

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 01/06/2017.

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

ESTUDO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE HIDROCARBONETOS E
ÁLCOOIS EM MISTURAS COMBUSTÍVEL-AR E COMBUSTÍVEL-DILUENTE-AR

Tese apresentada à faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodríguez

Guaratinguetá

2016

Z63e

Zevallos, Andrés Armando Mendiburu

Estudo dos limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos e álcoois em misturas combustível-ar e combustível-diluyente-ar / Andrés Armando Mendiburu Zevallos. – Guaratinguetá, 2016.

272 f. : il.

Bibliografia : f. 212-224

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr

Coorientador: Dr. Christian Jeremi Coronado Rodríguez

1. Combustão 2. Etanol 3. Biocombustíveis 4. Hidrocarbonetos I. Título

CDU 662.611 (043)

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador


BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador / UNESP-FEG


Profa. Dra. IVONETE ÁVILA
UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE MATELLI
UNESP/FEG


Prof. Dr. MARCO ANTONIO ROSA DO NASCIMENTO
UNIFEI


Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAVAL
ITA

Julho de 2016

DADOS CURRICULARES

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

NASCIMENTO	14.05.1984 – TRUJILLO / PERÚ
FILIAÇÃO	Armando Alfonso Mendiburu Mendocilla María Luz Zevallos Echeverría
2001 / 2008	Curso de Graduação Ingeniería en Energía – Universidad Nacional del Santa, Perú.
2010 / 2012	Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2012 / 2016	Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Para María e Armando pelos anos de esforços incansáveis, dedicados a formar, transmitir ideias, dar exemplo, dúvidar das certezas e encorajar...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, *Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior* por ter guiado, sempre com minúcia, a elaboração desta tese de Doutorado. Pelas orientações recebidas durante dois anos de mestrado e outros quatro de doutorado,

ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez* pelo apoio durante a elaboração desta tese. Especialmente na realização dos testes experimentais.

aos professores da Pós-Graduação pelos ensinamentos recebidos nas diferentes matérias cursadas.

ao *Tecg. José Carlos de Andrade* e ao *Dr. Ely Vieira Cortez*, do Instituto Nacional de Pesquisas Especiais, pelo suporte durante a realização dos testes experimentais no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão.

A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez...

George Bernard Shaw

MENDIBURU, A. Z. **Energia**: Estudo dos Limites de Inflamabilidade de Hidrocarbonetos e Álcoois em Misturas Combustível–Ar e Combustível–Diluyente–Ar. 2016. 272 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

O presente trabalho é um estudo dos limites de inflamabilidade em ar de compostos que apresentam carbono e hidrogênio na sua molécula; e, de compostos que apresentam carbono, hidrogênio e oxigênio na sua molécula, chamados de compostos C–H e C–H–O, respectivamente. Os limites de inflamabilidade são de importância para a operação com segurança de uma grande variedade de processos industriais. Os limites dependem de diferentes variáveis como a temperatura inicial da mistura, a pressão inicial da mistura e a presença de diluentes, entre outros. Foram desenvolvidos métodos para determinar os limites de inflamabilidade em ar e na pressão atmosférica para três configurações: (a) quando a mistura combustível–ar se encontra na temperatura de referência; (b) quando a mistura combustível–ar se encontra a diferentes temperaturas e, (c) para misturas combustível–diluente–ar na temperatura de referência. Todos os métodos demonstraram exatidão na comparação com dados experimentais. Os limites de inflamabilidade de misturas de dois ou mais compostos inflamáveis em ar, são determinados aplicando a Lei de Le Chatelier. É apresentada uma dedução original para a dita Lei, assim como a sua validação. A Lei de Le Chatelier apresenta bons resultados para os limites inferiores de inflamabilidade. Os limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado foram determinados experimentalmente a baixas temperaturas e pressões de 100, 80, 60, 40 e 20 kPa. Obtiveram-se equações empíricas para determinar os limites de inflamabilidade do etanol a diferentes temperaturas e pressões iniciais da sua mistura com ar.

PALAVRAS–CHAVE: Limites de Inflamabilidade, Diluentes, Etanol.

MENDIBURU, A. Z. **Energy:** Study of the Flammability Limits of Hydrocarbons and Alcohols in Fuel–Air and Fuel–Diluent–Air Mixtures. 2016. 272 p. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

The present work is a study of the flammability limits in air of compounds which have carbon and hydrogen in their molecules; and, of compounds which have carbon, hydrogen and oxygen in their molecules, called C–H and C–H–O compounds, respectively. The flammability limits are of importance for the safety operation of a great variety of industrial processes. The limits depend upon different variables such as the initial temperature of the mixture, the initial pressure of the mixture and the presence of diluents, among others. Methods for the determination of the flammability limits in air at atmospheric pressure were developed for three different configurations: (a) when the fuel–air mixture is at the reference temperature; (b) when the fuel–air mixture is at different temperatures and, (c) for fuel–diluent–air mixtures at the reference temperature. All the methods showed to be accurate when compared with experimental data. The flammability limits of mixtures of two or more flammable compounds in air, are determined by the Law of Le Chatelier. An original deduction of that Law is presented, as well as its validation. The Law of Le Chatelier presents accurate results for the lower flammability limits. The flammability limits of anhydrous and hydrated ethanol were experimentally determined at low temperatures and at pressures of 100, 80, 60, 40 and 20 kPa. Empirical equations were obtained for the determination of the flammability limit of ethanol at different initial temperatures and pressures in air.

KEYWORDS: Flammability Limits, Diluents, Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1.1. Conteúdos do trabalho	30
Figura 2.1. Esquema de propagação de chama em uma dimensão	33
Figura 2.2. Perfil de temperatura ao longo da chama	34
Figura 2.3. Bancada de testes segundo a norma ASTM 681-04 (2010)	38
Figura 2.4. Critério visual para propagação de chama na câmara de combustão	40
Figura 2.5. Limites de inflamabilidade de metano em ar a diferentes temperaturas e 1 atm	64
Figura 2.6. Limites de inflamabilidade de metano em ar a diferentes pressões e temperatura ambiente	68
Figura 2.7. Efeito de diferentes diluentes sobre os LI do metano em ar a 1 atm e 25°C	77
Figura 2.8. Fotografias de: (a) Chama fria difusiva e (b) Chama quente difusiva, observadas nas mesmas condições.	85
Figura 4.1. Figura 4.1. Valores do quociente $\theta_{LSI,T}^*/\theta_{LSI,0}^*$ (●) obtidos para o éter dimetílico a diferentes temperaturas iniciais.	112
Figura 5.1. Comportamento geral dos limites de inflamabilidade de misturas combustível–diluyente–ar.	117
Figura 6.1. Esquema geral do sistema para determinar os limites de inflamabilidade instalado no LCP-INPE de Cachoeira Paulista.	130
Figura 6.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 101,3 kPa e a diferentes temperaturas iniciais	142
Figura 6.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 80 kPa e a diferentes temperaturas iniciais	143
Figura 6.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 60 kPa e a diferentes temperaturas iniciais	144
Figura 6.5. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 40 kPa e a diferentes temperaturas iniciais	145
Figura 6.6. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 20 kPa e a diferentes temperaturas iniciais	146
Figura 6.7. Fotos do teste 538 do limite inferior de inflamabilidade do etanol anidro na pressão de 20 kPa e na temperatura de 5°C	148

Figura 6.8.	Fotos do teste 564 do limite superior de inflamabilidade do etanol hidratado na pressão de 40 kPa e na temperatura de 28°C	149
Figura 7.1.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C–H	159
Figura 7.2.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C–H–O	160
Figura 7.3.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C–H	163
Figura 7.4.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C–H–O	164
Figura 7.5.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Éter dimetílico (C ₂ H ₆ O) e (b) Formato de Metilo (C ₂ H ₄ O ₂) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	170
Figura 7.6.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH ₄) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	171
Figura 7.7.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH ₄) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	172
Figura 7.8.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH ₄) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	173
Figura 7.9.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C ₃ H ₈) e (b) isoButano (C ₄ H ₁₀) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	174
Figura 7.10.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C ₃ H ₈) e (b) Etano (C ₂ H ₆) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	175
Figura 7.11.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propileno (C ₃ H ₆) e (b) Butano (C ₄ H ₁₀) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	175
Figura 7.12.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Etileno (C ₂ H ₄) e (b) Propileno (C ₃ H ₆) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	176
Figura 7.13.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Etileno (C ₂ H ₄) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	177

Figura 7.14.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Pentano (C_5H_{12}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	178
Figura 7.15.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Acetileno (C_2H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	179
Figura 7.16.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Monóxido de Carbono (CO) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	180
Figura 7.17.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Monóxido de Carbono (CO) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	181
Figura 7.18.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Monóxido de Carbono (CO) e (b) Hidrogênio (H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	182
Figura 7.19.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metanol (CH_4O) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	183
Figura 7.20.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Amoníaco (NH_3) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	184
Figura 7.21.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Amoníaco (NH_3) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	185
Figura 7.22.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Etanol (C_2H_6O) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	186
Figura 7.23.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Hidrogênio (H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	187
Figura 7.24.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Hidrogênio (H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	188
Figura 7.25.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Benzeno (C_6H_6) e (b) Tolueno (C_7H_8) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	189
Figura 7.26.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 1-Hexyne (C_6H_{10}) e (b) Butanol ($C_4H_{10}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	190

Figura 7.27.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Benzoato de metilo ($C_8H_8O_2$) e (b) Octanol ($C_8H_{18}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	190
Figura 7.28.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 4-Metil, 2-Pentanol ($C_6H_{14}O$) e (b) Fenetol ($C_8H_{10}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	191
Figura 7.29.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Dibutil amina ($C_8H_{19}N$) e (b) 2-Pinene ($C_{10}H_{16}$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	191
Figura 7.30.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 2-Metil 1,3-Propanodiol ($C_8H_{19}N$) e (b) Formato Hexil ($C_{10}H_{16}$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	192
Figura 7.31.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Lactato de etilo ($C_5H_{10}O_3$); (b) Octil Formato ($C_9H_{18}O_2$) e (c) Falato de Diisobutilo ($C_{16}H_{22}O_4$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	192
Figura 7.32.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	196
Figura 7.33.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	197
Figura 7.34.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	198
Figura 7.35.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	199
Figura 7.36.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	200
Figura 7.37.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	201
Figura 7.38.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	202
Figura 7.39.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio	203
Figura 7.40.	Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono	204

- Figura 7.41. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono 205
- Figura 7.42. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono 206
- Figura 7.43. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono 207

LISTA DE TABELAS

	Pg.
Tabela 2.1. Limites de inflamabilidade do metano em ar para diferentes configurações experimentais	39
Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade	41
Tabela 2.3. Valores de R^2 e de MVAER obtidos com os métodos para determinar os LII	51
Tabela 2.4. Valores de R^2 e de MVAER obtidos com os métodos para determinar os LSI	53
Tabela 2.5. Parâmetros para verificar a Lei de Le Chatelier no LII	59
Tabela 2.6. LSI de misturas metano–acetileno e hidrogênio–etileno	61
Tabela 2.7. Validação da Lei de Le Chatelier com dados experimentais	62
Tabela 2.8. Valores dos parâmetros para determinar os LI na pressão atmosférica e para temperaturas iniciais de 5 até 100°C [Eq. (2.57)]	71
Tabela 2.9. Valores dos coeficientes para determinar o LII e o LSI de tolueno a diferentes temperaturas iniciais [Eq. (2.58)]	72
Tabela 2.10. Valores dos coeficientes para determinar os LI de hidrogênio, para pressões entre 0,1 e 0,4 Mpa, e diferentes temperaturas iniciais [Eq. (2.59)]	72
Tabela 2.11. Coeficientes para determinar o LSI do metano [Eqs. (2.65) e (2.66)]	74
Tabela 2.12. Coeficientes para determinar os LSI de etano, propano, n-butano, etileno e propileno [Eq. (2.67)]	75
Tabela 2.13. Limites de inflamabilidade de metano diluído com nitrogênio a 1 atm e 25°C	78
Tabela 2.14. Valores de Φ_{LI} no LSI para diferentes compostos diluídos com nitrogênio ou dióxido de carbono	80
Tabela 2.15. Valores dos coeficientes para calcular os LI de alguns compostos diluídos com nitrogênio ou dióxido de carbono [Eqs. (2.78) e (2.79)]	81

Tabela 2.16.	Valores de a_{LII} e a_{LSI} para misturas combustível–dilúente–ar a 1 atm e 23°C [Eq. (2.81)]	83
Tabela 2.17.	Compostos para os quais foi observada a presença de chamas frias no LSI	85
Tabela 2.18.	LII e LSI considerando diferentes sentidos da propagação da chama	86
Tabela 3.1.	Exemplos de valores do quociente T_{stq} / T_{LII} para cinco compostos C–H e cinco compostos C–H–O	98
Tabela 3.2.	Exemplos de valores do quociente T_{stq} / T_{LSI} para cinco compostos C–H e cinco compostos C–H–O	101
Tabela 4.1.	Valores dos parâmetros do método para o LII	107
Tabela 4.2.	Valores dos parâmetros do método para o LSI	115
Tabela 5.1.	Determinação do fator de correção para os LI das misturas metano–nitrogênio–ar e metano–dióxido de carbono–ar	120
Tabela 5.2.	Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–nitrogênio–ar	122
Tabela 5.3.	Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H–O em misturas combustível–nitrogênio–ar	125
Tabela 5.4.	Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–dióxido de carbono–ar	126
Tabela 5.5.	Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H–O em misturas combustível–dióxido de carbono–ar	127
Tabela 6.1.	Propriedades físicas e químicas do etanol anidro	133
Tabela 6.2.	Propriedades físicas e químicas do etanol hidratado	133
Tabela 6.3.	Pontos experimentais obtidos no presente trabalho	136
Tabela 6.4.	Valores necessários para determinar os LI do etanol anidro e hidratado a diferentes temperaturas, para cada uma das pressões estudadas [Eqs. (6.4) e (6.5)]	140
Tabela 6.5.	Valores necessários para determinar os LI do etanol anidro e hidratado a diferentes pressões (20 – 101,3 kPa) [Eqs. (6.4) e (6.9)]	141

Tabela 6.6.	Comparação da quantidade de etanol puro presente na composição do limite inferior de inflamabilidade de etanol anidro e hidratado	151
Tabela 6.7.	Comparação da razão (n_{O_2} / n_F) na composição do limite superior de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado	153
Tabela 7.1.	Comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido para os LII com outros métodos publicados em periódicos científicos	158
Tabela 7.2.	Distribuição do VAER do método desenvolvido para determinar os LII	159
Tabela 7.3.	Comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido para os LSI com outros métodos publicados em periódicos científicos	162
Tabela 7.4.	Distribuição do VAER do método desenvolvido para determinar os LSI	163
Tabela 7.5.	Alguns compostos C–H para os quais há disponíveis dois ou mais valores do limite superior de inflamabilidade	165
Tabela 7.6.	Comparação do método para determinar os LII a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	166
Tabela 7.7.	Comparação entre o método de Zabetakis (1965), Britton e Frurip (2003) e o método desenvolvido no presente trabalho.	167
Tabela 7.8.	Comparação do método para determinar os LSI a diferentes temperaturas e na pressão atmosférica com outros métodos disponíveis	168
Tabela 7.9.	Resultados obtidos com o método para determinar os LI de misturas combustível–diluente–ar	193

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

II	Intervalo de Inflamabilidade
LCO	Limite de concentração de oxigênio
Le	Número de Lewis
LII	Limite Inferior de Inflamabilidade
LSI	Limite Superior de Inflamabilidade
LI	Limite de Inflamabilidade
MVAER	Média dos valores absolutos dos erros relativos de um conjunto de dados, %
VAER	Valor absoluto do erro relativo, %
SEQ	Somatório dos erros elevados ao quadrado
STQ	Somatório total de quadrados

LISTA DE SÍMBOLOS

c_p	Calor específico a pressão constante, kJ/kg-K
\bar{c}_p	Calor específico a pressão constante, kJ/mol-K
D	Coeficiente de difusão binária, m ² /s
$h_{f,i}^0$	Entalpia de formação no estado de referência padrão, kJ/kg
$\bar{h}_{f,i}^0$	Entalpia de formação no estado de referência padrão, kJ/mol
\bar{h}_i	Entalpia absoluta do composto i, kJ/mol
\bar{h}_{ar}	Entalpia de 4,76 mols de ar [ver Eq. (2.34)], kJ
$\Delta\bar{h}_i$	Entalpia sensível do composto i, kJ/mol
H_C	Calor de combustão, kJ
$\Delta\bar{h}_C$	Calor de combustão por mol de combustível, kJ/mol
K_{LII}	Constante da Lei de Burgess – Weeler para o limite inferior de inflamabilidade a diferentes temperaturas iniciais, kJ.
K_{LSI}	Constante da Lei de Burgess – Weeler para o limite superior de inflamabilidade a diferentes temperaturas iniciais, kJ.
k_t	Condutividade térmica, W/m-K
K_{sc}	Constante de equilíbrio para a reação água-gás homogênea
K_{cc}	Constante de equilíbrio para a reação água-gás heterogênea
k_{LSI}	Inclinação calculada da reta que representa a variação de T_{LSI} com a temperatura inicial da mistura, 1/°C
L	Perdas de calor por radiação e condução, kJ
\dot{m}_S	Fluxo mássico, kg/m ² -s
$\dot{m}_{R,i}$	Taxa líquida de produção da espécie i por unidade de volume, kg/m ³ -s
m_{LII}	Inclinação da reta determinada pela Lei de Burgess – Weeler para o limite inferior de inflamabilidade, 1/°C
m_{LSI}	Inclinação da reta determinada pela Lei de Burgess – Weeler para o limite superior de inflamabilidade, 1/°C
$m_{LII,exp}$	Inclinação experimental da reta que representa a variação dos LII com a temperatura inicial da mistura, 1/°C

$m_{LSI,exp}$	Inclinação experimental da reta que representa a variação dos LSI com a temperatura inicial da mistura, 1/°C
$m_{LII,calc}$	Inclinação calculada da reta que representa a variação dos LII com a temperatura inicial da mistura, 1/°C
m	Massa, kg
M_i	Massa molar da espécie i, g/mol
n_i	Número de mols do composto i, mol
p	Pressão, kPa ou atm
P_d	Porcentagem de diluente numa mistura combustível–diluente–ar, %
P_{ar}	Porcentagem de ar numa mistura combustível–diluente–ar, %
R	Constante universal dos gases perfeitos, 8,3144 J/mol-K.
R^2	Coefficiente de correlação elevado ao quadrado
S_L	Velocidade de chama, m/s
T	Temperatura, K ou °C
T_{LII}	Temperatura de chama adiabática no limite inferior de inflamabilidade, K
T_{LSI}	Temperatura de chama adiabática no limite superior de inflamabilidade, K
T_{stq}	Temperatura de chama adiabática na composição estequiométrica, K
$T_{ad,LCO}$	Temperatura de chama adiabática no limite de concentração de oxigênio
v_{ar}	Número de mols de oxigênio na composição de uma reação de combustão qualquer, mol
v_{ar}^s	Número de mols de oxigênio na reação estequiométrica, mol
v_{ar}^{LI}	Número de mols de oxigênio na composição do limite de inflamabilidade, mol
v_{ar}^{LII}	Número de mols de oxigênio na composição do limite inferior de inflamabilidade, mol
v_{ar}^{LSI}	Número de mols de oxigênio na composição do limite superior de inflamabilidade, mol
v_{ar}^{LCO}	Número de mols de oxigênio na concentração limite de oxigênio, mol
x_C	Número de mols de carbono na molécula do composto, mol
x_H	Número de mols de hidrogênio monoatômico na molécula do composto, mol
x_O	Número de mols de oxigênio monoatômico na molécula do composto, mol

$y_{d,\max}^{\text{exp}}$ Fração molar experimental de diluente no limite de concentração de oxigênio

$y_{d,\max}^{\text{calc}}$ Fração molar calculada de diluente no limite de concentração de oxigênio

Letras gregas

ρ Massa específica, kg/m³

θ_{LII} Quociente T_{stq} / T_{LII}

θ_{LSI} Quociente T_{stq} / T_{LSI}

ϕ Razão de equivalência

ϕ_{LII} Razão de equivalência no limite inferior de inflamabilidade

ϕ_{LSI} Razão de equivalência no limite superior de inflamabilidade

δ Espessura da chama, m

σ Desvio padrão

ω_{x_i} Incerteza experimental da variável x_i

Lista de subscritos

ar Ar

F Combustível

P Produtos

R Reagentes

SUMÁRIO

	Pg.
1. INTRODUÇÃO	24
1.1. OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE E SUA IMPORTÂNCIA	24
1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	27
1.3. DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO	28
2. OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	31
2.1. DEFINIÇÃO	31
2.2. EXISTÊNCIA DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE: INTERPRETAÇÃO SIMPLIFICADA	33
2.3. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	36
2.4. MÉTODOS PARA ESTIMAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	49
2.5. LEI DE LE CHATELIER: LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE UMA MISTURA DE GASES INFLAMÁVEIS	53
2.6. EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO INICIAIS SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	63
2.7. EFEITO DA ADIÇÃO DE DILUENTES SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	76
2.8. INFLUÊNCIA DO FENÔMENO DE CHAMAS FRIAS SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	84
3. MÉTODOS PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE COMPOSTOS C-H E C-H-O NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E NA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA	87
3.1. A IDEIA CENTRAL DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS	87
3.2. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA ESTEQUIOMÉTRICA	87
3.3. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA NO LII	89
3.4. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA NO LSI	89
3.5. NÚMERO DE MOLS DE OXIGÊNIO NO LII	93
3.6. NÚMERO DE MOLS DE OXIGÊNIO NO LSI	94
3.7. APROXIMAÇÃO À TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA	96
3.8. DADOS EXPERIMENTAIS	102

3.9.	MÉTODOS NUMÉRICOS	103
4.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E PARA DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS DA MISTURA	104
4.1.	A IDEIA CENTRAL DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS	104
4.2.	DETERMINAÇÃO DO LII A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS	104
4.3.	DETERMINAÇÃO DO LSI A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS	110
5.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEL – DILUENTE – AR	117
5.1.	O EFEITO DOS DILUENTES SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	117
5.2.	ANALOGIA COM A LEI DE LE CHATELIER	118
5.3.	DADOS EXPERIMENTAIS	121
5.4.	CORRELAÇÕES OBTIDAS	128
6.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E HIDRATADO	130
6.1.	DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL	130
6.2.	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ETANOL	132
6.3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	133
6.4.	DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS	135
6.5.	LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E HIDRATADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO INICIAIS	137
6.6.	OBSERVAÇÃO DA COMBUSTÃO DO ETANOL NOS EXPERIMENTOS	147
6.7.	OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS	150
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	154
7.1.	INDICADORES PARA VALIDAR OS MÉTODOS DESENVOLVIDOS	154
7.2.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LII	156
7.3.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LSI	160

7.4.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LII A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS	166
7.5.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LSI A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS	168
7.6.	MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEL–DILUENTE–AR	193
8.	CONCLUSÕES	208
8.1.	CONCLUSÕES DO TRABALHO	208
8.2.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	211
	REFERÊNCIAS	212
	APÊNDICE A	225
	APÊNDICE B	239

1 INTRODUÇÃO

1.1. OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE E SUA IMPORTÂNCIA

Quando um gás combustível forma uma mistura com ar e uma fonte de ignição estiver disponível, poderá acontecer a propagação de chama sempre que a mistura estiver dentro dos limites de inflamabilidade (LI). A experiência demonstra que existem composições da mistura para as quais a propagação de chama não irá acontecer ainda na presença de uma fonte de ignição, tais composições estão fora dos LI.

Uma mistura gasosa combustível-ar na proporção estequiométrica, na temperatura T_1 e na pressão P_1 , é inflamável nessas condições de temperatura e pressão. Se a composição da mistura for modificada mantendo constante a quantidade de combustível e aumentando a quantidade (ou proporção) de ar, a mistura alcançará uma composição na qual é impossível a propagação de chama. Isso ainda será verificado se mais ar for adicionado. A mistura com a quantidade máxima de ar, acima da qual a propagação da chama é impossível, é uma mistura limite respeito à inflamabilidade e a porcentagem de combustível na mesma é denominada o limite inferior de inflamabilidade (LII). Por outro lado, se a composição for modificada mantendo constante a quantidade de ar e aumentando a quantidade (ou proporção) de combustível, a mistura alcançará uma composição na qual é impossível a propagação de chama. Isso ainda será verificado se mais combustível for adicionado. A mistura com a quantidade máxima de combustível, acima da qual a propagação de chama é impossível, é uma mistura limite respeito à inflamabilidade. A porcentagem de combustível na mesma é denominada o limite superior de inflamabilidade (LSI).

Dado que os limites de inflamabilidade são mensurados em função do combustível, eles são tratados como se pertencessem a este; porém, não deve ser esquecido que o oxidante também determina o valor dos limites de inflamabilidade. Até aqui foi utilizado o termo “combustível”; porém, um termo mais geral seria “composto inflamável”. Essa denominação é utilizada, a maioria das vezes, no presente trabalho.

O conhecimento dos limites de inflamabilidade é importante para prever as medidas de segurança para evitar a formação de misturas inflamáveis em ambientes nos quais uma fonte de ignição estiver disponível (uma faísca, por exemplo). A formação de misturas inflamáveis poderia acontecer em diferentes processos:

A adição de hidrogênio ao gás natural pode melhorar a estabilidade de chama; portanto, é necessário conhecer os LI da mistura de gás natural e hidrogênio (VAN DEN

SCHOOOR; VERPLAETSEN, 2007). O gás natural pode ser misturado com hidrogênio para aumentar sua eficiência térmica e reduzir as emissões de hidrocarbonetos não queimados devido à maior rapidez da combustão do hidrogênio. Novamente, por motivos de segurança é necessário conhecer os LI do gás natural enriquecido com hidrogênio (MIAO; LU; HUANG, 2011). Em reatores nucleares há misturas ricas de gases inflamáveis, envolvendo hidrogênio a altas temperaturas, que estão em contato com as superfícies metálicas do reator (WIERZBA; ALE, 2000). Os resíduos nucleares armazenados em tanques subterrâneos produzem uma mistura de gases inflamáveis, formada principalmente por hidrogênio, e que está dentro dos LI (PFAHL et al., 2000). Assim também, uma falha no sistema de refrigeração de um reator nuclear poderia resultar na produção de hidrogênio (TERPSTRA, 2012). Misturas de hidrogênio e monóxido de carbono se encontram em vários processos industriais como, por exemplo, na reforma de combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio (WIERZBA; KILCHYK, 2001).

Na produção de resina de flúor os perfluorocarbonos podem reagir numa atmosfera de flúor o qual pode ocasionar acidentes (OHTANI, 2004a). Os LI podem ser utilizados para caracterizar a inibição da combustão de combustíveis misturados com gases de combustão de recirculação como acontece em alguns motores de combustão interna (LIAO et al., 2005a). O amoníaco é utilizado na indústria dos polímeros como fonte de nitrogênio e hidrogênio; assim também, amoníaco a altas temperaturas é utilizado no processo de nitretação para o endurecimento de peças metálicas (CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006). Na indústria petroquímica benzeno e metanol são frequentemente utilizados sendo necessário conhecer seus LI (CHANG et al., 2006). Na produção de cloreto de polivinilo é utilizado o cloreto de vinilo monômero, produzido a partir do dicloreto de etileno. O último deles pode ser obtido pela cloração direta de etileno ou pela oxicloração de etileno. Para garantir a segurança nessas operações é necessário conhecer os LI das misturas envolvidas (VAN DEN SCHOOOR et al., 2007).

Diferentes misturas de gases são utilizadas em processos de refrigeração, a necessidade de substituir os cloro-fluoro-carbonetos levou ao uso de hidro-fluoro-carbonetos e hidro-fluoro-éteres, alguns dos quais são inflamáveis (KONDO et al., 2009). Os cloro-fluoro-carbonetos são substituídos também por misturas de hidro-fluoro-carbonetos e hidrocarbonetos (LI et al., 2011b). Na mineração subterrânea de carvão é observado que nos interstícios da matriz sólida de carvão existe uma quantidade de metano. Esse metano representa um risco durante a extração do carvão (LI et al., 2011a). No armazenamento de combustível, ou líquidos inflamáveis, uma mistura de vapor e ar dentro dos LI poderia

formar-se no espaço acima do líquido dentro dos tanques de armazenamento. Isso poderia ocasionar explosões internas, sendo a mais conhecida à que aconteceu no avião TWA flight 800 em 1996 (ZHAO, 2011). Os exemplos anteriores demonstram a importância dos LI em diferentes aplicações.

Há disponíveis dados experimentais dos LI de uma quantidade representativa de compostos inflamáveis. Porém, ainda há muitos compostos inflamáveis para os quais os LI não foram determinados experimentalmente.

Os LI dependem das condições de pressão e temperatura da mistura, e da presença de diluentes na mesma, entre outros. A experiência demonstra que se um composto inflamável apresenta um valor dos LI a uma determinada temperatura inicial e tal temperatura variasse, o valor dos limites de inflamabilidade também variaria. Por outro lado, alguns compostos como o nitrogênio e o dióxido de carbono inibem a inflamabilidade de uma mistura, e por tal motivo são chamados diluentes. Uma mistura combustível–ar que apresenta determinados valores dos LI, com a adição de um diluente terá um maior valor do LII e um menor valor do LSI. Para uma determinada composição da mistura combustível–diluente–ar os valores do LII e do LSI serão iguais, qualquer composição com uma porcentagem maior de diluente será não inflamável.

Dois compostos inflamáveis A e B poderiam formar misturas inflamáveis em diferentes proporções de A e B, cada uma das quais apresentará um valor dos LI. Se um terceiro composto inflamável C for adicionado, as possíveis composições da mistura aumentam. A Lei de Le Chatelier permite determinar os LI de misturas de compostos inflamáveis a partir dos LI dos compostos individuais. A Lei de Le Chatelier não possui uma dedução formal, sendo ela produto da observação. Mashuga e Crowl (2000) apresentam uma dedução da Lei de Le Chatelier, porém tal dedução não evidencia corretamente os requisitos necessários para que dita Lei se cumpra. Assim também, dita lei não foi testada extensivamente com os dados experimentais disponíveis.

O etanol é um combustível importante na matriz energética Brasileira, e existe a possibilidade de uma nova aplicação para o etanol na indústria aeronáutica, sendo que o armazenamento do combustível teria lugar em condições de pressão sub-atmosférica e baixa temperatura e por motivos de segurança os LI em tais condições devem ser conhecidos. O etanol pode ser obtido como etanol anidro ou como etanol hidratado, é necessário conhecer os valores dos LI para ambos os tipos de etanol. Em estudos prévios foram determinados os LI do etanol anidro e hidratado a temperaturas iguais ou acima de 25°C e para pressões de 100, 80, 60, 40 e 20 kPa (CORONADO et al., 2014).

1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O seguinte objetivo geral é formulado.

Objetivos Geral

Desenvolver métodos que permitam determinar os limites de inflamabilidade de misturas combustível–ar na pressão atmosférica e na temperatura de referência, assim como a diferentes temperaturas iniciais e quando um diluente for adicionado à mistura.

Os seguintes objetivos específicos são formulados:

Objetivos específicos

- Desenvolver um método que permita calcular os limites de inflamabilidade em ar, de um composto inflamável, na temperatura de referência (25°C) e na pressão atmosférica normal (1 atm).
- Deduzir e validar a Lei de Le Chatelier para a determinação dos limites de inflamabilidade em ar, de misturas de compostos inflamáveis.
- Desenvolver um método que permita calcular os limites de inflamabilidade em ar, de um composto inflamável, na pressão atmosférica e diferentes temperaturas iniciais.
- Desenvolver um método que permita calcular os limites de inflamabilidade de misturas combustível–diluente–ar na temperatura de referência e na pressão atmosférica.
- Determinar experimentalmente os limites de inflamabilidade, em ar, do etanol anidro e do etanol hidratado para temperaturas abaixo de 25°C e para pressões de 100, 80, 60, 40 e 20 kPa.

Não será desenvolvido um método para calcular os limites de inflamabilidade a diferentes pressões iniciais da mistura, devido a que não há suficientes dados experimentais para validar tal método. No caso do etanol, será possível obter uma correlação empírica que permita calcular os limites de inflamabilidade a diferentes temperaturas e pressões iniciais.

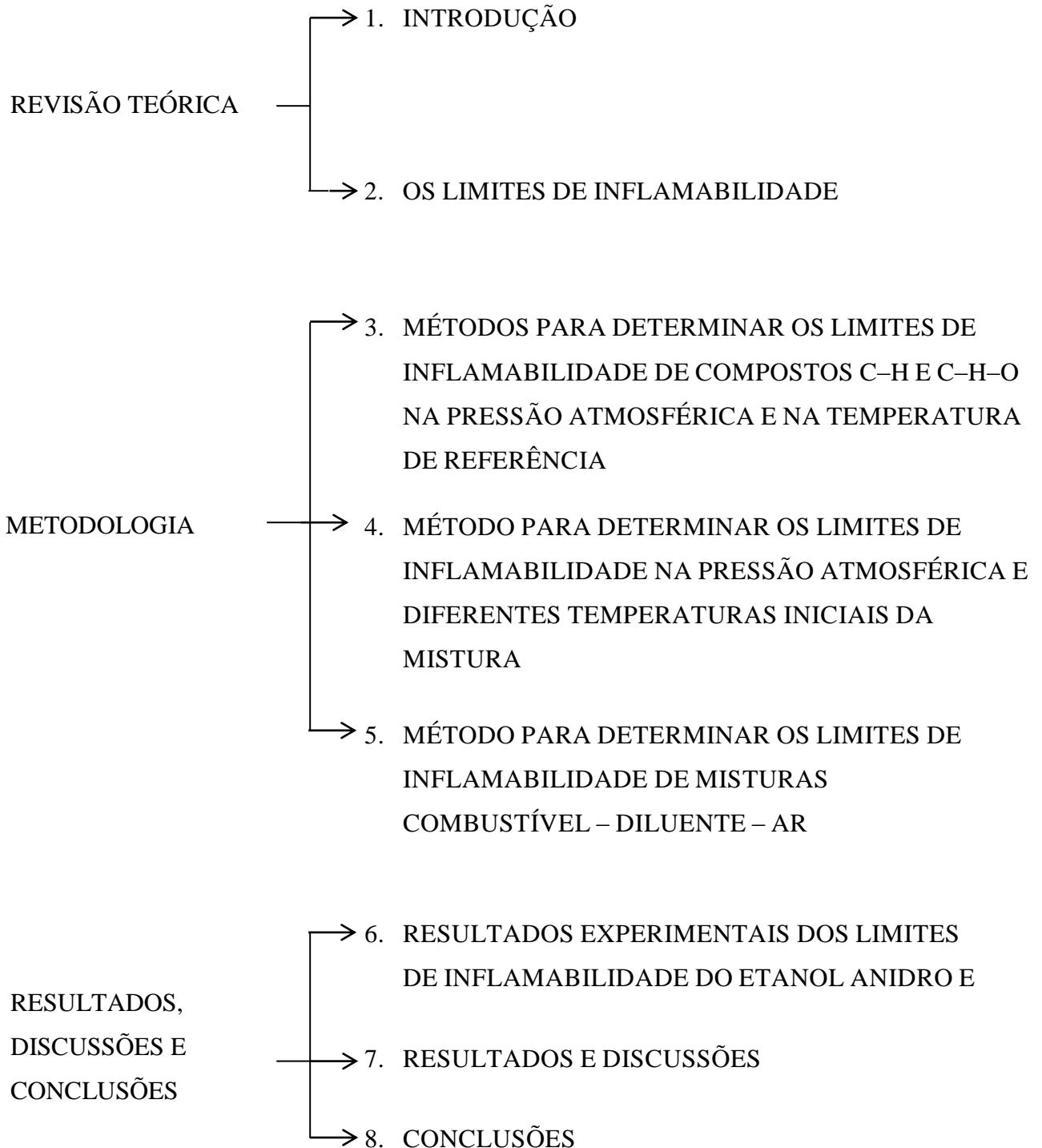
1.3. DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

1. INTRODUÇÃO: Apresenta uma breve descrição dos limites de inflamabilidade, exemplos de aplicação aonde estes são importantes e da descrição geral do trabalho desenvolvido.
2. OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE: Aborda uma revisão do estado da arte do estudo dos LI. Neste item são listados os artigos científicos, e outras referências, que apresentam valores experimentais dos LI em diferentes condições, é apresentada uma demonstração simplificada da existência dos LI; embora a experiência demonstre a existência prática dos LI não havia uma demonstração formal da sua existência. São apresentados os métodos disponíveis na literatura para o cálculo dos limites de inflamabilidade em ar na temperatura de referência e na pressão atmosférica. A Lei de Le Chatelier é validada com um conjunto de dados experimentais, tanto para o LII como para o LSI, é também apresentada uma demonstração que permite entender as condições necessárias para que a mesma se cumpra. Estuda-se a dependência dos LI com a temperatura inicial da mistura, os métodos e correlações disponíveis são apresentados. No caso da dependência dos LI com a pressão inicial da mistura, o efeito da pressão é descrito e se apresentam as correlações disponíveis para alguns compostos. O efeito dos diluentes sobre os LI é apresentado, assim como os métodos e correlações disponíveis para seu cálculo. A concentração limite de oxigênio (LCO) e os métodos disponíveis para seu cálculo são também apresentados. Finalmente, o fenômeno das chamas frias e sua influência no valor dos limites de inflamabilidade são descritos.
3. MÉTODOS PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE COMPOSTOS C-H E C-H-O NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E NA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA: Apresenta o desenvolvimento de dois métodos, o primeiro destinado a estimar os LII e o segundo destinado a determinar os LSI. Ambos os métodos foram obtidos para condições de pressão atmosférica e na temperatura de referência. Os métodos desenvolvidos são diferentes daqueles descritos no item 2.
4. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS DA MISTURA: Apresenta o desenvolvimento de um método para determinar os LI a

diferentes temperaturas iniciais a partir do conhecimento do valor dos LI numa temperatura considerada como temperatura de referência. O método foi obtido para condições de pressão atmosférica.

5. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEL–DILUENTE–AR: Apresenta o desenvolvimento de um método para determinar os LI de misturas combustível–diluyente–ar na temperatura de referência e na pressão atmosférica. O método apresentado é bastante simples e, embora seja empírico, está baseado na Lei de Le Chatelier.
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E HIDRATADO: Está direcionado à apresentação dos LI em ar do etanol anidro e hidratado, obtidos na parte experimental do presente trabalho e em outros estudos. Os dados experimentais compreendem os LI a diferentes temperaturas iniciais e para pressões iniciais de 100, 80, 60, 40 e 20 kPa. Também são dadas equações empíricas para determinar os limites de inflamabilidade a diferentes temperaturas e diferentes pressões iniciais.
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES: Apresenta os resultados obtidos com os diferentes métodos desenvolvidos. Os métodos são avaliados em termos do Valor Absoluto do Erro Relativo (VAER) para dados individuais, da Média dos Valores Absolutos dos Erros Relativos (MVAER) para conjuntos de dados e do Coeficiente de Correlação Elevado ao Quadrado (R^2) também para conjuntos de dados. Os métodos desenvolvidos são comparados com outros métodos disponíveis na literatura.
8. CONCLUSÕES: Apresenta uma síntese dos aportes mais importantes do trabalho, relacionando os resultados obtidos aos objetivos formulados inicialmente. Na Figura 1 é apresentada de forma esquemática a distribuição do trabalho.

Figura 1. Conteúdos do trabalho



Fonte: Produção do próprio autor

8. CONCLUSÕES

8.1. CONCLUSÕES DO TRABALHO

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos para determinar os LI de compostos inflamáveis em ar. Os métodos desenvolvidos são aplicáveis àqueles compostos inflamáveis que contenham carbono e hidrogênio na sua molécula (C–H) e àqueles que contenham carbono, hidrogênio e oxigênio na sua molécula (C–H–O).

Foram desenvolvidos dois métodos para determinar os LI em ar, de compostos inflamáveis, quando a mistura se encontra inicialmente na pressão atmosférica e na temperatura de referência.

O primeiro método permite determinar os LII aplicando conceitos básicos da teoria de combustão e uma correlação obtida a partir de um conjunto de dados experimentais. Essa correlação é utilizada para aproximar o valor da temperatura de chama adiabática no LII. No total consideraram-se 324 compostos C–H e 374 compostos C–H–O (698 compostos no total). Os coeficientes de correlação elevados ao quadrado (R^2) foram 0,9591 para os compostos C–H e 0,9752 para os compostos C–H–O, as médias dos valores absolutos dos erros relativos (MVAER) foram 5,32% para os compostos C–H e 5,43% para os compostos C–H–O.

Somente 2,78% dos compostos C–H apresentaram valores absolutos do erro relativo (VAER) maiores que 20%; assim também, 2,14% dos compostos C–H–O apresentaram VAER maiores que 20%. O método foi comparado com outros 10 métodos, publicados em periódicos científicos, demonstrando bom desempenho e simplicidade. O procedimento para sua obtenção pode ser aplicado a outros tipos de compostos inflamáveis.

O segundo método permite determinar os LSI aplicando conceitos básicos de combustão, a teoria de equilíbrio termodinâmico, e uma correlação obtida a partir de um conjunto de dados experimentais. Essa correlação é utilizada para aproximar o valor da temperatura de chama adiabática no LSI. No total consideraram-se 247 compostos C–H e 235 compostos C–H–O (482 compostos no total). Os valores do R^2 foram 0,9202 para os compostos C–H e 0,9285 para os compostos C–H–O, os valores do MVAER foram 8,32% para os compostos C–H e 9,38% para os compostos C–H–O.

Somente 4,46% dos compostos C–H apresentam valores do VAER maiores que 20%; assim também, 8,93% dos compostos C–H–O apresentam valores do VAER maiores que 20%. O método foi comparado com outros 6 métodos, publicados em periódicos científicos,

demonstrando um desempenho aceitável e simplicidade. O procedimento para sua obtenção pode ser aplicado a outros tipos de compostos inflamáveis. As chamas frias são um fenômeno que afeta o valor dos LSI, é feita a ressalva que o método não determina corretamente o LSI quando tal fenômeno se apresenta.

A Lei de Le Chatelier foi deduzida mostrando que a mesma estabelece uma distribuição linear do número de mols de oxigênio. A Lei de Le Chatelier foi validada para o LII com um total de 272 misturas inflamáveis, sendo a maioria misturas binárias, foi obtido um valor de R^2 de 0,9868 e um valor do MVAER de 2,91%. Conclui-se que a Lei de Le Chatelier bastante exata quando se utiliza para determinar os LII de misturas de compostos inflamáveis.

A Lei de Le Chatelier foi validada para o LSI com um total de 217 misturas inflamáveis, sendo a maioria misturas binárias; foi obtido um valor de R^2 de 0,8678 e um valor do MVAER de 8,24%. A Lei de Le Chatelier não é aplicável quando se apresenta o fenômeno de chamas frias, que afeta o valor dos LSI. Conclui-se que são necessários novos estudos experimentais para determinar os LSI de misturas de compostos inflamáveis observando a presença de chamas frias.

Foram desenvolvidos dois métodos que permitem calcular os LI em ar, de um composto inflamável, quando a mistura se encontra na pressão atmosférica e a diferentes temperaturas iniciais.

O método desenvolvido para determinar os LII a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica está baseado na Lei de Burgess – Weeler modificada. A aplicação dessa lei produz uma função linear que relaciona um LII conhecido, numa temperatura inicial considerada de referência, com os LII a diferentes temperaturas iniciais. Dado que a função é linear Zabetakis (1965) determinou uma inclinação que deveria ser aplicável para qualquer composto. No método desenvolvido no presente trabalho a inclinação da reta foi determinada para cada composto utilizando uma correlação obtida com um conjunto de dados experimentais. O método desenvolvido foi validado com 180 valores experimentais apresentando um valor de R^2 de 0,9928 e um valor do MVAER de 3,25%. Para os mesmos valores experimentais o método de Zabetakis (1965) apresenta um valor de R^2 de 0,9948 e um valor do MVAER de 4,82%. Porém, quando aplicados a compostos mais pesados ($x_c > 5$) o método desenvolvido no presente trabalho apresenta um valor de R^2 de 0,9851 e um valor do MVAER de 2,01%; por outro lado, o método de Zabetakis (1965) apresenta um valor de R^2 de 0,6844 e um valor do MVAER de 11,74%. Conclui-se que o método desenvolvido no

presente trabalho tem uma precisão muito boa e deve ser utilizado for necessário determinar os LII de compostos pesados ($x_c > 5$).

O método desenvolvido para determinar os LSI a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica considera combustão completa do composto inflamável. É sabido que o número de mols de oxigênio disponível não é suficiente para obter a combustão completa do composto; portanto, foi considerado que o restante do composto inflamável aparece nos produtos sem reagir. Essa quantidade restante é representada por uma massa equivalente de ar. Com essa consideração foram obtidas as temperaturas de chama adiabática para um conjunto de dados experimentais. Foi estabelecida uma função linear que permite aproximar o valor da temperatura de chama adiabática no LSI, a diferentes temperaturas iniciais, a partir de um valor conhecido da temperatura de chama adiabática, obtido para um LSI na temperatura considerada de referência. Uma correlação, obtida a partir do conjunto de dados experimentais, é utilizada para determinar a inclinação dessa função linear. O método foi validado com 129 dados experimentais obtendo um valor de R^2 de 0,9957 e um valor do MVAER de 3,60%. O método de Zabetakis (1965) apresenta um valor de R^2 de 0,9748 e um valor do MVAER de 5,01%. Conclui-se que o método é tem uma precisão muito boa quando aplicado para determinar os LSI em ar, de compostos inflamáveis na pressão atmosférica e diferentes temperaturas iniciais da mistura.

Foi desenvolvido um método para determinar os LI de misturas combustível–diluinte–ar na pressão atmosférica e na temperatura de referência. Os diluentes considerados foram o nitrogênio e o dióxido de carbono. O método estabelece uma constante k_{LI} que representa o efeito do diluente considerado sobre o LII ou LSI, segundo seja o caso. Os valores de k_{LI} são calculados utilizando correlações obtidas a partir de um conjunto de dados experimentais. Os compostos foram divididos em dois grupos: compostos C–H e compostos C–H–O.

Para os compostos C–H diluídos com nitrogênio foram considerados 383 dados experimentais no LII e 424 dados experimentais no LSI, os valores de R^2 e MVAER foram 0,9843 e 3,92%, e, 0,9932 e 3,65%, respectivamente. Para os mesmos compostos diluídos com dióxido de carbono foram considerados 111 dados experimentais no LII e 127 dados experimentais no LSI, os valores de R^2 e MVAER foram 0,9613 e 6,80%, e, 0,9823 e 5,34%, respectivamente. Alguns dados para metano nas temperaturas iniciais de 250, 200 e 150K foram bem aproximados pelo método desenvolvido. Conclui-se que o método desenvolvido apresenta uma precisão muito boa para determinar os LI em ar, de compostos C–H, diluídos com nitrogênio ou com dióxido de carbono.

Para os compostos C–H–O diluídos com nitrogênio foram considerados 82 dados experimentais no LII e 91 dados experimentais no LSI, os valores de R^2 e MVAER foram 0,9928 e 4,06%, e, 0,9916 e 5,31%, respectivamente. Para os mesmos compostos diluídos com dióxido de carbono foram considerados 59 dados experimentais no LII e 68 dados experimentais no LSI, os valores de R^2 e MVAER foram 0,9755 e 6,32%, e, 0,9883 e 6,22%, respectivamente. Conclui-se que o método desenvolvido apresenta uma precisão muito boa para determinar os LI em ar, de compostos C–H–O, diluídos com nitrogênio ou com dióxido de carbono.

Os LI do etanol anidro e hidratado foram determinados a baixas temperaturas e pressões de 100, 80, 60, 40 e 20 kPa. No total foram obtidos 37 dados experimentais, os quais foram apresentados junto com os LI determinados para altas temperaturas e nas mesmas pressões. A totalidade dos dados experimentais se encontra publicada num artigo científico (CORONADO et al., 2014). Foram obtidas equações empíricas que permitem determinar os LI do etanol anidro e do etanol hidratado a diferentes temperaturas e pressões iniciais da mistura. Os LI foram representados por funções quadráticas em ambos os casos.

8.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento do presente trabalho foi observada a falta de dados experimentais para alguns casos relevantes tanto à teoria como à prática, assim futuros trabalhos poderiam considerar as seguintes tarefas:

- Determinar os LI a diferentes pressões iniciais da mistura. Os dados disponíveis são na maior parte para metano a pressões superiores à atmosférica e para etanol a pressões sub-atmosféricas.
- Avaliar experimentalmente a influência do critério de inflamabilidade sobre os LSI.
- Determinar a proporção máxima de combustível para a qual se registra a propagação de chama em ambas as direções num vaso esférico para uma mistura rica.
- Determinar experimentalmente, e teoricamente, as velocidades de chamas laminares pré-misturadas nos LI.
- Determinar experimentalmente os LI de misturas de quatro ou mais compostos inflamáveis e comparar com a Lei de Le Chatelier.

REFERÊNCIAS

- ALBAHRI, T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 16, p. 3629–3641, Aug. 2003.
- ALBAHRI, T. A. Prediction of the lower flammability limit percent in air of pure compounds from their molecular structures. *Fire Safety Journal*, v. 59, p. 188–201, 2013.
- ALE, B. J. M.; BRUNING, F.; KOENDERS, H. A. A. The limits of flammability of mixtures of ammonia, hydrogen and methane in mixtures of nitrogen and oxygen at elevated temperatures and pressures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 4, n. 3, p. 283–289, 1981.
- ASTBURY, G. R. Cool Flames – Laboratory Curiosity or Industrial Hazard? *Symposium Series*, n. 151, p. 1–10, 2006.
- ASTM E-681. Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases). American Society for Testing and Materials, v. 09, n. Reapproved, p. 1–12, 2010.
- BADE SHRESTHA, S. O.; WIERZBA, I.; KARIM, G. A. Prediction of the extent of diluents concentrations in flammability limited gaseous fuel-diluent mixtures in air. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, n. 11-12, p. 2574–2578, 2009.
- BAGHERI, M. et al. BPSO-MLR and ANFIS based modeling of lower flammability limit. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 25, n. 2, p. 373–382, 2012.
- BAUKAL, C. E. J. (ED.). *The John Zink Combustion Hand Book*. USA: CRC Press, 2001.
- BEERS, K. J. *Numerical Methods for Chemical Engineering - Applications in Matlab*. New York: Cambridge University Press, 2006.
- BOC. Safety Data Sheet. Disponível em:
<https://www.boconline.co.uk/internet.lg.lg.gbr/en/images/butadiene_13410_55533.pdf>.
- BOLSHOVA, T. A. et al. Dependence of the lower flammability limit on the initial temperature. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, v. 48, n. 2, p. 125–129, 2012.
- BRITTON, L. G. Two hundred years of flammable limits. *Process Safety Progress*, v. 21, n. 1, p. 1–11, 2002a.
- BRITTON, L. G. Using Heats of Oxidation to Evaluate Flammability Hazards. *Process Safety Progress*, v. 21, n. 1, p. 31–54, 2002b.
- BRITTON, L. G.; FRURIP, D. J. Further uses of the heat of oxidation in chemical hazard assessment. *Process Safety Progress*, v. 22, n. 1, p. 1–19, Mar. 2003.
- BURGESS, M. J.; WHEELER, R. V. CCXXVIII. The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 99, p. 2013–2030, 1911.

BURGOYNE, J. H.; WILLIAMS-LEIR, G. The Influence of Incombustible Vapours on the Limits of Inflammability of Gases and Vapours in Air. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 193, n. 1035, p. 525–539, 1948.

CAMEO. Chemical Datasheet. Disponível em:
<<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/504>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

CARSON, P.; MUMFORD, C. (EDS.). *Hazardous chemicals handbook*. 2nd. ed. London: Butterworth Heinemann, 2002.

CARVALHO, J. .; MCQUAY, M. M. *Princípios de combustão aplicada*. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

CASLAB. CASLAB Web Database. Disponível em:
<<http://www.caslab.com/Press-Releases/tag/california/>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

CATOIRE, L.; NAUDET, V. Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure. *Process Safety Progress*, v. 24, n. 2, p. 130–137, Jun. 2005.

CHANG, Y. M. et al. Flammability studies of benzene and methanol with different vapor mixing ratios under various initial conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, n. 1, p. 107–112, 2006.

CHAPRA, S. C. *Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists*. 3rd. ed. New York: McGraw Hill, 2012.

CHEN, C. C. et al. Nitrogen dilution effect on the flammability limits for hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3, p. 880–890, 2009a.

CHEN, C.-C. et al. Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 795–803, Apr. 2009b.

CHEN, Q. et al. Experimental studies on the flammability of mixtures of dimethyl ether. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 176, n. 1, p. 40–43, 2015.

CICCARELLI, G.; JACKSON, D.; VERREAULT, J. Flammability limits of NH₃-H₂-N₂-air mixtures at elevated initial temperatures. *Combustion and Flame*, v. 144, n. 1-2, p. 53–63, 2006.

CORONADO, C. et al. Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure. *Journal of Hazardous Materials*, v. 241-242, p. 32–54, 30 Nov. 2012.

CORONADO, C. J. R. et al. Flammability limits of hydrated and anhydrous ethanol at reduced pressures in aeronautical applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, p. 174–184, 2014.

COWARD, H. F.; JONES, G. W. Limits of flammability of gases and vapors. U.S. Dept of the Interior, Bureau of Mines, n. Bulletin 503, p. 1–155, 1952.

CRAVEN, A. D.; FOSTER, M. G. The limits of flammability of ethylene in oxygen, air and air-nitrogen mixtures at elevated temperatures and pressures. *Combustion and Flame*, v. 10, n. 2, p. 95–100, 1966.

CRESCITELLI, S.; RUSSO, G.; TUFANO, V. The influence of different diluents on the flammability limits of ethylene at high temperatures and pressures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 3, n. 2, p. 167–175, 1979.

CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F. *Chemical Process Safety*. 2nd. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 2002.

CUI, G. et al. 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*, p. 1–7, 2016.

DATE, A. W. *Analytic Combustion: With Thermodynamics, Chemical Kinetics and Mass Transfer*. New York: Cambridge University Press, 2011.

DI BENEDETTO, A. The thermal / thermodynamic theory of flammability : The adiabatic flammability limits. *Chemical Engineering Science*, v. 99, p. 265–273, 2013.

FAROUK, T. I.; DRYER, F. L. Isolated n-heptane droplet combustion in microgravity: “Cool Flames” - Two-stage combustion. *Combustion and Flame*, v. 161, n. 2, p. 565–581, 2014.

FLASINSKA, P.; FRACZAK, M.; PIOTROWSKI, T. Explosion hazard evaluation and determination of the explosion parameters for selected hydrocarbons C6 - C8. *Central European Journal of Energetic Materials*, v. 9, n. 4, p. 399–410, 2012.

FURNO, A. L.; MARTINDILL, G. H.; ZABETAKIS, M. G. Limits of Flammability of Hydrazine-Hydrocarbon Vapor Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 7, n. 3, p. 375–376, 1962.

GHARAGHEIZI, F. Quantitative structure-property relationship for prediction of the lower flammability limit of pure compounds. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 5, p. 3037–3039, 2008.

GHARAGHEIZI, F. A new group contribution-based model for estimation of lower flammability limit of pure compounds. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2-3, p. 595–604, 2009a.

GHARAGHEIZI, F. Prediction of upper flammability limit percent of pure compounds from their molecular structures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 507–510, 2009b.

GIURCAN, V. et al. Limiting Oxygen Concentration and Minimum Inert Concentration of Fuel-air-inert Gaseous Mixtures Evaluation by means of Adiabatic Flame Temperatures and Measured Fuel-air Lower Flammability Limits. *Revista de Chimie*, v. 64, n. 12, p. 1445–1453, 2013.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. *Combustion*. 4th. ed. New York: Elsevier, 2008.

GOETHALS, M. et al. Experimental study of the flammability limits of toluene-air mixtures at elevated pressure and temperature. *Journal of hazardous materials*, v. 70, n. 3, p. 93–104, 1999.

GRUNE, J. et al. Flammability limits and burning characteristics of CO–H₂–H₂O–CO₂–N₂ mixtures at elevated temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 31, p. 9838–9846, 2015.

HANSEN, T. Estimation of the flammability zone boundaries with thermodynamic and empirical equations. Michigan Tech, 2009.

HANSEN, T. J.; CROWL, D. A. Estimation of the flammability zone boundaries for flammable gases. *Process Safety Progress*, v. 29, n. 3, p. 209–215, 3 Dec. 2009.

HERTZBERG, M. *The theory of flammability limits: Natural Convection*. Washington D.C.: 1976.

HOLMAN, J. P. *Experimental Methods for Engineers*. 8th. ed. New York: McGraw Hill, 2012.

HOLMSTEDT, G. S. The upper limit of flammability of hydrogen in air, oxygen, and oxygen-inert mixtures at elevated pressures. *Combustion and Flame*, v. 17, n. 3, p. 295–301, 1971.

HÖNICKE, D. et al. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* WeinheimWiley-VCH, , 2011.

HU, X. et al. Experimental study of flammability limits of oxy-methane mixture and calculation based on thermal theory. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 17, p. 9527–9533, 2014.

HUSTAD, J. E.; SONJU, O. K. Experimental studies of lower flammability limits of gases and mixtures of gases at elevated temperatures. *Combustion and Flame*, v. 71, n. 3, p. 283–294, 1988.

JONES, G. W.; BEATTIE, B. B. Explosive Properties of Divinyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 557–560, 1934.

JONES, G. W.; KENNEDY, R. E. Extinction of Ethylene Flames by Carbon Dioxid and Nitrogen. *Anesthesia and Analgesia*, v. 9, n. 1, p. 6–11, 1930.

JONES, G. W.; KENNEDY, R. E. Extinction of propylene flames by diluting with nitrogen and carbon dioxide and some observations on the explosive properties of propylene. *Bureau Of Mines*, v. R.I. 3395, n. May, p. 14, 1938.

JONES, G. W.; KENNEDY, R. E. Prevention of butadiene-air explosions by additin of nitrogen and carbon dioxide. *Bureau Of Mines*, v. R.I 3691, n. March, p. 11, 1943.

JONES, G. W.; MILLER, W. E.; SEAMAN, H. Explosive Properties of Methyl Formate-Air Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 694–696, 1933.

JOYCE, R.; MCKUSICK, B. C. Health and Safety Information. In: LIDE, D. R.; HAYNES, W. M. (Eds.). . CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th. ed. Boca Raton FLorida: CRC Press, 2010. p. 2760.

JU, Y.; REUTER, C. B.; WON, S. H. Numerical simulations of premixed cool flames of dimethyl ether/oxygen mixtures. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 10, p. 3580–3588, 2015.

KARIM, G. A.; WIERZBA, I.; BOON, S. The lean flammability limits in air of methane, hydrogen and carbon monoxide at low temperatures. *Cryogenics*, v. 24, n. 6, p. 305–308, 1984.

KARIM, G. A.; WIERZBA, I.; BOON, S. Some considerations of the lean flammability limits of mixtures involving hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 10, n. 2, p. 117–123, 1985.

KIUSALAAS, J. *Numerical Methods in Engineering with MATLAB*. New York: Cambridge University Press, 2005. v. 40

KONDO, S. et al. Prediction of flammability of gases by using F-number analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 82, n. 2, p. 113–128, 2001.

KONDO, S. et al. Measurement and numerical analysis of flammability limits of halogenated hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, v. 109, n. 1-3, p. 13–21, 2004.

KONDO, S. et al. Flammability limits of multi-fluorinated compounds. *Fire Safety Journal*, v. 41, n. 1, p. 46–56, 2006a.

KONDO, S. et al. Extended Le Chatelier's formula and nitrogen dilution effect on the flammability limits. *Fire Safety Journal*, v. 41, n. 5, p. 406–417, Jul. 2006b.

KONDO, S. et al. Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits. *Journal of hazardous materials*, v. 138, n. 1, p. 1–8, Jul. 2006c.

KONDO, S. et al. Flammability limits of isobutane and its mixtures with various gases. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 3, p. 640–647, 2007.

KONDO, S. et al. A study on flammability limits of fuel mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 3, p. 440–448, 2008.

KONDO, S. et al. Flammability limits of five selected compounds each mixed with HFC-125. *Fire Safety Journal*, v. 44, n. 2, p. 192–197, 2009.

KONDO, S. et al. On the temperature dependence of flammability limits of gases. *Journal of hazardous materials*, v. 187, n. 1-3, p. 585–590, 15 Mar. 2011a.

KONDO, S. et al. On the pressure dependence of flammability limits of CH₂=CFCF₃, CH₂F₂ and methane. *Fire Safety Journal*, v. 46, n. 5, p. 289–293, Jul. 2011b.

KONDO, S.; TAKAHASHI, A.; TOKUHASHI, K. Experimental exploration of discrepancies in F-number correlation of flammability limits. *Journal of Hazardous Materials*, v. 100, n. 1-3, p. 27–36, 2003.

KONDO, S.; TAKIZAWA, K.; TOKUHASHI, K. Effects of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 144, p. 130–136, 2012.

KONDO, S.; TAKIZAWA, K.; TOKUHASHI, K. Flammability limits of binary mixtures of ammonia with HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-134a, and HFC-125. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 149, p. 18–23, 2013.

KUBIAS, F. O.; MICHAELS, R. A. *Guide to Flammable Liquids, Gases, and Volatile Solids*. 1994 Edition. n. NFPA 325, p. 101, 1994.

KUCHTA, J. Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-related Industries: A Manual. *BUREAU OF MINES Bulletin*, v. 680, p. 84, 1985.

KUO, K. K. *Principles of Combustion*. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

LAW, C. K.; EGOLFOPOULOS, F. N. A kinetic criterion of flammability limits: The C-H-O-inert system. *Symposium (International) on Combustion*, v. 23, n. 1, p. 413–421, 1990.

LAW, C. K.; EGOLFOPOULOS, F. N. A unified chain-thermal theory of fundamental flammability limits. *Symposium (International) on Combustion*, v. 24, n. 1, p. 137–144, 1992.

LAZZÚS, J. A. Neural network/particle swarm method to predict flammability limits in air of organic compounds. *Thermochimica Acta*, v. 512, n. 1-2, p. 150–156, 2011.

LEWIS, B.; VON ELBE, G. *Combustion, flames and explosions of gases*. 2nd. ed. New York: ACADEMIC PRESS, 1961.

LI, Z. et al. Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures. *Energy*, v. 36, n. 9, p. 5521–5524, 2011a.

LI, Z. et al. Flammability limits of refrigerant mixtures with 1,1,2,2-tetrafluoroethane. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 35, n. 6, p. 1209–1213, Sep. 2011b.

LIAO, S. Y. et al. Approximation of flammability region for natural gas-air-diluent mixture. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1-3, p. 23–28, 2005a.

LIAO, S. Y. et al. Experimental study of flammability limits of natural gas-air mixture. *Journal of Hazardous Materials*, v. 119, n. 1-3, p. 81–84, 2005b.

LIU, H. J. et al. Model to estimate the flammability limits of fuel-air-diluent mixtures tested in a constant pressure vessel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 6, p. 2747–2761, 2012.

LIAW, H.-J. et al. Flammability Limits Estimation for Fuel-Air-Diluent Mixtures Tested in a Constant Volume Vessel. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 150–162, 2016.

LIAW, H.-J.; CHEN, K.-Y. A model for predicting temperature effect on flammability limits. *Fuel*, n. March, 2016.

LIDE, D. R. (ED.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: CRC Press, 2003.

LIU, X.; ZHANG, Q. Influence of initial pressure and temperature on flammability limits of hydrogen-air. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 12, p. 6774–6782, 2014.

LOVACHEV, L. A. et al. Flammability limits: an invited review. *Combustion and Flame*, v. 20, n. 2, p. 259–289, 1973.

MA, T. A thermal theory for estimating the flammability limits of a mixture. *Fire Safety Journal*, v. 46, n. 8, p. 558–567, 2011.

MA, T.; WANG, Q.; LARRAÑAGA, M. D. Correlations for estimating flammability limits of pure fuels and fuel-inert mixtures. *Fire Safety Journal*, v. 56, p. 9–19, Feb. 2013.

MAČEK, A. Flammability Limits: A Re-examination. *Combustion Science and Technology*, v. 21, n. 1-2, p. 43–52, 1979.

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*, v. 183, n. 12, p. 1433–1444, 2011.

MASHUGA, C. V.; CROWL, D. A. Derivation of Le Chatelier ' s Mixing Rde for Flammable Limits. v. 19, p. 112–117, 2000.

MCALLISTER, S.; CHEN, J.; FERNANDEZ-PELLO, A. C. *Fundamentals of combustion processes*. New York: Springer, 2011.

MCBRIDE, B. J.; ZEHE, M. J.; GORDON, S. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species. NASA, n. NASA/TP-2002-211556, p. 287, 2002.

MEGS. Material Safety Data Sheet. Disponível em:
<<http://www.megs.ca/MSDS/Pdf/Cyclohexane.PDF>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

MENDIBURU, A. Z. *Simulação da Produção e Combustão de Gás de Síntese Oriundo de Gaseificadores de Leito Fixo*. Universidade Estadual Paulista, 2012.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A. DE; CORONADO, C. R. Estimation of lower flammability limits of C-H compounds in air at atmospheric pressure , evaluation of temperature dependence and diluent effect. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 409–418, 2015.

MIAO, H.; LU, L.; HUANG, Z. Flammability limits of hydrogen-enriched natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 11, p. 6937–6947, 2011.

MISHRA, D. P.; RAHMAN, A. An experimental study of flammability limits of LPG / air mixtures. *Fuel*, v. 82, p. 863–866, 2003.

MOLNARNE, M.; MIZSEY, P.; SCHRÖDER, V. Flammability of gas mixtures. Part 2: influence of inert gases. *Journal of hazardous materials*, v. 121, n. A1, p. 45–49, 20 May 2005.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 5th. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

MUTH, W. A. *Effect of pressure on the flammable limits of some hydrocarbon-air mixtures*. Iowa State University of Science and Technology, 1963.

NAEGELI, D. W.; WEATHERFORD, W. D. Practical ignition limits for low molecular weight alcohols. *Fuel*, v. 68, n. 1, p. 45–48, 1989.

NASA. *Chemical Equilibrium with Applications*. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *NIST Chemistry Web Book*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

NAYAGAM, V. et al. Can cool flames support quasi-steady alkane droplet burning? *Combustion and Flame*, v. 159, n. 12, p. 3583–3588, 2012.

OHTANI, H. et al. Flammability limits of arsine and phosphine. *Combustion and Flame*, v. 76, n. 3-4, p. 307–310, 1989.

OHTANI, H. Flammability limits of silane/perfluorocarbon/nitrogen mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 17, n. 5, p. 381–383, 2004a.

OHTANI, H. Experimental study on flammability limits of perfluorocarbons in a fluorine atmosphere. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 17, n. 5, p. 377–379, 2004b.

OTTO, S. R.; DENIER, J. P. *An introduction to programming and numerical methods in MATLAB*. USA: Springer, 2005.

PAN, Y. et al. A novel QSPR model for prediction of lower flammability limits of organic compounds based on support vector machine. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 962–969, 2009a.

PAN, Y. et al. Prediction of the upper flammability limits of organic compounds from molecular structures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 10, p. 5064–5069, 2009b.

PFAHL, U. J. et al. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂O-O₂-N₂ mixtures. *Combustion and Flame*, v. 123, n. 1-2, p. 140–158, 2000.

POLING, B. E. et al. Physical and Chemical Data. In: MALONEY, J. O. (Ed.). . Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8th. ed. New York: Mc-Graw Hill, 2008. p. 517.

RARATA GRZEGORZ, SZYMCSYK JACEK, W. P. Experiments on the Upper Explosion Limits of Gaseous Alkanes-Oxygen Mixtures. *Transactions of the Institute of Aviation N^o 200*, v. 16, n. 2, p. 160–167, 2009.

RAZUS, D. et al. Estimation of LOC (limiting oxygen concentration) of fuel-air-inert mixtures at elevated temperatures by means of adiabatic flame temperatures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 45, n. 3, p. 193–197, 2006.

RAZUS, D.; MOLNARNE, M.; FUS, O. Limiting oxygen concentration evaluation in flammable gaseous mixtures by means of calculated adiabatic flame temperatures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 43, n. 6, p. 775–784, 2004.

REUTER, C. B.; WON, S. H.; JU, Y. Experimental study of the dynamics and structure of self-sustaining premixed cool flames using a counterflow burner. *Combustion and Flame*, v. 166, p. 125–132, 2016.

ROLINGSON, W. R. et al. Effect of Temperature on the Upper Flammable Limit of Methane, Ammonia, and Air Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 5, n. 3, p. 349–351, 1960.

ROWLEY, J. R.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature. *Journal of hazardous materials*, v. 186, n. 1, p. 551–557, 15 Feb. 2011.

ROWLEY, J. R.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Experimental Determination and Re-examination of the Effect of Initial Temperature on the Lower Flammability Limit of Pure Liquids. v. 59, p. 3063–3067, 2010.

SCHRÖDER, V.; MOLNARNE, M. Flammability of gas mixtures Part 1 : Fire potential. *Journal of Hazardous Materials*, v. 121, n. A1, p. 37–44, 2005.

SCOTT, B. G. S. et al. Flammability characteristics of ethylene. Bureau Of Mines, v. Report of , n. 6659, p. 10, 1965.

SEATON, W. H. Group contribution method for predicting the lower and the upper flammable limits of vapors in air. *Journal of Hazardous Materials*, v. 27, n. 2, p. 169–185, 1991.

SHEBEKO, Y. N. et al. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible–oxidizer–diluent. *Fire Safety Journal*, v. 37, n. 6, p. 549–568, Sep. 2002.

SHOSHIN, Y. L.; GOEY, L. P. H. DE. Experimental study of lean flammability limits of methane/hydrogen/air mixtures in tubes of different diameters. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 34, n. 3, p. 373–380, 2010.

SHU, G. et al. Flame temperature theory-based model for evaluation of the flammable zones of hydrocarbon-air-CO₂ mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 294, p. 137–144, 2015.

SPALDING, D. B. A theory of flammability limits and flame-quenching. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 240, p. 83–100, 1957.

TAKAHASHI, A. et al. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases. *Journal of hazardous materials*, v. 105, n. 1-3, p. 27–37, Dec. 2003.

TCI, A. Material Safety Data Sheet. Disponível em:
<<https://www.spectrumchemical.com/MSDS/TCI-M0708.pdf>>. Acesso em: 14 apr. 2016.

TERPSTRA, M. A. Flammability Limits of Hydrogen-Diluent Mixtures in Air. [s.l.] The University of Calgary, 2012.

TONG, M. MING et al. Explosion limits for combustible gases. *Mining Science and Technology*, v. 19, n. 2, p. 182–184, 2009.

URNS, S. R. *An Introduction To Combustion: Concepts and Applications* New York McGraw Hill, , 2000.

URBEN, P. G. (ED.). *Bretherick's handbook of reactive chemical hazards*. 7th. ed. New Jersey: Elsevier, 2007.

VAN DEN SCHOOR, F. et al. Explosion limits of mixtures relevant to the production of 1,2-dichloroethane (ethylene dichloride). *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 20, n. 3, p. 281–285, 2007.

VAN DEN SCHOOR, F. Influence of pressure and temperature on flammability limits of combustible gases in air. *Katholieke Universiteit Leuven*, 2007.

VAN DEN SCHOOR, F. et al. Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 573–581, 2008.

VAN DEN SCHOOR, F. et al. Flammability limits, limiting oxygen concentration and minimum inert gas/combustible ratio of H₂/CO/N₂/air mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 4, p. 2069–2075, 2009.

VAN DEN SCHOOR, F.; VERPLAETSEN, F. The upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 13, p. 2548–2552, 2007.

VAN DEN SCHOOR, F.; VERPLAETSEN, F.; BERGHMANS, J. Experimental and numerical study of the influence of pressure and temperature on the flammability limits of combustible gases in air. *European Combustion Meeting 2007*, p. 1–7, 2007.

VANDERSTRAETEN, B. et al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 56, n. 3, p. 237–246, 1997.

VATANI, A.; MEHRPOOYA, M.; GHARAGHEIZI, F. Prediction of standard enthalpy of formation by a QSPR model. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 8, n. 5, p. 407–432, 2007.

VIDAL, M. et al. A review of estimation methods for flash points and flammability limits. *Process Safety Progress*, v. 23, n. 1, p. 47–55, Mar. 2004.

VIDAL, M. et al. Evaluation of lower flammability limits of fuel-air-diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures. *Journal of hazardous materials*, v. 130, n. 1-2, p. 21–27, 17 Mar. 2006.

WANG, T.; CHEN, C.; CHEN, H. Nitrogen and carbon dioxide dilution effect on upper flammability limits for organic compound containing carbon, hydrogen and oxygen atoms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, n. 4, p. 453–464, 2010.

WEN, P. J. et al. Effects of Initial Pressure on the Flammability Limit of OX-Air Mixture with 20-L-Apparatus. The 17th annual conference of Asia Pacific Occupational Safety & Health Organization, p. 443–465, 2001.

WHITE, A. G. CXLVIII. Limits for the propagation of flame in vapour-air mixtures. Part I. Mixtures of air and one vapour at the ordinary temperature and pressure. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 121, p. 1244–1270, 1922a.

WHITE, A. G. Limits for the propagation of flame at various temperatures in mixtures of ammonia with air and oxygen. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 121, p. 1688–1695, 1922b.

WHITE, A. G. XCVI. Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures. Part III. The effects of temperature on the limits. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 127, p. 672 – 684, 1925a.

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*, v. 127, p. 48–61, 1925b.

WHITE, A. G.; PRICE, T. W. CXXXVIII. The ignition of ether- alcohol-air and acetone-air mixtures in contact with heated surfaces. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 115, p. 1462 – 1505, 1919.

WIERZBA, I.; ALE, B. B. Effects of temperature and time of exposure on the flammability limits of hydrogen-air mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, n. 12, p. 1197–1202, 1998.

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

WIERZBA, I.; HARRIS, K.; KARIM, G. Effect of low temperature on the rich flammability limits in air of hydrogen and some fuel mixtures containing hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 17, n. 2, p. 149–152, 1992.

WIERZBA, I.; KILCHYK, V. Flammability limits of hydrogen-carbon monoxide mixtures at moderately elevated temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 6, p. 639–643, 2001.

WIERZBA, I.; WANG, Q. The flammability limits of H₂-CO-CH₄ mixtures in air at elevated temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 4, p. 485–489, 2006.

WILLIAMS, F. A. *Combustion theory: the fundamental theory of chemically reacting flow systems*. 2nd. ed. California: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985.

WON, S. H. et al. Self-sustaining n-heptane cool diffusion flames activated by ozone. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 35, n. 1, p. 881–888, 2015.

WU, X. et al. Experimental and theoretical study on the influence of temperature and humidity on the flammability limits of ethylene (R1150). *Energy*, v. 52, p. 185–191, 2013.

YANG, W. Y. et al. *Applied Numerical Methods Using MATLAB®*. USA: Wiley-Interscience, 2005.

YANG, Z.; WU, X.; TIAN, T. Flammability of Trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene and its binary blends. *Energy*, v. 91, p. 386–392, 2015.

ZABETAKIS, M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. U.S. Dept of the Interior, Bureau of Mines, n. Bulletin 627, p. 1–129, 1965.

ZABETAKIS, M. G.; LAMBIRIS, S.; SCOTT, G. S. Flame temperatures of limit mixtures. *Symposium (International) on Combustion*, v. 7, n. 1, p. 484–487, Jan. 1958.

ZABETAKIS, M. G.; SCOTT, G. S.; JONES, G. W. Limits of flammability of paraffin hydrocarbons in air. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 43, n. 9, p. 2120–2124, 1951.

ZHANG, K.; MENG, X.; WU, J. Flammability limits of binary mixtures of dimethyl ether with five diluent gases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 29, n. 1, p. 138–143, 2014.

ZHAO, F. *Experimental measurements and modeling prediction of flammability limits of binary hydrocarbon mixtures*. [s.l.] Texas A&M University, 2008.

ZHAO, F. *Inert gas dilution effect on flammability limits of hydrocarbon mixtures*. [s.l.] Texas A&M University, 2011.

ZHAO, F.; ROGERS, W. J.; MANNAN, M. S. Calculated flame temperature (CFT) modeling of fuel mixture lower flammability limits. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1-3, p. 416–423, 2010.

ZHAO, F.; ROGERS, W. J.; SAM MANNAN, M. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 87, n. 2, p. 94–104, 2009.

ZHAO, P. et al. Initiation and propagation of laminar premixed cool flames. *Fuel*, v. 166, p. 477–487, 2016.

ZLOCHOWER, I. A. Experimental flammability limits and associated theoretical flame temperatures as a tool for predicting the temperature dependence of these limits. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 25, n. 3, p. 555–560, 2012.

ZLOCHOWER, I. A.; GREEN, G. M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 22, n. 4, p. 499–505, 2009.