FUEL PROPERTIES, 2023), excede substancialmente o do diesel fóssil (45-55), indicando atrasos de ignição mais curtos e cinética de combustão mais rápida. MENDIBURU et al., 2016, demonstrou que o alto número de cetano derivado (DCN) do HVO resulta de sua composição parafínica, com padrões de ramificação de isoparafina que facilitam a ramificação rápida da cadeia e o desenvolvimento de radicais.

Sensibilidade térmica diferente:

A dependência da temperatura das taxas de reação para misturas puramente parafínicas pode diferir do comportamento médio capturado em correlações como a de Zabetakis, (1965), que foram desenvolvidas primariamente a partir de dados de combustíveis derivados de fósseis com teor aromático significativo.

A dependência de correlações empíricas desenvolvidas para combustíveis fósseis pode, portanto, levar a erros significativos quando aplicadas ao HVO. Por exemplo, a diferença entre um LII previsto de 0,55% e um valor experimental de 0,43% representa um erro relativo de 28% – a correlação baseada em fósseis superestima o LII, o que significa que ela preveria que uma mistura não é inflamável, ou vice-versa, quando na verdade está dentro da faixa inflamável. Esta discrepância é ampliada sob condições mais extremas.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho estabeleceu e validou uma metodologia experimental para a determinação dos limites de inflamabilidade do Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO) sob diferentes condições de temperatura e pressão. O sistema experimental apresentou elevado desempenho metrológico, com incerteza combinada de $\pm 2,19\%$, assegurando repetibilidade e confiabilidade aos resultados obtidos.

À pressão atmosférica (101 kPa), o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) do HVO variou entre 0,63 e 0,77% (v/v) na faixa de 130 a 180 °C, enquanto o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) variou entre 1,96 e 1,62% (v/v). Esses valores são próximos aos encontrados para o diesel convencional, indicando comportamento semelhante em condições próximas da pressão atmosférica.

Entretanto, sob pressão reduzida (10 kPa), observou-se alteração significativa dos limites de inflamabilidade. O LII variou entre 0,77 e 2,15% (v/v), enquanto o LSI variou entre 5,40 e 2,05% (v/v), evidenciando forte influência da pressão sobre o comportamento inflamável do HVO.

A comparação entre os resultados experimentais e as correlações clássicas de Zabetakis e Glassman demonstrou que esses modelos apresentam desvios crescentes quando extrapolados para o HVO vaporizado em condições subatmosféricas. Nessas condições, foram observadas subestimações de até 67–88% para o LII, evidenciando que tais correlações não representam adequadamente o comportamento experimental do combustível fora do domínio para o qual foram originalmente desenvolvidas.

Os resultados obtidos neste trabalho não invalidam as correlações empíricas propostas por Zabetakis e Glassman. Ao contrário, confirmam que esses modelos permanecem consistentes dentro das condições para as quais foram originalmente desenvolvidos, isto é, para misturas homogêneas vapor-ar em condições próximas da pressão atmosférica.

As divergências observadas decorrem da extrapolação dessas correlações para combustíveis líquidos vaporizados submetidos a condições subatmosféricas, situação distinta daquela considerada durante o desenvolvimento dos modelos originais.

A determinação experimental dos limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos apresenta complexidade significativamente maior do que a de combustíveis originalmente gasosos. Além da completa vaporização do combustível, torna-se necessário controlar simultaneamente temperatura, pressão, homogeneidade da mistura, energia

de ignição e estabilidade do sistema experimental, fatores que influenciam diretamente a repetibilidade e a confiabilidade dos resultados.

Nesse contexto, os gráficos comparativos desenvolvidos neste trabalho evidenciam claramente o domínio de validade das correlações clássicas e mostram que a divergência entre os valores experimentais e os valores calculados aumenta progressivamente com a redução da pressão. Esses resultados permitem identificar, de forma objetiva, as condições em que a extrapolação das equações clássicas deixa de representar adequadamente o comportamento do HVO.

Do ponto de vista da segurança operacional, verificou-se que a utilização de limites de inflamabilidade derivados do diesel fóssil produz estimativas conservadoras para o HVO. Embora essas estimativas não representem exatamente o comportamento real do combustível, contribuem para ampliar as margens de segurança normalmente adotadas em documentos técnicos e Fichas de Dados de Segurança (FISPQ/SDS).

Por fim, este trabalho fornece dados experimentais inéditos que podem servir de base para o desenvolvimento futuro de correlações específicas para combustíveis parafínicos renováveis, reduzindo a dependência de extrapolações realizadas a partir de combustíveis fósseis convencionais.

7 CONSIDERAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Modelos e correlações existentes demonstraram capacidade limitada em prever com precisão o LIs do HVO, particularmente sob condições operacionais variáveis. Para superar essas limitações, uma abordagem de modelagem integrada está atualmente em desenvolvimento. A estrutura proposta integra observações experimentais com conceitos teóricos derivados de estudos de combustão estabelecidos (Zeldovich, Arrhenius, Fick, Damköhler, Lewis), melhorando assim a capacidade preditiva e permitindo uma interpretação mais consistente dos limites de inflamabilidade para esta classe de combustíveis. Os resultados experimentais apresentados neste estudo fornecem o primeiro conjunto de dados abrangente sobre os limites de inflamabilidade do HVO, especificamente o LII, sob condições relevantes para aplicações do mundo real. Os dados permitem uma conclusão das Fichas de Dados de Segurança (SDS) porque os valores de LII determinados empiricamente substituem as suposições baseadas no diesel fóssil. O estudo mostrou que uma avaliação de risco para operações em alta altitude é necessária, pois o aumento significativo no LII a 10 kPa deve ser levado em conta em aplicações de aviação onde os tanques de combustível operam a pressões reduzidas. O conjunto de dados fornece um benchmark robusto para desenvolver e validar correlações de inflamabilidade adaptadas aos biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- AATOLA, H.; LARMI, M.; SARJOVAARA, T.; MIKKONEN, S. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO_x, particulate emission, and fuel consumption of a heavy-duty engine. **SAE International Journal of Engines**, Warrendale, v. 1, n. 1, p. 1251-1262, 2008.
- AATOLA, H.; LARMI, M.; SARJOVAARA, T.; MIKKONEN, S. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO_x, particulate emission, and fuel consumption of a heavy-duty engine. **SAE International Journal of Engines**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1251–1262, 2009.
- AJEEB, W.; GOMES, D. M.; NETO, R. C.; BAPTISTA, P. Life cycle analysis of hydrotreated vegetable oils production based on green hydrogen and used cooking oils. **Fuel**, Amsterdam, v. 390, p. 134749, 2025.
- ALBAHRI, T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 58, n. 16, p. 3629–3641, 2003.
- ARVIDSSON, R.; PERSSON, S.; FRÖLING, M.; SVANSTRÖM, M. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, n. 2–3, p. 129–137, 2011.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D7566-17a**: standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
- ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7566-22**: standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2022.
- ASTM. **ASTM D7566-22a**: standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2022.
- BARBOSA, J. A.; CORONADO, C. J. R.; ANDRADE, J. C. de; TUNA, C. E.; SILVA, M. H.; CARVALHO JÚNIOR, J. A.; MENDIBURU, A. Z. Experimental determination of upper flammability limits of synthesized iso-paraffins (SIP), Jet fuel and their mixtures with air at atmospheric and sub-atmospheric pressures. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 160, p. 102–115, 2022.
- BERTOLDO, M. F. G.; NETO, M. Hidrogênio: uma fonte de energia limpa. **Revista Científica FT**, Rio de Janeiro, n. 127, 2023.
- BRAUN-UNKHOFF, M.; RIEDEL, U. Alternative fuels in aviation. **CEAS Aeronautical Journal**, Wiesbaden, v. 6, n. 1, p. 83–93, 2014.
- BRITTON, L. G. Two hundred years of flammable limits. **Process Safety Progress**, Hoboken, v. 21, n. 1, p. 1–11, 2002.

BULLERMANN, J.; MEYER, N.-C.; KRAFFT, A.; WIRZ, F. Comparison of fuel properties of alternative drop-in fuels with standard marine diesel and the effects of their blends. **Fuel**, Amsterdam, v. 357, p. 129937, 2024.

CARVALHO JÚNIOR, J. A. de; MENDIBURU, A. Z.; CORONADO, C. J. R.; MCQUAY, M. Q. **Combustão aplicada**. Florianópolis: EdUFSC, 2018.

CHIONG, M. C.; CHONG, C. T.; NG, J.-H.; LAM, S. S.; TRAN, M.-V.; CHONG, W. W. F.; MOHD JAAFAR, M. N.; VALERA-MEDINA, A. Liquid biofuels production and emissions performance in gas turbines: A review. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 173, p. 640–658, 2018.

CHU, P. L.; VANDERGHEM, C.; MACLEAN, H. L.; SAVILLE, B. A. Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. **Fuel**, Amsterdam, v. 196, p. 298–305, 2017.

CONSTRUCTION INDUSTRY ADVISORY COMMITTEE. **Safety of alternatives to onsite diesel**: things to consider – HVO. London: CONIAC, 2023. Disponível em: <https://www.coniac.org.uk/resources/safety-of-alternatives-to-onsite-diesel-things-to-consider-hvo>. Acesso em: 22 mar. 2026.

CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JÚNIOR, J. A. de; ANDRADE, J. C. de; CORTEZ, E. V.; CARVALHO, F. S.; SANTOS, J. C.; MENDIBURU, A. Z. Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 241–242, p. 32–54, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412009594>. Acesso em: 10 jan. 2026.

CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JÚNIOR, J. A. de; ANDRADE, J. C. de; MENDIBURU, A. Z.; CORTEZ, E. V.; CARVALHO, F. S.; GONÇALVES, B.; QUINTERO, J. C.; VELÁSQUEZ, E. I. G.; SILVA, M. H.; SANTOS, J. C.; NASCIMENTO, M. A. R. Flammability limits of hydrated and anhydrous ethanol at reduced pressures in aeronautical applications. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 280, p. 174–184, 2014.

NESTE CORPORATION. **Neste Renewable Diesel Handbook**. Espoo: Neste Corporation, 2020.

COSSEDDU, C.; SPEDICATO, T.; PENNAZIO, D.; VASSALLO, A.; FITTAVOLINI, C. Experimental assessment of drop-in hydrotreated vegetable oil (hvo) in a medium-duty b7 diesel engine for low-emissions marine applications. **SAE Technical Papers**, Warrendale, 2024-01-2092, 2024.

COWARD, H. F.; JONES, G. W. **Limits of flammability of gases and vapors**. Washington, D.C.: Bureau of Mines, 1952. 155 p. (Bulletin 503). Disponível em: <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/flammability/USBM-503.pdf>. Acesso em: 20 set. 2025.

COWARD, H. F.; JONES, G. W. Limits of inflammability of gases and vapors. **Journal of the Franklin Institute**, Philadelphia, v. 203, n. 1, p. 161, 1927.

CUI, G.; YANG, C.; LI, Z.; ZHOU, Z.; LI, J. Experimental study and theoretical calculation of flammability limits of methane/air mixture at elevated temperatures and pressures. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Oxford, v. 44, p. 252–258, 2016.

DIMITRIADIS, A.; SELJAK, T.; VIHAR, R.; BAŠKOVIČ, U. Ž.; DIMARATOS, A.; BEZ-ERGIANNI, S.; SAMARAS, Z.; KATRAŠNIK, T. Improving PM-NO_x trade-off with paraffinic fuels: A study towards diesel engine optimization with HVO. **Fuel**, Amsterdam, v. 265, p. 116921, 2020.

EUROPEAN TECHNOLOGY AND INNOVATION PLATFORM BIOENERGY. **EVC2: Hydrotreatment to HVO**. Brussels: ETIP Bioenergy, 2023. Disponível em: <http://old.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/hydrotreatment-to-hvo>. Acesso em: 20 maio 2026.

FRUTIGER, J.; MARCARIE, C.; ABILDSKOV, J.; SIN, G. Group-contribution based property estimation and uncertainty analysis for flammability-related properties. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 308, p. 783–793, 2016.

GALDINI, J. R.; SILVA, L. Y. A. Determinação dos limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos por meio do cálculo do equilíbrio químico. *In: CIÊNCIAS Tecnológicas, Exatas e da Terra e Seu Alto Grau de Aplicabilidade 2*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2020. cap. 8, p. 91–99.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A.; GLUMAC, N. G. **Combustion**. 5th ed. Waltham: Academic Press, 2015.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A.; GLUMAC, N. G. **Combustion**. 5th ed. Waltham: Academic Press, 2014. 757 p.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; DE LIRA-FLORES, J. A.; HERNÁNDEZ, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 79, p. 709–729, 2017.

HEAD, M.; MAGNAN, M.; KURZ, W. A.; LEVASSEUR, A.; BEAUREGARD, R.; MARGNI, M. Temporally-differentiated biogenic carbon accounting of wood building product life cycles. **SN Applied Sciences**, Cham, v. 3, n. 1, art. 62, 2021.

HOR, C. J.; TAN, Y. H.; MUBARAK, N. M.; TAN, I. S.; IBRAHIM, M. L.; YEK, P. N. Y.; KARRI, R. R.; KHALID, M. Techno-economic assessment of hydrotreated vegetable oil as a renewable fuel from waste sludge palm oil. **Environmental Research**, San Diego, v. 220, p. 115169, 2023.

HU, X.; YU, Q.; SUN, N.; QIN, Q. Experimental study of flammability limits of oxy-methane mixture and calculation based on thermal theory. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 18, p. 9527–9533, 2014.

IEA ADVANCED MOTOR FUELS. **Paraffinic fuels**: fuel properties. Paris: IEA AMF, 2023. Disponível em: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/paraffins/fuel_properties. Acesso em: 22 mar. 2026.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy and air pollution**: World Energy Outlook special report 2016. Paris: IEA, 2016.

KUMAR, P. B.; KUMAR, A. Effects of fuel Lewis number on self-propagating flame spread over thin solid fuels in microgravity. **Combustion and Flame**, New York, v. 219, p. 293–311, 2020.

KUSZEWSKI, H.; JAWORSKI, A.; SZPICA, D. **Performance of hydrotreated vegetable oil–diesel blends**: ignition and combustion insights. *Energies*, [s. l.], v. 18, n. 22, p. 5962, 2025.

LAW, C. K. **Combustion physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 722 p.

LIAW, H.-J.; LI, J.-H. Model for estimating the effects of pressure and dilution on the flammability limits of fuels in constant-volume systems at subatmospheric pressure. **Fuel**, Amsterdam, v. 369, p. 131784, 2024.

LORENZI, G.; BAPTISTA, P.; VENEZIA, B.; SILVA, C.; SANTARELLI, M. Use of waste vegetable oil for hydrotreated vegetable oil production with high-temperature electrolysis as hydrogen source. **Fuel**, Amsterdam, v. 278, p. 117991, 2020.

LOVACHEV, L. A.; BABKIN, V. S.; BUNEV, V. A.; V'YUN, A. V.; KRIVULIN, V. N.; BARATOV, A. N. Flammability limits: an invited review. **Combustion and Flame**, New York, v. 20, n. 2, p. 259–289, 1973.

MARMENTINI VIVAS, B. M.; ZANOELO, É. F. An experimental investigation of flammability limits and autoignition temperatures of petrofuels and biofuels in a tubular burner. **Combustion Science and Technology**, Philadelphia, v. 183, n. 12, p. 1433–1444, 2011.

MATALON, M. Flame dynamics. **Proceedings of the Combustion Institute**, Philadelphia, v. 32, n. 1, p. 57–82, 2009.

MATALON, M. Intrinsic flame instabilities in premixed and nonpremixed combustion. **Annual Review of Fluid Mechanics**, Palo Alto, v. 39, p. 163–191, 2007.

MATOS, H.; DOMINGUES, A.; COSTA, H. P.; COSTA, A. L. **Biocombustíveis**: dos processos de produção ao mercado. Lisboa: ERSE, 2025. (Temas de Energia). Disponível em: https://www.erse.pt/media/qzjkjreqd/temas-de-energia-biocombustiveis_dos-processos-de-produ%C3%A7%C3%A3oao-ao-mercado.pdf. Acesso em: 20 maio 2026.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A. de; JU, Y. Flammability limits: a comprehensive review of theory, experiments, and estimation methods. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 37, n. 6, p. 4151–4197, 2023.

MENDIBURU, A. Z.; CORONADO, C. R.; CARVALHO, J. A. de. Difficulties on the determination of the flammability limits of fuel mixtures by the Law of Le Chatelier. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 138, p. 45–55, 2020.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A. de; CORONADO, C. R. Estimation of lower flammability limits of CH compounds in air at atmospheric pressure, evaluation of temperature dependence and diluent effect. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 299, p. 409–418, 2015.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A. de; CORONADO, C. R. Estimation of upper flammability limits of C-H compounds in air at standard atmospheric pressure and evaluation of temperature dependence. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 306, p. 512–521, 2016.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A. de; CORONADO, C. R.; ROBERTS, J. J. Flammability limits temperature dependence of pure compounds in air at atmospheric pressure. **Energy**, Oxford, v. 128, p. 414–424, 2017.

MERTENS, A.; BHATT, U. The pretreat section's main objective. **PTQ Magazine**, London, q. 1, p. 39–43, 2024. Disponível em: <https://ptqmagazines.digitalrefining.com/view/528948587/40/>. Acesso em: 20 maio 2026.

MUSSA, N.-S.; TOSHTAY, K.; CAPRON, M. Catalytic applications in the production of hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable fuel: A review. **Catalysts**, Basel, v. 14, n. 7, p. 452, 2024.

NESTE CORPORATION. **Neste Renewable Diesel Handbook**. Espoo: Neste Corporation, 2020.

NO, S.-Y. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines: A review. **Fuel**, Amsterdam, v. 115, p. 88–96, 2014.

O'NEAL JR., C. **Effect of pressure on the spontaneous ignition temperature of liquid fuels**. Washington, DC: National Advisory Committee for Aeronautics, 1957. (NACA Research Memorandum, RM E54J19). Disponível em: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc56060/m2/1/high_res_d/19930084548.pdf. Acesso em: 21 maio 2026.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Atkins' physical chemistry**. 11th ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **FISPQ n. BR0119**: Diesel S10. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2021. Disponível em: <https://petroservpetroleo.com.br/wp-content/uploads/2022/04/FISPQ-Diesel-B-S10.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2026.

PFAHL, U. J.; ROSS, M. C.; SHEPHERD, J. E.; PASAMEHMETOGLU, K. O.; UNAL, C. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H₂–CH₄–NH₃–N₂O–O₂–N₂ mixtures. **Combustion and Flame**, New York, v. 123, n. 1–2, p. 140–158, 2000.

ROQUE, L. F. A.; COSTA, R. B. R. da; SOUZA, T. A. Z. de; CORONADO, C. J. R.; PINTO, G. M.; CINTRA, A. J. A.; RAATS, O. O.; OLIVEIRA, B. M.; FREZ, G. V.; ALVES, L. F. R. Experimental analysis and life cycle assessment of green diesel (HVO) in dual-fuel operation with bioethanol. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 421, art. 138538, 2023.

RUDDY, G. **Petrobras**: biorrefino exigirá investimento em infraestrutura própria. **Epbr**, Rio de Janeiro, 12 maio 2023.

SALVADOR, G. V.; SALIM, V.; TONIOLO, F. S. Hidrotratamento de óleos vegetais: a influência das rotas catalíticas na economicidade de uma biorrefinaria em pequena escala. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 21., 2021, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: SBCat, 2021.

SANTOS, F. S. de; SOARES, A. S.; MORET, M. A.; FERREIRA, L. L. N. HVO production: concepts and production routes. *In*: BLUCHER ENGINEERING PROCEEDINGS, 2023, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Editora Blucher, 2023. p. 77–84.

SINGH, B.; GULDHE, A. **Waste and biodiesel**: feedstocks and precursors for catalysts. Amsterdam: Elsevier, 2022.

SKYNRG. **Technology basics**: sustainable aviation fuel. Amsterdam: SkyNRG, 2026. Disponível em: <https://skynrg.com/sustainable-aviation-fuel/technology-basics/>. Acesso em: 18 maio 2026.

SMEDT, G. de; CORTE, F. de; NOTELÉ, R.; BERGHMANS, J. Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 70, n. 3, p. 105–113, 1999.

SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. **Journal of the Energy Institute**, London, v. 92, n. 1, p. 1–17, 2019.

SOUZA, T. A. Z. de; PINTO, G. M.; JULIO, A. A. V.; CORONADO, C. J. R.; PEREZ-HERRERA, R.; SIQUEIRA, B. O. P. S.; COSTA, R. B. R. da; ROBERTS, J. J.; PALACIO, J. C. E. Biodiesel in south american countries: A review on policies, stages of development and imminent competition with hydrotreated vegetable oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 165, art. 112591, p. 1–18, 2022.

THE CLIMATE GROUP. **Mobilising green investment in Brazilian states**. London: The Climate Group, 2026. Disponível em: <https://www.theclimategroup.org/mobilising-green-investment-brazilian-states>. Acesso em: 18 maio 2026.

TIRUMAREDDY, P.; ESMI, F.; MASOUMI, S.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Introduction to green diesel. *In*: DALAI, A. K. *et al.* (ed.). **Green diesel**: fundamentals, production technologies, and applications. Cham: Springer, 2022. p. 1–40.

VAN DEN SCHOOR, F. **Influence of pressure and temperature on flammability limits of combustible gases in air**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculty of Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 2007.

VELÁSQUEZ, E. I. G.; CORONADO, C. J. R.; CARTAGENA, J. C. Q.; CARVALHO, J. A.; MENDIBURU, A. Z.; ANDRADE, J. C.; CORTEZ, E. V.; SANTOS, J. C. Prediction of flammability limits for ethanol-air blends by the Kriging regression model and response surfaces. **Fuel**, Amsterdam, v. 210, p. 152–161, 2017.

VIVADINAR, A. H.; PURWANTO, W. W. Techno-enviro-economic study of hydrogenated vegetable oil production from crude palm oil and renewable hydrogen. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 1143, n. 1, art. 012045, 2021.

WHITE, A. G. VIII. — Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures. Part II. Mixtures of more than one gas and air. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, London, v. 127, p. 48–61, 1925.

WIERZBA, I.; ALE, B. B. Rich flammability limits of fuel mixtures involving hydrogen at elevated temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 25, n. 1, p. 75–80, 2000.

YU, D.; CHEN, Z. Premixed flame ignition: Theoretical development. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 104, art. 101174, p. 1–32, 2024.

ZABETAKIS, M. G. **Flammability characteristics of combustible gases and vapors**. Washington, D.C.: U.S. Bureau of Mines, 1965. (Bureau of Mines Bulletin, 627).

ZEMAN, P.; HÖNIG, V.; KOTEK, M.; TÁBORSKÝ, J.; OBERGRUBER, M.; MAŘÍK, J.; HARTOVÁ, V.; PECHOUT, M. Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. **Catalysts**, Basel, v. 9, n. 4, art. 337, p. 1–16, 2019.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	JOSÉ CARLOS DE ANDRADE 26 de fevereiro de 1956
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	ANDRADE, José C. ANDRADE, J. C. ANDRADE, JOSÉ CARLOS DE DE ANDRADE, JOSÉ C. ANDRADE, J C
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/2806084485642993
ORCID	https://orcid.org/0000-0003-2079-3047
outro identificador	https://scholar.google.com/citations?user=Yi6bkgYAAAAJ&hl=pt-BR
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
0000/9999	Tecnologia em Redes de Computadores - TECNÓLOGO CENTRO PAULA SOUZA - Faculdade de Tecnologia de Cruzeiro