


unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

**ESTUDO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE EM MISTURA
ETANOL-AR-DILUENTE**

Guaratinguetá - SP
2016

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

**ESTUDO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE EM MISTURAS
ETANOL-AR-DILUENTE**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr
Coorientadora: Prof. Dra. Eliana V. Canettieri

Guaratinguetá - SP
2016

E74e

Escalante, Edwin Santiago Rios

Estudo dos limites de inflamabilidade em mistura etanol ar diluente /
Edwin Santiago Rios Escalante – Guaratinguetá, 2016.

138 f : il.

Bibliografia: f. 128-133

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

Coorientadora: Prof^a Dr^a Eliana Vieira Canettieri

1. Etanol. 2. Biocombustíveis 3. Medição. I. Título

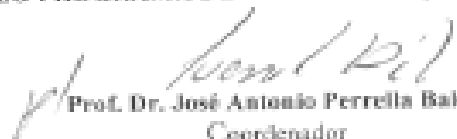
CDU 547.262(043)

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE 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


Prof. Dr. MAURÍCIO ARAUJO ZANARDI
UNESP/FEG


Prof. Dr. CHRISTIAN JEREMI CORONADO RODRIGUEZ
UNIFEI

DADOS CURRICULARES

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

NASCIMENTO	28.08.1987 – Trujillo / La Libertad - Perú
FILIAÇÃO	Wilfredo Fernando Rios Huapaya Rosa del Carmen Escalante Rodriguez
2008/2013	Curso de Graduação Engenharia Mecânica – Universidad Nacional de Trujillo

Este trabajo es dedicado a mi familia por su apoyo continuo, y especialmente a mi mama Rosa por su fortaleza y sacrificio para sacarme adelante, por sus enseñanzas y por confiar en mí siempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora de angústia, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

A minha mãe Rosa, pelo amor, carinho e apoio incondicional durante todo este tempo o que permitiu que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. João A. de Carvalho Jr, pela paciência, confiança e oportunidade brindada.

À minha co-orientadora, a Profa. Dra. Eliana Vieira Canettieri, pela sua ajuda nos momentos certos e que mais eu precisava.

Ao Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez e ao pessoal da UNIFEI do Laboratório de Máquinas Térmicas, pela ajuda e orientação durante a execução dos testes experimentais.

À Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, por me acolher em suas salas de estudo por todo esse período do mestrado o que foi uma experiência inesquecível.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha noiva Suziane pelo seu apoio incondicional. Obrigado pelo carinho, paciência e por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

Às pessoas que me brindaram de seu tempo e conhecimentos, meu orientador de graduação o Eng. Guillermo Quevedo Novoa, e amigos tanto peruanos quanto brasileiros e estrangeiros.

“Muitas falhas da vida foram dos homens que não conseguiram perceber o quão perto eles estavam do sucesso quando desistiram.”

Thomas Edison

RESUMO

Os limites superior e inferior de inflamabilidade são as concentrações máximas e mínimas de um combustível no ar, respectivamente, na qual uma chama pode se propagar, eles são considerados ferramentas chaves na predição do fogo, avaliando a possibilidade de explosão e projeto de sistemas de proteção. Existe interesse em encontrar os limites de inflamabilidade do etanol misturado com um diluente para pressões reduzidas para o futuro uso desse biocombustível em aplicações aeronáuticas tendo em conta a altitude típica de um avião comercial (<40 000 ft.). Neste trabalho foi desenvolvido experimentalmente a inflamabilidade do combustível líquido: Etanol hidratado e utilizou-se como gás diluente o nitrogênio. A bancada experimental usada, consiste de um recipiente esférico de 20 litros como câmara de aquecimento, uma fonte de ignição por faísca localizada na parte central da câmara. O líquido foi injetado com uma seringa de precisão de 1ml de volume para logo se evaporar no interior da câmara, o nitrogênio e ar foram injetados usando pressões parciais. O método para medir a inflamabilidade foi baseado na ignição elétrica e observação visual da propagação da chama conforme norma ASTM E-681. Primeiro os limites superior e inferior de inflamabilidade foram determinados para elevada temperatura (60°C) e pressão ambiente (101,325 kPa) para comparar os resultados com os dados publicados na literatura científica. Depois procedeu-se trabalhar com pressões reduzidas (80, 60, 40 e 20 kPa) para essa mesma temperatura, finalmente foram realizados testes para uma temperatura maior (110°C) para avaliar a influência da temperatura sobre os limites de inflamabilidade de misturas etanol-ar-diluente, os resultados foram plotados como função da relação e adição de nitrogênio e esses gráficos seguem a mesma tendência de trabalhos publicados na literatura científica.

PALAVRAS-CHAVE: Limites de inflamabilidade. Diluente. Etanol hidratado. Critério visual. Medição experimental.

ABSTRACT

The upper and lower limits of flammability are the maximum and minimum concentrations of a fuel in the air, respectively, in which the flame can spread; they are considered key tools for predicting fire, evaluating the possibility of explosion and protection system design. There is interest in finding the flammability limits of ethanol mixed with a diluent to reduced pressure for future use this biofuel in aeronautical applications having regard the typical height of a commercial aircraft (<40, 000 ft.). In this experimental work was carried flammability of the liquid fuel: Ethanol hydrate and used as a diluent gas nitrogen. The experimental apparatus consists of a 20 liters spherical vessel as heating chamber, a spark ignition source located in the central part of the chamber. The liquid was injected with a 1 ml syringe precision volume immediately evaporates in the chamber; nitrogen and air were injected using partial pressures. The method for flammability measuring was based in both visual observation electric ignition and flame propagation as defined by ASTM E-681. First, the upper and lower flammability limits were determined to a high temperature (60 °C) and ambient pressure (101.325 kPa) to compare the results with data published in the scientific literature. After, we proceeded to work at reduced pressures (80, 60, 40 and 20 kPa) to same temperature. Finally, tests were carried out for a higher temperature (110 °C) to evaluate the influence of temperature on the flammability limits ethanol-air-diluent mixtures, the results were plotted as a function of the relationship and adding nitrogen and these graphs follow the same trend of papers published in scientific literature.

KEYWORDS: Flammability limits. Thinner, Ethanol hydrate. Visual criteria. Experimental measurement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Método clássico para calcular a inflamabilidade de uma mistura combustível-diluyente.....	18
Figura 2 – Logística das distribuidoras no mercado interno de álcool	25
Figura 3 – Pressão produzida pela ignição de 9,6% Vol. de mistura metano-ar em um cilindro de 9 litros-ar (experimental)	28
Figura 4 – Velocidade de detonação, V ; pressão estática, P_s ; e pressão refletida, P_r ; desenvolvida pela onda de detonação propagada através da mistura hidrogênio-oxigênio em um tubo cilíndrico para pressão atmosférica e 18°C	30
Figura 5 – Aparato de 2 litros de capacidade usado para testes de limite inferior de metano, etano e propano	39
Figura 6 – Mudança da mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constantes	41
Figura 7 – Efeitos da pressão sob os limites de inflamabilidade do gás natural para 28°C.....	44
Figura 8 – Caracterização espacial e temporal de várias fontes de ignição	46
Figura 9 – Curvas para os limites de ignição e limites de inflamabilidade para metano a 26°C	48
Figura 10 – Curvas de Energia de Ignição versus Concentração de vapor do combustível para seis parafinas em ar e pressão atmosférica.	49
Figura 11 – Energia de Ignição versus Relação combustível-ar para a ignição da mistura metano-ar para 25°C y 1 atm.....	49
Figura 12 – Diagrama de Inflamabilidade para o Sistema Metano-Oxigênio-Nitrogênio para 26°C e pressão atmosférica	50
Figura 13 – Limites de inflamabilidade do metano em misturas separadas de ar com dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio, hélio e árgon.....	53
Figura 14 – Limites de inflamabilidade do metano em misturas de ar com alguns hidrocarbonetos clorados e com dióxido de carbono	53
Figura 15 – Limites de Inflamabilidade de misturas Metil Álcool-Dióxido de Carbono-Ar e Metanol-Nitrogênio-Ar para 25°C e pressão atmosférica (as curvas incompletas para 25°C e pressão atmosférica)	55

Figura 16 – Limites de inflamabilidade de várias misturas metano-gás inerte –ar para 25°C e pressão atmosférica	56
Figura 17 – Limites de inflamabilidade de misturas etanol-dióxido de carbono –ar para 25°C e pressão atmosférica	57
Figura 18 – Limites de inflamabilidade de misturas etanol-vapor de água –ar para 100°C e pressão atmosférica	57
Figura 19 – Diagrama de inflamabilidade para o sistema metano-oxigênio-nitrogênio para 26°C e pressão atmosférica	59
Figura 20 – Efeito da temperatura inicial sob limites de inflamabilidade de um sistema vapor combustível-inerte-ar a pressão atmosférica	60
Figura 21 – Limites de inflamabilidade do metano em frascos de diferentes tamanhos	66
Figura 22 – Aparato para determinar os limites de inflamabilidade de gases e vapore utilizado pela U.S. Bureau of Mines.....	67
Figura 23 – Resultado de testes em recipientes fechados perto do limite de inflamabilidade inferior em ar para condições de pressão e temperatura padrão	69
Figura 24 – Ativação do dispositivo de ignição em pequeno recinto do teste	73
Figura 25 – Comparação de dados testados perto do limite inferior de inflamabilidade do metano.....	74
Figura 26 – Métodos de testes de Inflamabilidade	75
Figura 27 – Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma DIN 51649. Determinação pelo critério visual.....	79
Figura 28 – Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma ASTM E918. Determinação pelo critério do aumento de pressão	79
Figura 29 – Critério de liberação de chama ou aureola para proclamar uma mistura inflamável de acordo com a EN1839.....	80
Figura 30 – Frasco de testes para a determinação os limites de inflamabilidade segundo ASTM E681	81
Figura 31 – Câmara de aquecimento	83
Figura 32 – Esquema da tampa de material resistente à mudança bruscas de temperatura	84
Figura 33 – Esquema do dispositivo de inflamabilidade	85
Figura 34 – Sistema de Controle	86
Figura 35 – Cilindros de nitrogênio e ar sintético para o fornecimento dos mesmos à câmara de combustão	87

Figura 36 – Tubulações e válvulas para levar o nitrogênio e ar sintético para câmara de combustão	88
Figura 37 – Bomba de vácuo utilizada para a purga dos resíduos de gases de combustão	88
Figura 38 – Sistema de aquisição de dados e monitoramento	89
Figura 39 – Inflamabilidade do etanol para pressão atmosférica para diferentes concentrações e temperaturas	93
Figura 40 – Sequência de propagação da chama para amostra de mistura 1,1 ml de etanol, 15 kPa de nitrogênio e 40 kPa de pressão ambiente.	103
Figura 41 – Propagação da chama para amostra de mistura 0,96 ml de etanol, 10 kPa de nitrogênio e 60 kPa de pressão ambiente.	104
Figura 42 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.	118
Figura 43 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.	119
Figura 44 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.	120
Figura 45 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.	121
Figura 46 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.	122
Figura 47 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.	123
Figura 48 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	133
Figura 49 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	133

Figura 50 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	134
Figura 51 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	134
Figura 52 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	135
Figura 53 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	135
Figura 54 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	136
Figura 55 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	136
Figura 56 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poderes caloríficos inferiores, valores calculados e observados de diferentes gases combustíveis.....	36
Tabela 2 – Porcentagem por massa e volume para formar o limite inferior para metano, etano e propano	38
Tabela 3 – Temperatura de autoignição de alguns hidrocarbonetos	42
Tabela 4 – Energia mínima de ignição para algumas substancias	47
Tabela 5 – Efeitos da direção da chama nos limites de inflamabilidade	62
Tabela 6 – Limites de inflamabilidade e concentração limite de oxigênio de alguns gases determinado pela ASTM E681 e EN 1839 T.....	82
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do etanol hidratado	95
Tabela 8 – Volumes de misturas inflamáveis etanol hidratado-ar.....	97
Tabela 9 – Conversão de porcentagem pressão de nitrogênio para 60°C e 101,325 kPa.	99
Tabela 10 – Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 101,325 kPa.....	107
Tabela 11 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol + nitrogênio) para 60°C e 101,325 kPa	107
Tabela 12 – Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 80 kPa.....	109
Tabela 13 – Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 60 kPa.....	109
Tabela 14 – Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 40 kPa.....	109
Tabela 15 – Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 20 kPa.....	110
Tabela 16 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 60°C e 80 KPa.....	110
Tabela 17 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 60°C e 60 KPa.....	111
Tabela 18 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 60°C e 40 KPa.....	111
Tabela 19 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 60°C e 20 KPa.....	112
Tabela 20 – Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 60 kPa.....	113
Tabela 21 – Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 40 kPa.....	114

Tabela 22 – Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 20 kPa.....	114
Tabela 23 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 110°C e 60 kPa	115
Tabela 24 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 110°C e 40 kPa.....	115
Tabela 25 – Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol+nitrogênio) para 110°C e 20 kPa.....	116
Tabela 26 – Valores dos limites de inflamabilidade para elevadas temperaturas e pressão constante	116
Tabela 26 – Resultados para coeficientes das linhas de tendência, concentração limite de oxigênio, relação crítica de inflamabilidade e ponto de inertização	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BP	British Petroleum
CLO	Concentração limite de oxigênio
CRC	Coordinating Research Council
DIM	Deutsches Institut für Normung
FAA	Federal Aviation Authority
LII	Limite Inferior de Inflamabilidade
LSI	Limite Superior de Inflamabilidade
NTSB	National Transport Safety Board
PIC	Ponto de Inertização do Combustível
RCI	Relação crítica de inflamabilidade
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP	Aumento da pressão
V	Volume
S_u	Velocidade de queimado
n	Número de moles
T	Temperatura
γ	Relação de calores específicos
M	Número de Mach
a	Velocidade do som no meio em que a onda de choque passa
C	Poder calorífico
Q	Calor liberado por um combustível
ΔH_c	Entalpia de combustão
\bar{R}	Constante universal dos gases
$^\circ$	Subscrito que denota condições padrões
C_p	Calor específico a pressão constante
C_v	Calor específico a volume constante
C_{est}	Concentração estequiométrica do produto inflamável para combustão completa no ar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	CONCEITOS PRELIMINAIS	23
2.1	O USO DO ETANOL NO BRASIL.....	23
2.2	FENÔMENO DE COMBUSTÃO.....	26
2.3	DEFINIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE.....	31
2.4	DESCRIÇÃO DO MECANISMO DE INFLAMAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	31
2.5	LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS: LEI DE LE CHATELIER	33
2.6	CALCULO EXPERIMENTAL DO LII: LEI DE BURGESS E WHELEER	35
2.7	FATORES QUE INFLUEM NA INFLAMABILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS	39
2.7.1	Influência da Temperatura	40
2.7.2	Influência da Pressão	43
2.7.3	Influência da Energia de Ignição	45
2.7.4	Influência dos gases inertes e da concentração de oxigênio	50
2.7.4.1	Influência dos gases inertes	50
2.7.4.1.1	<i>Influência dos gases inertes em hidrocarbonetos parafínicos</i>	52
2.7.4.1.1	<i>Influência dos gases inertes em álcoois</i>	55
2.7.4.2	Influência da concentração de oxigênio	58
2.7.5	Influência da direção e propagação da chama	61
2.8	DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	63
2.8.1	Método Experimental	64
2.8.1.1	Critério Visual	67
2.8.1.2	Critério do aumento da pressão	68
2.8.1.3	Relação entre os critérios de inflamabilidade	70
2.8.1.3.1	<i>Análise simplificada</i>	70
2.8.1.3.2	<i>Análise dos efeitos do dispositivo de ignição em pequenos recintos para teste</i>	72
2.8.1.4	Normas para a medição dos limites de inflamabilidade	75
2.8.1.5	Padronização e correlação para testes de inflamabilidade	77

2.8.1.6	Diferenças das normas Americana e Europeia na aplicação do critério visual	80
2.8.1.7	Diferenças das normas Americana e Europeia na aplicação do critério de aumento da pressão	82
3	DISPOSITIVO PARA DETERMINAÇÃO DA INFLAMABILIDADE DA MISTURA ETANOL HIDRATADO-AR-DILUENTE.....	83
3.1	SISTEMAS QUE COMPÕEM O DISPOSITIVO DE DETERMINAÇÃO DE INFLAMABILIDADE.....	86
3.1.1	Sistema de Controle	86
3.1.2	Sistema de fornecimento de gases	87
3.1.3	Sistema de aquisição de dados e monitoramento	89
3.1.4	Dispositivo de medição de variáveis	90
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	91
4	CALCULO DA QUANTIDADE DO VOLUME DE ETANOL PARA CRIAR UMA MISTURA INFLAMÁVEL	93
4.1	CALCULO DOS VOLUMES PARA MISTURAS INFLAMÁVEIS ETANOLHIDRATADO-AR.....	93
4.2	ADIÇÃO DE NITROGÊNIO.....	98
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
5.1	COMPORTAMENTO DA PROPAGAÇÃO DA CHAMA	102
5.2	PRESSÃO ATMOSFERICA PADRÃO	105
5.3	PRESSÕES REDUZIDAS	108
5.3.1	Adição de nitrogênio, concentração limite de oxigênio, ponto de inertização e relação crítica de inflamabilidade a 60°C	108
5.3.2	Adição de nitrogênio, concentração limite de oxigênio, ponto de inertização e relação crítica de inflamabilidade a 110°C	113
5.4	DISCUSSÃO	125
6	CONCLUSÕES	126
6.1	TRABALHOS FUTUROS	127
	REFERÊNCIAS.....	128
	APÊNDICE A	134

1 INTRODUÇÃO

Conhecendo os riscos que envolve as explosões de misturas de combustíveis gasosos e líquidos com ar, é de grande importância garantir a segurança industrial, doméstica e no setor aeronáutico (CORONADO et al., 2014). As substâncias inflamáveis, as quais caracteriza-se por ter uma reação exotérmica em presença do ar quando são expostas a uma fonte de ignição, são muito importantes até a atualidade. Vários hidrocarbonetos são extremamente voláteis em condições normais de operação. Para prevenir explosões no lugar de trabalho desses vapores inflamáveis é preciso ter conhecimento da inflamabilidade (ZHAO, 2008).

O papel da inflamabilidade caracterizando o fogo e a explosão é conhecida tanto no ambiente acadêmico quanto industrial como citado por BRITTON (2002), que faz uma revisão de 200 anos de pesquisa nesse tema e destacou os esforços e dificuldade na medição dela, mostrando a necessidade de entender o processo usando vários equipamentos para o análise da mesma (TINGGUANG MA, 2011).

Desastres de explosões como a que produziu o acidente do voo TWA 800, que aconteceu perto da costa de New York em 1996, no qual houve a explosão do tanque de combustível central pouco depois de decolar resultando em 230 pessoas mortas. A causa foi a formação de vapores no tanque de combustível do avião que chegou a um máximo do que a mistura combustível - ar contida no tanque foi aquecida pelo sistema de ar condicionado localizado na parte inferior do tanque de combustível. O incremento do combustível evaporado na região vácuca do tanque, formou uma mistura inflamável que causou o acidente (CORONADO et al., 2012). Outros desastres, como a explosão de gás natural em Connecticut (fevereiro 7, 2010), a explosão da British Petroleum no Golfo de México (abril 24, 2010) e o mais recente explosão em tanques de armazenamento de álcool e gasolina em Santos – Brasil (Abril 2, 2015) trouxe a atenção sobre a importância do entendimento das misturas inflamáveis (TINGGUANG MA, 2011).

Por outro lado, quando processamos substâncias inflamáveis, a mistura ar-combustível forma vapor no espaço acima do líquido no tanque de armazenamento. Existe uma grande variedade de casos em que pode ocorrer a explosão do gás interno, as quais são causados por fugas incontroláveis ou simplesmente por purga acidental com ar sem sistemas de inertização. A subsequente explosão pode resultar em consequências significativas (ZHAO, 2011).

Não há um parâmetro só, que define a inflamabilidade, mas os dados exatos do ponto de fulgor e limites de inflamabilidade são duas fontes de informação significativas para o desenvolvimento de práticas seguras para o manuseio de vapores e gases inflamáveis (ZHAO, 2011). Por essa razão são cruciais nas pesquisas de segurança de processos e armazenamento de químicos inflamáveis (CHEN, 2009). As substâncias inflamáveis frequentemente são fornecidas com ficha de dados para manuseio seguro (ZHAO, 2011).

Então o ponto de fulgor descreve a temperatura à qual um líquido desenvolve vapores inflamáveis. Os limites de inflamabilidade descrevem a composição do gás que pode trazer a propagação da chama. Na indústria, o fogo aparece geralmente na fase de vapor ou gás, com certa concentração de ar. Comparado com o ponto de fulgor, os limites de inflamabilidade atraem mais a atenção dos engenheiros (ZHAO, 2011), pois o conhecimento deles ajuda no projeto de sistemas de proteção e conseqüentemente evita desastres de explosão (CORONADO et al., 2012).

Segundo HANSEL (1992), os problemas mais comuns com os limites de inflamabilidade são: (1) Combustíveis simples e inerte em ar, (2) Multiplex combustíveis e um inerte (aqui o inerte ou diluente são trocados por uma espécie para não contribuir na energia térmica na combustão), (3) Combustíveis simples ou multiplex combustíveis com multiplex inertes.

Com respeito à primeira categoria, provavelmente os trabalhos iniciais nesse campo foram desenvolvidos por Zabetakis (1965), com um conjunto de valores obtidos experimentalmente com aparelhos desenvolvidos por Coward e Jones (1952) para o Departamento Governamental de Minas dos Estados Unidos (Mines Department of the US) (ZHENMING LI et al., 2011), depois Kuchta incrementou o intervalo de dados obtidos por Zabetakis (CORONADO et al., 2012), eles juntaram informação muito original de inflamabilidade para substâncias químicas de diferentes classes e assim servir de informação valiosa para aplicações industriais (TINGGUANG MA, 2011). Na literatura diferentes métodos foram fornecidos para prever os limites de inflamabilidade de químicos inflamáveis, especialmente para os limites de inflamabilidade inferiores (LII) de uma substância pura inflamável (MANNAN, 2006), como por exemplo, BRITTON (2002), que construiu um modelo que pode encontrar o limite inferior de inflamabilidade, usando o calor de combustão e o oxigênio contido nos gases combustíveis.

SHIMI (1972), estimou os limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos e álcoois tendo em conta os átomos de carbono e átomos de hidrogênio deles. Também, HIGH E DANNER (1987), apresentaram um método para prever os limites de inflamabilidade superiores de gases inflamáveis e SUZUKI E ISHIDA (1995). Para isso, aplicaram a técnica de redes neurais para prever os limites de inflamabilidade de compostos orgânicos.

Com respeito à segunda categoria, a regra de Le Chatelier's desenvolvida para encontrar os limites inferiores de inflamabilidade, é amplamente utilizada para prever aproximadamente os limites superiores (LE CHATELIER & BOUDOUARD, 1898).

Em um estudo anterior feito por KONDO et al. (2005), foram aplicadas essas equações para encontrar os limites de inflamabilidade de 50-50 misturas binárias para um número de gases inflamáveis típicos, se encontrando excelentes resultados para os limites de inflamabilidade inferiores e uma razoável aproximação para os limites superiores de inflamabilidade.

LIEKHUS (2000), analisou um método de predição para os limites de inflamabilidade de misturas baseadas na fórmula de Le Chatelier combinada com as contribuições desse método.

Como dito anteriormente a regra de Le Chatelier é muito usada para estimar os limites de inflamabilidade de uma mistura composta de gases inflamáveis (MASHUGA E CROWL, 2000), não obstante, misturas complexas compostas por gases inflamáveis e não inflamáveis também são formadas em processos industriais, como por exemplo, o processo de inertização, que é um processo no qual se adiciona um gás inerte em uma mistura de combustíveis para alterar os limites de inflamabilidade e reduzir a concentração de oxigênio abaixo da concentração limite de oxigênio (CLO) com o propósito de diminuir os riscos de explosão. Por exemplo no setor aeronáutico, para a prevenção efetiva do fogo e explosões de combustíveis armazenados em tanques de grande volume, o tratamento por inertização, em tanques de armazenamento ou processamento, foi recomendado pela Federal Aviation Authority (FAA) e a National Transport Safety Board (NTSB) (ZHAO, 2011)

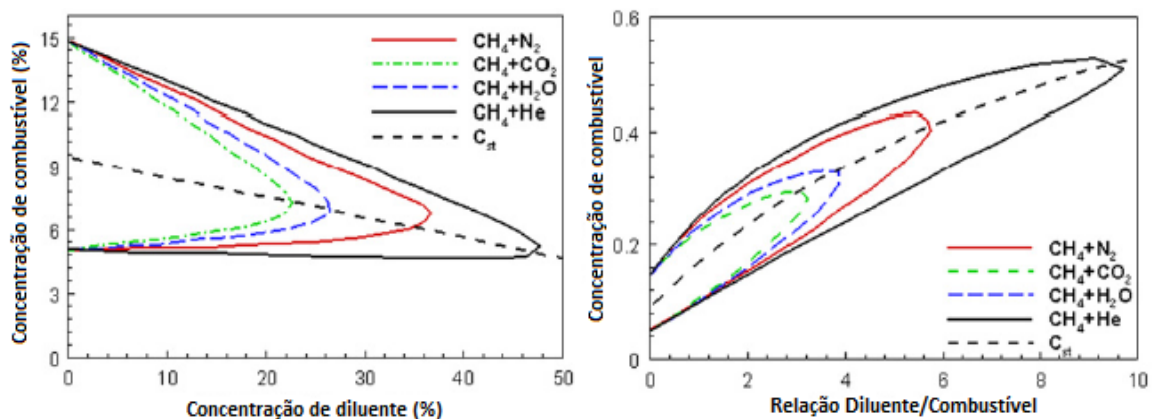
Em processos industriais o gás inerte usualmente usado é nitrogênio ou dióxido de carbono, mas em alguns casos o vapor de água pode ser utilizado (CHEN et al., 2010). Todo esse processo envolve a terceira categoria e por tanto a regra de Le Chatelier não pode ser usada diretamente.

Para aplicar essa regra à inflamabilidade de um pseudo combustível, é estabelecido a incorporação de um inerte (TINGGUANG MA, 2011), isso explica porque muitas pesquisas se dedicaram ao tópico de predição dos limites de inflamabilidade de misturas com gases inertes (CHEN et al., 2010).

Em processos industriais o gás inerte é usualmente nitrogênio ou dióxido de carbono, mas em alguns casos o vapor de água pode ser utilizado (CHEN et al., 2010), todo esse processo envolve a terceira categoria, pelo tanto a regra de Le Chatelier não pode ser usada diretamente, para poder aplicar essa regra à inflamabilidade de um pseud. combustível, é estabelecido a incorporação de um inerte (TINGGUANG MA, 2011), isso explica porque muitas pesquisas se dedicaram ao tópico de predição dos limites de inflamabilidade de misturas com gases inertes (CHEN et al., 2010).

Zabetakis (1965) e Haessler (1989) direcionaram a contribuição de um diluente unindo um combustível com um diluente para produzir um novo pseudo combustível. A inflamabilidade desse pseudo combustível é referenciado em um diagrama de inflamabilidade de diluente-combustível, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Método clássico para calcular a inflamabilidade de uma mistura combustível-diluente



Fonte: (TINGGUANG MA, 2011)

Não obstante, primitivo e impreciso, esse diagrama ajuda a determinar a inflamabilidade de uma mistura combustível-diluente, fazendo da regra de Le Chatelier mais aplicável universalmente (TINGGUANG MA, 2011).

O procedimento de diluir um gás combustível com um gás inerte, poderia também ser considerado como um processo de mistura de um gás inflamável e um gás inerte (CHEN et al., 2010) e pode ser entendido de duas formas diferentes. A primeira, é a diluição do combustível com gás inerte e a segunda é a diluição do ar com gás inerte (KONDO et al., 2005).

KONDO et al. (2005), tentaram modificar a equação de Le Chatelier para o caso de misturas de gases inflamáveis e gases inertes. As seguintes suposições foram incluídos no trabalho dele:

- (1) Para o limite inferior de inflamabilidade (LII), o calor de combustão por mol da mistura gás combustível/gás inerte é igual ao calor de combustão por mol de gás combustível puro vezes a fração molar de gás combustível na mistura (ou seja, adicionando gás inerte ao gás combustível, não muda o mecanismo de reação para o limite inferior de inflamabilidade).
- (2) O calor é o mesmo para todas as misturas (limites) no limite inferior de inflamabilidade.
- (3) O gás combustível reage completamente quando a combustão tem lugar no limite inferior de inflamabilidade.
- (4) Para o limite superior de inflamabilidade, a relação entre o número de moles de oxigênio requerido para queimar um mol da mistura gás combustível-gás inerte, pelo número de moles de oxigênio requerido para queimar um mol de gás combustível puro é igual à fração molar do gás combustível na mistura gás inerte-gás combustível (ou seja, adicionando o gás inerte ao gás combustível não há mudança no mecanismo de reação para o limite superior de inflamabilidade).
- (5) O oxigênio reage completamente quando a combustão tem lugar no limite superior de inflamabilidade (LSI)
- (6) O calor liberado é o mesmo para todas as misturas no limites superior de inflamabilidade (LSI).

Não obstante, como os modelos desenvolvidos por ele são empíricos, uma considerável quantidade de dados experimentais é necessário para estimar os parâmetros no modelo correspondente para uma maior certeza nas predições. Assim, para gases inflamáveis com poucos dados experimentais reportados, estimar os parâmetros de cada modelo correspondente com suficiente grão de certeza para a predição deles resulta quase um reto (CHEN et al., 2010).

Então com toda essa informação, podemos perceber que a extensão da regra de Le Chatelier não é aplicável para casos que não foram testados. Então, sem uma maneira direta de calcular a inflamabilidade de uma mistura gás combustível-gás inerte, uma pessoa pode utilizar complexos logaritmos para cálculos termodinâmicos, como os feitos na pesquisa de MELHEM (1997), o qual não é conveniente para trabalhadores que tem calculadoras simples em lugar de computadores para inspeção de campo. Não obstante, os computadores são ferramentas muito poderosas e é necessário mais treino para o uso delas (TINGGUANG MA, 2011).

Por tanto, é uma necessidade ainda encontrar um método simples que seja comparável com a regra de Le Chatelier e adequada para estimação de campo, mas que tenha maior aplicação universal para o propósito de análise de perigo (TINGGUANG MA, 2011).

Existem também dados dos limites de inflamabilidade para misturas gás combustível/ar/gás inerte que estão disponíveis na literatura para vários grupos de substâncias químicas puras, mas as vezes as condições experimentais não são representativas das condições reais do processo em estudo (VIDAL et al., 2006), ou seja, que adicionalmente na literatura são mostrados diagramas para essas misturas inflamáveis, mas também são obtidos para condições ambientais, ou seja, 298K e pressão atmosférica (ZHENMING LI et al., 2011).

Poucos dados são disponíveis para limites de inflamabilidade em outras condições que não sejam as normais (ZHENMING LI et al., 2011), como: diferença de temperaturas e pressões iniciais, variação da concentração de oxigênio, e diluição com gás inerte, nos quais os dados dos limites de inflamabilidade são escassos e muitas vezes indisponíveis (ZHAO, 2011).

Não obstante, em um número de processos, misturas inflamáveis gás combustível/ar com ou sem diluente podem existir em diferentes condições, assim como altas temperaturas ou pressões reduzidas. Por exemplo, na indústria química, quando temperaturas baixas são requeridas, é usado o vácuo para aumentar a velocidade de secagem. Nesse caso, se a umidade é um líquido inflamável, então uma mistura de gás inflamável pode ser criado, com consequência de risco de deflagração (ZHENMING LI et al., 2011).

No caso da indústria aeronáutica, quando se trabalha com limites de inflamabilidade, tem que se ter em conta os seguintes detalhes: mudança de altitude, mudança de temperatura, mudança do espaço vazio do tanque, ventilação do tanque, mudança do estado do combustível (spray) por agitação do mesmo como consequência do movimento do avião e a mistura de combustível nas operações de abastecimento de combustível para a aeronave (CORONADO et al., 2012).

A variação da pressão foi sugerido como uma opção para mudar as operações fora do limite de inflamabilidade (é conhecido em Zabetakis que se a pressão é suficientemente pequena ou diminui o suficiente a mistura inflamável não sustenta a combustão). Infelizmente como dito antes, os dados desses limites são muito escassos (ZHENMING LI et al., 2011).

Então, prever os limites de inflamabilidade de misturas gás combustível/ar/gás inerte como uma função da pressão e temperatura é de grande interesse.

Considerando que o Brasil é um produtor em grande escala de etanol do mundo e com muita experiência no uso de biocombustíveis, o uso de etanol na indústria e no setor aeronáutico brasileiro é amplamente justificada. O conhecimento dos limites de inflamabilidade do etanol e a diluição dele com gás inerte ajudará a manter a segurança e criar regras para o uso deste biocombustível de maneira geral.

Como foi observado, vários métodos preditivos para a determinação dos limites de inflamabilidade de misturas gás combustível- gás inerte estão disponíveis e podem ser encontrados na literatura, não obstante todos esses métodos serem avaliados com resultados obtidos experimentalmente o que faz da experimentação um método importante para essas determinações. Não obstante, a determinação experimental dos limites de inflamabilidade de misturas combustível-ar-diluyente são muito dependentes dos aparelhos e a metodologia usada.

Nesta pesquisa a medição dos limites de inflamabilidade do etanol hidratado foi feita utilizando uma câmara de aquecimento que foi construída baseada na norma americana ASTM E-681, para depois ser adicionado o gás inerte, nesse caso o nitrogênio, à mistura etanol hidratado/ar. Essa câmara de aquecimento foi instalada e operada no Laboratório de Maquinas Térmicas da Universidade Federal de Itajubá (FAPEMIG - Projeto N^o TEC-APQ-00467-11).

Considerando o fato que os testes foram feitos com baixas energias de ignição e pequenos volumes de amostra, poderia ser que a inflamabilidade de alguns combustíveis sejam imperceptíveis. Então na prática comum é utilizada uma videocâmara de alta velocidade com a finalidade de analisar as imagens para os pontos testados no mesmo laboratório.

O presente trabalho tem como objetivo geral entender o conceito de inflamabilidade de combustíveis, assim como o seu mecanismo de inflamação e os fatores que influem na ignição deles, especialmente em presença de um gás inerte.

Os objetivos específicos são:

- Realizar o estudo de caso da inflamabilidade do etanol hidratado e a influência da adição de nitrogênio sobre os seus limites para pressão ambiente (101,325 kPa) e para uma faixa de baixas pressões (80, 60, 40 e 20 kPa) para temperaturas de 60°C e 110°C, isso como uma medida de proteção e segurança para evitar riscos de explosões.
- Descrever o comportamento que tem tanto o LII quanto LSI em presença de nitrogênio como gás inerte.
- Encontrar o ponto de interseção dos limites de inflamabilidade, conhecido como concentração mínima de oxigênio (CMO) e sobre o qual não existe propagação da chama. Adicionalmente encontrar esses valores para baixas pressões e elevadas temperaturas.
- Encontrar uma maneira mais simples e direta de calcular a inflamabilidade de misturas etanol hidratado-ar-nitrogênio sem necessidade de utilizar complexos algoritmos para cálculos termodinâmicos.

Para alcançar esses objetivos, este trabalho foi dividido em seis capítulos. No capítulo um, explica-se a importância do conhecimento da inflamabilidade de combustíveis. No capítulo dois, são desenvolvidos conceitos básicos de combustão assim, como o mecanismo de inflamação de combustíveis, também faz-se uma diferença entre os critérios e normas utilizadas para classificar um combustível como inflamável. No capítulo três, faz-se a descrição da bancada experimental utilizada para encontrar os limites de inflamabilidade da mistura etanol hidratado/ar/nitrogênio. No capítulo quatro, explica-se a metodologia para calcular as quantidades mínimas e máximas de etanol hidratado, que é inflamável, quando é misturado com o ar. Esse cálculo também é feito para obter as quantidades de nitrogênio que vai-se misturar com o etanol hidratado/ar para pressão atmosférica, pressões reduzidas e elevadas temperaturas. No capítulo cinco são apresentadas os resultados e discussão do trabalho. Finalmente, no capítulo seis são apresentadas as conclusões e os trabalhos futuros para este tema.

2. CONCEITOS PRELIMINAIS

Neste capítulo, será inicialmente apresentada uma breve história do uso do etanol no Brasil, depois, serão descritos os aspectos elementares do fenômeno da combustão, assim como o mecanismo de inflamação de combustíveis usando informações técnicas reportadas na literatura. Também serão apresentadas os critérios, as correlações experimentais e os métodos ASTM E681 (ASTM, 1985), ASTM E2079 (ASTM, 2001), ASTM E918 (ASTM, 2011) para a determinação dos limites de inflamabilidade.

2.1 O USO DO ETANOL NO BRASIL

No último quarto do século XIX, iniciou-se a produção de etanol em larga escala no Brasil com as sobras da melação da indústria do açúcar, o que ampliava a capacidade produtiva do país (LIMA, 2001). Em 1929, a grande crise internacional afetou seriamente as economias de todos os países. No Brasil, a indústria sucroalcooleira não ficou a salvo. Sobrava açúcar e faltavam divisas para a aquisição de combustível líquido. Com a construção da primeira destilaria de álcool anidro, o Governo Federal, através do decreto nº19717 de 1929, estabeleceu-se a obrigatoriedade da mistura de 5% de etanol na gasolina, como medida de amparo à lavoura canavieira (BARROS, 2005).

O Brasil, motivado pelo primeiro choque de preços do petróleo no mundo, pela queda nos preços do açúcar e pela necessidade de aproveitar a ociosidade do parque industrial sucroalcooleiro, criou um programa de incentivo à produção de álcool para fins carburantes, chamado Proálcool.

Com as graves crises sofridas pelo setor petrolífero durante as fases do Proálcool, a indústria alcooleira desenvolveu tecnologia de ponta e infraestrutura de abastecimento, porém não são capazes de substituir, ainda, todo o consumo do petróleo do País. Mas o álcool apresenta uma opção estratégica viável para complementar a matriz energética nacional, dotando-a de capacidade para enfrentar, sem grandes prejuízos, períodos de instabilidade de preços e suprimentos de petróleo.

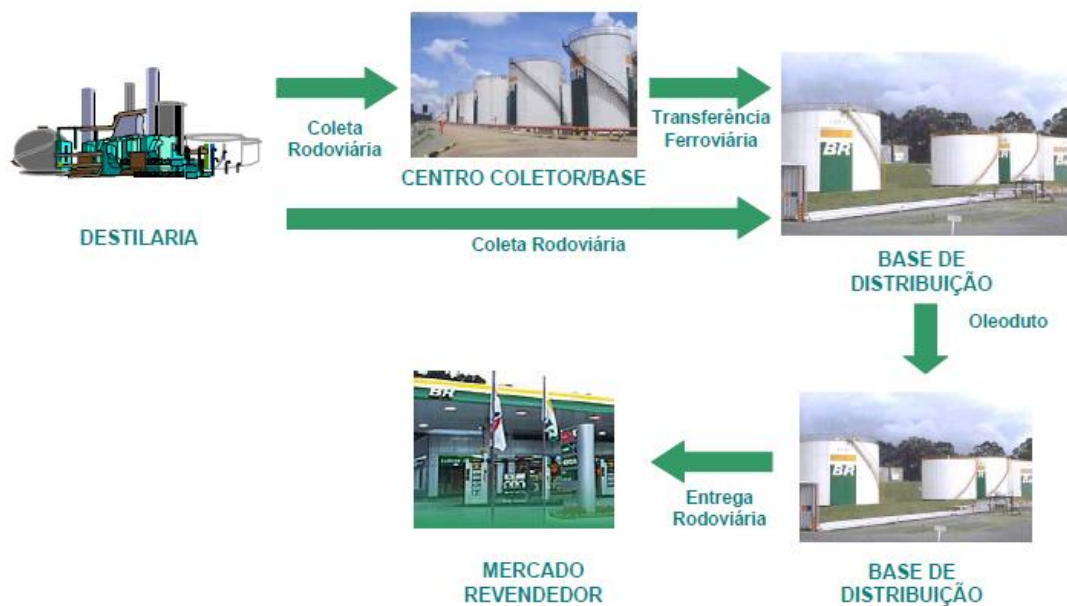
O Programa Nacional do Álcool-Proálcool iniciado em 1975 foi concebido para garantir o fornecimento de energia, bem como para apoiar a indústria açucareira pela diversificação da produção, depois da queda do preço do açúcar em 1974. Naquela ocasião, em 1978, foi criado o primeiro automóvel movido exclusivamente a álcool, um Fiat 147 (MOREIRA E GOLDEMBERG, 1999).

No ano de 2002, foi apresentado o primeiro veículo com motor *flex-fuel*, modelo desenvolvido por empresas alemãs e produzidas em série no Brasil a partir de março de 2003. Motores *flex-fuel* são movidos a gasolina, e etanol ou com uma mistura dos dois. Em março de 2004, 16% dos veículos novos vendidos no Brasil já eram equipados com esse tipo de motor. Em fevereiro de 2006 já havia 76,6%, em novembro de 2007, 86,1%, e no 2008 mais de 92%. Desde então é possível fazer a escolha do tipo de combustível de acordo com o preço (KOHLHEPP, 2010).

Com o desenvolvimento do carro a álcool, a engenharia automotiva brasileira passou por um importante esforço tecnológico para adequar veículos de ciclo Otto para o uso do etanol nas diversas condições climáticas do País. Progressos técnicos na produção sucroalcooleira, o esforço de universidades e centros de pesquisa, públicos e privados, levaram a uma notável evolução científica e tecnológica nacional na área (PEREIRA et. al, 2008). Porém com o mercado de etanol agitado grandes empresas de energia e de alimentos passaram a investir no setor. Nesse sentido, a Petrobras deu um passo decisivo em 2009, quando criou a subsidiária Petrobras Biocombustíveis (VINICIUS, 2013).

No dia 12 de novembro de 1971 foi fundada a Petrobras Distribuidora S.A. ou simplesmente BR, sediada no Rio de Janeiro, é uma sociedade anônima de capital fechado, subsidiária integral da Petróleo Brasileiro S.A.-PETROBRAS, atua principalmente no segmento de distribuição e comercialização de combustíveis derivados do petróleo, como óleo diesel, gasolina, QAV (querosene de aviação); e desde 1979 começou a comercialização de álcool hidratado como combustível para automóveis (PETROBRAS..., 2008, p. 3). Segundo Fernando Cunha (2003), para o mercado interno de álcool, a logística das distribuidoras é mostrada na Figura 2:

Figura 2 - Logística das distribuidoras no mercado interno de álcool



Fonte: (Fernando Cunha, 2003).

No transporte e armazenamento do petróleo, derivados, álcool e gás natural, a Petrobras atua por meio da subsidiária integral Petrobras Transporte S.A. ou Transpetro, criada em 12 de junho de 1998. A empresa desempenha um papel estratégico, pois dispõe de soluções integradas de logística e de flexibilidade operacional que proporciona vantagem competitiva (PETROBRAS..., 2008, p. 3).

O álcool, além do destaque no setor energético, expandiu-se para outras áreas, como a química fina, conhecida como a alcoolquímica. O etanol ocupa um papel importante na substituição do petróleo, como fonte de energia e de matérias primas, a importância deste combustível fez que a Petrobras e parceiros privados anunciassem em 01 de março de 2011 a criação da Logum Logística S/A, que passou a ser responsável da implantação de um abrangente sistema logístico multimodal para o transporte e armazenagem do etanol. A empresa começou a operar no final do 2012, mediante investimentos de R\$ 6 bilhões até 2020 (DIARIO DO COMERCIO, 2011).

2.2 FENÔMENO DE COMBUSTÃO

Segundo Carvalho Júnior e McQuay (2007), o processo de combustão caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e o oxidante, acompanhada por liberação de calor. Também o calor de combustão ou poder calorífico fornece a quantidade de energia liberada por unidade molar ou mássica de combustível em uma reação de oxidação total, a qual é definida como combustão completa (MARMENTINE, 2010).

O calor produzido na combustão e o volume dos gases de exaustão são responsáveis pela geração de energia e trabalho, respectivamente. Devido a essas importantes implicações práticas, o fenômeno de combustão tem sido extensivamente explorado. Para o efeito de cálculos destas propriedades (cálculos estequiométricos e balanços de energia) é geralmente suficiente que se representem as reações de combustão através de um mecanismo que envolve uma única etapa de reação. Nestas reações, independentemente do combustível, os elementos C, H e S são responsáveis pela liberação de calor e são sempre oxidados a CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , respectivamente.



Recentemente, principalmente devido aos problemas ambientais associados à queima de combustíveis, tais como formação de óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, óxido de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e material particulado, a combustão tem sido tratada de forma mais complexa, por meio de mecanismos detalhados envolvendo uma quantidade expressiva de reações químicas elementares. A fim de que se tenha uma ideia da complexidade do fenômeno e do grau de profundidade com que a combustão é tratada de forma contemporânea, basta imaginar que mesmo no caso de queima de um combustível puro como o metano, o mecanismo cinético envolve aproximadamente 58 reações elementares (MARMENTINE, 2010).

O fenômeno da combustão pode ser dividido em quatro fases:

1. Ignição da mistura.
2. Formação da chama.
3. Propagação da chama.
4. Extinção da chama

Para que ocorram essas quatro fases, além de uma fonte de ignição precisa-se que a mistura gás-vapor esteja dentro do intervalo de inflamabilidade. Quando estas condições são alcançadas, uma onda de combustão, que se caracteriza pela visualização de uma chama estável, pode-se propagar devido à transferência de calor e de difusão em uma zona de aproximadamente 1,0 mm delimitada entre reagentes e produtos (KUO, 1986).

Quando a velocidade desta onda é subsônica é dito que ocorreu um fenômeno de deflagração. Nestes casos, uma diferença de pressão de aproximadamente de 8:1 é estabelecida entre reagentes e produtos. Um fenômeno muito mais agressivo, reportado na literatura como detonação ou explosão, é observado quando a velocidade de onda ultrapassa a velocidade do som (supersônica). Nesta situação, a pressão atinge valores aproximadamente 40 vezes maiores que os valores da pressão da mistura reagente (MARMENTINE, 2010).

A distância requerida para que uma deflagração dê transito a uma detonação depende da mistura inflamável, temperatura, pressão, recinto e a fonte de ignição. Com a potência suficiente da fonte de ignição, a detonação pode ocorrer imediatamente depois sobre a ignição, até mesmo a céu aberto. No entanto, a energia de ignição requerida para iniciar a detonação é usualmente maior em magnitude que o necessário para iniciar uma deflagração (ZABETAKIS, 1965).

Para uma deflagração que ocorre em um recinto esférico de volume V com ignição central, o aumento da pressão aproximado ΔP para qualquer instante t depois da ignição será dada pelas equações (7) e (8):

$$\Delta P = KP_1 \frac{S_u^3 t^3}{V} \leq P_m \quad (7)$$

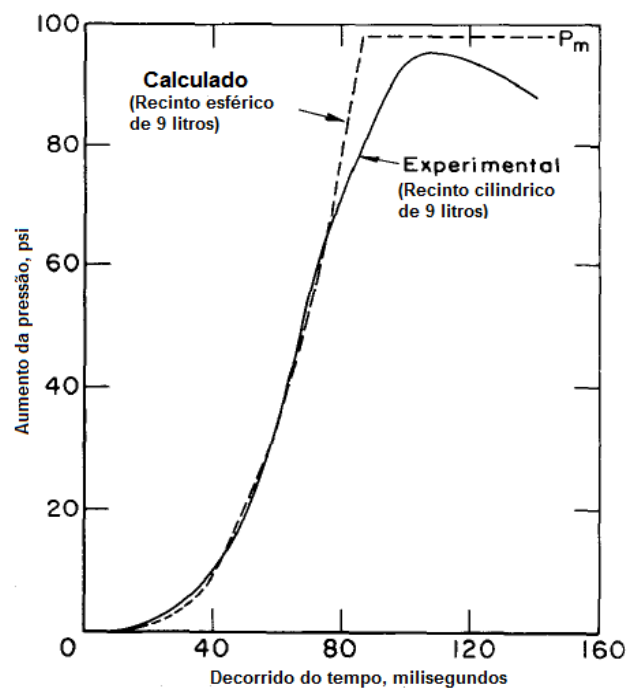
$$P_m = P_1 \frac{n_b T_b}{n_1 T_1} = P_1 \frac{M_1 T_b}{M_b T_1} \quad (8)$$

Sendo que, K é uma constante, S_u é a velocidade de queimado, P_1 é a pressão inicial, P_m é a pressão máxima, T_1 é a temperatura inicial, n_1 é o número de moles do gás na mistura inicial, n_b é o número de moles do gás queimado, \overline{M}_1 é o peso molecular médio da mistura inicial, \overline{M}_b é o peso molecular médio dos gases queimados, e T_b é a temperatura (adiabática) final dos produtos.

Com outros recintos, ou com uma ignição não central, a frente de chama é perturbada pelas paredes antes que a combustão seja completada, motivo pelo qual a pressão calculada não pode se esperar que seja aproximada à pressão real, inclusive em um recinto esférico. A frente de chama não é realmente esférica, pelo que as paredes perturbam a chama antes que a combustão seja completada (ZABETAKIS, 1965)

A Figura 3 mostra a pressão desenvolvida pela combustão de uma mistura estequiométrica de metano-ar (ignição central) em um cilindro de 19,7 cm de diâmetro e 9 litros em volume.

Figura 3 - Pressão produzida pela ignição de 9,6% Vol. de mistura metano-ar em um cilindro de 9 litros-ar (experimental)



Fonte: (Zabetakis, 1965)

A pressão calculada para um recinto cilíndrico é incluída para ser comparada com a pressão obtida em um recinto esférico, ambos de 9 litros, K na equação (7) foi avaliada da curva experimental para 70 milissegundos, a curva calculada seguiu à curva experimental até aproximadamente 75 milissegundos, depois do qual a curva experimental se separou. Isso sugere que a frente de chama foi afetada pelas paredes do frasco cilíndrico, no caminho a pressão diminui e a curva experimental caiu antes que a curva calculada (ZABETAKIS, 1965).

Além disso, uma vez que os gases de combustão foram sendo resfriados, a pressão máxima caiu antes que o valor calculado. O mínimo tempo decorrido (em milissegundos) requerido para alcançar a pressão máxima é aproximada por $75\sqrt[3]{V}$ para hidrocarbonetos parafinas e misturas de combustíveis assim como a gasolina; sendo V o volume em pés cúbicos nesse caso (ZABETAKIS, 1965).

No caso da detonação Wolfson (1956) e Dunn (1959) propuseram a relação de pressões P_2/P_1 pela equação (9):

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{\gamma_2 + 1} (\gamma_1 M_1^2 + 1) \quad (9)$$

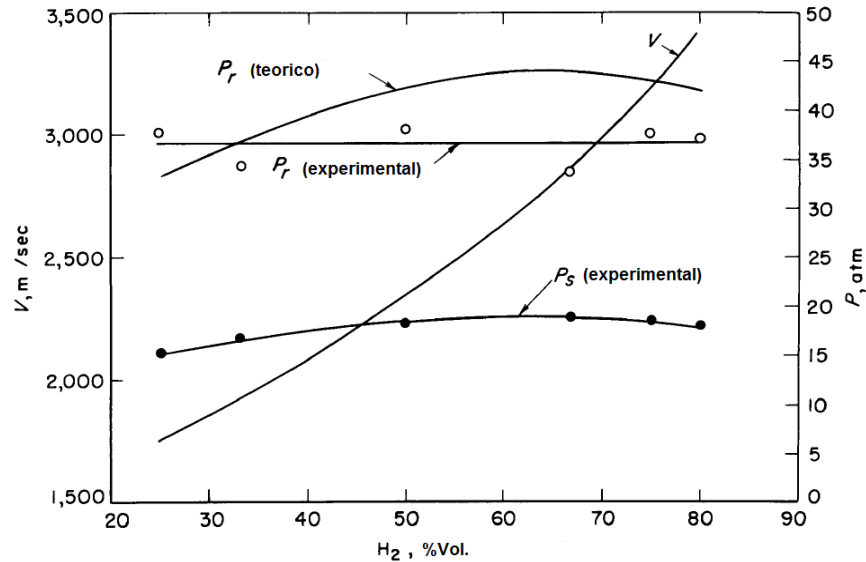
Sendo que, γ_2 é a relação de calores específicos (coeficiente adiabático) dos gases queimados, γ_1 é a relação de calores específicos (coeficiente adiabático) da mistura inicial, e M_1 é o número de Mach da onda de detonação com respeito à mistura inicial. M_1 é dado em termos das temperaturas T e pesos moleculares W das misturas inicial e final pela equação (10):

$$\frac{(\gamma_1 M_1^2 + 1)^2}{\gamma_1 M_1^2} = \frac{(\gamma_2 + 1)^2 T_2 W_1}{\gamma_2 T_1 W_2} \quad (10)$$

Wolfson (1956) e Dunn (1959) desenvolveram gráficos gerais para simplificar a obtenção da relação de pressões assim como a massa específica e a relação temperatura/peso molecular através da onda de detonação e a energia liberada na mesma (ZABETAKIS, 1965).

Vários pesquisadores mediram e calcularam a detonação e a pressão refletida que resultam das ondas de detonação. Na Figura 4 mostra-se os dados de Stoner e Bleakney (1948) para velocidade de detonação, pressão de detonação e pressão refletida desenvolvida pela onda de detonação propagada através da mistura hidrogênio-oxigênio para pressão atmosférica e 18°C.

Figura 4 - Velocidade de detonação, V ; pressão estática, P_s ; e pressão refletida, P_r ; desenvolvida pela onda de detonação propagada através da mistura hidrogênio-oxigênio em um tubo cilíndrico para pressão atmosférica e 18°C



Fonte: (Zabetakis, 1965)

A pressão produzida pela deflagração ou a detonação é suficiente para destruir um recinto (reator, prédio, etc.). Como dito anteriormente uma deflagração pode produzir um aumento da pressão de 8:1 e uma detonação produzir um aumento da pressão de 40:1 (pressão refletida). Como a maioria de estruturas podem se destruir por pressões de 2 ou 3 psi, então não surpreende que inclusive estruturas de concreto reforçado possam ser completamente destruídas por explosões perto do limite inflamável da mistura (ZABETAKIS, 1965).

Jacobs e Coworkers (1957) estudaram o dano potencial da onda de detonação em detalhe. Eles consideraram os princípios envolvidos em ruptura de tubos e recipientes por detonação e a relevância da engenharia e metalurgia nos dados de explosão.

Quando a detonação causa a falha de um recinto, a onda de choque pode se propagar para fora a uma razão determinada pelas características do meio através do qual é transmitida e a energia disponível. Se a velocidade da onda de choque V é conhecida, a sobrepressão resultante, é dada pela equação (11):

$$P - P_0 = P_0 \left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right] \left[\frac{V}{a} - 1 \right] \quad (11)$$

Na qual, γ é a relação de calores específicos e " a " é a velocidade do som no meio através do qual a onda de choque passa. Para outros autores é muito importante considerar o design de laboratórios adequados e estruturas para prevenir danos fragmentais em áreas circundantes (ZABETAKIS, 1965).

2.3 DEFINIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

O limite de inflamabilidade, às vezes conhecido como limite de explosão, “é o intervalo de concentração no qual a substância inflamável pode produzir fogo ou explosão quando uma fonte de ignição (faísca ou chama piloto) está presente”. A concentração no ar é geralmente expressa como a porcentagem de combustível por unidade de volume em fase gasosa, ou seja o estado da mistura combustível é idealmente independente do volume do recipiente em que está confinado o gás e da potência da fonte de ignição. Especificamente, o limite de inflamabilidade é classificado em dois tipos: (i) O Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), acima do qual a mistura é muito rica em combustível para queimar; (ii) O Limite Inferior de Inflamabilidade (LII), abaixo do qual o oxigênio, na mistura, está em excesso e o combustível é muito pobre para queimar (ZHAO, 2011), em ambos casos não se consegue a propagação da chama.

2.4 DESCRIÇÃO DO MECANISMO DE INFLAMAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Supondo que uma pequena proporção de gás combustível está presente, então uma pequena quantidade de calor por unidade de volume de mistura é liberada quando a camada circundante à fonte de calor inicial é inflamada, e os produtos de combustão transmite calor para um considerável volume de gases inertes. Portanto o número de colisões entre moléculas de gás combustível e de oxigênio que são quimicamente aproveitáveis é pequena (BURGESS; WHELEER, 1911).

Esses colisões ocorrem só nas vizinhanças da fonte de calor inicial, em torno a qual uma auréola ou “tampa” será formada, com um tamanho dependente da natureza e quantidade do gás combustível presente, então à medida que se aumenta a proporção do gás combustível (como por exemplo no LSI), uma maior quantidade de calor é envolvido por unidade de volume da mistura e um menor volume de gás inerte está presente para absorve-lo, até um ponto no qual a quantidade de energia contida nos produtos de combustão de qualquer camada dada é o suficiente para chegar até a temperatura de ignição da camada adjacente. A chama logo é propagada de camada para camada em toda a mistura sem a necessidade da presença contínua da fonte de calor que iniciou a inflamação, e a mistura é chamada de “inflamável” ou “explosiva” de acordo à rapidez de sua propagação. (BURGESS; WHELEER, 1911).

Baseado nisso, Burgess e Wheeler (1911), consideram ao limite inferior de uma mistura combustível-ar como aquele volume (dessa mistura), que em condições de combustão, desenvolve calor suficiente para aumentar até a temperatura de ignição um volume igual. Existem pelo menos três fatores que determinam essas condições:

- 1.O poder calorífico do gás.
- 2.O volume relativo e calor específico dos gases diluentes.
- 3.A temperatura de ignição da mistura.

Segundo Burgess e Wheeler (1911), desses três fatores o primeiro é que apresenta maior influência, para as series de hidrocarbonetos parafínicos, C_nH_{2n+2} . Quando n é pequeno o poder calorífico do gás é muito menor que quando n é grande. Para um valor maior de n , um menor volume de gás presente no ar será necessário para formar uma mistura no limite inferior. Isso também significa que para valor maior de n , maior será o volume de gases inertes presentes por unidade de volume de mistura.

Por outro lado, como indicado pelas determinações feitas por Coward (1914) e Dixon (1958), a temperatura de ignição dos hidrocarbonetos parafínicos caem ligeiramente a medida que as series vão se incrementando. Por tanto o efeito de um incremento nesses dois últimos fatores mencionados (volume de gases inertes e temperatura de ignição) é pequeno em comparação com os efeitos de um incremento no poder calorífico do gás e eles operam em direção oposta (BURGESS; WHELEER, 1911).

Finalmente, para assegurar a propagação da chama é necessário:

1. A fonte de calor inicial deveria ser de um volume, intensidade e duração suficiente para aumentar a temperatura até um valor maior que (ou igual) à temperatura de ignição da mistura na vizinhança imediata da camada de gases.
2. A energia térmica contida nos produtos de combustão dessa primeira camada deveria ser suficiente para elevar a temperatura da camada adjacente até sua temperatura de ignição.

Takahashi et al. (2003) faz uma descrição do mecanismo de inflamação do metano e propano testados em frascos de diferentes tamanhos, segundo ele, quando a concentração do gás se aproxima ao limite de inflamabilidade a combustão chega ser fraca e nas vizinhanças uma chama fina viaja até o topo do recipiente. Como a chama fina sobe desde o ponto de ignição até o topo do recipiente o gás não queimado enche o espaço circundante e é aquecido no caminho pela chama fina, ao mesmo tempo o gás quente queimado é acumulado na região central logo abaixo do topo do recipiente para produzir uma zona quente de reação, logo uma pré energização da chama pode ou não se iniciar na zona de reação quente e começar a propagação da chama para baixo e causar uma explosão. Então, para que aconteça esse fenómeno depende de dois fatores:

1. Acumulação do gás quente queimado que pré energiza a chama inicial
2. Aquecimento do gás não queimado o qual ajuda à propagação da chama para baixo em misturas perto da concentração limite.

2.5 LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS: LEI DE LE CHATELIER

Le Chatelier (1891) foi o primeiro em propor uma regra empírica para calcular os limites de inflamabilidade de uma mistura de combustíveis. Esse método é amplamente usado até a atualidade e é mostrado nas equações (12) e (13) tanto para o limite inferior de inflamabilidade (LII) quanto para o limite superior de inflamabilidade (LSI):

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

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

Onde C_1, C_2, \dots, C_i (% , base volumétrica) são as proporções de cada gás na mistura gasosa sem ar (KUCHTA, 1985).

Se dois hidrocarbonetos formarem, individualmente, misturas com ar, ambas no limite inferior de inflamabilidade, pode-se provar usando a lei de Le Chatelier, que se essas misturas forem adicionadas, a nova mistura estará no limite inferior de inflamabilidade. Raciocínio similar ao apresentado a seguir conduzirá à mesma conclusão para limites superiores de inflamabilidade (CARVALHO JÚNIOR E MCQUAY, 2007).

Tem-se, então: a) uma mistura de “a” mols de hidrocarboneto A e “x” mols de ar, e b) uma mistura de “b” mols de hidrocarboneto B e “y” mols de ar, ambas no limite de inflamabilidade e são expressadas nas equações (14) e (15):

$$LII_A = \frac{100a}{a+x} \quad (\%) \quad (14)$$

$$LSI_A = \frac{100b}{b+y} \quad (\%) \quad (15)$$

Pela a lei de Le Chatelier tem-se a equação (16):

$$LII_{A+B} = \frac{100}{\frac{C_A}{LII_A} + \frac{C_B}{LII_B}} \quad (\%) \quad (16)$$

Onde, as concentrações de cada hidrocarboneto na mistura estão dadas nas equações (17) e (18):

$$C_A = \frac{100a}{a+b} \quad (\%) \quad (17)$$

$$C_B = \frac{100b}{a+b} \quad (\%) \quad (18)$$

Assim a equação (19) é a concentração de $(a + b)$ mols de combustível em uma mistura com $(x + y)$ mols de ar, indicando que a nova mistura estará exatamente no limite inferior de inflamabilidade.

$$LII_{A+B} = \frac{100}{\frac{100a}{a+b} \cdot \frac{a+x}{100a} + \frac{100b}{a+b} \cdot \frac{b+y}{100b}} = \frac{100}{\frac{a+x+b+y}{a+b}} = \frac{100(a+b)}{(a+b)+(x+y)} \quad (\%) \quad (19)$$

2.6 CALCULO EXPERIMENTAL DO LII: LEI DE BURGESS E WHELEER

Pelo dito anteriormente, Burgess e Wheeler (1911) consideraram, como primeira aproximação, que o limite inferior de inflamabilidade (LII) de um gás combustível varia inversamente com o poder calorífico do mesmo, ou seja, se LII for proporção necessária para formar uma mistura em seu limite inferior, e $(-\Delta H_c)$ for o poder calorífico do gás, a equação (20) descreve essa relação:

$$LII = f(1/-\Delta H_c) \text{ ou } LII (-\Delta H_c) = k \quad (20)$$

Sendo k uma constante que será considerada mais para frente. No caso do metano o valor obtido para seu limite de inflamabilidade inferior quando é misturado com ar é 5,6 ou seja que o limite inferior da mistura contem 5,6% Vol. de metano. O calor de combustão do metano é 189,1 calorias/grama-mol. Substituindo na equação (20) obtém-se o valor de k de 1059, e o valor relativo para outros gases podem ser calculados. Assim, na Tabela 1 apresentam-se os valores relativos dos limites inferiores de inflamabilidade, simbolizado com a letra L , calculados com a equação (20). Utilizando o metano, como o padrão, são obtidos os valores de k . Os valores observados de L foram obtidos para gases puros testados. Em todos os casos as misturas foram queimadas em um recipiente esférico fechado em pressão atmosférica e temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$).

Os valores são expressos como volumes de gás inflamável por cada cem volumes da mistura. Em uma coluna separada estão dados os poderes caloríficos inferiores dos gases para volume constante expressos em calorias/grama-molécula (cal/gmol).

Tabela 1 - Poderes caloríficos inferiores, valores calculados e observados de diferentes gases combustíveis

Gás	Poder Calorífico	L (Observado)	L (Calculado)
Metano	189,1	5,60	5,60
Etano	336,6	3,10	3,15
Propano	484,2	2,17	2,19
n-Butano	631,7	1,65	1,68
n-Pentano	779,2	1,37	1,36
iso-Pentano	779,2	1,32	1,36

Fonte: Burgess e Wheeler (1911).

A concordância entre os valores calculados e observados de L é muito significativo, e parece que o ponto definitivo e dominante é a relação entre o poder calorífico dos gases mencionados na Tabela 1 e seus limites inferiores de inflamabilidade quando são misturados com o ar.

Com o objetivo de calcular o limite inferior para outros gases além dos hidrocarbonetos parafínicos pelo mesmo caminho, usando o metano como o padrão para obter o valor de k , nem todos os resultados concordam com os experimentos, assim, para o hidrogênio, para o qual Le Chatelier deu um valor experimental de 10, aplicando a equação (20) tem se o valor de 18,45, pelo que, outro fator tem que ser considerado. Então, Burgess e Wheeler (1911), com um aparente objetivo de calcular a quantidade teórica do gás que é necessária para obter o limite inferior da mistura, assumindo uma reação adiabática considerou:

Se:

$T =$ Temperatura de ignição da mistura ($^{\circ}\text{C}$)

$t =$ temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)

$c' =$ Calor específico molar a volume constante do ar ($\text{kJ}/\text{kmol}^{\circ}\text{C}$)

$c'' =$ Calor específico molar a volume constante do combustível ($\text{kJ}/\text{kmol}^{\circ}\text{C}$)

$x =$ quantidade de gás combustível presente por peso (%W)

$100 - x = \text{quantidade de ar presente por peso (\%W)}$

$(-\Delta H_c) = \text{Calor liberado por mol de gás combustível (kJ/kmol)}$

Assim é formulada a equação (21):

$$[(100 - x)c' + xc''](T - t) = (-\Delta H_c)x \quad (21)$$

Ou

$$x = \frac{100c'(T-t)}{(-\Delta H_c) - (c'' - c')(T-t)} \quad (22)$$

O valor de $(c'' - c')(T - t)$ pode ser desprezível comparado com o calor liberado Q pelo gás combustível, sendo da ordem de uma parte em mil. Se $t = 0$ a equação pode ser escrita como:

$$x = \frac{100c'T}{(-\Delta H_c)} \quad (23)$$

Com o objetivo de usar essa equação para o cálculo da quantidade de hidrocarbonetos parafínicos necessários, a maior dificuldade foram as temperaturas de ignição mal definidas para eles, assim, Coward (1914) e Dixon (1958) mostraram as temperaturas de ignição para o metano, etano e propano queimados em oxigênio: Metano: entre 556 e 700 °C, Etano: entre 520 e 630 °C, Propano: entre 490 e 570 °C. O menor valor de x parece ser a melhor escolha para propósitos de calcular o limite inferior, com a finalidade de conhecer a menor quantidade de calor requerido.

Para os três gases mencionados da série das parafinas dos quais Coward (1914) e Dixon (1958) determinaram a temperatura de ignição, se calculou o valor do limite inferior pela equação (23), usando a grama e a caloria como unidades, e considerando o calor específico do ar para volume constante como 0,169.

Como apresentado na Tabela 2, o fato que o valor calculado seja muito menor que o observado é facilmente explicado, devido a que, a reação é considerada adiabática, por tanto o calor que atua está relacionado com a primeira camada de gás queimado, e não só pelas camadas adjacentes, mas também pelas camadas que encontram se mais longe.

Tabela 2 - Porcentagem por massa e volume para formar o limite inferior para metano, etano e propano

Gás	% por massa para formar o LII	% Vol.	
		Calculado	Observado
Metano	0,795	1,426	5,60
Etano	0,783	0,754	3,10
Propano	0,753	0,495	2,17

Fonte: Burgess e Wheleer (1911)

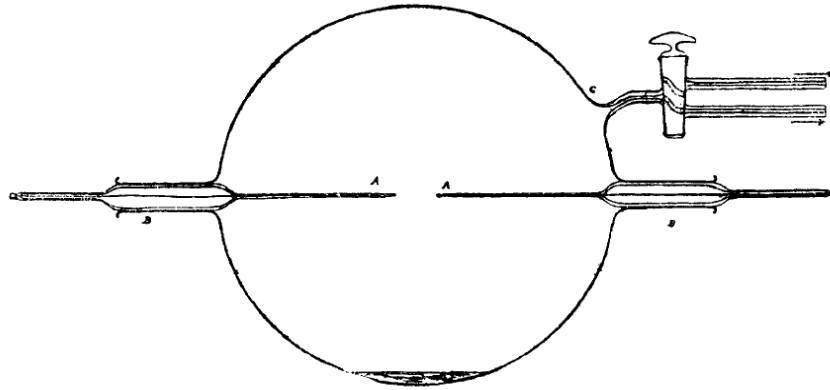
A quantidade de calor transmitida nesse caminho pode ser determinada pela velocidade da propagação da chama, lembrando que a medida que a chama vai se propagando, vai liberando calor com a proporção adequada de mistura ar-combustível (BURGESS; WHELEER, 1911).

Cada camada é aumentada até a temperatura de ignição da mesma pelo que menor será a quantidade de calor dissipado pela camada mais distante da fonte de ignição, além disso certa proporção da energia liberada durante a reação aparece como energia radiante e não é transmitida para os produtos de combustão como calor sensível.

No caso dos três hidrocarbonetos parafínicos, metano, etano e propano, as quantidades observadas requeridas para formar o limite inferior da mistura com ar são quase quatro vezes as quantidades calculadas. No caso do hidrogênio, a quantidade calculada é 5,92 enquanto o observado (Le Chatelier) é 10; ou seja um e três quartos vezes o valor observado (BURGESS; WHELEER, 1911).

Para a parte experimental foi utilizado um recipiente esférico no qual o efeito do resfriamento das paredes é desprezível. O aparato usado para esses testes é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Aparato de 2 litros de capacidade usado para testes de limite inferior de metano, etano e propano



Fonte: (Burgess e Wheeler, 1911)

Segundo Burgess e Wheeler (1911), a maneira de determinar o limite inferior de inflamabilidade de uma mistura é por “tentativa e erro”, por exemplo, para uma mistura contendo 6,1% Vol. de metano no ar. Encontrou-se que a chama propaga-se pela ação da faísca elétrica, logo uma segunda mistura é preparada contendo 5,9% Vol. de metano no ar, esse também propagou chama, pelo que a porcentagem de metano teve que ser reduzido em 0,1% Vol. (5,8% Vol.), até que duas misturas foram obtidas com uma diferença do conteúdo de metano em 0,2% Vol. (5,6% Vol.) uma dos quais permitiu a propagação da chama, por enquanto a outra não. O limite inferior da mistura é a porcentagem média de metano contida nessas duas misturas.

2.7 FATORES QUE INFLUEM NA INFLAMABILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS

Os limites de inflamabilidade são muitas vezes utilizados por profissionais da segurança para avaliação, prevenção e minimização dos perigos de incêndio e explosão, além do design de mecanismos ou ações de proteção (ZHAO, 2008). Em muitos aspectos da inflamabilidade, a avaliação dos limites de inflamabilidade não é absoluta, mas depende bastante dos detalhes dos aparelhos de testes, as condições experimentais pelas quais são feitas essas determinações (ZHAO, 2008) e a norma padrão usados para a medição (QUINTERO, 2013).

Não há um parâmetro definido que caracterize quantitativamente aos limites de inflamabilidade. Na prática os limites de inflamabilidade, de um sistema particular ar-combustível, são afetados por uma variedade de fatores incluindo: temperatura, pressão, concentração de oxigênio, concentração de gás inerte, tamanho de equipamento, direção de propagação da chama, turbulência, a energia de ignição, a direção de propagação da chama, campo de força gravitacional, etc. Por isso é preciso ter cuidado no uso dos dados dos limites de inflamabilidade porque podem variar muito dependendo das condições de operação em que esteja a substância. (ZHAO, 2008).

Segundo Quintero (2013) os testes feitos para a determinação dos limites de inflamabilidade são, na maioria, em circunstâncias ideais (pressão e temperatura padrão) e não podem ser garantidas para todas as aplicações possíveis e impor margens de segurança para ter em conta outros fatores como processos de flutuação, misturas não homogêneas e erros de medição. Por exemplo, o LII de um gás inflamável resultante de um vazamento em uma instalação industrial pode ser encontrado com facilidade, pois geralmente esses dados estão disponíveis às condições ambientais. Porém se for para manter uma mistura inflamável que entra em um reator a uma concentração abaixo do intervalo de inflamabilidade com certas condições de pressão e temperatura, precisa-se de um cuidado mais aprofundado, visto que os dados para essas condições podem não estar disponíveis facilmente.

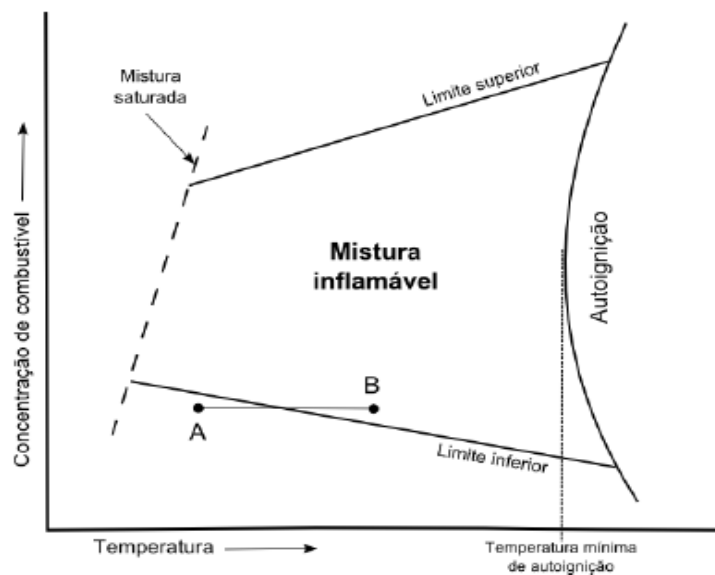
A continuação vai-se fazer a descrição dos fatores mais importantes que influem na inflamabilidade dos combustíveis.

2.7.1 Influência da Temperatura

Zabetakis (1965), indicou que os limites de inflamabilidade da maior parte dos combustíveis não são estáveis na mudança da temperatura. Quando a temperatura aumenta, a faixa de inflamabilidade é maior, o limite inferior diminui e o limite superior aumenta. Em outras palavras, o intervalo inflamável se torna mais amplo. Consequentemente, algumas misturas ar-combustível podem se tornar inflamáveis por aumento da temperatura e passar do estado não inflamável a uma temperatura inicial, para uma mistura inflamável a uma temperatura maior.

Nas operações industriais, ocasionalmente algumas misturas combustível-ar podem se converter em inflamáveis, mesmo que eles estejam fora dos limites de inflamabilidade a causa do aquecimento pela fonte de ignição. Na Figura 6 é mostrada essa variação do ponto A ao ponto B (QUINTERO, 2013).

Figura 6 - Mudança da mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constantes



Fonte: (Zabetakis, 1965).

A temperatura mais baixa na qual um material se inflama espontaneamente (sem a presença de uma fonte de ignição) em um intervalo finito de tempo, que corresponde ao tempo de atraso após da ignição (COWARD E JONES, 1952) é chamada de temperatura de autoignição. A zona de autoignição também é representada na Figura 6.

Zabetakis (1965), apresentou a TAI (temperatura de autoignição) para misturas estequiométricas para os primeiros 10 hidrocarbonetos parafínicos que podem ser observados na Tabela 3. Algumas substâncias possuem uma TAI muito baixa, por exemplo, 90°C para o sulfureto de carbono (CS_2). A TAI também pode ser definida como a temperatura necessária para que os elementos de um sistema combustível-ar comece um regime explosivo.

Tabela 3 - Temperatura de autoignição de alguns hidrocarbonetos

Hidrocarboneto	TAI (°C)	Hidrocarboneto	TAI (°C)
Metano	537	n-Hexano	223
Etano	515	n-Heptano	223
Propano	466	n-Octano	220
n-Butano	405	n-Nonano	206
n-Pentano	258	n-Decano	208

Fonte: (Zabetakis, 1965)

Segundo Zabetakis (1965), para vários hidrocarbonetos o limite inferior de inflamabilidade diminui 8% para cada 100°C de aumento da temperatura na mistura. Por meio desta regra, misturas que contém uma concentração infinitesimal de combustível poderiam ter propagação da chama, se a temperatura fosse elevada para 1250°C ($25 + 100/0,08$), o qual foi confirmada por trabalhos experimentais feitos para o Departamento de Minas (Bureau Mines, BM). Utilizando esse valor, se o limite de inflamabilidade Inferior (LII) é conhecido para temperatura ambiente $T_1(25^\circ\text{C})$, esse limite pode ser avaliado para outra temperatura como é mostrado na equação (24).

$$\frac{LII_T}{LII_{25}} = 1 - 0,000784(T - 25) \quad (24)$$

Sendo, LII_{25} o limite inferior de inflamabilidade para temperatura ambiente (25°C). O LII_T é o limites inferior de inflamabilidade para outra temperatura T ($^\circ\text{C}$).

Para o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), BM recomenda que o incremento da temperatura e calculada pela equação (25).

$$\frac{LSI_T}{LSI_{25}} = 1 - 0,000721(T - 25) \quad (25)$$

Sendo, LSI_{25} o limite superior de inflamabilidade para temperatura ambiente (25°C). O LSI_T é o limite superior de inflamabilidade para outra temperatura T ($^\circ\text{C}$).

Entretanto, enquanto os efeitos da temperatura preditos para o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) são muito similares aos dados medidos, para o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) existe uma substancial discrepância. Isso é produzido pela ignição de chamas frias ou *cool flame* (chamas com temperaturas de aproximadamente 400°C) para alguns gases em certas temperaturas e não para outras.

Os dados também podem ser correlacionados pela regra pela lei de Burgess-Wheeler modificada, sugerida por Zabetakis, Lambiris e Scott (1959) para os efeitos da temperatura sobre o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) e o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) de hidrocarbonetos com a ausência de flamas frias, o qual é expresso nas equações (26) e (27), na qual ΔH_C , é o calor ou entalpia de combustão (kcal/mol) e a temperatura em °C.

$$LII_T = LII_{25} - \frac{0.75}{\Delta H_C} (T - 25) \quad (26)$$

$$LSI_T = LSI_{25} - \frac{0.75}{\Delta H_C} (T - 25) \quad (27)$$

Para estudar o efeito que causa a temperatura baixa nos limites de inflamabilidade, Li et al. (2011) estabeleceram uma montagem para a determinação experimental dos limites de inflamabilidade para misturas de metano-nitrogênio em ar em uma ampla faixa de temperatura (150 – 300°C) e pressão atmosférica, a incerteza estimada dos valores experimentais foi de 0,2% vol. Os resultados dessa pesquisa revelam que com a diminuição da temperatura inicial, os limites de inflamabilidade superior diminuem, enquanto os limites de inflamabilidade inferior aumentam. Portanto, o raio de inflamabilidade crítica diminui à medida que a temperatura inicial decresce. Além disso, a variação do LSI é mais sensível do que LII quanto a proporção molar do nitrogênio no metano aumente. Li et al. (2011) também propuseram uma fórmula estendida da regra de Le Chatelier, com termos de ordem superior e temperatura elevada para correlacionar e prever os limites de inflamabilidade para cada temperatura.

2.7.2 Influência da Pressão

Geralmente a pressão tem um leve efeito sobre o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) exceto para pressões muito baixas (<50 mmHg absoluta), nas quais as chamas não se propagam, enquanto que o limite Superior de Inflamabilidade (LSI) aumenta consideravelmente quando a pressão inicial sobe. Aumentando a pressão inicial de um sistema combustível-ar geralmente pode se ampliar os intervalos de inflamabilidade, mas de maneira diferente, diminuindo LII e aumentando LSI (ZHAO, 2008). Essas relações podem ser representadas por fórmulas como as mostradas nas equações (28) e (29).

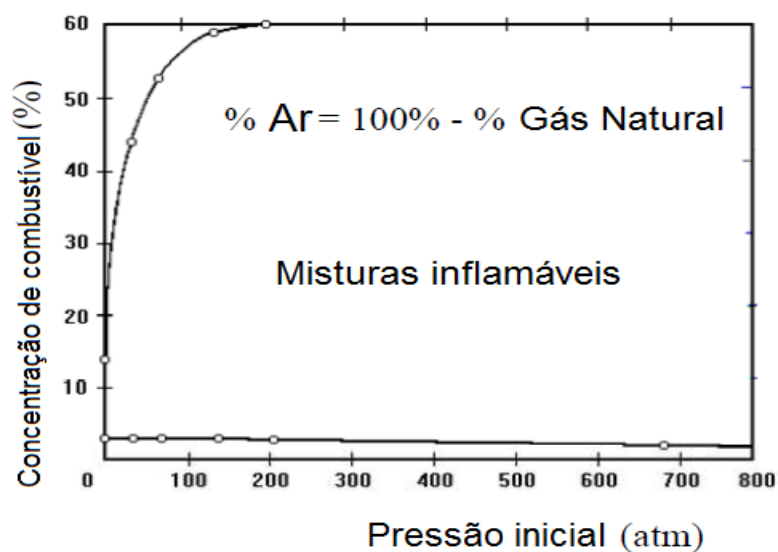
$$LII_p = LII_{1atm} - 0,31 \ln P \quad (28)$$

$$LSI_p = LSI_{1atm} + 8,9 \ln P \quad (29)$$

Melhem (1997) calculou a temperatura da chama para vários gases como uma função da concentração e pressão, e observou que incrementando a pressão, aumenta a temperatura da chama para misturas ricas de combustível (concentração de combustível constante no ar), mas não para misturas pobres de combustível.

Segundo Zabetakis (1965), se a temperatura da chama é assumida como constante para os limites de inflamabilidade, o limite superior de inflamabilidade (LSI) aumentará com o incremento da pressão, mas o limite inferior de inflamabilidade (LII) não mudará. Assim na Figura 7 mostra-se os efeitos da pressão inicial sob os limites de inflamabilidade do gás natural: O limite inferior de inflamabilidade (LII) se reduz levemente para um amplo intervalo de pressões, enquanto o limite superior de inflamabilidade (LSI) apresenta uma mudança significativa, o qual é consistente com o princípio básico dos efeitos da pressão sob os limites de inflamabilidade.

Figura 7 - Efeitos da pressão sob os limites de inflamabilidade do gás natural para 28°C



Fonte: (Zabetakis, 1965)

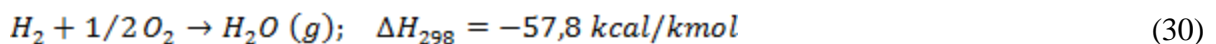
Para a combustão do hexano em ar, um intervalo de mistura inflamável pode produzir chamas normais só para temperatura inicial de **150°C** e pressões menores de 4,1 atm., enquanto para pressões de 4,1 atm., se produz chamas frias e o intervalo de mistura inflamável é localizado para composições entre 11 e 22% de hexano, e se amplia para pressões maiores. (ZHAO, 2008).

Resumindo, o efeito da pressão sobre os limites de inflamabilidade são muitos menos previsíveis que o efeito da temperatura. Assim, o aumento da pressão pode causar em alguns casos diminuição do LII e em outros casos causar um aumento deste.

2.7.3 Influencia da Energia de Ignição

A ignição é usualmente considerada uma reação de combustão, em fase vapor, com evolução de calor e emissão de luz que pode ou não ser visível ao olho humano. Essas reações são frequentemente associadas com uma rápida oxidação do combustível em ar ou oxigênio (ZABETAKIS, 1965).

Segundo Kuchta (1985), o poder calorífico liberado para qualquer sistema reativo pode ser calculado de considerações termodinâmicas, mas a razão de combustão ou intensidade vai depender da cinética química para as condições de reação. Por exemplo em uma reação de hidrogênio e oxigênio a pressão constante como expressada na equação (30):



O calor teórico liberado é 28,9 kcal por grama de hidrogênio. Se esse calor é produzido rapidamente são possíveis reações em cadeia, altas temperaturas e combustão com chamas. Entretanto, se o calor é gerado a razões lentas, como em processos de oxidação a baixa temperatura, é provável que não apareçam chamas na combustão.

Segundo Kuchta (1985), vários sistemas combustíveis-oxidantes não têm capacidade suficiente de auto reação a temperatura ambiente para produzir combustão. Geralmente eles precisam de um aquecimento, até um nível crítico, por uma temperatura externa ou fonte de energia. Isto é usualmente considerado para fontes em termos de seus características espaciais e temporais como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Caracterização espacial e temporal de várias fontes de ignição



Fonte: (Joseph Kuchta, 1985).

Para um extremo (ignição elétrica) a fonte é infinitamente pequena e muito alta em temperatura e velocidade de aquecimento, aqui o principal interesse é com a densidade de energia e energia de ignição.

Para o outro extremo (reservatórios aquecidos) a fonte é maior, a velocidade de aquecimento é lenta e a temperatura é relativamente baixa, sendo o principal interesse é a temperatura de ignição. Assim, é muito significativo definir os requisitos de ignição em termos de energia para uma fonte de calor altamente concentrada e em termos de temperatura para a distribuição da fonte de calor, uma exceção é uma fonte de calor radiativa grande, a qual é normalmente definida em termos de energia. Basicamente, uma fonte de ignição pode ser classificada em dois tipos: Térmica e Química, sendo a primeira o tipo predominante. (KUCHTA, 1985).

A mínima energia requerida para começar a queima de uma mistura de gás-vapor é chamada de Mínima Energia de Ignição (MEI) e é fornecida por uma fonte de ignição capaz de elevar um volume da mistura a uma temperatura requerida para dar origem a uma chama contínua através do restante da mistura. Então, a ignição de uma mistura inflamável de gás por uma fonte de ignição elétrica é possível só, se essa fonte de ignição tem a energia necessária (QUINTERO, 2013). Em geral muitas misturas inflamáveis podem ser queimadas por ignição elétrica que tem um pequeno conteúdo de energia (1-100 mJ), mas uma grande densidade de potência (maior que 1 MW/cm^3) (ZHAO, 2008).

A mínima energia de ignição geralmente se produz perto da composição estequiométrica. Os valores de EMI de algumas substancias são apresentadas na Tabela 3 (QUINTERO, 2013).

Tabela 3 - Energia mínima de ignição para algumas substancias

Substância	Energia mínima de ignição (mJ)
Dissulfeto de carbono	0,01-0,02
Hidrogênio	0,019
Acetileno	0,02
Metano	0,29
Etano	0,24
Propano	0,25
n-Butano	0,25
n-Hexano	0,25
Etileno	0,12
Benzeno	0,22
Amônia	>100

Fonte: (Quintero, 2013)

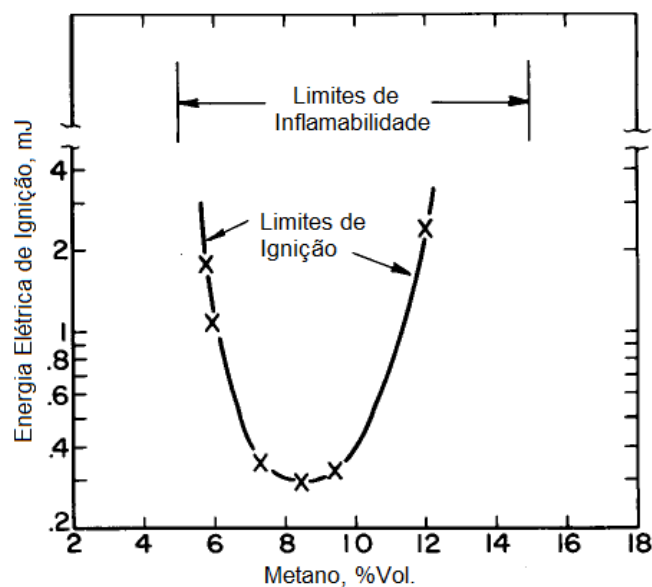
As concentrações de uma mistura inflamável que depende da intensidade da fonte de ignição para poder queimar são definidas como limites de ignição, ao contrário dos limites de inflamabilidade que são independentes da intensidade da fonte de ignição. Assim, quando uma mistura de gás é submetida a uma fonte de ignição e como resultado aparecem chamas que rapidamente são extintas, assume-se que essa mistura esteja dentro do intervalo de ignição o que é definido pelos limites inferior e superior de ignição (QUINTERO, 2013).

O intervalo de ignição é sempre menor do que o intervalo de inflamabilidade, o limite inferior de ignição é superior ao limite inferior de inflamabilidade e o limite superior de ignição é menor que o limite superior de inflamabilidade (MARMENTINE, 2010).

Perto do limite de ignição a combustão é incompleta, a chama começa a ser propagada, mas se auto extingue em algum momento antes de ser completamente não consumida a mistura não queimada (QUINTERO, 2013).

Zabetakis (1965) apresenta na Figura 9 os efeitos da composição da mistura sobre a energia de ignição elétrica requerida para a inflamação da mistura metano-ar. Por exemplo, 0,2 mJ de energia elétrica é inadequada para queimar qualquer concentração metano-ar, incluindo uma mistura estequiométrica, a pressão atmosférica e 26°C; mas 1 mJ de energia de ignição elétrica pode queimar misturas que contém de 6 até 11,5 % Vol. de metano.

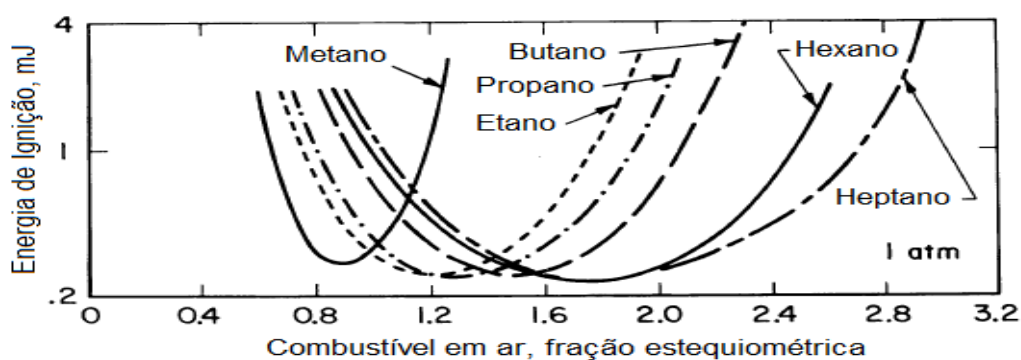
Figura 9 - Curvas para os limites de ignição e limites de inflamabilidade para metano a 26°C



Fonte: (Zabetakis, 1965).

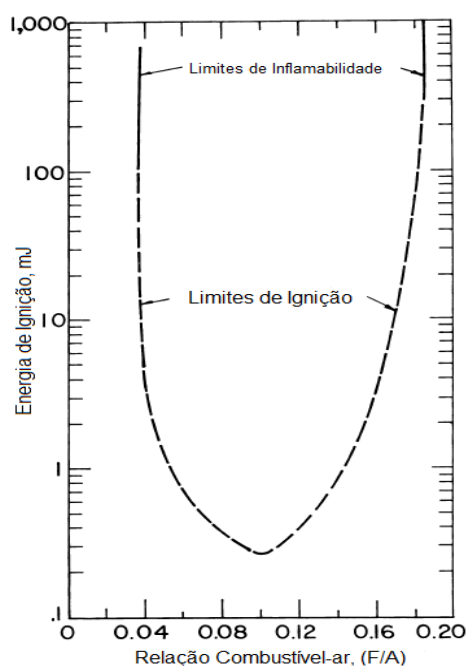
Lewis et al. (1961) apresentam na Figura 10 dados resumidos para misturas vapor-ar de seis parafinas normais para 25°C e pressão atmosférica. A mínima energia de ignição (MEI) para esses hidrocarbonetos saturados é aproximadamente 0,25 mJ e ocorre para misturas combustível-ar maiores que a estequiométrica, à exceção daquela para o metano como mostrado na Figura 11.

Figura 10 - Curvas de Energia de Ignição versus Concentração de vapor do combustível para seis parafinas em ar e pressão atmosférica.



Fonte: (Joseph Kuchta, 1985).

Figura 11 - Energia de Ignição versus Relação combustível-ar para a ignição da mistura metano-ar para 25°C y 1 atm



Fonte: (Joseph Kuchta, 1985).

2.7.4 Influência dos gases inertes e da concentração de oxigênio

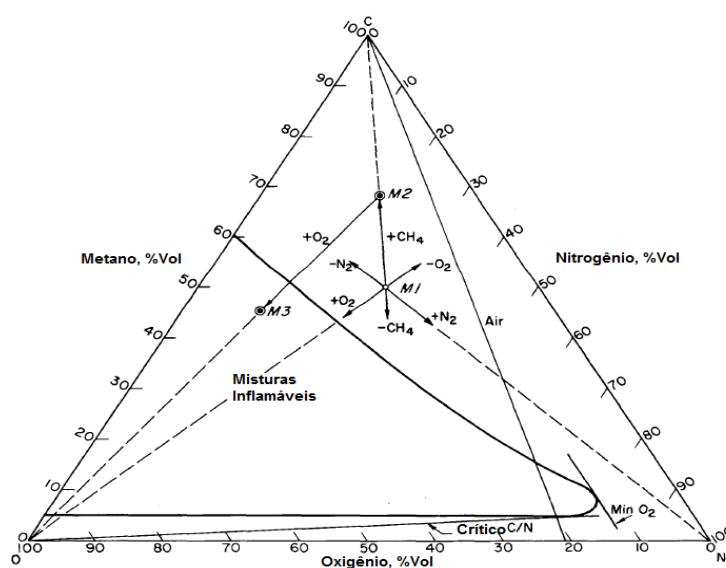
Como dito inicialmente, o limite inferior e superior de inflamabilidade são as concentrações limites do combustível no ar que mantêm a propagação da chama e consequentemente podem produzir uma explosão. A concentração do combustível no ar, fora desses limites, é não inflamável (ASTM INTERNATIONAL, 2008a, 2008b).

2.7.4.1 Influência dos gases inertes

Para controlar o fogo e a explosão são utilizados, aditivos inertes, os quais são adicionados a uma mistura inflamável com a finalidade de diminuir seus limites de inflamabilidade ou fazer que a mistura saia totalmente do intervalo de inflamabilidade (ZHAO, 2008).

Para observar o comportamento de uma mistura combustível-ar quando é adicionado uma substância inerte, é muito importante a representação gráfica. Os dados obtidos para os limites de inflamabilidade, a uma temperatura e pressão determinadas, são representados por dois tipos de gráficos como mostrados nas Figuras 12 e 19 para mistura metano-oxigênio-nitrogênio.

Figura 12 - Diagrama de Inflamabilidade para o Sistema Metano-Oxigênio-Nitrogênio para 26°C e pressão atmosférica



Fonte: (Zabetakis, 1965)

Para ambos tipos de representações, ao adicionar metano, oxigênio ou nitrogênio a uma mistura particular, resulta na formação de uma série de misturas que se encontram ao longo da linha entre o ponto de composição (por exemplo, M_1) e os vértices do triângulo. Por exemplo, a adição do metano ($+CH_4$) à mistura M_1 produz inicialmente misturas entre M_1 e C (100% CH_4). Logo uma mistura homogênea é produzida como a obtida pelo ponto M_2 . Similarmente, se o oxigênio é adicionado ($+O_2$) à mistura M_1 então são produzidas misturas entre M_1 e O (100% O_2), se o nitrogênio é adicionado à mistura M_1 então são produzidas misturas entre M_1 e N (100% N_2). Se mais de um gás é adicionado à mistura M_1 , por exemplo, metano e oxigênio, a composição resultante pode ser obtida considerando que o processo de mistura ocorre em duas etapas. Primeiro, o metano é adicionado à mistura M_1 e os gases são misturados minuciosamente até dar a mistura M_2 . O oxigênio é logo adicionado à mistura M_2 obtendo assim uma nova mistura (inflamável) M_3 (ZABETAKIS, 1965).

Segundo Zabetakis (1965), se o metano e oxigênio são adicionados para um volume fixo a pressão constante, algo da mistura M_1 e depois da mistura M_2 escaparam fora do volume e se misturaram com a atmosfera das vizinhanças. Isso é uma consideração importante porque a mistura resultante pode ser inflamável. Por exemplo se um gás inerte é adicionado a um tanque cheio de metano, misturas inflamáveis podem formar-se fora do tanque pelo metano deslocado para a atmosfera. Se o metano não é dissipado rapidamente, uma situação perigosa pode surgir. Por outro lado, quando uma componente da mistura é eliminado por condensação ou absorção, o ponto correspondente a dita composição (por exemplo, M_1) muda em sentido contrário aos vértices C, O, N ao longo das linhas $M_1 - C$, $M_1 - O$, $M_1 - N$, indicadas pelo signo menos. A composição final é determinada pelo porcentagem de cada componente eliminado da mistura inicial.

As misturas com uma relação constante oxigênio-nitrogênio (como em ar), são obtidos unindo o vértice C, com a respectiva composição ao longo da reta ON. Assim a linha do ar, CA é formado juntando C com a mistura A (21% O_2 +79% N_2). Utilizando esse ponto podemos determinar facilmente a composição da mistura que é obtida quando a mistura M_1 é deslocada de um recipiente e misturada com o ar.

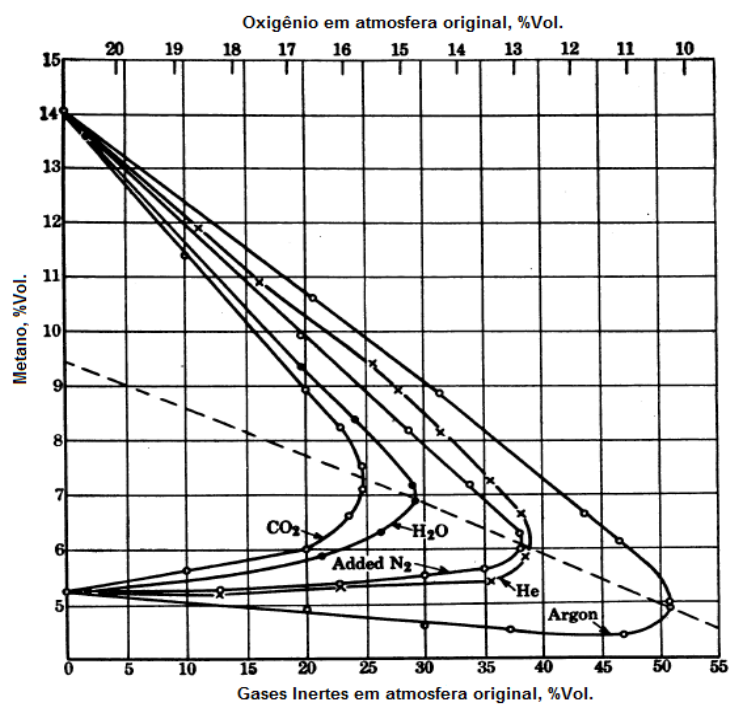
Inicialmente todas as composições da mistura podem ser obtidas entre M_1 e A. Algumas dessas misturas passaram pela zona de mistura inflamável com o qual se criará uma condição perigosa. Similarmente se o combustível puro CH_4 fora vertido no ar, todas as misturas entre C e A se formariam. Ali seriam incluídas as misturas inflamáveis ao longo de CA que também criaram condições perigosas, a menos que o combustível fosse dissipado rapidamente (ZABETAKIS, 1965).

Outra importante linha de construção é a que dá a máxima relação da mistura combustível-inerte não inflamável (crítico C/N). As misturas ao longo e embaixo dessa linha forma misturas não inflamáveis sob adição de oxidante. A relação crítica C/N é a pendente da linha tangente desde o origem, 100% de oxidante, para o lado de combustível pobre da curva de misturas inflamáveis (LII). O recíproco dessa pendente dá a mínima relação de inerte-combustível para a qual se formam misturas não inflamáveis sob adição de oxidante. Isso é interessante na extinção do fogo (ZABETAKIS, 1965).

2.7.4.1.1 Influência dos gases inertes em hidrocarbonetos para-fínicos

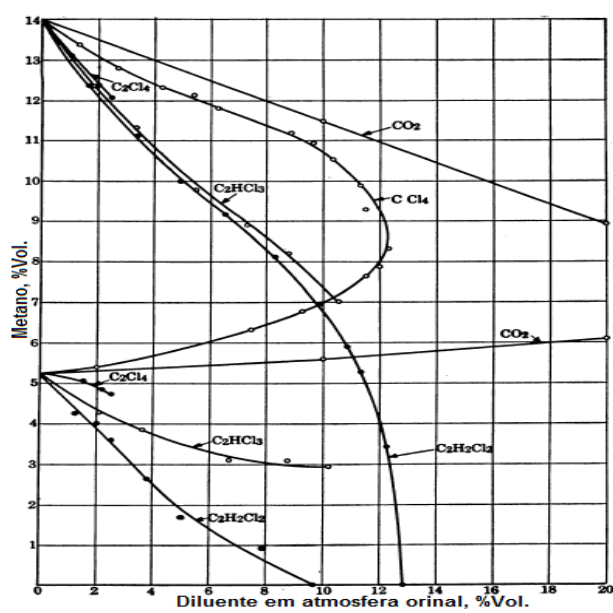
Para qualquer substância química inerte utilizada, a adição de mesma, em quantidades crescentes a uma determinada atmosfera, causa que os LSI e LII de um gás combustível se aproximem até se encontrar. Os mais completos dados disponíveis são para os limites do metano como mostrado nas Figuras 13 e 14:

Figura 13 - Limites de Inflamabilidade do Metano em Misturas separadas de Ar com Dióxido de Carbono, Vapor de Água, Nitrogênio, Hélio e Árgon



Fonte: (Zabetakis, 1965).

Figura 14 - Limites de Inflamabilidade do Metano em Misturas de Ar com alguns Hidrocarbonetos Clorados e com Dióxido de Carbono

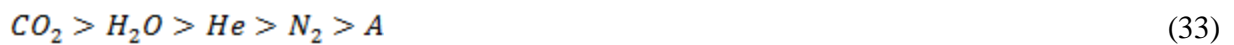


Fonte: (Zabetakis, 1965).

A eficácia extintiva de seis diluentes, tetracloreto de carbono, dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio, hélio e argon, decrescem no ordem dado na equação (32). Esses resultados foram dados pelos experimentos realizados em tubos de 5 cm de diâmetro.



Em tubos de 2,2 cm de diâmetro, o ordem dos cinco últimos diluentes, para vários combustíveis é mostrado na equação (33):



Em tubos ainda mais estreitos de 1,7 e 1,6 cm de diâmetro o ordem foi:



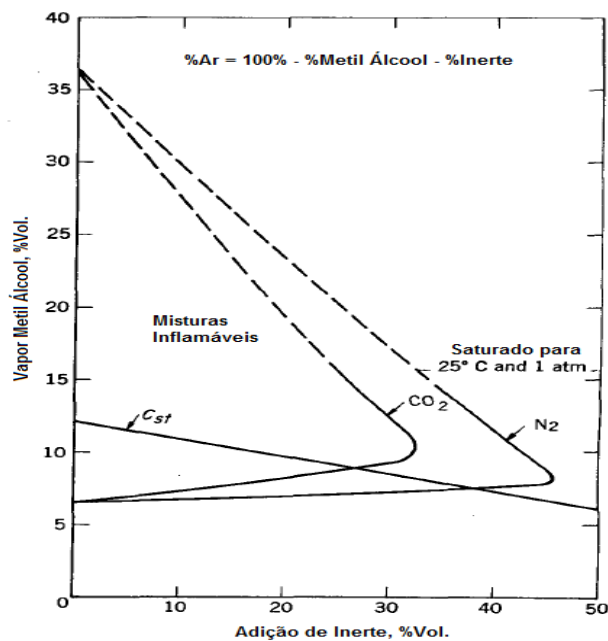
Como pode-se perceber o ordem $CO_2 > N_2 > A$ é a mesma em todos os experimentos, mas o hélio tende a aumentar sua eficácia com a diminuição do diâmetro do tubo em que foram feitos os experimentos. Os efeitos do tetracloreto de carbono, dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio, e argônio tem uma correspondência quase parecida com seus calores específicos, mas a alta condutividade térmica do hélio tende a lhe dar uma posição anormal na série; esses efeitos são melhorados em tubos mais estreitos devido à maior disponibilidade com a qual o hélio conduz o calor dos gases até as paredes do tubo, assim a chama é resfriada mais rapidamente do que com os outros gases mencionados anteriormente (COWARD E JONES, 1952).

Finalmente, das curvas que mostram os efeitos dos gases inertes sobre os limites de um gás inflamável em ar, se deduz facilmente: (1) a porcentagem mínima de oxigênio que apoiará a inflamabilidade da mistura ou a porcentagem máxima permissível, se é desejável fazer a mistura não inflamável, (2) a porcentagem mínima de diluente inerte que será misturada com um gás combustível, se é desejado que nenhuma das possíveis misturas propaguem chama. Assim com um conhecimento adicional dos limites de inflamabilidade no ar, é possível fazer mais ou menos exato a reconstrução das curvas de limites de inflamabilidade (COWARD E JONES, 1952).

2.7.4.1.2 Influência dos gases inertes em álcoois

Com respeito aos álcoois, os limites de inflamabilidade da mistura metil álcool-dióxido de carbono-ar e da mistura metil álcool-nitrogênio-ar para pressão atmosférica a 25°C e 50°C são mostrados na Figura 15; a determinação da inflamabilidade sob as misturas que contém mais de 25% de vapor de metanol foi feito para 50°C.

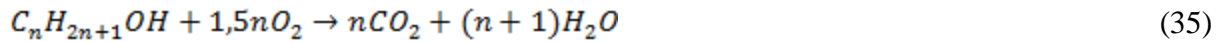
Figura 15 - Limites de Inflamabilidade de misturas Metil Álcool-Dióxido de Carbono-Ar e Metanol-Nitrogênio-Ar para 25°C e pressão atmosférica (as curvas incompletas para 25°C e pressão atmosférica)



Fonte: (Zabetakis, 1965)

A máxima quantidade de dióxido de carbono e nitrogênio requerido para prevenir a propagação da chama nessas misturas foi comparado com a correspondente máxima para hidrocarbonetos parafínicos. Se encontrou que uma maior quantidade de inerte é requerido para fazer que as misturas com conteúdo de álcool metílico ou metanol sejam não inflamáveis. Reciprocamente, o metanol requer menor quantidade de oxigênio para formar misturas inflamáveis, para uma determinada pressão e temperatura, que as parafinas.

Isso pode ser devido à molécula de oxigênio que tem os álcoois (ZABETAKIS, 1965). Para o caso de álcoois simples tem-se a equação (35):



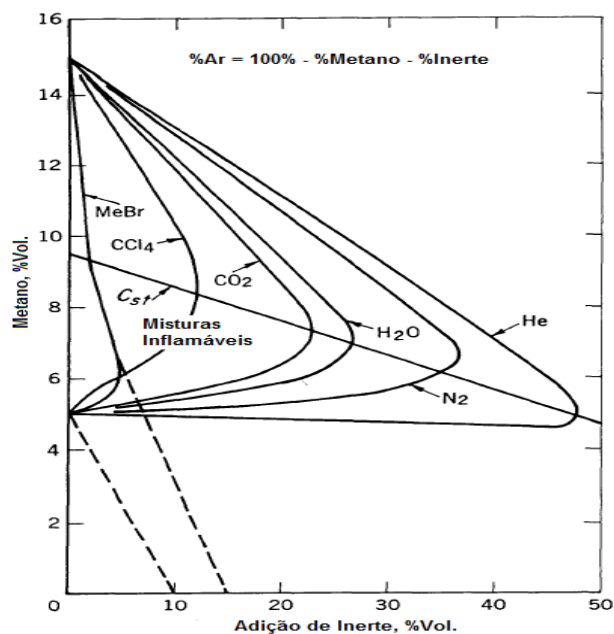
Assim, a relação de oxigênio requerido para a combustão completa de um álcool, para a combustão completa da correspondente parafina é expressada na equação (36)

$$R_{O_2} = \frac{N^\circ \text{ de átomos de oxigênio para a combustão do álcool}}{N^\circ \text{ totais de átomos de oxigênio nos produtos da combustão}} = \frac{3n}{3n+1} \quad (36)$$

Se $n = 1$, essa relação é 0,75.

As correspondentes relações dos valores experimentais para a mínima quantidade de oxigênio para as Figuras 16 e 17 são 0,82 com dióxido de carbono e 0,85 com nitrogênio como inerte.

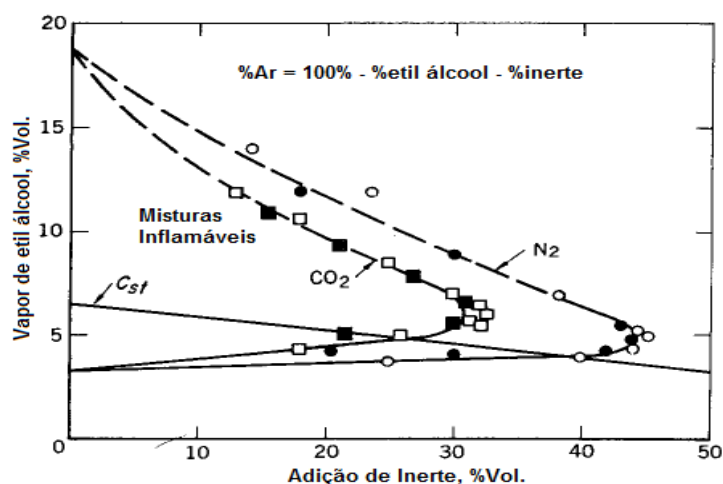
Figura 16 - Limites de Inflamabilidade de várias misturas Metano-Gás Inerte -Ar para 25°C e pressão atmosférica



Fonte: (Zabetakis, 1965)

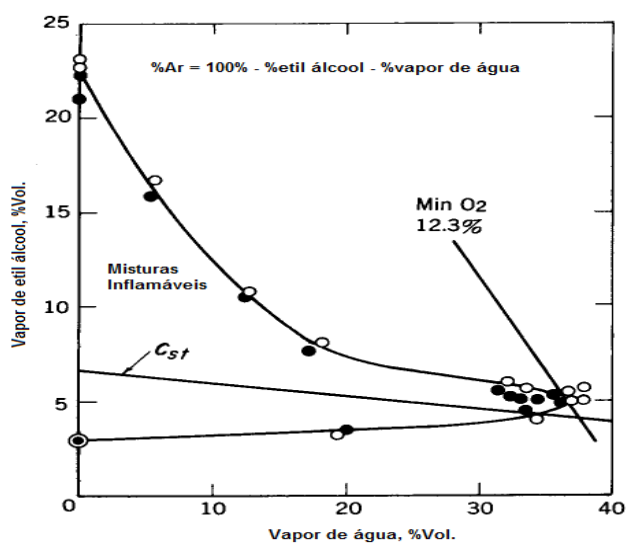
Com respeito aos limites de inflamabilidade obtidos para misturas de etanol-dióxido de carbono-ar e etanol-nitrogênio-ar para 25°C e 1 atmosfera ou metade de atmosfera são apresentados na Figura 17. Adicionalmente os dados de inflamabilidade obtidos para o etanol a 100°C e 1 atmosfera são apresentados na Figura 18 (ZABETAKIS, 1965).

Figura 17 - Limites de Inflamabilidade de misturas Etanol-Dióxido de Carbono –Ar para 25°C e pressão atmosférica (as linhas tracejadas para metade de pressão atmosférica)



Fontes: (Zabetakis, 1965)

Figura 18 - Limites de Inflamabilidade de misturas Etanol-Vapor de água –Ar para 100°C e pressão atmosférica



Fonte: (Zabetakis, 1965)

2.7.4.2 Influência da concentração de oxigênio

Em um sistema combustível-oxidante-diluyente cada espécie contribui à inflamabilidade seja pelo aquecimento (liberação do calor pela espécie) ou por resfriamento (absorção de calor pela espécie). Isto porque todos os agentes possuem uma massa, portanto absorvem energia durante o processo de ignição. Outros agentes liberam energia para manter a temperatura da chama, que pode prevenir a extinção da reação. Quando o combustível está em excesso, que é no caso do limite superior, a disponibilidade de oxigênio determina a quantidade total da energia liberada (QUINTERO, 2013).

Por outro lado, o conteúdo de oxigênio também desempenha um papel importante para a determinação dos limites de inflamabilidade. Geralmente, os limites inferiores de inflamabilidade (LII) para diferentes concentrações de oxigênio são quase iguais aos limites inferiores no ar, pois o LII é uma condição pobre em combustível e qualquer excesso para 21% de oxigênio irá agir simplesmente como um diluyente (QUINTERO, 2013).

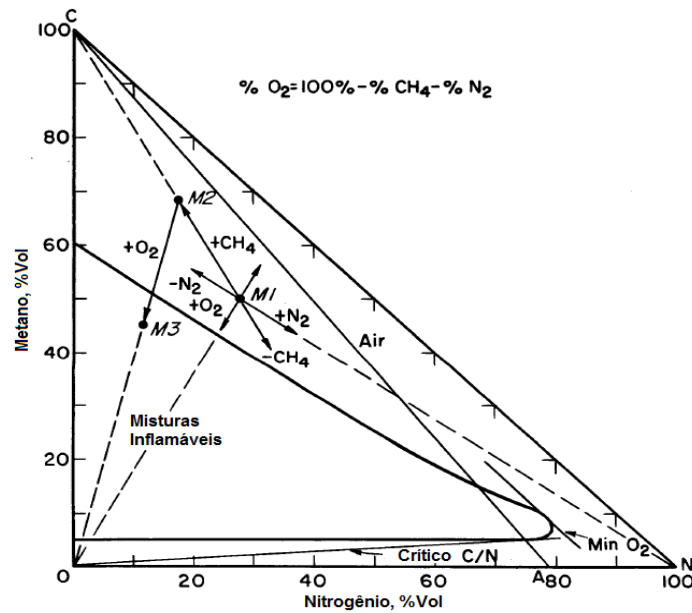
Segundo Zabetakis (1965), a Figura 12 utiliza-se porque todos os componentes da mistura estão incluídos no diagrama. No entanto, como a soma de todos os componentes da mistura para qualquer ponto é constante (100%), então pode ser utilizado o diagrama retangular representado na Figura 19, pelo que a concentração de oxigênio para qualquer ponto é obtido pela diferença das concentrações do metano e nitrogênio para um ponto de interesse como mostrada na equação (37):

$$O_2\% = 100\% - CH_4\% - N_2\% \quad (37)$$

Na Figura 19, pode-se observar que, misturas com um conteúdo constante de oxidante são obtidas pela construção de linhas retas paralelas à linha (CN) de oxidante zero; essas misturas também tem um conteúdo (volume total) constante de combustível mais gás inerte. Uma dessas linhas paralelas é a mais importante, que é a linha do mínimo oxidante, que é tangente ao diagrama de inflamabilidade ou, em alguns casos, que passa através do extremo do valor do limite superior de inflamabilidade. Essa linha dá a mínima concentração de oxidante (ar, oxigênio, etc.) necessária para o sustento da combustão de um particular combustível a uma pressão e temperatura específica.

Por exemplo, o valor mínimo de oxigênio requerido para inflamar a mistura metano-oxigênio-nitrogênio para **26°C** e 1 atmosfera é 12% Vol. (ZABETAKIS, 1965).

Figura 19 - Diagrama de Inflamabilidade para o Sistema Metano-Oxigênio-Nitrogênio para 26°C e pressão atmosférica



Fonte: (Zabetakis, 1965)

Então, a progressiva adição de um gás inerte a uma mistura combustível-ar causa o estreitamento do intervalo de inflamabilidade (ASTM INTERNATIONAL, 2008a, 2008b) e portanto a diminuição da concentração de oxigênio no ar, pelo qual o LII e LSI vão convergir em um ponto onde a concentração é chamada de concentração mínima de oxigênio (CMO). Assim, se define a CMO como a mínima concentração de O_2 em um sistema combustível-ar-gás inerte, em que se propagará a chama (ASTM INTERNATIONAL, 2008a, 2008b). Para uma concentração menor que a CMO as chamas não se propagaram, mesmo que a energia da fonte seja grande demais (QUINTERO, 2013).

Também é muito importante a capacidade calorífica molar do oxigênio e nitrogênio são similares e conseqüentemente os valores para o LII não mudam para uma atmosfera 100% de oxigênio, no entanto os valores do LSI incrementam bastante com o incremento da concentração de oxigênio. O mesmo comportamento pode se observar com a quantidade de nitrogênio adicionado (ZHAO, 2011), esse efeito é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Energia mínima de ignição para algumas substâncias

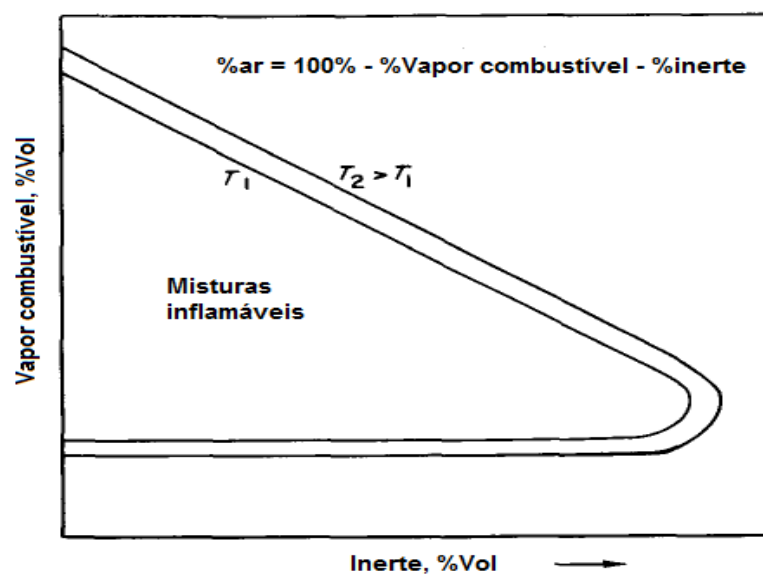
Combustível	LII (%)		LSI (%)	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂
Hidrogênio	4	4	74	94
Monóxido de carbono	12	16	74	94
Amônia	15	15	28	79
Metano	5	5	15	61
Propano	2	2	10	55

Fonte: Carvalho Júnior e McQuay (2007)

Na prática, os limites de inflamabilidade inferior, superior e a concentração limite de oxigênio representam uma média entre as concentrações dentro e fora dos limites de inflamabilidade experimentais (ASTM INTERNATIONAL, 2008a, 2008b).

Finalmente, para qualquer substância inerte utilizada, um incremento na temperatura ou pressão usualmente amplia o intervalo de inflamabilidade de um sistema combustível-oxidante-gás inerte em particular. O efeito da temperatura é mostrada na Figura 19; dois áreas inflamáveis T_1 e T_2 , são definidas para um sistema Combustível-inerte-oxidante a pressão constante (ZABETAKIS, 1965).

Figura 20 - Efeito da temperatura inicial sob limites de inflamabilidade de um sistema Vapor Combustível-Inerte-Ar a pressão atmosférica



Fonte: (Zabetakis, 1965).

2.7.5 Influência da direção e propagação da chama

Sempre é tema de discussão o efeito da convecção nos limites de inflamabilidade e mais propriamente a diferença que tem com a propagação da chama para cima e para baixo. Alguns pesquisadores consideram que a convecção desempenha um papel negativo na propagação da chama. Afirmam que se são reduzidos os fatores que geram a convecção é possível que o intervalo de inflamabilidade aumente. Em geral é aceito que a convecção ajuda na propagação da chama para cima, ampliando o intervalo de inflamabilidade (QUINTERO, 2013).

Segundo Coward e Brinsley (1914) e outros investigadores, a chama torna-se flutuante à medida que aproxima-se ao limite, sua velocidade diminui e faz-se menor do que a convecção, isso altera a sua forma que torna-se semelhante a uma nuvem de gás aquecido. Portanto, perto dos limites, a convecção pode ter um efeito predominante no comportamento da chama, em sua forma, em sua estrutura, em sua velocidade de propagação em várias direções. Em alguns casos experimentais a convecção pode deslocar a chama para algum extremo do frasco de teste, com um fluxo de acompanhamento, dando uma falsa impressão de propagação.

Também, perto dos limites de inflamabilidade a chama não pode viajar para baixo porque a flutuabilidade cria uma corrente convectiva para cima, mas é possível uma propagação para cima, isto porque a flutuabilidade ajuda na propagação. Assim, para estudos da combustão se prefere a propagação para baixo, pois não há efeitos da flutuabilidade. Portanto a propagação para cima é mais recomendável para a segurança industrial (QUINTERO, 2013)

Com respeito à direção de propagação da chama, Drozdov e Zel'dovich (1943) afirmam que a diferença entre os valores dos limites com a propagação para cima ou para baixo, é devida às diferentes velocidades da chama e a transferência de calor para as duas direções de propagação. Depois mostrou-se que para a propagação da chama na direção horizontal os valores dos limites de inflamabilidade estão entre os valores de propagação para cima e para baixo. A Tabela 5 mostra que os valores do LSI são mais afetados pela direção da propagação (QUINTERO, 2013).

Tabela 5 - Efeitos da direção da chama nos limites de inflamabilidade

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: (Quintero, 2013)

Com respeito à forma, Linett e Simpson (1957), afirmam que a superfície da chama, é maior com propagação para cima sob ação da convecção, e a velocidade da combustão segundo Penner e Mullins (1959) aumenta quando a direção do fluxo de calor convectivo, coincide com a direção da propagação da chama. Pelo que a propagação da chama para cima é superior à propagação descendente, então para Linett e Simpson (1957) os diferentes valores dos limites segundo a direção de propagação da chama se explica no conceito do alongamento da chama, portanto a propagação ascendente sofre menor alongamento e conseqüentemente pode-se propagar em uma mistura mais diluída.

As misturas que não são inflamáveis na ausência da convecção podem ter propagação da chama quando a convecção aparece. Assim, a convecção pode contribuir para a combustão, transportando a chama livre para a parede do frasco de teste, onde ela irá falhar devido a perdas de calor. A extinção pode ser causada pelo alongamento da chama, pois as chamas com velocidade baixa, como ocorre nos limites de inflamabilidade são susceptíveis a alongar-se e conseqüentemente a extinguir-se. Este efeito concorda com a faixa mais estreita de inflamabilidade com a propagação para baixo que com a propagação para acima (QUINTERO, 2013).

2.8 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Como discutido anteriormente há muitos parâmetros que influem na obtenção experimental dos valores dos limites de inflamabilidade. Incluso nas mesmas condições experimentais os resultados obtidos não são consistentes pelo uso de diferentes critérios de detecção (por exemplo, a propagação da chama, relativa ao aumento da pressão), ou pelas diferentes definições de inflamabilidade de autor para autor, por exemplo Zabetakis (1965) define os limites de inflamabilidade como a concentração de combustível onde a chama é capaz de se propagar desde a fonte de ignição através da mistura, por outro lado Conrad et al. (1992) define os limites de inflamabilidade como a concentração de combustível para além dos quais a mistura combustível-ar é não inflamável (ZHAO, 2011).

Assim outra definição feitas pelo critério utilizado nos Estados Unidos (NFPA) define os limites de inflamabilidade como a mínima e máxima concentração de material combustível em uma mistura homogênea com um oxidante gasoso que propagará uma chama, o critério utilizado na Europa define o intervalo de explosão como o intervalo de concentração de uma substancia inflamável no ar, com que uma explosão pode ocorrer (BRANDES E URAL, 2008).

Neste caso a diferença entre essas duas últimas definições é que o critério europeu usa a palavra “explosão” em comparação com a NFPA que usa a palavra “propagação da chama”. No entanto na literatura inglesa o termo “limites de inflamabilidade” é usado também para os limites determinados com esse critério. O termo “limites de explosão” é usado para descrever as mesmas características de segurança (BRANDES E URAL, 2008).

A melhor maneira para a determinação dos limites de inflamabilidade é por meio de testes experimentais, mas a determinação experimental sempre exige um grande investimento monetário e principalmente de tempo. Deste modo, existem várias equações e metodologias para tentar estimar as características quantitativas dos limites de inflamabilidade dos gases combustíveis de hidrocarbonetos, sendo mais usada a equação de Le Chatelier (MARMENTINI, 2010).

2.8.1 Método Experimental

Na realidade, a transição entre inflamabilidade e não inflamabilidade não é fortemente descontínua, mas acontece sobre um intervalo de concentração de combustível e depende de:

- Fonte de Ignição
- Volume e geometria do recipiente de teste
- Procedimento de teste
- Interpretação de dados.

Na zona não inflamável, alguma reação exotérmica acontece na vizinhança da fonte de ignição e libera calor contribuindo ao aumento da luminosidade e pressão. Na zona inflamável perto do limite (superior), a combustão é incompleta indicando que a chama começou a se propagar, mas se auto-extingue em algum ponto antes de se consumir toda a mistura não queimada no recipiente de teste (BRANDES E URAL, 2008).

A zona de transição é muito mais pronunciada para o limite inferior de inflamabilidade (LII) para combustíveis que são mais leves que o ar (assim como o hidrogênio) e para o limite superior de inflamabilidade (LSI) para vapores combustíveis que são mais pesados que o ar (BRANDES E URAL, 2008).

Para Zhao (2008), os limites de inflamabilidade são obtidos experimentalmente determinando as composições de combustível-ar. A mistura é submetida a uma fonte de ignição a uma temperatura em que a chama se propaga. São obtidos dados para os limites inferior e superior de inflamabilidade, de modo a caracterizar o limite porcentual da mistura quando o oxidante está em excesso, e após, determinar o porcentual da mistura quando o combustível está em excesso.

Décadas atrás, o U.S. Bureau of Mines (agora chamado de Pittsburgh Research Laboratories) realizou extensos teste de inflamabilidade de um grande números de combustíveis e publicou limites de inflamabilidade. Estes dados estão incluídos praticamente em todos os códigos ou normas, textos e livros (QUINTERO, 2013).

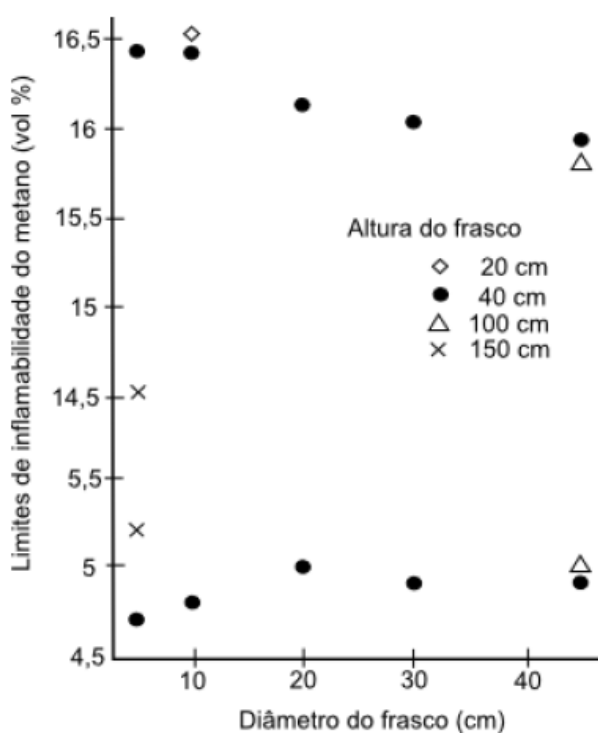
Resultados de inúmeros testes realizados por diferentes pesquisadores para a determinação da inflamabilidade, mostram que os valores dos limites são dependentes da forma e tamanho dos aparelhos de ensaios, além da fonte de ignição para a qual uma pesquisa é feita. (QUINTERO, 2013). Por exemplo, Coward e Jones (1952) usaram um tubo cilíndrico de 5 cm de diâmetro para determinar os limites de inflamabilidade de diferentes gases e vapores, mas posteriormente Zabetakis (1965) sugeriu que esse diâmetro era pequeno para determinação da inflamabilidade dos hidrocarbonetos halogenados. Assim, o tamanho dos tubos utilizados na determinação dos limites de inflamabilidade, quando o tamanho do frasco diminui, o efeito da pressão sobre os limites de inflamabilidade começam a ser mais importantes (MARMENTINI, 2010).

Por esse motivo, Takahashi et al. (2003) determinou os limites de inflamabilidade do metano e do propano, utilizando nove diferentes frascos de combustão esféricos (um) e cilíndricos (oito), com a variação do tamanho e fonte de ignição de corrente elétrica. Nas observações dos testes feitas por vídeo encontrou-se que se o gás no recipiente está perto da mistura estequiométrica ar-combustível então a chama se expande instantaneamente por todo o recipiente desde o ponto de ignição.

Essa pesquisa concluiu que: para frascos cilíndricos de altura relativamente pequena, os limites de inflamabilidade são determinados pelo efeito de resfriamento nas paredes dos frascos que é o maior fator que determina os limites de inflamabilidade experimentais, além da acumulação do gás quente logo abaixo do topo do frasco. À medida que altura e o diâmetro do recipiente aumentam, então todo o gás quente acumulado (da combustão), aquecimento do gás não queimado, auto fortalecimento da chama, o calor refletido do topo do frasco, assim como o efeito do aquecimento das paredes do recipiente serão insignificantes. Pelo contrário se a altura e o diâmetro do recipiente são pequenos, todos os efeitos anteriores podem se converter em significativos. Os experimentos mostram claramente que o recipiente cilíndrico “JUMBO” ($\varnothing 45\text{cm} \times 100\text{cm}$) é suficientemente longo para a medida dos limites de inflamabilidade produzindo resultados praticamente equivalentes aos obtidos em espaço livre, em outras palavras nesse recipiente podem-se observar a propagação da chama que é praticamente livre de perturbações das paredes do recipiente ou perturbações produzidas pela altura limitada do topo do recipiente.

Também se enfatizou que os efeitos serão exagerados se a energia de ignição está em excesso, isso é essencial para adotar uma condição apropriada e ignição para a correta medida dos limites de inflamabilidade. Na Figura 21 mostra-se a relação dos limites de inflamabilidade do metano na variação do tamanho do frasco (TAKAHASHI et al., 2003).

Figura 21 - Limites de Inflamabilidade do metano em frascos de diferentes tamanhos



Fonte: (TAKAHASHI et al., 2003)

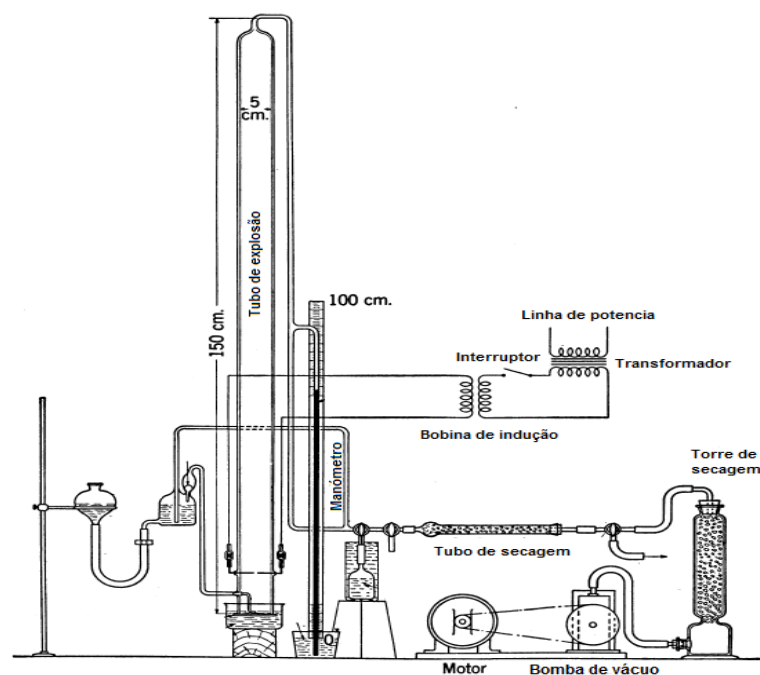
Atualmente existe na literatura um grande número de dados de pesquisa encontrados dos limites de inflamabilidade do combustível puro e em menor frequência para misturas de combustível. Os critérios utilizados para determinar esse limites de inflamabilidade são o critério visual e o julgamento de aumento de pressão (QUINTERO, 2013).

2.8.1.1 Critério Visual

No método por critério visual, a inflamabilidade é considerada pela observação visual, de modo que os recipientes da mistura são transparentes, mas incapaz de suportar a carga produzida pela deflagração, de modo que recipiente é ventilado para evitar aumento excessivo as pressão. Qualquer observador não consegue distinguir a propagação da chama devido ao movimento de combustão autossustentável, do movimento da chama devido ao efeito conhecido como *Buoyant Rise* ou do movimento da chama devido ao fluxo de convecção induzido pela ventilação de descarga. Portanto uma prática comum é a obtenção de um registro de vídeo de alta velocidade de cada teste (QUINTERO, 2013).

Segundo Zhao (2008), a identificação visual é o método experimental melhor conhecido para a medição dos limites de inflamabilidade de gases previamente misturados, contidos num tubo de vidro de 50 mm de diâmetro interior e 1,5 m de comprimento, como é mostrada na Figura 22, desenvolvida pela U.S. Bureau of Mines. Este critério considera a propagação da chama desde o ponto de ignição até certa distância.

Figura 22 Aparato para determinar os limites de inflamabilidade de gases e vapores utilizado pela U.S. Bureau of Mines



Fonte: (Coward e Jones, 1952)

Para uma mistura ser declarada inflamável, a propagação tem que ocorrer no mínimo até a metade do tubo (75cm). Se uma menor distancia de propagação é observada, se considera que ocorre devido a um aquecimento localizado do dispositivo de ignição, e não é considerado representativo da sustância. Utilizando esse método pela U.S. Bureau of Mines quem conseguiu muitos dados sobre os limites de inflamabilidade para gases puros assim como para mistura de gases. Vários dos trabalhos foram realizados e resumidos por Coward e Jones (1952), Zabetakis et al. (1965), e Kuchta et al. (1965), através dos boletins publicados pela Bureau of Mines. Em princípio, foram utilizados, recipientes de reação esféricos, fechados, de aço e de ignição central para a determinação dos limites de inflamabilidade (ZHAO, 2008).

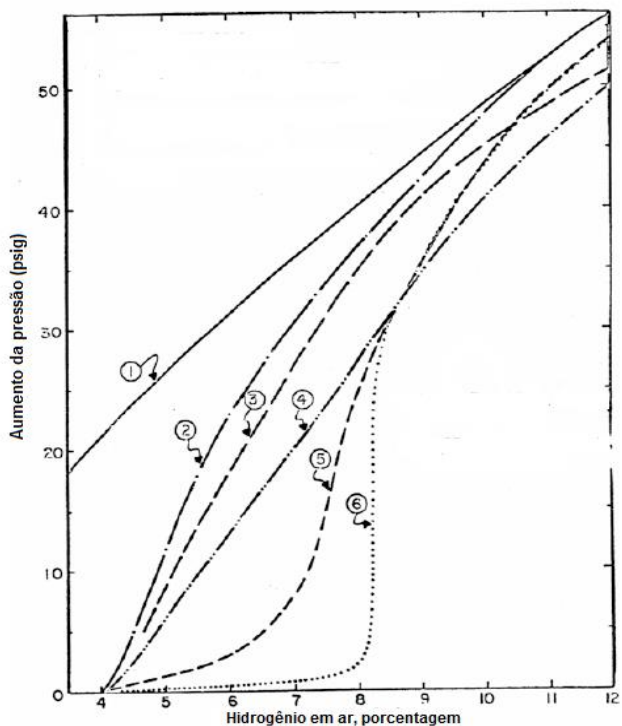
2.8.1.2 Critério do aumento da pressão

Contrário ao critério de detecção visual, tem-se o critério de detecção relativo ao incremento da pressão na reação que resulta da combustão no recipiente. A maior característica deste método é que no recipiente fechado a medição da pressão instantânea representa uma integral da distribuição da temperatura instantânea sobre todo o volume testado. Os frascos utilizados por este método são esféricos, construídos geralmente de aço (em alguns casos com janela de observação), com a fonte de ignição localizada no centro e projetados para suportar a pressão de carga máxima da explosão. Neste método, o tamanho do recipiente é determinante, por conseguinte, não é permitido testar em recipientes pequenos (ZHAO, 2008).

Com respeito a este método, Burgess et al. (1982) publicaram dados de um recipiente esférico de 25,5 litros considerando o critério de aumento de pressão de 7%, e Cashdollar et al.(2000), publicaram dados de câmaras de combustão de 20 litros e 120 litros com 3% e 7% como critério de aumento de pressão.

A Figura 23 mostra que um laboratório, utilizando as condições de teste, para a curva 2 determinou o valor do limite inferior de inflamabilidade (LII) do hidrogênio como 4.2% Vol., enquanto outro laboratório, utilizando condições de teste, para a curva 6 determinou o valor do limite inferior de inflamabilidade (LII) do hidrogênio como 7.5% Vol., a pesar que os dois laboratórios utilizarem o mesmo critério de inflamabilidade de 1 psig de aumento da pressão de pico (BRANDES E URAL, 2008).

Figura 23 - Resultado de testes em recipientes fechados perto do limite de inflamabilidade inferior em ar para condições de pressão e temperatura padrão



Fonte: (Brandes e Ural, 2008)

Tal diferença substancial em magnitude é comumente observada quando a componente da mistura ar-combustível tem uma alta difusividade (ou menor peso molecular). Em outras palavras, a região ampla de transição entre a não inflamabilidade e a zona de combustão completa é comum do limite inferior de inflamabilidade (LII) de misturas hidrogênio-ar, do mesmo jeito o limite superior de inflamabilidade (LSI) dos combustíveis possuindo significativamente um peso molecular maior que o ar (BRANDES E URAL, 2008).

2.8.1.3 Relação entre os critérios de inflamabilidade

A análise termodinâmica simplificada apresentada nesta secção é usada para relacionar o critério visual com o critério da pressão usado em vários testes de inflamabilidade. A estrutura para um maior análise fenomenológica foi fornecido em Ural e Zalosh (1984), (BRANDES E URAL, 2008).

2.8.1.3.1 Análise simplificada

A equação de estado para a pré-ignição da mistura (denotado pelo subscrito “o”) é dada pela equação (38):

$$P_0V = n_0\bar{R}T_0 \quad (38)$$

P: Pressão do recinto (absoluta), (kPa)

V: Volume do recinto, (litros)

n: Número total de moles de gás

\bar{R} : Constante universal dos gases, (0,082 atm.l/mol.K)

T: Temperatura do gás no recinto (K).

Durante a propagação da chama, a pressão e temperatura local aumentam a liberação do calor no processo de combustão. Parte deste calor liberado chega às superfícies expostas através da convecção e radiação. Quando a pressão máxima é alcançada devido à queima localizada perto da mistura limite, a temperatura do gás e a composição dentro do recinto são não uniformes. Dependendo do combustível, as reações de combustão podem mudar o número total de moles dentro do recinto. Para misturas limite (LII e LSI), é razoável ignorar a mudança do número de moles, porque as misturas limite estão longe da composição estequiométrica (LII) e também porque a combustão é incompleta (LSI).

Assim, a pressão máxima, P_{max} , dentro do recinto está dada pela equação (39):

$$P_{max}V = n_0 \bar{R} T_{max} \quad (39)$$

Sendo que T é a temperatura média dentro do recinto. Subtraindo a equação (38) da equação (39), o aumento da pressão máxima está dada pela equação (40):

$$\Delta P(V) = n_0 \bar{R} (T_{max} - T_0) \quad (40)$$

Aplicando a primeira lei da termodinâmica entre o estado de pré-ignição e o estado de pressão máxima, dada pela equação (41)

$$Q_{liquido} - W = \Delta U \quad (41)$$

No qual:

$Q_{liquido}$: Calor líquido dentro do sistema (calor liberado pela combustão menos calor perdido)

W : Trabalho realizado pelo sistema (zero para sistemas de fronteira fixa)

ΔU : Troca líquida de energia interna.

Multiplicando-se convenientemente a expressão (41) tem-se a equação (42):

$$Q_{liquido} \frac{R}{c_v} \cdot \frac{c_v}{R} = \Delta U \quad (42)$$

$$Q_{liquido} \frac{R}{c_v} = \frac{R}{c_v} m C_v \Delta T \quad (43)$$

$$Q_{liquido} \frac{R}{c_v} = (n_0 \bar{P} M) R \Delta T \quad (44)$$

$$Q_{liquido} \frac{R}{c_v} = n_0 \bar{R} \Delta T \quad (45)$$

Além tem-se:

$$C_p - C_v = R \quad (46)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (47)$$

Da equação (40) em (45), tem-se a equação (48):

$$Q_{\text{liquido}} \frac{R}{C_v} = V\Delta P \quad (48)$$

De (46) em (48), tem-se a equação (49):

$$Q_{\text{liquido}} \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right) = V\Delta P \quad (49)$$

$$Q_{\text{liquido}} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) = V\Delta P \quad (50)$$

De (47) em (50), tem-se a equação (51):

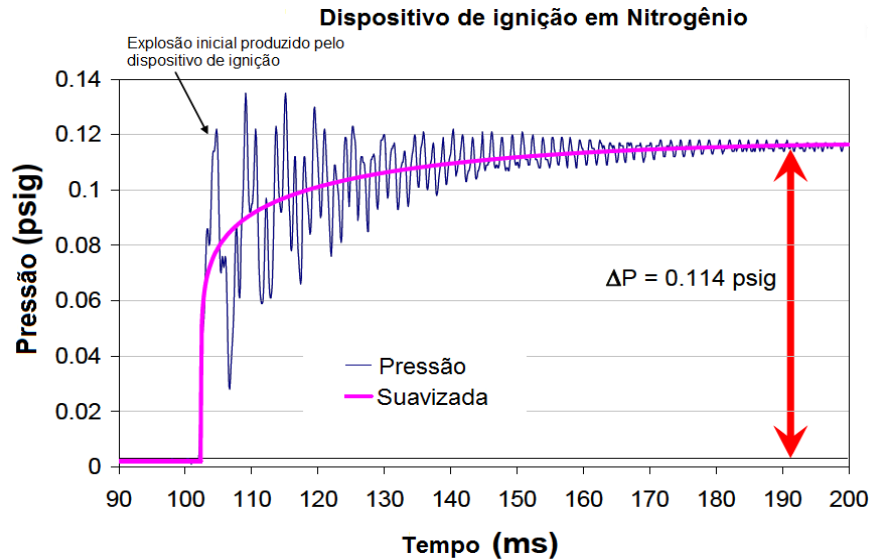
$$Q_{\text{liquido}} (\gamma - 1) = V\Delta P \quad (51)$$

2.8.1.3.2 Analise dos efeitos do dispositivo de ignição em pequenos recintos para teste

Como discutido anteriormente, os recintos pequenos para testes de inflamabilidade saturam a reação de oxidação exotérmica produzido pela liberação de energia do dispositivo de ignição. A Figura 24 mostra o registro da pressão com o tempo obtido pela ativação do dispositivo de ignição em um pequeno (4,26 litros) recinto testado. Neste teste o recinto foi preenchido com nitrogênio só, a temperatura e pressão ambiente.

O resultado é traçado na Figura 24 que mostra uma onda de explosão formada sobre a ativação do dispositivo de ignição, como esperado. A força da onda de explosão cai a medida que viaja através da mistura e reflete múltiplas vezes nas paredes do recinto. Neste teste particular, a pressão se equilibra aproximadamente 60 ms após da ignição, para um aumento da pressão máxima de 0,114 psig.

Figura 24 Ativação do dispositivo de ignição em pequeno recinto do teste (Volume do recinto: 4,26 L, energia elétrica armazenada: 50 J, estimacão da energia líquida liberada para a fase gás: 8,4 J)



Fonte: (Brandes e Ural, 2008)

A equação (51) pode ser reordenada para a disposição da energia para a fase gás, como é mostrada na equação (52):

$$Q_{\text{líquido}} = \frac{V \Delta P_{\text{max}}}{\gamma - 1} \quad (52)$$

Deve-se lembrar que $Q_{\text{líquido}}$ exclui todas as perdas tanto ôhmicas quanto perdas por comutação no circuito elétrico, assim como as perdas de calor na superfície interna.

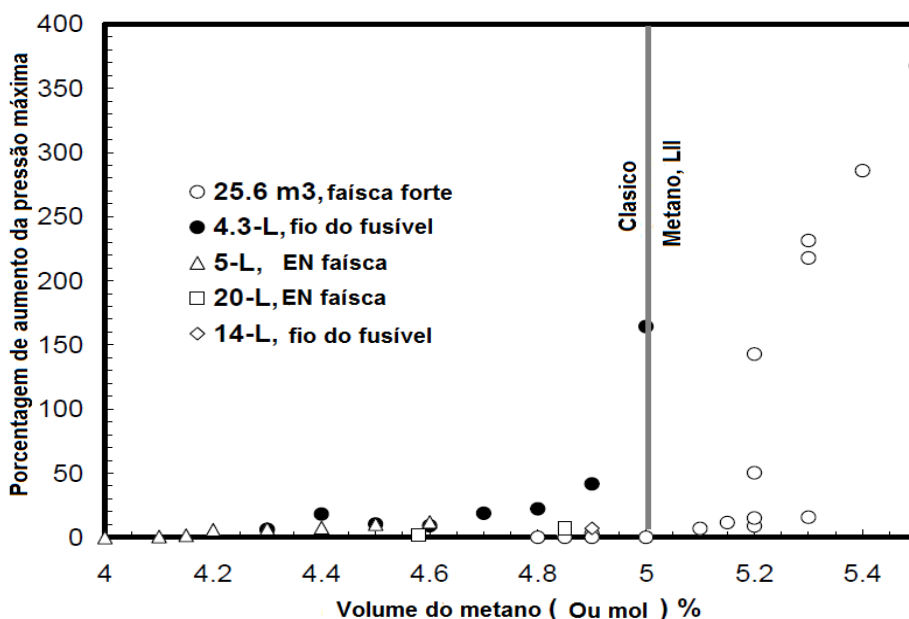
Para o volume testado e o aumento da pressão como é mostrado na Figura 23 (e $\gamma = 1,4$ para nitrogênio), a energia líquida liberada para a fase gás pode ser calculada pela equação (52) obtendo 8,4 Joules. Perceber que essa energia é menos que 17% da energia armazenada (50 J).

Quando o dispositivo de ignição é ativado em misturas combustível-ar fora do intervalo de inflamabilidade, a reação de oxidação exotérmica inicial esquentar a zona perto do dispositivo de ignição. O calor liberado pode contribuir substancialmente ao aumento da pressão experimentada no pequeno recinto testado.

Porque essas reações não são auto sustentáveis, elas acabarão por se auto extinguir. A massa (ou volume) da mistura reativa depende fortemente da energia de ignição, como esperado. A análise termodinâmica simplificado descrita na secção anterior revela que o aumento da pressão devido à reação da massa fixa é inversamente proporcional ao volume do recinto testado (BRANDES E URAL, 2008).

A Figura 25 fornece uma comparação dos dados de sobre pressão do metano-ar obtidos em recintos de diferentes tamanhos para testes. Pode-se perceber que o aumento da pressão não pode ser observado no recinto “escala industrial” testado de $25,6 \text{ m}^3$, quando a concentração do metano está embaixo do 4,9% Vol. em ar. Por outro lado, o aparato da mais pequena escala EN 1839B resulta em um limite de inflamabilidade inferior para o metano de 4,2% Vol. em ar.

Figura 25 - Comparação de dados testados perto do limite inferior de inflamabilidade (LII) do metano



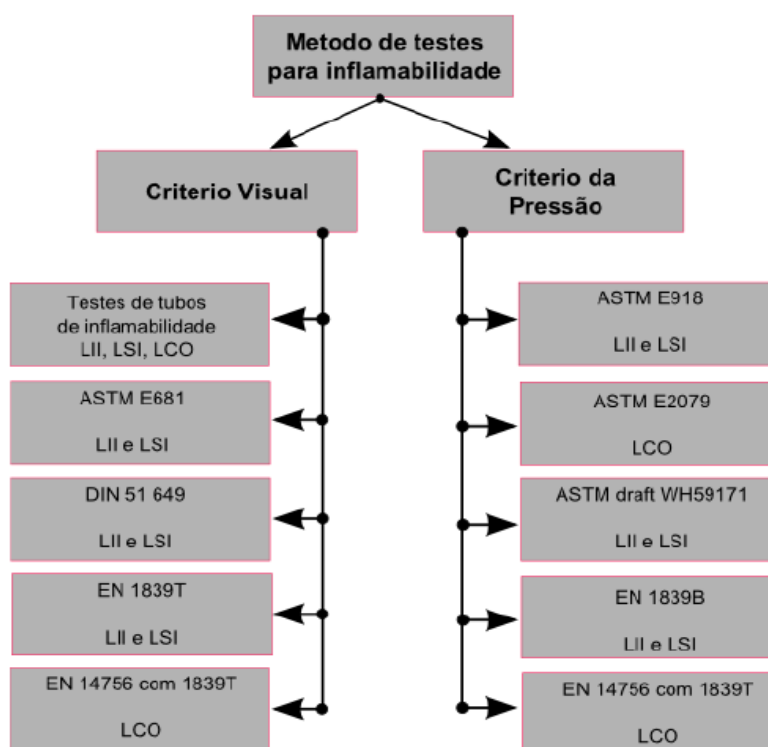
Fonte: (Brandes e Ural, 2008)

2.8.1.4 Normas para a medição dos limites de inflamabilidade

Apesar da medição dos limites de inflamabilidade de gases e vapores combustíveis ser conhecida há muito tempo, ainda não há um método padrão para a determinação destes, embora tenham ocorrido muitas tentativas para padronizar os métodos de medição para melhorar a compatibilidade dos resultados dos dados de inflamabilidade. Isso representa um problema para algumas empresas, pois muitas vezes encontram dificuldade em selecionar o valor mais apropriado para a sua aplicação, porque os valores de limites de inflamabilidade têm variações de acordo com a norma padrão aplicada (QUINTERO, 2013).

A figura 26 mostra as normas utilizadas para a determinação do limite inferior de inflamabilidade (LII), e o limite superior de inflamabilidade (LSI) e da concentração limite de oxigênio (LCO, pelas siglas em inglês) ou mínima concentração de oxigênio (COM) (QUINTERO, 2013).

Figura 26 - Métodos de testes de Inflamabilidade



Fonte: (Quintero, 2013)

A sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials, ASTM) adotou três métodos de recipiente fechado para determinar os limites de inflamabilidade de gases e vapores, eles são: o ASTM E681 (ASTM, 1985), que usa um recipiente esférico de vidro de 5 litros para determinar os limites de inflamabilidade de substâncias no ar para 1 atmosfera ou pressões menores e para temperaturas embaixo de 150°C, o critério da detecção da inflamabilidade é pela observação visual, através do qual a propagação da chama para cima ou para baixo é observada.

Como um critério para diferenciar misturas inflamáveis de misturas não inflamáveis, alguns métodos de teste da sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials, ASTM), usa o aumento da pressão de pico de menos de 7% da pressão absoluta inicial. O origem do critério de 7% é atribuído para 1 psig de aumento de pressão para a atmosfera inicial testada (BRANDES E URAL, 2008).

Assim, a ASTM E2079 (ASTM, 2001), usa um recipiente longo quase esférico de 4 litros com um aquecimento pela fonte de ignição de 10 J ou mais, e 7% de critério de aumento de pressão para variações no conteúdo de oxigênio, onde necessariamente o uso de um forte dispositivo de ignição é permitido. O propósito do teste é estabelecer a concentração limite de oxigênio (LCO). Assim várias concentrações de oxigênio são testados por tentativa e erro até que é encontrado o valor mínimo.

O ASTM E918 (ASTM, 2011), utiliza como frasco de combustão esférico de aço de 20 litros e como mínimo 76 mm de diâmetro, dentro de um forno isolado, com dois eletrodos para provocar uma faísca como fonte de ignição perto do fundo do recipiente e um 7% de critério de aumento de pressão para elevadas temperaturas (até 200°C) e pressão (1,38 MPa) (ZHAO, 2008). Esses diferem na forma e tamanho do recipiente da combustão, na intensidade da fonte de ignição e no critério de identificação da inflamabilidade (critério visual ou critério do aumento da pressão).

Com respeito à Europa os dois métodos padrões para a determinação dos limites de inflamabilidade a DIN 51649 (DIN, 1986) e o EM 1839 (DIN, 2004) (subdividido em EN1839T e EN1839B), nos quais as diferenças também estão na forma e tamanho do frasco, na potência e localização da faísca e no critério de identificação dos limites de inflamabilidade. Uma das principais diferenças entre os padrões utilizados são os aparelhos utilizados para a determinação dos limites de inflamabilidade.

Em padrões europeus, um cilindro vertical é usado onde os volumes são muito menores que o recipiente esférico usado no padrão norte-americano. Por exemplo a DIN 51649 requer um tubo de vidro vertical com diâmetro de 60 milímetros e volume de 0,85 L, aqui é usado um tubo de vidro vertical, dois eletrodos são a fonte de ignição localizada na parte inferior do tubo. Em este método a determinação dos limites de inflamabilidade é pelo critério do desprendimento da chama desde a fonte de ignição, da mesma forma, o padrão EN 1839 usa um cilindro de diâmetro 80 milímetros e um volume de 1,5 litros (QUINTERO, 2013).

A fonte de ignição também desempenha um papel importante, assim, a norma americana permite o uso do sistema de ignição por arco elétrico e, o sistema de fio fusível é também usado pela norma europeia EN 1839 além do sistema de ignição por centelha de indução (ZHAO, 2011).

Finalmente, o padrão europeu e ASTM reconhecem que os resultados obtidos em grandes volumes são mais confiáveis, portanto eles não permitem os testes em recipientes muito pequenos. EN 1839B não permite fazer testes em recipientes menores que 5 litros, por enquanto o padrão ASTM permite fazer testes em recipientes menores que 4 litros (BRANDES E URAL, 2008).

É por isso que os usuários dos dados de inflamabilidade devem ter em conta que, os testes feitos em volumes pequenos usando grandes energias de ignição resultam em intervalos amplos de inflamabilidade. Considerando o fato de que pequenas energias de ignição ou pequenos volumes para teste podem ocultar a inflamabilidade de alguns combustíveis, a prática prudente para que sejam confiáveis os dados de inflamabilidade obtidos é usando uma energia de ignição e o recipiente de teste o suficientemente grandes (BRANDES E URAL, 2008).

2.8.1.5 Padronização e correlação para testes de inflamabilidade

A comissão europeia CEN/TC 305 recomendou o uso dos aparelhos com o tubo de vidro da norma DIN 51649 e a ASTM E918 da esfera de aço de 20 litros devido à grande quantidade de dados determinados em esses aparelhos.

Na tentativa por padronizar os métodos usados para a determinação da inflamabilidade De Smedt et al. (1999), comparou esses dois métodos, tentando encontrar uma maneira de converter os dados de um aparelho para o outro. Ele utilizou o tubo de vidro da norma DIN 51649 e o frasco esférico de 20 litros, com o critério de aumento da pressão de 7% da norma ASTM E918. As correlações, para a determinação experimental dos limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos em condições ambientais podem ser aproximados usando as equações (53) e (54):

$$LII_{7\%} = 1,03LII_{DIN} + 0,11 \quad (53)$$

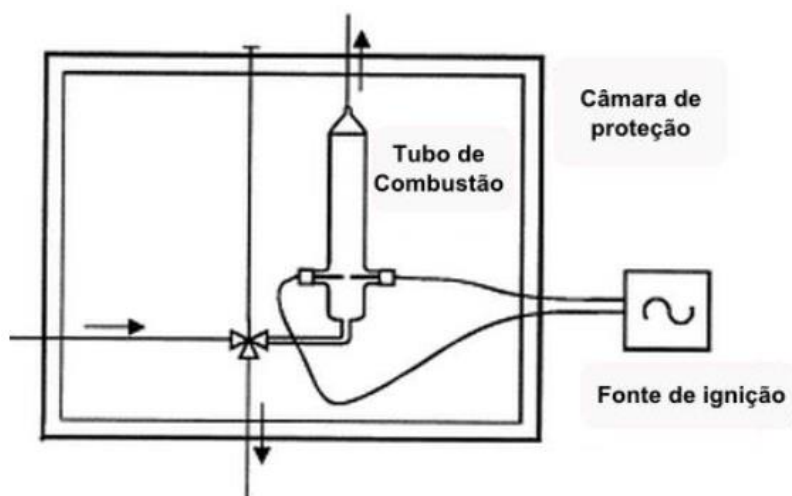
$$LSI_{7\%} = 0,98LSI_{DIN} - 0,76 \quad (54)$$

No entanto, para a determinação dos limites de inflamabilidade de gases a pressão atmosférica e temperatura ambiente encontraram diferenças significativas (perto de 1% vol.) no limite superior de inflamabilidade para os hidrocarbonetos testados.

Segundo Smedt et al. (1999), a diminuição do valor do LSI, usando o critério do aumento da pressão é devido a que a chama se propaga para cima, reagindo somente a mistura que está acima da fonte de ignição. Concluindo que o valor de 7% é um valor muito alto e é escolhido um valor de 2% como o critério de corte para a determinação da inflamabilidade.

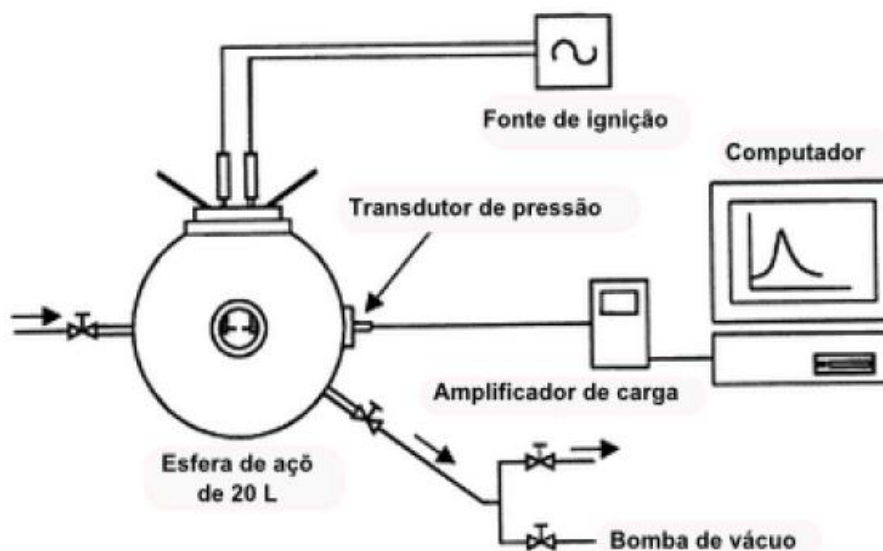
As Figuras 27 e 28 mostram, por exemplo dos esquemas que representam um dispositivo para a determinação de inflamabilidade pelo critério visual e pelo critério de aumento de pressão, respectivamente.

Figura 27 - Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma DIN 51649. Determinação pelo critério visual



Fonte: (QUINTERO, 2013)

Figura 28 - Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma ASTM E918. Determinação pelo critério do aumento de pressão

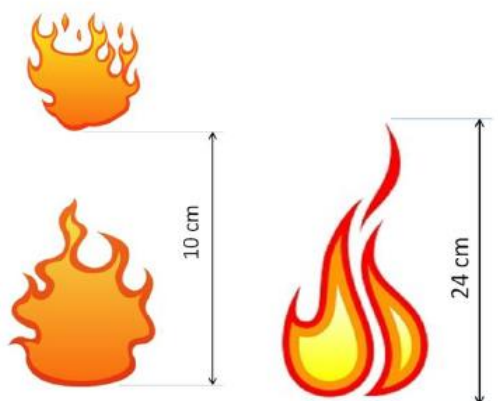


Fonte: (QUINTERO, 2013)

2.8.1.6 Diferenças das normas Americana e Europeia na aplicação do critério visual

O padrão europeu e padrão americano têm algumas diferenças nos critérios visuais. O padrão EM 1839 fornece dois critérios visuais, o primeiro é chamado de “desprendimento da chama”. Este critério requer que o movimento ascendente da chama de ignição tenha uma separação de pelo menos 10 cm. O segundo critério utilizado por este padrão europeu exige que a auréola causada pela combustão, quando a faísca é contínua, deve chegar ao topo do tubo ou a uma altura não inferior de 24 cm. A Figura 29 mostra esquematicamente a interpretação desses critérios.

Figura 29 - Critério de liberação de chama ou aureola para proclamar uma mistura inflamável de acordo com a EN1839

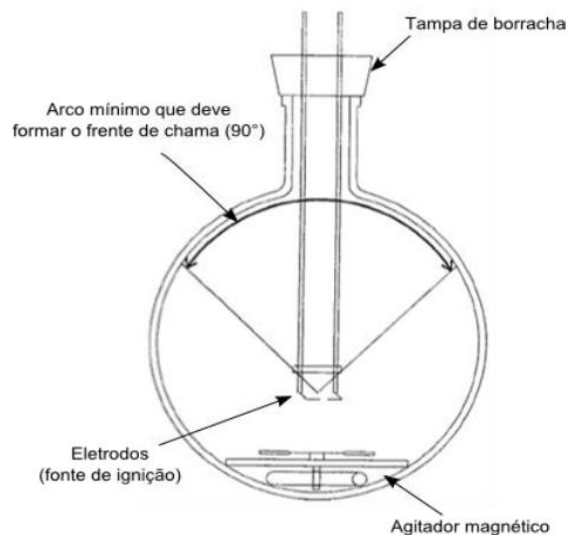


Fonte: (QUINTERO, 2013)

Da mesma forma, o padrão americano ASTM E681 também tem dois critérios visuais para a determinação da inflamabilidade. O primeiro diz que ao considerar uma mistura inflamável em um frasco de 5 litros com diâmetro interior 222 milímetros, a frente de chama deve de se mover para cima e para fora se afastando da fonte de ignição para as paredes do recipiente esférico ou, pelo menos, 13 milímetros a partir da parede.

O segundo critério é aplicado para o recipiente de 12 litros com um diâmetro interior 295 milímetros. Os volumes de 12 litros são usados para combustível que mostra uma grande zona de transição entre as áreas inflamáveis e não inflamáveis (QUINTERO, 2013). Para ambos casos deve-se observar que a propagação da frente de chama se move para cima e para os lados a partir da fonte de ignição ao longo de um arco que é maior do que um ângulo de 90° medido a partir do ponto de ignição para as paredes do recipiente. A chama deve ser contínua através das paredes do frasco ao longo das setas como mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Frasco de testes para a determinação os limites de inflamabilidade segundo ASTM E681



Fonte: (QUINTERO, 2013)

Pesquisas feitas recentemente por Molnarme e Schröder (2005) mostram na Tabela 6 medidas comparativas usando os teste EN 1839 T (volume = 1,5 litros, relação de superfície para volume = $0,57 \text{ cm}^{-1}$) e ASTM E681 (volume = 5 litros, relação de superfície para volume = $0,28 \text{ cm}^{-1}$) para diferentes substancias. A preparação da mistura foi em ambos casos fora do recipiente testado. A mistura substancia inflamável-ar foi identificada para ambos experimentos. A fonte de ignição foi também identificada (alta tensão de faísca, aproximadamente 10 W, duração da faísca de ignição, 0,2 s). O critério foi propagação da chama pelo menos 10 cm no caso de EN 1839 T e extensão da chama tão longe quanto 13 mm da parede no caso da ASTM E 681.

Tabela 6 - Limites de inflamabilidade e concentração limite de oxigênio de alguns gases determinado pela ASTM E681 e EN 1839 T

Substancia	Recipiente de explosão (isobar) e critério		
	EN 1839 T	ASTM E 681	
Metano (20°C)	LFL	4.3	3.8
	UFL	16.8	16.9
	LOC	10.2	9.9
Etileno (20°C)	LFL	2.4	2.2
	UFL	32.6	33.3
	LOC	7.7	7.5
Hidrogênio (20°C)	LFL	3.6	3.75
	UFL	76.6	75.1
	LOC	4.4	4.1
Amônia (20°C)	LFL	14.3	13.3*
	UFL	32.5	32.9*
* Teste realizado no frasco de 5 L ao invés do frasco de 12 L			

Fonte: (Brandes e Ural, 2008)

2.8.1.7 Diferenças das normas Americana e Europeia na aplicação do critério de aumento da pressão

Existem diferenças entre os critérios de pressão necessários para saber se uma mistura particular testada é inflamável ou não. EN 1839B usa 5% como critério de aumento de pressão com a definição de combustão autossustentável o qual considera que a mistura testada é inflamável se a medida da sobre pressão de explosão é igual ou maior que a sobre pressão criada pela fonte de ignição em ar só, mais $(5 \pm 0,1)\%$ da pressão inicial. Essa leve diferença no critério do aumento da pressão (ou seja 7% vs 5%), é especificado como um defeito na ASTM E2079 (BRANDES E URAL, 2008).

No entanto a seguinte advertência é importante: “O critério de aumento da pressão de 7% pode não ser apropriado para algumas misturas combustível-oxidante. Esse também é o caso se o volume do recipiente testado é pequeno, ou quando a energia de ignição é maior que 10 J. Portanto, na pratica é prudente realizar o teste exploratório na vizinhança da mistura limite para avaliar a validade do critério do aumento da pressão escolhido” (BRANDES E URAL, 2008).

3. DISPOSITIVO PARA A DETERMINAÇÃO DA INFLAMABILIDADE DA MISTURA ETANOL HIDRATADO-AR-DILUENTE

Neste trabalho foi usada uma câmara de aquecimento para a determinação dos limites de inflamabilidade de mistura etanol hidratado-ar-diluyente. Essa câmara encontra-se montada atualmente no laboratório de motores térmicos nas oficinas da UNIFEI. A câmara foi montada seguindo as normas ASTM E681 com as modificações pertinentes, principalmente para trabalhar em pressões reduzidas. A câmara tem como frasco de combustão um recipiente esférico de 20 litros e foi aquecida usando elementos de aquecimento elétrico com capacidade de aumentar a temperatura da câmara até 300°C (CORONADO et al., 2014). O volume deste frasco foi aumentado segundo a norma padrão (5-12 litros) já que não há alguma regra para a determinação dos limites a pressões reduzidas e elevadas temperaturas (QUINTERO, 2013). Como foi descrito no capítulo anterior, quanto maior é o volume do recipiente, os limites de inflamabilidade têm valores próximos aos limites de inflamabilidade em espaço aberto (TAKAHASHI et al., 2003). A Figura 31 mostra a câmara usada e o frasco de combustão.

Figura 31 - Câmara de aquecimento



Fonte: (QUINTERO, 2013)

A injeção de combustível é realizada por meio de uma seringa hipodérmica de 1 ml. O etanol é injetado quando a pressão do recipiente estiver numa pressão menor que 2 kPa isso para garantir a evaporação do combustível levando em conta a pressão de saturação do etanol utilizado nesta pesquisa.

Depois de injetar uma determinada quantidade de etanol hidratado obtém-se um valor de pressão dentro do recipiente, logo injeta-se o gás inerte que nesse caso é o nitrogênio transformando as quantidades dadas em porcentagens, o cálculo dessas pressões serão feitas no capítulo seguinte tendo como referência a Figura 17, e finalmente injetamos o ar até que a soma de pressões do etanol, nitrogênio e ar seja o valor da pressão atmosférica (101325 kPa) isso porque os limites de inflamabilidade vão ser medidos para pressão e temperatura ambiente, esse método usado é conhecido como o método das pressões parciais de Dalton para gases ideais.

O recipiente esférico possui uma tampa de material especial (flúor silicone) e resistente a mudanças bruscas de temperatura, a tampa está ligada a quatro hastes, cada uma com uma mola para mantê-la segura no recipiente de combustão no caso de um aumento súbito da pressão como mostrado na Figura 32.

Figura 32 - Esquema da tampa de material resistente à mudança bruscas de temperatura

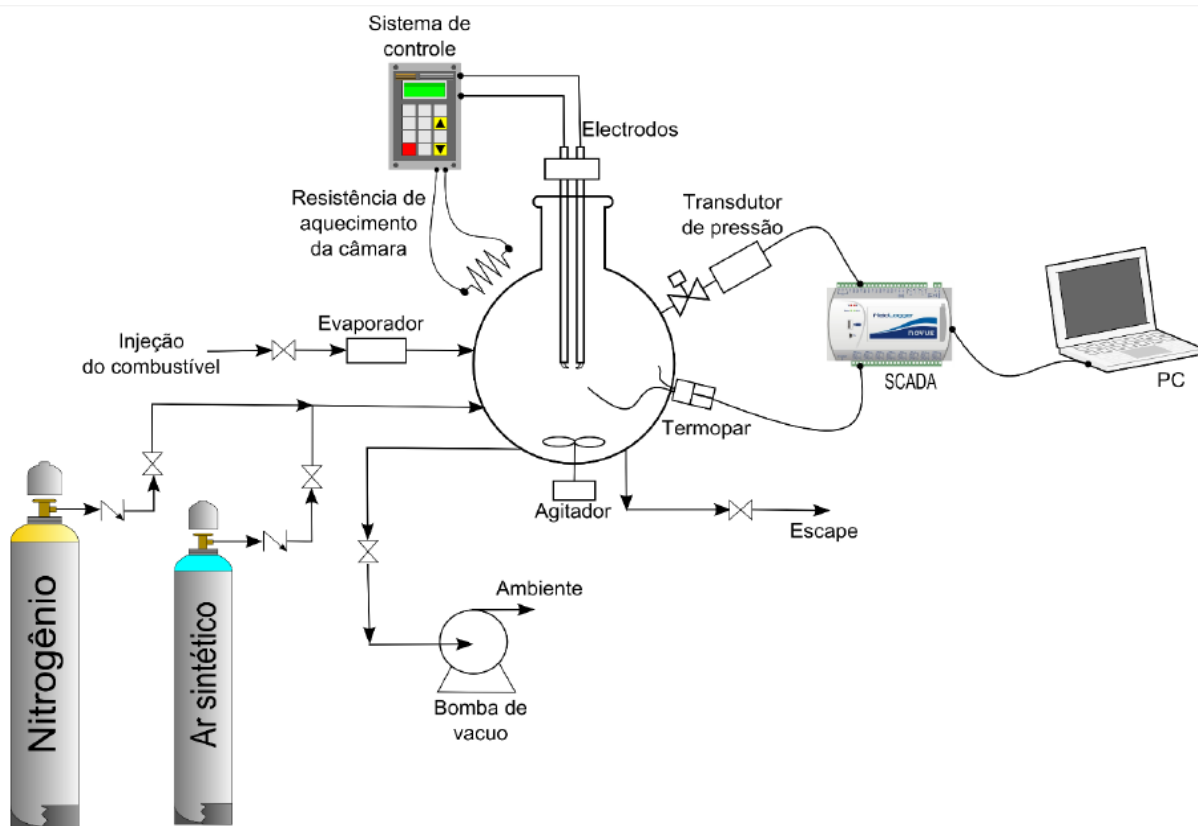


Fonte: Produção do próprio autor

Dois eletrodos localizados no meio do frasco, com uma separação de 6,4 mm (1/4 polegada) e uma energia de ignição de 0,2 mJ, porque é a energia mínima de ignição dos hidrocarbonetos recomendada no Conselho de Organização de Pesquisa (Coordinating Research Council CRC) (QUINTERO, 2013). O recipiente também está equipado com um transdutor de pressão de alta precisão e dois termopares, tipo “K” e tipo “E”; um localizado no topo do frasco e outro no meio do frasco.

Com esses dispositivos podem-se registrar os valores da pressão e da temperatura antes e durante a combustão. Um sistema de supervisão e aquisição de dados recebem os sinais enviados pelos dispositivos e os condicionam para serem coletados em um computador. Um esquema dos dispositivos para a determinação dos limites de inflamabilidade é mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Esquema do dispositivo de inflamabilidade



Fonte: (QUINTERO, 2013)

3.1 SISTEMAS QUE COMPÕEM O DISPOSITIVO DE DETERMINAÇÃO DE INFLAMABILIDADE

A seguir são descritos alguns desses sistemas que compõem a câmara para a determinação dos limites de inflamabilidade

3.1.1 Sistema de Controle

Com esse dispositivo é possível configurar as variáveis e condições na qual serão realizados os testes, por exemplo, fornecer 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 configurar a temperatura do evaporador, acionar a bomba de vácuo e os ventiladores para homogeneizar o ar quente dentro da câmara, acionar o *timer* para fixar o tempo de ignição recomendada pela norma.

Figura 34 - Sistema de Controle



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.2 Sistema de fornecimento de gases

Consiste principalmente em um cilindro de gás inerte (N_2) e um cilindro de ar artificial (80% N_2 e 20% O_2). Esses cilindros de gases estão ligados por meio de tubulações e válvulas com o recipiente de combustão.

O nitrogênio tem uma pureza mínima de 99,999%, e com impurezas máximas (ppm) de:

- THC < 0,5
- O_2 < 1
- H_2O < 2
- CO_2 < 1
- CO < 1

O ar sintético tem também uma pureza mínima de 99,999%, com impurezas máximas (ppm) de:

- THC < 0,1
- H_2O < 3

Figura 35 - Cilindros de gás inerte (nitrogênio) e ar sintético para o fornecimento dos mesmos à câmara de combustão



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 36 - Tubulações e válvulas para levar o nitrogênio e ar sintético para câmara de combustão



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 37 - Bomba de vácuo utilizada para a purga dos resíduos de gases de combustão



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.3 Sistema de aquisição de dados e monitoramento

O sistema de supervisão e aquisição de dados, comumente abreviado SCADA (proveniente de seu nome em inglês Supervisory Control and Data Acquisitions), é usado para monitorar algumas variáveis tais como a pressão no recipiente de combustão, a informação de dois termopares localizados no interior do frasco, um no topo do frasco e outro no meio dele. O SCADA é ligado a um computador e ajudava na visualização para o monitoramento de todas as variáveis, além do armazenamento dos dados. O SCADA usado é um *FieldLogger* da marca NOVUS. Algumas características deste dispositivo são:

- Entradas analógicas: 8
- Entradas/saídas digitais: 8
- Saídas à rele: 2
- Memória interna: 2 Mb
- Taxa de amostragem: 1000 m/s

Figura 38 - Sistema de aquisição de dados e monitoramento



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.4 Dispositivos de medição das variáveis

As variáveis a serem controladas são duas: i) Volume de etanol fornecido, ii) Pressão de gás inerte ou nitrogênio. A pressão e temperatura no recipiente são assumidas como padrão. Para cada uma da medição dessas variáveis há diferentes equipamentos, alguns de eles interligados ao SCADA para o registro automático.

A pressão é medida por meio de um transdutor de pressão ligado ao SCADA e cujas principais características são:

- Faixa de medição: 0 – 10 bar.
- Sinal de saída: 4 – 20 mA.
- Precisão: < 0,5% do fundo de escala (FE) (incluindo não linearidade, histerese e repetitividade).
- Resposta dinâmica: < 2 ms.

Para a medição de temperatura de registro é usado um termopar tipo K, o qual permite medição de temperaturas de -200 até os 1200°C aproximadamente e com uma sensibilidade também aproximada de $41 \mu V/^{\circ}C$.

Na medição do volume de etanol fornecido utiliza-se seringas hipodérmicas, as quais tem um volume máximo de 1 ml com uma tolerância ou limite máximo de erro de +/- 0,02 ml.

Nos experimentos é preciso que no frasco de testes tenha a pressão de vapor suficiente para o etanol formar uma mistura inflamável no ar a pressão atmosférica e pressões negativas (baixo da pressão atmosférica) a diferentes temperaturas. A ignição é dada pelo arco elétrico formado entre os dois eletrodos. A inflamabilidade é determinada pelo critério visual com ajuda de uma câmara de vídeo de alta velocidade levando-se em conta as dificuldades para observar o comportamento da chama. Antes de iniciar cada teste é necessário fazer uma purga com algum gás inerte como por exemplo o nitrogênio (N_2), a fim de retirar os possíveis resíduos de produtos de combustão do teste anterior para posteriormente fazer uma última purga com ar e começar com um teste novo.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental efetuado é seguindo as indicações da norma padrão ASTM E681. Consiste em alguns passos simples, mas que tem que ser cumpridos rigorosamente para ter maior sucesso e credibilidade dos resultados. A duração aproximada de cada teste foi de 10 a 20 minutos esse tempo pode diminuir até 5 minutos dependendo dos testes feitos, também pode ajudar no resfriamento do frasco a purga com nitrogênio, e cada purga tem uma duração de aproximadamente 2 minutos.

Também, o tempo de cada ensaio, depende da quantidade de etanol usado para cada teste (segundo os cálculos mostrados no capítulo 4) a quantidade de etanol tem influência na energia liberada pelo combustível na combustão do mesmo então a temperatura do recipiente será maior por enquanto maior seja a quantidade de etanol, pelo tanto será maior o tempo de resfriamento do frasco.

Os passos básicos para a execução de cada teste foram:

Para a purga:

1. Fechar a válvula de escape (VE)
2. Abrir a válvula intermedia (VI) e válvula de vácuo (VV)
3. Ligar a bomba de vácuo (BV)
4. Quando a pressão estiver próximo de 0,1 kPa, desligar a BV e fechar VV
5. Verificar se não existem fugas
6. Ingressar com nitrogênio até 92 kPa (02 pessoas para o controle)

Faça a purga 02 vezes com nitrogênio e 01 vez com ar. As válvulas e a bomba de vácuo estão mostradas nas Figuras 35 e 36

Para injeção de combustível:

1. Verificar se é a última purga com ar e a pressão estiver perto de 0 kPa
2. Desligar a BV
3. Fechar a VV
4. Ligar o agitador magnético
5. Fechar a VI
6. Injetar o combustível com a seringa lentamente garantindo que todo o combustível seja injetado
7. Verificar se todo o combustível evaporou dentro do frasco
8. Injetar nitrogênio até a pressão correspondente aos porcentagens mostrados na Figura 2.17 do capítulo 2
9. Ingressar com ar até a pressão de teste

Ignição:

1. Depois de atingir a pressão de teste esperar 2 minuto.
2. Instalar a câmara para iniciar a filmagem
3. Verificar as porcas e molas de segurança da tampa
4. Ignitar (colocar previamente protetores de ouvido)
5. Verificar possíveis danos materiais, integridade do frasco, eletrodos e estanqueidade.

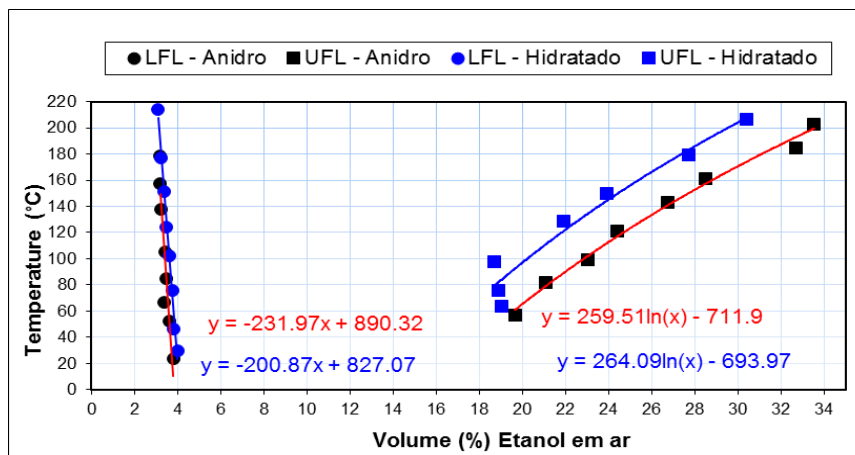
4. CALCULO DA QUANTIDADE DO VOLUME DE ETANOL PARA CRIAR UMA MISTURA INFLAMÁVEL.

Neste capítulo va-se fazer uma descrição do procedimento de cálculo dos limites superior e inferior de inflamabilidade seguindo a norma americana ASTM E-681.

4.1 CALCULO DOS VOLUMES PARA MISTURAS INFLAMÁVEIS ETANOL HIDRATADO-AR

Para começar os cálculos dos limites de inflamabilidade de misturas etanol-ar-nitrogênio para pressão atmosférica (101,325 kPa) e temperatura de 60°C, tem-se que ter um valor de referência dos limites de inflamabilidade do etanol-ar (sem adição de diluente), esse valor é calculado em base ao trabalho de CORONADO. et al. (2014). Logo, começar a adição de nitrogênio em várias porcentagens, para avaliar os efeitos da diluição desse gás inerte sobre a mistura etanol-ar. Os dados publicados para %Vol. de etanol e temperatura à pressão atmosférica (101,325 kPa) são apresentados na Figura 39 com suas respectivas equações:

Figura 39- Inflamabilidade do etanol para pressão atmosférica (101,325 kPa) para diferentes concentrações e temperaturas



Fonte: (CORONADO et al., 2014)

Então para calcular as porcentagens adequadas correspondentes aos limites de inflamabilidade do etanol hidratado para a temperatura de 60°C e 101,325 kPa de pressão, utilizamos as equações (55) e (56) apresentadas na Figura 37:

$$T_{LII} = -200,87(\%Vol. etanol) + 827,07 \quad (55)$$

$$T_{LSI} = 264,09 \ln(\%Vol. etanol) - 693,97 \quad (56)$$

Substituindo dados, na equação (55) para $T_{LII} = 60^\circ\text{C}$ tem-se $\%Vol. etanol = 3,8187\%$ (valor correspondente ao limite inferior de inflamabilidade) e para $T_{LSI} = 60^\circ\text{C}$ tem-se $\%Vol. etanol = 17,3740\%$ (valor correspondente ao limite superior de inflamabilidade), então para cada porcentagem de etanol hidratado vai-se a calcular o volume em ml, e será utilizada a equação (57) para gases ideais:

$$PV = nRT \quad (57)$$

Substituindo, tem-se:

$$\left(101,325 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}}\right) (20 * 0,038187) = n \left(0,082 \frac{\text{atm.l}}{\text{mol.K}}\right) (333,15\text{K})$$

$$n = 0,02796 \text{ mols}$$

Usando a equação (58) vai-se encontrar a massa desses mols, sabendo que o peso molecular (PM) do etanol hidratado é 46,07 g/mol, ou seja:

$$m = n(PM) \quad (58)$$

Substituindo, tem-se:

$$m = (0,02796 \text{ mols})(46,07 \text{ g/mol})$$

$$m = 1,2880 \text{ g}$$

Finalmente utiliza-se a equação (59) para encontrar o volume de etanol hidratado correspondente a essa massa.

$$m = \rho(V) \tag{59}$$

$$V = \frac{1,2880 \text{ g}}{0,81206 \text{ g/cm}^3} = 1,58 \text{ ml}$$

Deve-se lembrar que o volume calculado para o limite inferior de inflamabilidade é um ponto de referência só, para começar fazer os testes a partir daí, mas nesta pesquisa, encontrou-se 1,54 ml de volume de etanol hidratado para conseguir inflamabilidade, a razão dessa diferença é a massa específica do etanol hidratado utilizado. A massa específica do etanol hidratado usado na pesquisa de CORONADO. et al. (2014) foi de (807-811) kg/m^3 e para nossa pesquisa foi usado o etanol hidratado com as características físico-químicas apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do etanol hidratado

Nº	massa específica (g/cm^3)	% Etanol em peso	% Etanol em volume
1	0,81206	92,16	94,82

Fonte: Autoria própria

Do mesmo jeito pode-se fazer o cálculo para o limite superior de inflamabilidade, substituindo dados, na equação (56) para $T_{LII} = 60^{\circ}\text{C}$ tem-se $\%Vol. etanol = 17,3740\%$ (valor correspondente ao limite inferior de inflamabilidade) utilizado a equação (57) para gases ideais. Assim obteve-se o volume de 7,2 ml, que é maior ao volume encontrado no teste, que foi 6,88 ml de etanol hidratado.

$$\left(101,325 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}}\right) (201 * 0,173740) = n \left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (333,15\text{K})$$

$$n = 0,1272 \text{ mols}$$

Usando a equação (4.4) vai-se encontrar a massa desses mols, sabendo que o peso molecular (PM) do etanol hidratado é 46,07 g/mol, ou seja:

$$m = (0,1272 \text{ mols})(46,07 \text{ g/mol})$$

$$m = 5,86 \text{ g}$$

Finalmente usamos a equação (59) para encontrar o volume de etanol hidratado correspondente a essa massa.

$$V = \frac{5,86 \text{ g}}{0,81206 \text{ g/cm}^3} = 7,2 \text{ ml}$$

O volume testado para o limite inferior de inflamabilidade nesta pesquisa foi 6,88 ml de volume de etanol hidratado para conseguir inflamabilidade. O procedimento feito é utilizado para calcular os volumes necessários para produzir inflamabilidade tanto para o LII quanto para produzir inflamabilidade tanto para o LII quanto para o LSI, os valores são resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Volumes de misturas inflamáveis etanol hidratado-ar

Limite de inflamabilidade	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Equações	Mols	Massa (g)	Volume (ml)*	Volume (ml)
LII	60	80	$y = -230,28x + 940,19$	0,022093	10,178	1,25	1,24
		60	$y = -151,42x + 753,59$	0,01986	0,91485	1,13	0,92
		40	$y = -138x + 648,89$	0,01233	0,56819	0,69	0,62
	110	20	$y = -94,255x + 515,29$	0,00698	0,3215	0,39	0,34
		60	$y = -151,42x + 753,59$	0,016	0,7381	0,91	0,76
		40	$y = -138x + 648,89$	0,0098	0,4521	0,55	0,50
		20	$y = -94,255x + 515,29$	0,0054	0,2489	0,31	0,27
LSI	60	80	$y = 315,27 \ln x - 843,71$	0,1016	4,680	5,76	5,50
		60	$y = 621,68 \ln x - 1684,4$	0,07172	3,304	4,10	4
		40	$y = 715,83 \ln x - 1942,2$	0,04739	2,183	2,69	2,64
	110	20	$y = 842,38 \ln x - 2342,7$	0,025	1,154	1,42	1,34
		60	$y = 621,68 \ln x - 1684,4$	0,0676	3,1137	3,80	3,70
		40	$y = 715,83 \ln x - 1942,2$	0,0442	2,035	2,51	2,44
		20	$y = 842,38 \ln x - 2342,7$	0,02311	1,065	1,31	1,24

* (Coronado et al., 2014)

Fonte: Produção do próprio autor

4.2 ADIÇÃO DE NITROGÊNIO

Conhecendo os limites de inflamabilidade do etanol hidratado para pressão atmosférica (101,325 kPa) e pressões reduzidas (80, 60, 40, 20 kPa) vai-se começar a adicionar o nitrogênio em porcentagens, mas essa porcentagem vamos a expressa-a em pressões, esse procedimento é necessário porque os gases que ingressaram na câmara de combustão serão controlados por pressões parciais. Da equação (57) podemos obter a equação (60):

$$\frac{P_0 V_0}{n_0 T_0} = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} \quad (60)$$

Sendo:

V_0 = Volume molar padrão, litros = 22,4 l

P_0 = Pressão padrão = 1atm (760 mm Hg = 101,325 kPa)

T_0 = Temperatura padrão, $K = 273K$

P_1 = Pressão de teste, mm Hg

V_1 = Volume do nitrogênio, litros

T_1 = temperatura de teste, K

Vamos a encontrar a quantidade de moles que estão presentes no volume de 20 litros da câmara de combustão com a equação (60), assim:

$$\frac{(1atm)(22,4L)}{(1mol)(273°K)} = \frac{(1atm)(20L)}{n_1(333°K)}$$

$$n_1 = 0,73205 \text{ mols}$$

Agora encontramos a pressão de nitrogênio correspondente a 10% de nitrogênio, 60°C e 101,325 kPa, na câmara de combustão, utilizando a equação (60):

$$n_{10\%N_2} = \frac{(273K)(20l \times 0,1)(1mol)}{(22,4l)(333K)}$$

$$n_{10\%N_2} = 0,07320$$

Para o cálculo da pressão de 10% de nitrogênio temos:

$$P_{10\%N_2}(20l) = (0,07320 \text{ mols}) \left(0,082057 \frac{l \cdot atm}{^\circ K mol}\right) (333K)$$

$$P_{10\%N_2} = 10,138 \text{ kPa}$$

O mesmo cálculo fazemos para as outras porcentagens de nitrogênio (20, 30, 40 e 50%), com 60°C e 101,325 kPa. Assim apresenta-se a Tabela 9:

Tabela 9 – Conversão de porcentagem pressão de nitrogênio para 60°C e 101,325 kPa.

% de nitrogênio	Numero de mols	Pressão (kPa)
20	0,14641	20,277
30	0,219616	30,416
40	0,292822	40,555
50	0,366027	50,694

Fonte: Produção do próprio autor

Como pode ser percebido a porcentagem de nitrogênio é numericamente igual à pressão do nitrogênio no recipiente de testes, por tanto o mesmo critério é aplicado para pressões reduzidas.

Uma vez encontrado todo os valores para os limites de inflamabilidade tanto superior quanto inferior para a mistura etanol-ar-nitrogênio vai-se a transforma-los a porcentagens com o seguinte procedimento.

Primeiro vai-se calcular a quantidade de combustível (volume de etanol) para LII_v e LSI_v utilizando as formulas (61) e (62):

$$LII_v = \frac{1}{2}(LII_1 + LII_2) \quad (61)$$

$$LSI_v = \frac{1}{2}(LSI_1 + LSI_2) \quad (62)$$

Assim:

LII_v = Quantidade de combustível (cm^3) usada para calcular o LII pela equação (63)

LSI_v = Quantidade de combustível (cm^3) usada para calcular o LSI pela equação (64)

Vários testes são necessários para encontrar o volume mínimo de combustível para o limite inferior de inflamabilidade LII_1 em que vai a acontecer a propagação da chama e o volume máximo LII_2 , baixo LII_1 , em que não vai a acontecer propagação da chama. (A diferença entre LII_1 e LII_2 é a medida da variabilidade do procedimento para o material estudado.). No caso do limite superior de inflamabilidade, encontrar os valores da maior quantidade de combustível LSI_1 em que vai acontecer a propagação da chama, e a menor quantidade de combustível LSI_2 , baixo LSI_1 , em que não vai a acontecer propagação da chama.

$$LII = \frac{(LII_v)(\rho)(T)}{(PM)(P)} \times \frac{(V_0)(P_0)(100\%)}{(V)(T_0)} \quad (63)$$

$$LSI = \frac{(LSI_v)(\rho)(T)}{(PM)(P)} \times \frac{(V_0)(P_0)(100\%)}{(V)(T_0)} \quad (64)$$

Sendo:

V = Volume da câmara de combustão (recipiente de vidro), litros

LII = Limite inferior de inflamabilidade, mol ou volume, %

LII_v = Quantidade de combustível da equação (4.1), cm^3

ρ = Massa específica do combustível, g/cm^3

T = temperatura de teste, K

PM = Peso molecular, g/mol

P = Pressão de teste, mm Hg

V_0 = Volume molar padrão, litros = 22,4 L

P_0 = Pressão padrão = 1atm (760 mm Hg = 101,325 KPa)

T_0 = Temperatura padrão, $K = 273K$

O segundo termo das equações (63) e (64) é uma constante para uma determinada bancada experimental, assim essas equações podem ser escritas como as equações (65) e (66):

$$LII = \frac{(LII_v)(\rho)(T)}{(PM)(P)} x(k) \quad (65)$$

Sendo

$$k = \frac{(22,4)(P_0)(100\%)}{(V)(T_0)}$$

Também:

$$LSI = \frac{(LSI_v)(\rho)(T)}{(PM)(P)} x(k) \quad (66)$$

Sendo

$$k = \frac{(22,4)(P_0)(100\%)}{(V)(T_0)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

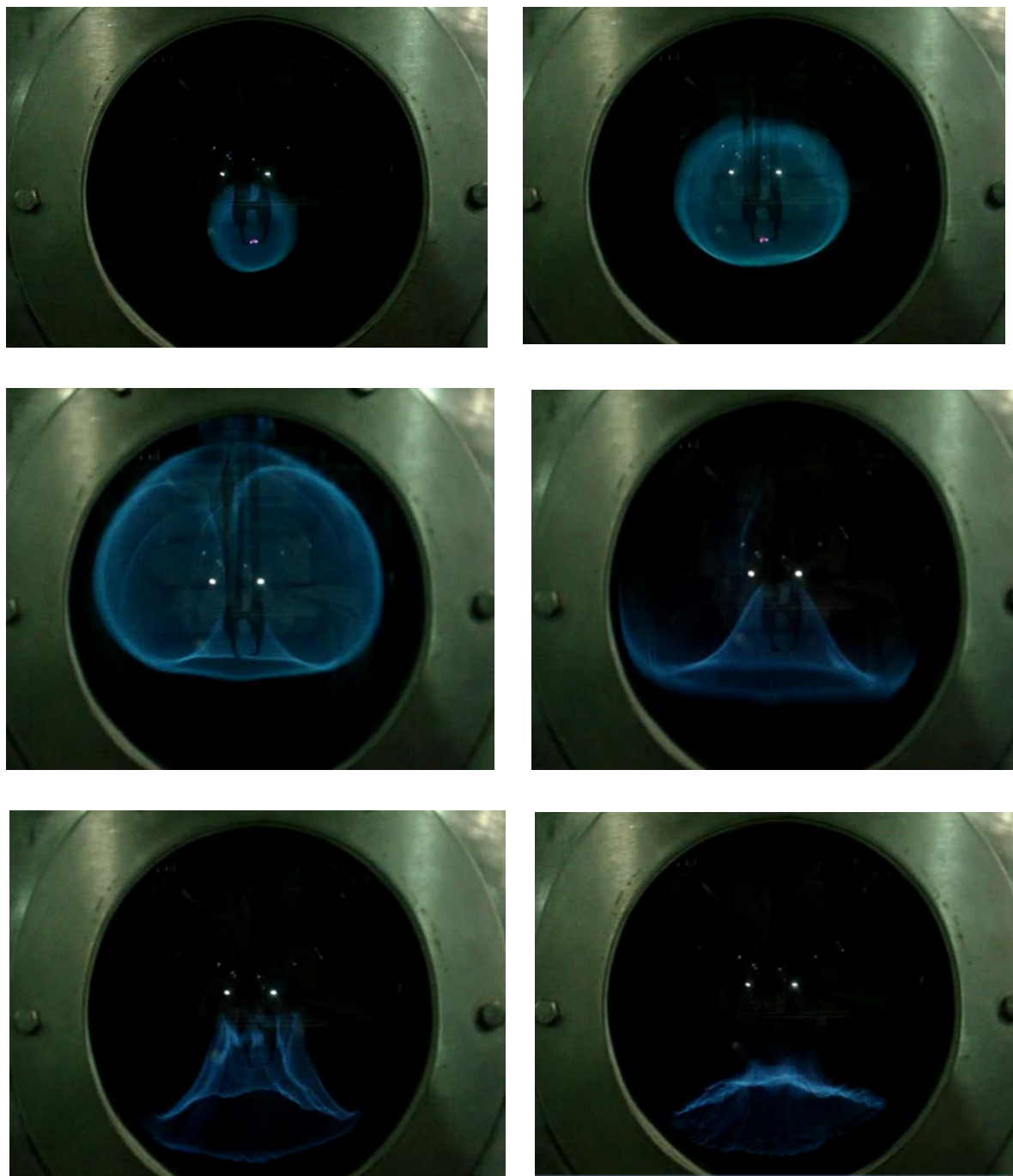
Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos nos testes de inflamabilidade feitos na câmara de aquecimento montada atualmente no laboratório de máquinas térmicas nas oficinas da UNIFEI. Como foi dito anteriormente, a câmara foi montada seguindo as normas ASTM E681 com as modificações pertinentes, principalmente para trabalhar a pressões reduzidas.

5.1 COMPORTAMENTO DA PROPAGAÇÃO DA CHAMA

No caso de inflamabilidade da amostra de etanol hidratado a propagação da chama foi evidente ao igual que um aumento considerável da pressão e temperatura. É importante o uso de equipe de segurança tanto visual quanto auditiva no teste. Foi percebido que testes que produziram inflamabilidade tem propagação da chama para cima a partir do ponto da faísca até chegar ao topo do frasco de vidro para logo se expandir pelas paredes do recipiente com propagação da chama para baixo, o fenômeno é mais evidente quando se trabalha a pressões reduzidas, esse comportamento é similar ao especificado pela norma ASTM E681. Na Figura 40 é apresentada a sequência da propagação da chama para mistura inflamável.

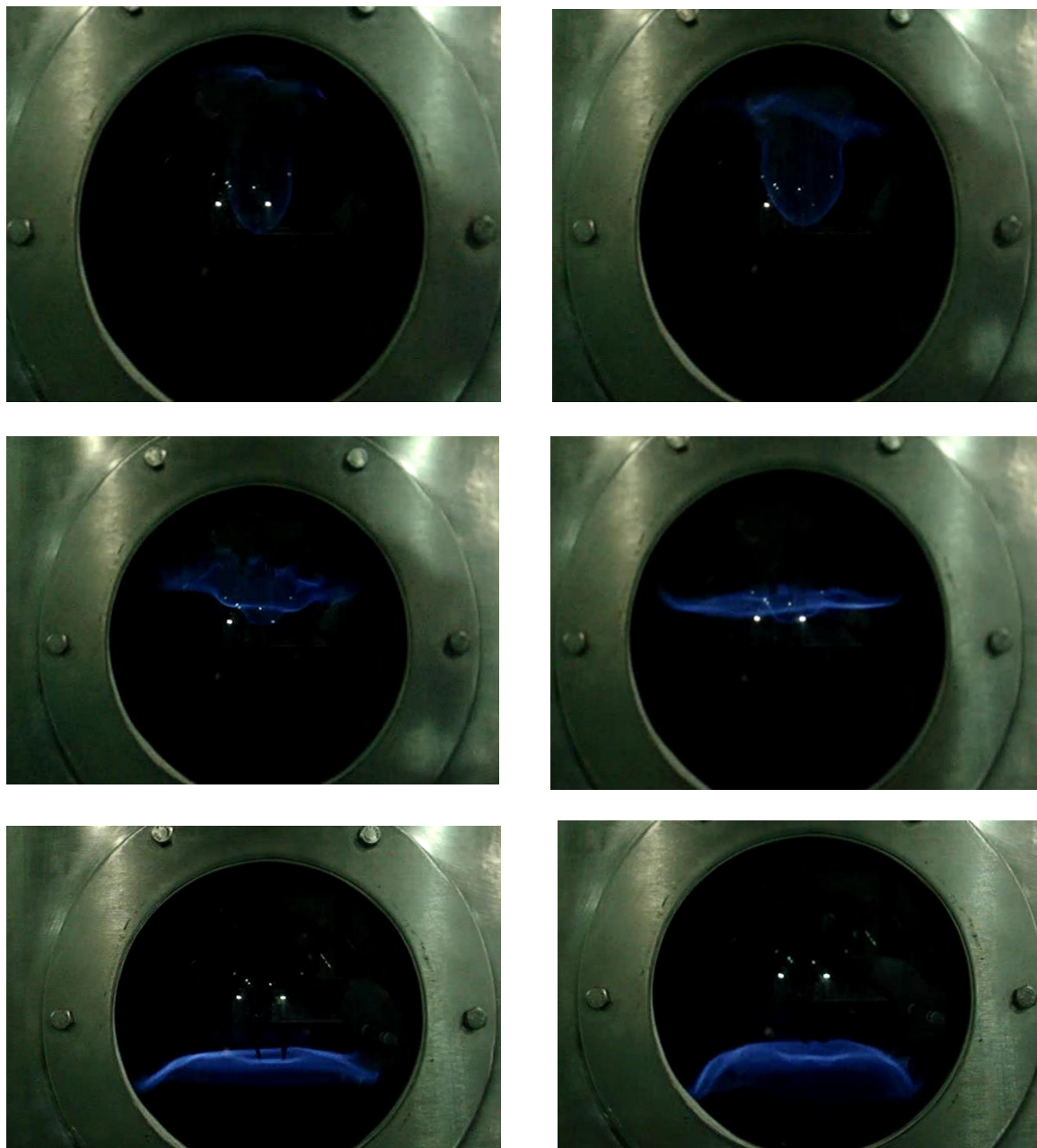
Quando o volume de etanol incrementa seu valor a partir do limite inferior de inflamabilidade, a chama se propaga ao longo das paredes do recipiente, a luminosidade incrementa ao igual que a intensidade da explosão, isso pode ser observado na Figura 41, o mesmo comportamento é dado pelo limite superior de inflamabilidade. Por enquanto mais perto desses limites esteja o volume de etanol diminui a luminosidade e a intensidade da explosão. A ausência de um forte som não significa que não há propagação da chama, esse comportamento é percebido para pressões reduzidas.

Figura 40- Sequência de propagação da chama para amostra de mistura 1,1 ml de etanol, 15 kPa de nitrogênio e 40 kPa de pressão ambiente.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 41 - Propagação da chama para amostra de mistura 0,96 ml de etanol, 10 kPa de nitrogênio e 60 kPa de pressão ambiente.



Fonte: Produção do próprio autor

É importante o uso de uma câmara de alta velocidade para registrar os testes feitos no recipiente. A análise das imagens gravadas facilitam a classificação da sustância como inflamável ou não inflamável.

5.2 PRESSÃO ATMOSFERICA PADRÃO

Nas Figuras 42 – 44 são representadas as curvas do limite superior de inflamabilidade (LSI) e do limite inferior de inflamabilidade (LII) da mistura etanol hidratado/ar/nitrogênio, expressadas em porcentagem de volume, assim como explicado na seção 4. As linhas de tendência são representadas mediante equações polinomiais. As Figuras 43 e 44 foram obtidas por transformação dos valores dos limites de inflamabilidade obtidos na Figura 42.

Os resultados obtidos, para os limites de inflamabilidade superior e inferior da mistura etanol hidratado/ar estão de acordo com os dados publicados na literatura científica como Zabetakis (1965), Kuchta (1985), Brooks e Crowl (2007), Coronado. et al. (2012), Coronado. et al. (2014). Esses resultados mostram que a bancada experimental foi manipulada de forma adequada e seguindo o procedimento apropriado.

Os LII_T e LSI_T (etanol, %Vol. em ar) para qualquer temperatura T para 1 atmosfera pode ser calculada baseados nos limites calculados para $298^{\circ}K$ usando as equações (67) e (68) formuladas por Zabetakis (1965):

$$LII_T = LII_{298^{\circ}K} [1 - 0,00078(T - 298)] \quad (67)$$

$$LSI_T = LSI_{298^{\circ}K} [1 - 0,000721(T - 298)] \quad (68)$$

Utilizando essas equações de maneira invertida, podemos encontrar os limites de inflamabilidade para $25^{\circ}C$ a partir da temperatura de teste em nosso caso $60^{\circ}C$, ou seja, para $LII_{333^{\circ}K} = 3,73\%$ (Tabela 9) substituindo em (67) temos $LII_{298^{\circ}K} = 3,83\%$, agora para $LSI_{333^{\circ}K} = 16,62\%$ (Tabela 9) substituindo em (68) temos $LSI_{298^{\circ}K} = 16,21\%$. Como pode ser observado o intervalo de inflamabilidade aumenta quando aumenta a temperatura de $25^{\circ}C$ até $60^{\circ}C$ como foi descrito por Zabetakis (1965) e Kuchta (1985).

Neste trabalho encontrou-se 3,83% para o limite inferior de inflamabilidade (LII) do etanol hidratado para 25°C por enquanto Kuchta (1985) reportou 3,3% e Brooks e Crowl (2007) reportaram 3,7% para o limite de inflamabilidade inferior à mesma temperatura. No entanto Gibson et al. (1994) reportou 3,4% ($\pm 0,2\%$) para 50°C; para o presente trabalho foi encontrado 3,73% para 60°C.

Com respeito ao limite superior de inflamabilidade (LSI) Zabetakis (1965) reportou 19% para 25°C, outras publicações na literatura científica como Melhem (1997), Hansen et al. (2005), Tingguang Ma (2011), reportaram o mesmo valor, mas eles referenciados do Zabetakis (1965). No entanto Gibson et al. (1994) encontrou 19% para o etanol a 180°C, completamente diferente aos dados de limite superior de inflamabilidade publicados por Zabetakis (1965). O valor de 16,1% a 25°C foi reportado por Seaton (1991), esse valor é similar ao encontrado nesta pesquisa para o etanol hidratado.

Foi injetado com extremo cuidado o etanol, dentro do frasco, com a finalidade de conseguir a evaporação completa do etanol e assim evitar que se forme uma mistura bifásica (vapor e líquido) o que pode ser prejudicial na estimação dos limites de inflamabilidade.

A pequena diferença entre os limites de inflamabilidade superior e inferior para o etanol hidratado é provavelmente devido ao conteúdo de vapor de água (5,18%) presente na amostra de combustível (94,82% etanol puro) e isso tem efeito no limite superior de inflamabilidade porque o vapor de água atua como substância inerte.

Uma vez comprovados os valores dos limites de inflamabilidade do etanol começou-se a adição de nitrogênio, considerado como gás inerte nesta pesquisa. O comportamento da mistura é apresentado na Figura 42. Logo se poderá calcular a concentração limite de oxigênio com os dados apresentados na Tabela 10 e usando a equação (37).

Tabela 10 - Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 101,325 kPa

% N ₂	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	1,55	6,90	3,73	16,62
5	1,55	6,20	3,73	14,94
10	1,55	5,65	3,73	13,61
20	1,55	4,51	3,73	10,87
30	1,55	3,65	3,73	8,79
40	1,60	2,75	3,85	6,63
45	1,65	2,05	3,97	4,94
46	1,67	1,67	4,02	4,02

Fonte: Produção do próprio autor

Adicionalmente foram obtidas curvas para relação crítica de inflamabilidade nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol + nitrogênio) e os valores são mostrados nas Tabela 11.

Tabela 11 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/ (etanol + nitrogênio) para 60°C e 101,325 kPa

% N ₂	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
5	-	0,33	-	0,25
10	2,68	0,73	0,73	0,42
20	5,36	1,84	0,84	0,65
30	8,03	3,41	0,89	0,77
40	10,38	6,04	0,91	0,86
45	11,32	9,11	0,92	0,90
46	11,43	11,43	0,92	0,92

Fonte: Produção do próprio autor

5.3 PRESSÕES REDUZIDAS

Para essa etapa, foram feitos 245 testes experimentais para pressões reduzidas de 80, 60, 40 e 20 KPa e temperaturas de 60°C e 110°C. Os resultados são mostrados nas Tabelas 12 – 19 para 60°C e nas Tabelas 20 – 25 para 110°C.

Quando os dados experimentais são plotados tanto para LSI quanto para LII variando o volume de etanol hidratado e adicionando nitrogênio, o valor do LSI começa a diminuir até um valor mínimo, e o valor do LII começa a aumentar até um valor máximo com a adição de nitrogênio.

5.3.1 Adição de nitrogênio, concentração limite de oxigênio, ponto de inertização e relação crítica de inflamabilidade a 60°C

O valor mínimo do LSI e o valor máximo do LII é o mesmo em cada caso, e é conhecido como a concentração mínima de oxigênio (CMO), assim é mostrado nas Figuras 42 – 44 para 60°C com dados experimentais das Tabelas 12 – 19. Um valor menor à CMO evita que se propague a chama. Nesse mesmo ponto encontramos também a relação crítica de inflamabilidade (RCI) que é definida como a mínima relação de concentração diluente/gás combustível no sistema ternário gás combustível/diluente/ar em que a mistura nunca é inflamável independentemente da concentração de ar. Também nas Tabelas 16 – 19 são apresentados os dados experimentais para o ponto de inertização do combustível (PIC) que é o ponto da região inflamável que define a máxima relação combustível/concentração de diluente (fração molar do nitrogênio na mistura etanol/nitrogênio) para a qual a mistura não é inflamável, esses dados são plotados e mostrados nas Figuras 43 e 44.

Tabela 12 - Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 80 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	1,25	5,51	3,81	16,81
10	1,25	4,30	3,81	13,12
20	1,27	5,65	3,87	10,07
30	1,31	3,30	3,99	7,93
40	1,39	1,83	4,24	5,58
42	1,48	1,48	4,52	4,52

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 13 - Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 60 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,92	4,03	3,74	16,40
10	0,95	3,10	3,87	12,61
20	0,95	2,13	3,87	8,67
25	0,98	0,98	3,99	3,99

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 14 - Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 40 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,63	2,65	3,85	16,17
5	0,63	2,17	3,85	13,24
10	0,67	1,71	4,09	10,44
15	0,67	1,27	4,09	7,75
18	0,70	0,70	4,27	4,27

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 15 - Dados de limites de inflamabilidade para 60°C e 20 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,34	1,35	4,15	16,48
4	0,35	1,01	4,27	12,33
8	0,36	0,36	4,39	4,39

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 16 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 60°C e 80 KPa

$\% N_2$	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
10	2,62	0,76	0,72	0,43
20	5,16	1,99	0,84	0,67
30	7,50	3,78	0,88	0,79
40	9,43	7,16	0,90	0,88
42	9,30	9,30	0,90	0,90

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 17 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 60°C e 60 kPa

% N_2	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
10	2,59	0,79	0,72	0,44
20	5,17	2,31	0,84	0,70
25	6,27	6,27	0,86	0,86

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 18 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 60°C e 40 KPa

% N_2	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
5	7,94	2,30	0,57	0,27
10	14,93	5,85	0,71	0,49
15	22,39	11,81	0,79	0,66
18	25,71	25,71	0,81	0,81

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 19 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 60°C e 20 kPa

% N_2	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
4	0,94	0,32	0,48	0,24
8	1,82	1,82	0,65	0,65

Fonte: Produção do próprio autor

Para 80 kPa varia de 3,81% Vol. até 4,52% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 42% Vol., respectivamente. O LSI varia de 16,81% Vol. até 4,52% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 11,23% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,90 e a relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 9,30.

Para 60 kPa varia de 3,74% Vol. até 3,99% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 25% Vol., respectivamente. O LSI varia de 16,40% Vol. até 3,99% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 14,91% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,86 e a relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 6,27.

Para 40 kPa varia de 3,85% Vol. até 4,27% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 18% Vol., respectivamente. O LSI varia de 16,17% Vol. até 4,27% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 15,90% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,81 e a relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 4,21.

O LII para 20 kPa varia de 4,15% Vol. até 4,39% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 8% Vol., respectivamente. O LSI varia de 16,48% Vol. até 4,39% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 18,4% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,65 e a relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 1,82.

5.3.2 Adição de nitrogênio, concentração limite de oxigênio, ponto de inertização e relação crítica de inflamabilidade a 110°C

Como dito anteriormente, os valores da concentração mínima de oxigênio (CMO), assim como a relação crítica de inflamabilidade (RCI) e o ponto de inertização do combustível (PIC) são mostrados nas Figuras 45 – 47, e eles são obtidos com os valores mostrados nas Tabelas 20 - 25.

Para 60 kPa, o LII varia de 3,60% Vol. até 3,93% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 30% Vol., respectivamente. O LSI varia de 17,36% Vol. até 3,93% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 13,87% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,88 e relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 7,63.

Para 40 kPa, o LII varia de 3,58% Vol. até 4,07% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 19% Vol., respectivamente. O LSI varia de 17,20% Vol. até 4,07% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 16,15% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,82 e relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 4,67.

Assim, para 20 KPa, o LII varia de 3,79% Vol. até 4,35% Vol. com adição de nitrogênio de 0% Vol. até 11% Vol., respectivamente. O LSI varia de 17,55% Vol. até 4,35% Vol. A concentração mínima de oxigênio é 17,78% Vol., a fração molar do nitrogênio é 0,72 e a relação crítica de inflamabilidade (RCI) é 2,53.

Tabela 20 - Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 60 kPa

% N_2	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,77	3,71	3,60	17,36
10	0,77	2,61	3,60	12,21
20	0,81	1,83	3,79	8,56
25	-	1,51	-	7,07
30	0,84	0,84	3,93	3,93

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 21 - Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 40 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,51	2,45	3,58	17,20
5	0,51	1,95	3,58	13,69
10	0,53	1,57	3,72	11,02
15	0,55	1,23	3,86	8,63
18	0,55	-	3,86	-
19	0,58	0,58	4,07	4,07

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 22 - Dados de limites de inflamabilidade para 110°C e 20 kPa

$\% N_2$	LII (ml)	LSI (ml)	LII (%)	LSI (%)
0	0,27	1,25	3,79	17,55
4	0,29	0,83	4,07	11,65
8	0,29	0,49	4,07	6,88
10	0,31	0,39	4,35	5,47
11	0,31	0,31	4,35	4,35

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 23 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 110°C e 60 kPa

% N_2	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
10	2,78	0,82	0,74	0,45
20	5,28	2,34	0,84	0,70
25	-	3,54	-	0,78
30	7,63	7,63	0,88	0,88

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 24 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 110°C e 40 kPa

% N_2	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
5	1,40	0,37	0,58	0,27
10	2,69	0,91	0,73	0,48
15	3,89	1,74	0,80	0,63
18	4,66	-	0,82	-
19	4,67	4,67	0,82	0,82

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 25 - Dados de inflamabilidade de relações nitrogênio/etanol e nitrogênio/(etanol+nitrogênio) para 110°C e 20 kPa

% N ₂	nitrogênio/etanol		nitrogênio/(etanol+nitrogênio)	
	LII	LSI	LII	LSI
0	0	0	0	0
4	0,98	0,34	0,50	0,26
8	1,97	1,16	0,66	0,54
10	2,30	1,83	0,70	0,65
11	2,53	2,53	0,72	0,72

Fonte: Produção do próprio autor

Finalmente para pressões constantes e aumento de temperatura, os LIIs diminuíram e os LSIs aumentaram o que significa que a faixa de inflamabilidade vai se ampliando para temperaturas elevadas, a concentração mínima de oxigênio vai diminuir, pelo contrário da relação crítica de inflamabilidade que vai diminuindo ao igual que o ponto de inertização do combustível (PIC) para temperaturas elevadas e pressão constante, o que pode ser observado na Tabela 26, e também nas Figuras 48 - 56 no apêndice A.

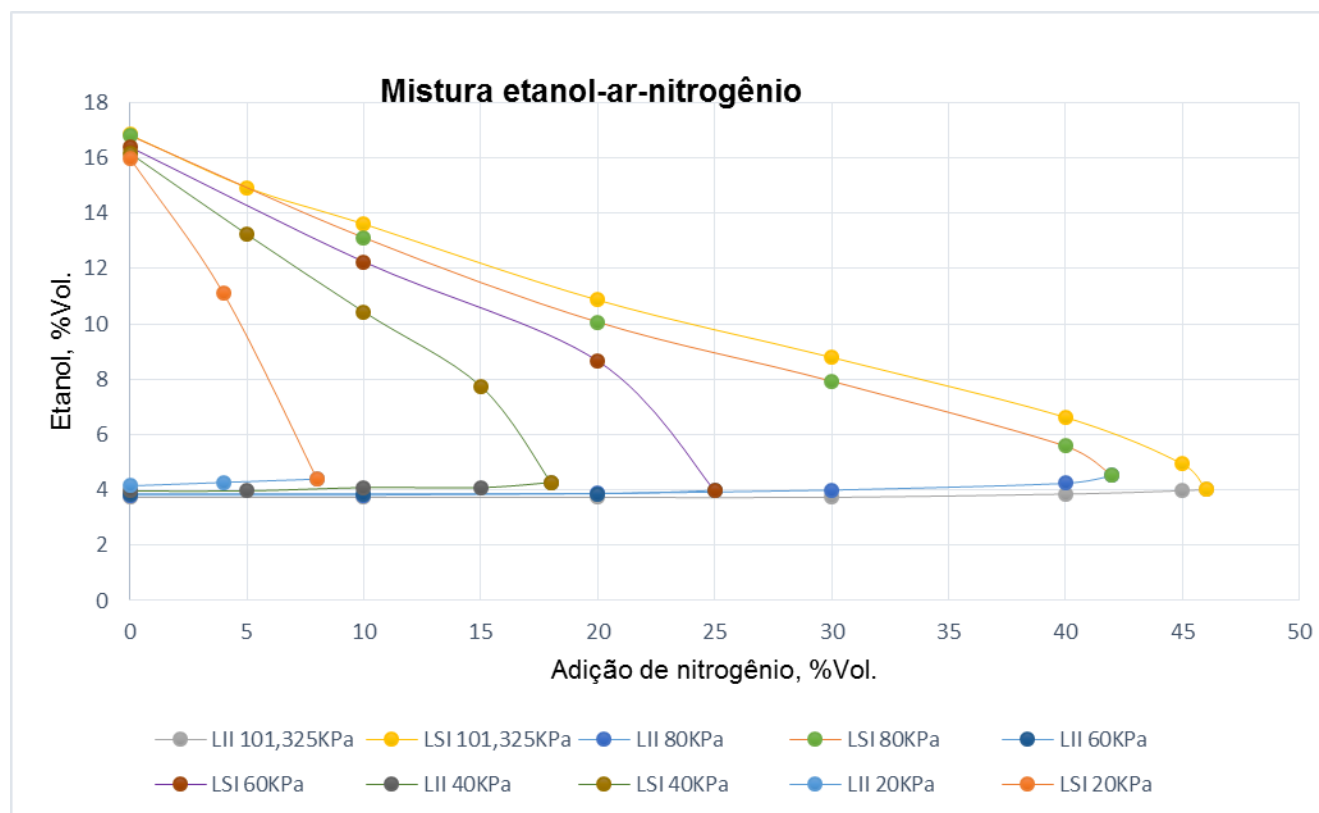
Tabela 26 – Valores dos limites de inflamabilidade para elevadas temperaturas e pressão constante

Pressão (kPa)	Temp.(°C)	LII (%)	LSI (%)	CLO (%)	nit/Etanol	nit/(nit.+Etanol)
101.325 (0-46%)	60	3.73	16.62	10.5	11.43	0.92
	110	-	-	-	-	-
80 (0-42%)	60	3.74	16.61	11.23	9.3	0.9
	110	-	-	-	-	-
60 (0-25%)	60	3.76	16.4	14.91	6.27	0.86
	110	3.6	17.36	13.87	7.63	0.88
40 (0-18%)	60	3.85	16.27	15.9	4.21	0.81
	110	3.68	17.2	16.15	4.67	0.82
20 (0-8%)	60	4.15	16.18	18.4	1.82	0.65
	110	3.79	17.15	17.78	2.53	0.72

Fonte: Produção do próprio autor

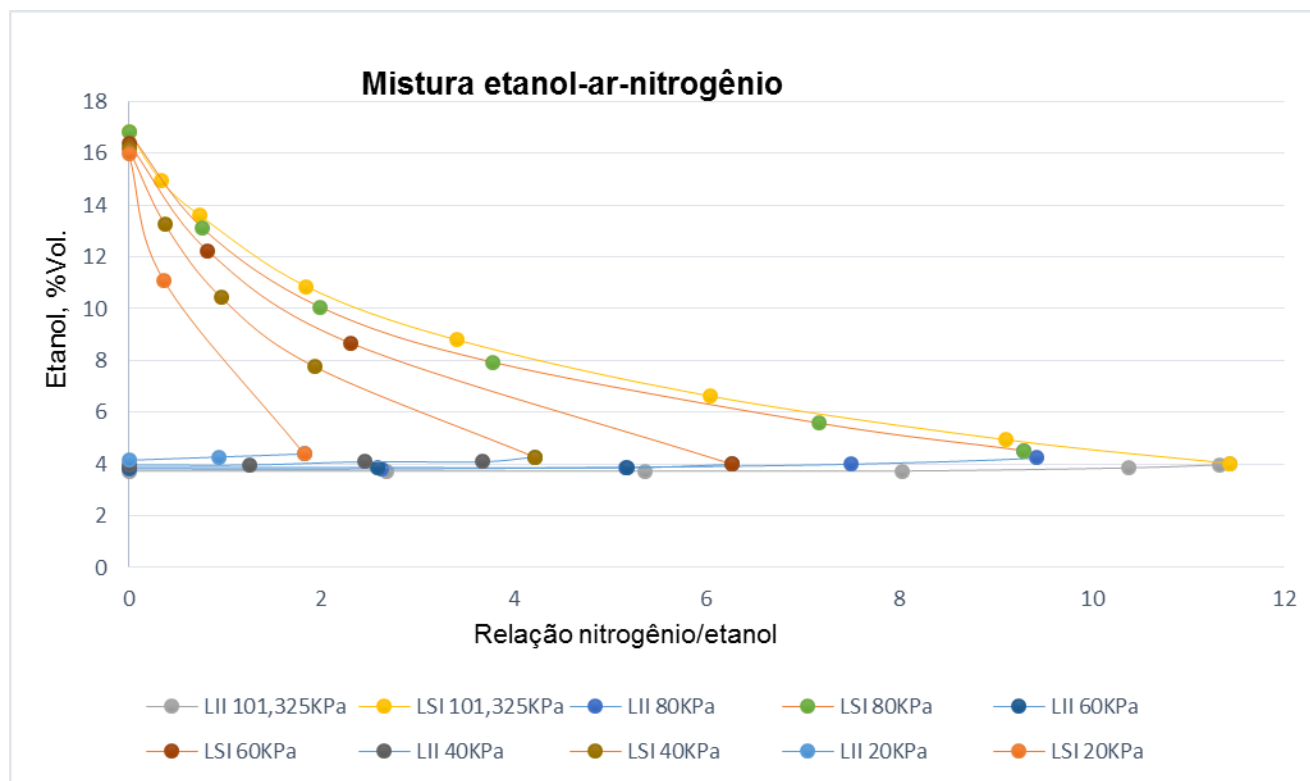
Para temperatura constante e diminuição da pressão os limites inferiores de inflamabilidade aumentaram e os limites superiores de inflamabilidade diminuíram o que significa que a faixa de inflamabilidade vai se estreitando para pressões reduzidas. Com a adição de nitrogênio na mistura etanol/ar, essa faixa chega até um ponto que é a concentração mínima de oxigênio, o qual vai aumentando assim como a pressão vai diminuindo pelo contrário da relação crítica de inflamabilidade que vai diminuindo ao igual que o ponto de inertização do combustível (PIC) para pressões reduzidas a temperatura constante, o que pode ser observado nas Figuras 41 - 46.

Figura 42 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.



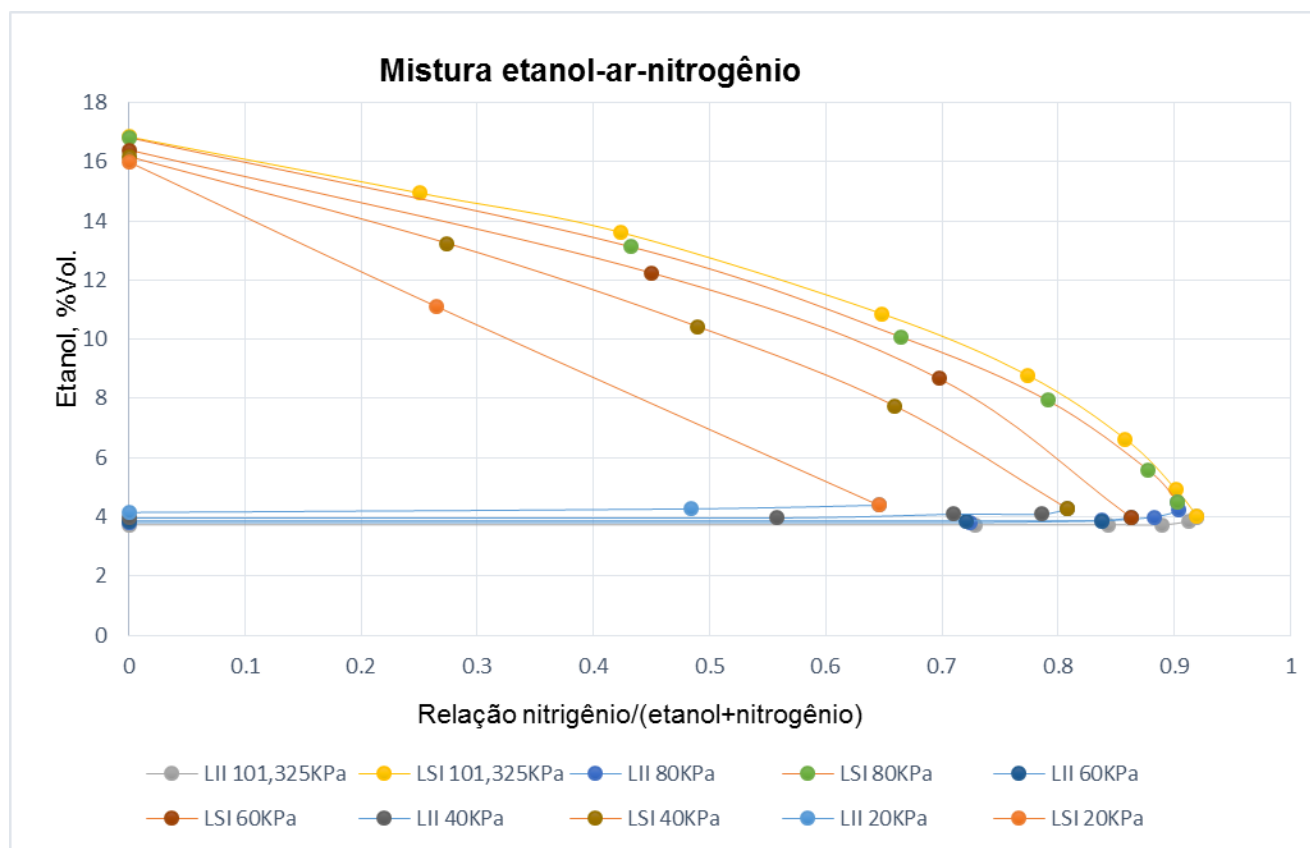
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 43 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.



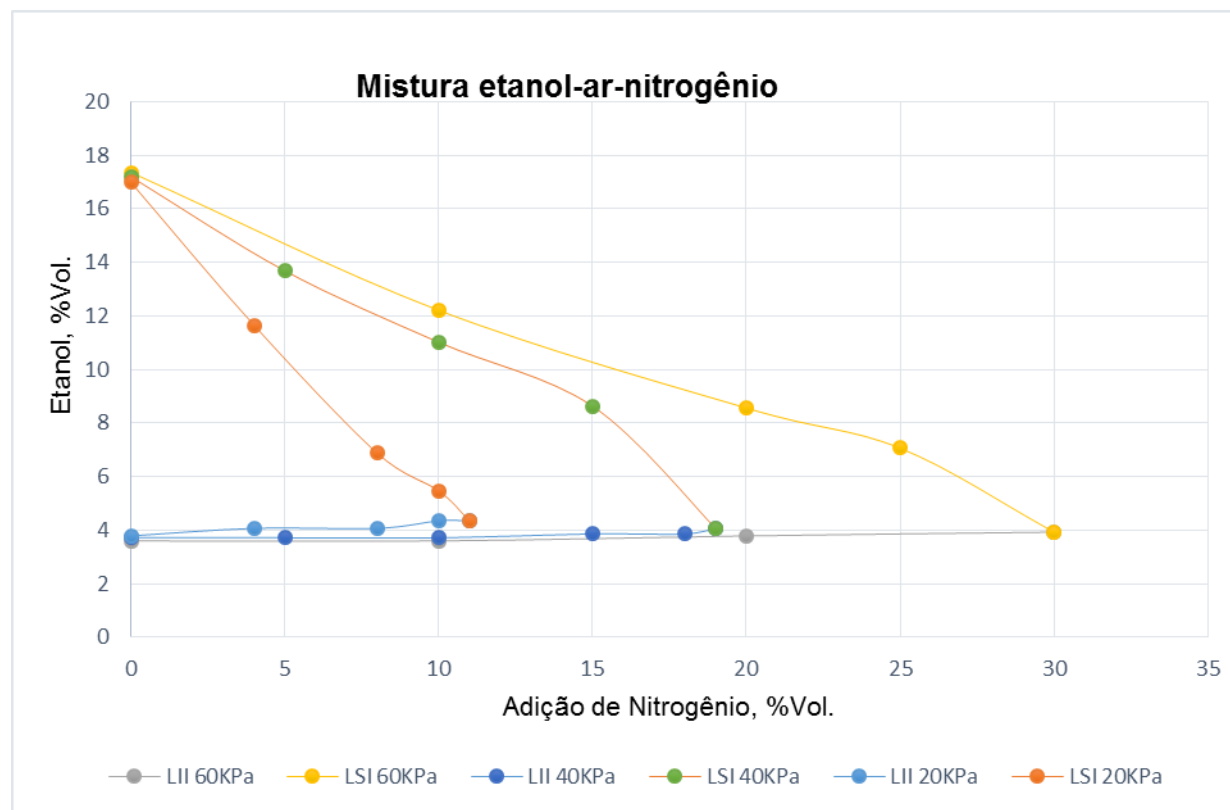
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 44 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a pressão atmosférica e pressões reduzidas a 60°C de temperatura.



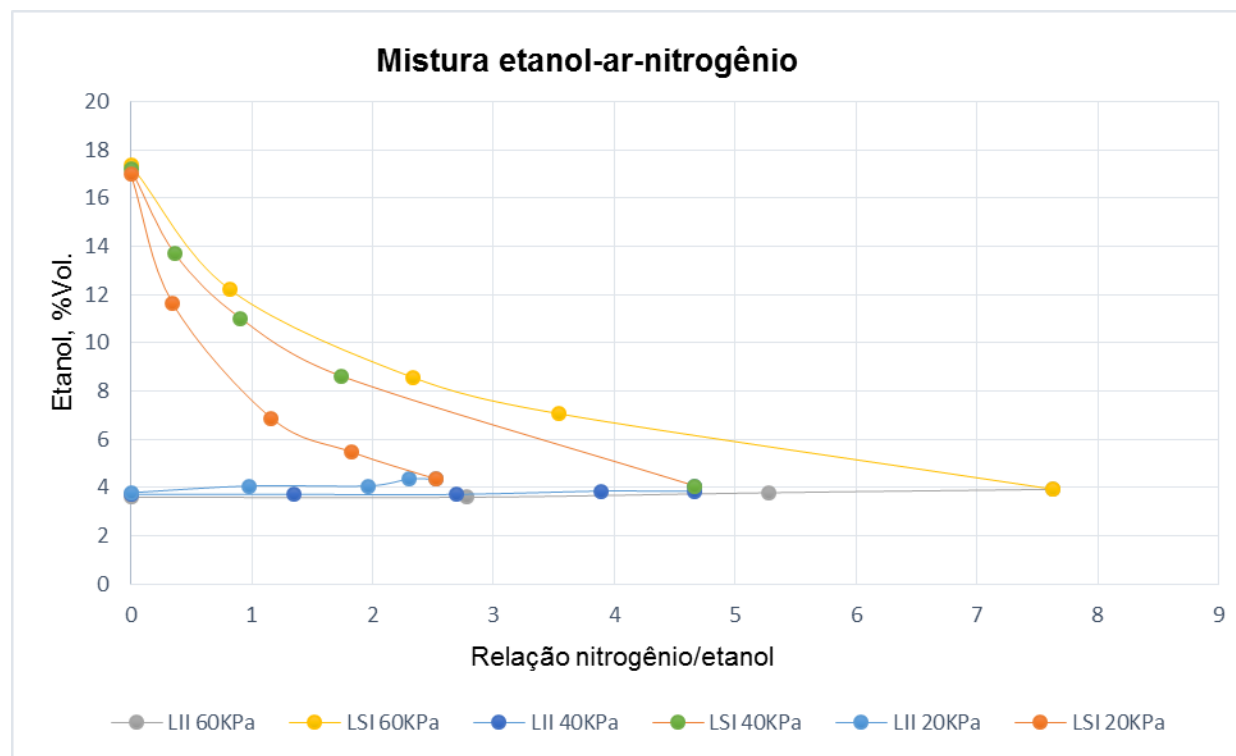
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 45 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.



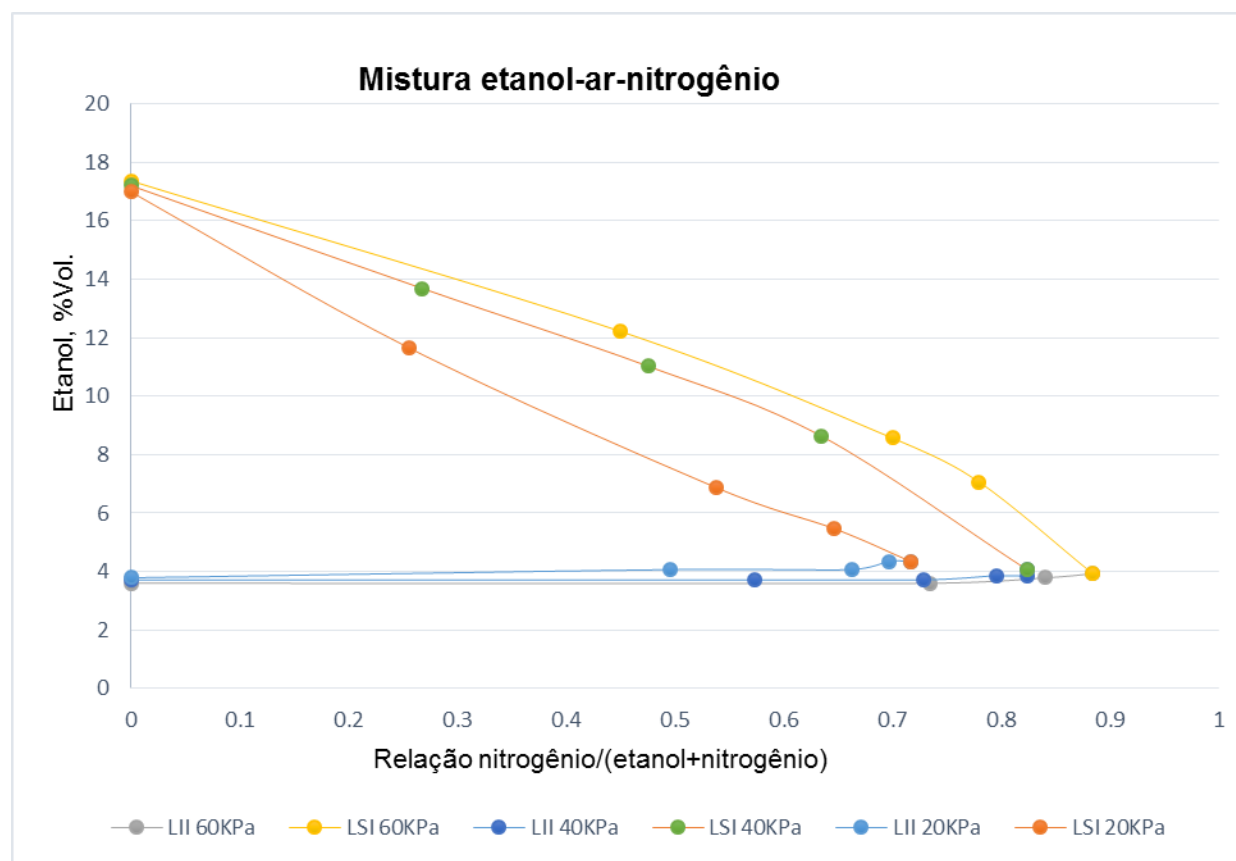
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 46 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 47 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a pressões reduzidas e 110°C de temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 27 – Resultados para coeficientes das linhas de tendência, concentração limite de oxigênio, relação crítica de inflamabilidade e ponto de inertização

$$y = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f$$

Temp.(°C)	Pressão (kPa)	Coeficientes						CLO (%)	N2/Etanol	N2/(N2+Etanol)
		a	b	c	d	e	f			
60	101.325	0	0	-0.001	0.0081	-0.4	16.711	10.5	11.43	0.92
	80	-0.0000005	0.00005	-0.0014	0.0218	-0.4836	16.814	11.23	9.3	0.9
	60	0	0	-0.0014	0.0415	-0.6524	16.397	14.91	6.27	0.86
	40	0	-0.0003	0.0103	-0.0919	-0.3409	16.173	15.9	4.21	0.81
	20	0	0	0	-0.1182	-0.5645	16.479	18.4	1.82	0.65
110	60	0	-0.00006	0.003	-0.0436	-0.326	17.361	13.87	7.63	0.88
	40	0	-0.0003	0.007	-0.0431	-0.6295	17.197	16.15	4.67	0.82
	20	0	-0.0033	0.0775	-0.5245	-0.4048	17.548	17.18	2.53	0.72

Fonte: Produção do próprio autor

5.4 DISCUSSÃO

Como pode se observar, os dados experimentais plotados produz curvas para os limites de inflamabilidade superior e inferior que tem a mesma tendência apresentada na literatura e publicações científicas como é o caso de Coward e Jones (1952), Zabetakis (1965), Kuchta (1985), Kondo et al. (2006), Crowl et al. (2007), Zhenming Li et al. (2011), Tingguang Ma (2011), Gequn Shu et al. (2015), entre outros.

Os testes feitos nesta pesquisa mostraram que a adição de nitrogênio, não tem um efeito significativo sobre o limites inferior de inflamabilidade, mas afetam grandemente ao limite superior de inflamabilidade, esse é um dos motivos pelos quais estudos e pesquisas feitas até agora consideraram melhor prever o comportamento do LII e há vários modelos empíricos e teóricos para encontrar esses valores. A adição de nitrogênio faz que o valor do limite inferior de inflamabilidade aumente pouco e o valor do limite superior de inflamabilidade caia bastante até um ponto em que ambos limites vão se encontrar, esse ponto é chamado de mínima concentração de oxigênio e o valor dele aumenta diminuindo a pressão e diminui para um aumento da temperatura como apresentado nas Figuras 42 – 47.

A pressão e temperatura afetam aos limites de inflamabilidade, aumentado a faixa de inflamabilidade com aumento da temperatura e mantendo a pressão constante como é encontrado na literatura e é mostrado nas Figuras 48 – 56 ou diminuindo-a com a diminuição da pressão mantendo a temperatura constante, como apresentado nas Figuras 42 – 47 e reportado na literatura

Também a relação crítica de inflamabilidade (RCI) ao igual que o ponto de inertização do combustível (PIC), são afetados pela pressão e temperatura, diminuindo seus valores com a diminuição da pressão e aumentando os mesmos com aumento da temperatura, o que pode ser observado nas Figuras 42 - 47.

Nos testes a quantidade de nitrogênio adicionado à mistura etanol-ar, para cada caso, é igual ou menor à metade da pressão do teste independentemente da temperatura, por exemplo, para a pressão de 101,325 kPa a máxima quantidade de nitrogênio que pode ser adicionado para produzir inflamabilidade é 46%Vol., para 80 kPa a máxima quantidade de nitrogênio que pode ser adicionado para produzir inflamabilidade foi 42%Vol., para 60 kPa foi 25%Vol., para 40 kPa foi 18%Vol., e para 20 kPa foi 8%Vol.

6. CONCLUSÕES

O estudo da inflamabilidade de mistura vapor combustível-ar-diluyente foi desenvolvida experimentalmente, o combustível usado foi o etanol hidratado e o nitrogênio foi usado como diluyente em diferentes porcentagens, as tendências das curvas obtidas para cada caso é a mesma reportada em outras pesquisas.

Os resultados obtidos demonstram que a bancada experimental, montada no laboratório de motores térmicos nas oficinas da UNIFEI, está operando corretamente atualmente, também demonstra que foi seguido o procedimento correto para cada teste. Depois de obter os resultados para pressão ambiente 101,325 kPa e 60°C de temperatura, começou se com os testes a pressões reduzidas. Os valores de referência foram pegados da pesquisa feita por Coronado. et al. (2014), para depois testar e obter o valor real, isso porque não se trabalhou com o mesmo etanol hidratado, a principal diferença é a porcentagem da água contida no etanol hidratado que pode afetar a inflamabilidade do mesmo já que o vapor de água pode atuar como um diluyente.

Um dos principais objetivos desta pesquisa foi mostrar a influência que tem a diluição de nitrogênio sobre os limites de inflamabilidade de misturas inflamáveis etanol-ar e encontrar o ponto de interseção desses limites conhecido como a mínima concentração de oxigênio e que é afetada pela redução de pressão. A aplicação prática desse caso pode se encontrar no setor aeronáutico, considerando a altitude de voo de um avião comercial (a maior altura, menor pressão) e as características atmosféricas típicas que existe no tanque de combustível do avião.

Por outro lado é conhecido que a depressurização é um meio para extinguir e suprimir a chama em ambientes de micro gravidade como reportado por Coronado et al. (2014). Os resultados obtidos nessa pesquisa podem ser usados para mostrar o valor de depressurização crítica para os limites de inflamabilidade em misturas que contém nitrogênio. A quantidade de combustível não tem que ser reduzido ou eliminado com a finalidade de suprimir completamente a chama. É suficiente reduzir a pressão para prevenir o fogo.

Outra importante observação é que a diluição de nitrogênio em uma mistura vapor combustível-ar, praticamente não afeta ao limite inferior de inflamabilidade porque o calor específico do nitrogênio é aproximadamente igual ao oxigênio e a redução da concentração de oxigênio tem pouco efeito onde há excesso dele.

Para testes com amostra inflamável, foi observada a propagação da chama para cima a partir do ponto de ignição e logo para abaixo, assim como descrita pela norma ASTM E681, esse fenômeno é mais apreciável para pressões reduzidas.

Para ter um maior entendimento da influência da temperatura sobre os limites de inflamabilidade na mistura etanol-ar-nitrogênio é recomendável testar para elevadas temperatura com intervalo de 50°C entre cada, para seja mais perceptível dita influência, como é mostrado em pesquisas experimentais na literatura científica.

O método utilizado para os testes é baseado na ignição elétrica e observação visual da propagação da chama porém é necessário uma câmara de alta velocidade para captura dados no caso seja difícil observar a chama, já seja por propagação irregular ou luminescência insuficiente no espectro visível.

Foram apresentadas as equações polinomiais de tendência, que descrevem o comportamento dos limites de inflamabilidade em misturas etanol-ar-nitrogênio, essas equações podem ser observadas na seção de resultados. As curvas plotadas são apresentadas tanto em volume de etanol (ml) quanto porcentagem de etanol no ar. O conhecimento desse comportamento ajuda ter uma ideia da quantidade de etanol que causa propagação da chama e assim obter um valor de referência para futuros testes, isso também ajuda a garantir a propagação da chama e realizar menos testes prevenindo assim o deterioro do equipamento.

6.1 TRABALHOS FUTUROS

Como apresentado neste trabalho, o gás inerte é um composto muito importante para evitar a propagação da chama e conseqüentemente risco de explosões, é por isso que seu uso tem que ser considerado como uma medida de proteção e segurança. É importante seguir com pesquisas que envolvem misturas de gases inflamáveis com gases inertes. Pouca informação experimental tem-se disponível na literatura científica sobre o uso de outros gases inertes como o dióxido de carbono (CO_2), vapor de água (H_2O), hélio (He), em mistura etanol-ar.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard test method for concentrations limits of flammability of chemicals, ASTM E681-94, Philadelphia, PA, 1994.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, Designation: E681-04, Philadelphia, 2004.

BRANDES E., URAL E. Towards a global standard for flammability determination. In: ANNUAL LOSS PREVENTION SYMPOSIUM, 42, 2008, New Orleans, LA, 2008, p. 1-32.

BARROS, C. J. **No lado acedo da cana**. Site da organização não-governamental. Repórter Brasil-Organização de Comunicação e Projetos Sociais. 9 dez. 2005. Disponível em: <<http://www.repórterbrasil.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2015.

BRITTON, L. G. Two hundred years of flammable limits. **Journal Process Safety Progress**, v. 21, p. 1-11, 2002.

BROOKS M. R., D. CROWL D., Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene, **Journal Loss Prevention Process Ind.** v. 20, p. 144 – 150, 2007.

BURGESS J. M. AND WHEELER R. V. The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air. **Journal of the Chemical Society**, Transaction, v. 99, 1911.

BURGESS, D. S., FURNO, A. L., KUCHTA, J. M., AND MURA, K. E., “Flammability of mixed gases”, **US Bureau of Mines**, Report of investigation, RI 8709, 1982.

CARVALHO JÚNIOR, J. A. and MC.QUAY M. Q. (2007). **Princípios de combustão aplicada**, Ed. da UFSC.

CASHDOLLAR, K. L., ZLOCHOWER, I. A., GREEN, G. M., THOMAS, R. A., & HERTZBERG, M. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, p. 327-340.

C. C. CHEN, T. C. WANG, H. J. LIAW, H. C. CHEN, Nitrogen dilution effect on the flammability limits for hydrocarbons, **Journal of hazardous materials**, v. 166, p. 880-890, 2009.

C. L. YAWS, Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill, 1999.

CONRAD D., GREWER T., HENTSCHEL B., REDEKER T., Development of a standard method for flammability limits of vapor-air mixtures, In: 7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industrial, **European Federation of Chemical Engineering**, Italy, 1992.

COWARD, F. H.; BRINSLEY, F. The Dilution Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures, Parts 1, and 2. **Journal Chemical Society**, v. 105, 1859-1885, 1914.

CORONADO C.J.R., CARVALHO JR J.A., ANDRADE J.C., 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 Hazard Materials**, v. 241-242, p. 32-54, 2012.

CORONADO C.J.R., CARVALHO JR J.A., ANDRADE J.C., CORTEZ E.V., CARVALHO F. S., SANTOS J. C., MENDIBURU A. Z., GONC ALVES BEATRIZ, QUINTERO JUAN C, GUTIÉRREZ VELÁSQUEZ ELKIN I., SILVA MARCOS H., SANTOS JOSÉ C., NASCIMENTO MARCO. A.R., Flammability limits of hydrated and anhydrous ethanol at reduced pressures in aeronautical applications, **Journal Hazard Materials**, v. 280, p. 174-184, 2014.

COWARD H.F., JONES G.W., Limits of Flammability of Gases and Vapors, v. 503. LIS **Bureau of Mines Bulletin**, 1992.

DIXON-LEWIS, G.; ISLES, G. L. Limits of Flammability. In: 7th Symposium (International) on Combustion. 1958-1959.

DUNN, ROBERT G., AND BERNARD T. WOLFSON. Single Generalized Chart of Detonation Parameters for Gaseous Mixtures. **Journal Chemical and Eng. Data**, v. 4, p. 124-127, 1959.

ELETROBRAS. Fontes energéticas brasileiras-inventario/ tecnologia: A cana de açúcar. V. 3. Rio de Janeiro: Companhia Hidroelétrica do São Francisco, 1987.

FERRERO FABIO. **Incendio de Hidrocarburos: Estudio de la formación y evolución del boilover de capa fina**. 2006. 69 f. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, 2006.

FERNANDO C. A LOGÍSTICA ATUAL DE TRANSPORTE DAS DISTRIBUIDORAS E A INFRA-ESTRUTURAPARA A EXPORTAÇÃO DE ÁLCOOL. Petrobras Distribuidora, 2003. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminário/alcool8.pdf>. Acesso em: oct. 2015.

HANSEL, J. G.; MITCHELL, J. W., & KLOTZ, H. C. Predicting and controlling flammability of multiple fuel and multiple inert mixture. **Journal Plant/Operations Progress**, v. 11, p. 213-216, out. 1992.

JACOBS, R. B., BULKLEY W. L, Rhodes J. C., and Speer T. L. Destruction of a Large Refining Unit by Gaseous Detonation. **Journal Chemical. Engineering. Progress**, v. 53, December, pp. 565-573, dec.1957.

KARAN, D. Proálcool: Cenas do século 20-TV Cultura, São Paulo, 22 de set. 1998. Disponível em: <<http://www.tvcultura.com.br/aloescola>>. Acesso em 28 de set. 2015.

KOHLHEPP, G.; Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 24, n. 68, p.223-253, ago. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-40142010000100017>>. Acesso em: 02 de oct. 2015.

KONDO S, URANO Y., TAKAHASHI A, TOKUHASHI K., Reinvestigation of flammability limits measurement of methane by the conventional vessel method with AC discharge ignition. **Journal Combust. Science Technology**, v. 145, p. 1-15, 1999.

KUO, K. K. **Principles of combustion**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 810p.

KUCHTA J.M., Investigation of fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, And Fuel-Related Industries-A Manual, vol. 680, **US Bureau of Mines Bulletin**, 1995.

LE CHATELIER H., BOUDOUARD O. Limits of flammability of gaseous mixture, **Bull. Soc. Chim**, Paris, v. 19, p. 483-488, 1898.

LEWIS, BERNARD, AND GUENTHER VON ELHE. **Combustion, Flames and Explosions of Gases**. 2d ed. Academic Press, Inc., New York, p. 731, 1961.

LIEKHUS KL. , ZLOCHOWER IA., CASHDOLLAR KL., DJORDJEVIC SM., LOEHR CA. Flammability of gas mixtures containing volatile organic compounds and hydrogen. **Journal Loss Prevention Process**, v.13, p. 377-384, 2000.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIN, H. V. Produção de Etanol. In: ALMEIDA LIMA, U.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, v. 3, p.1-43, 2001.

LINNETT, J. W. AND C. J. S. M. SIMPSON. "Limits of inflammability." In: Symposium (International) on Combustion v. 6(1), p. 20-27, 1987.

LI, Z., GONG M., SUN E., WU J. AND ZHOU Y. Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures. **Journal Energy**, v. 36(9), p. 5521-5524, 2011.

MASHUGA C. V., CROWL D. A. Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammable limits, **Journal Process Safety progress**, v. 19, p. 112 – 117, 2000.

MASHUGA C. V., Determination of the combustion behavior for pure components and mixture using a 20-l sphere, In: Michigan Technological University, **Chemical Engineering**, Michigan, 1999.

MELHEM G.A. A detailed method for estimating mixture flammability limits using chemical equilibrium, **Journal Process Safety Progress**. v. 16, p. 203 – 218, 1997.

MARMENTINE, B. M. **Determinação experimental de limites de inflamabilidade e temperatura de autoignição de petro e biocombustíveis em tubo de combustão**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química-Setor de Tecnologia) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. *Energy Policy*, n.27, p.229-245, 1999. BREDROSSIAN, N. S.; SPONG, M. W. Feedback linearization of robot manipulators and riemannian curvature. **Journal of Intelligent and Robotics Systems**, New York, v. 12, n. 8, p. 541-552, aug. 1995.

NEI PEREIRA JÚNIOR. et. al. A indústria brasileira do etanol: Origem e perspectivas. *Diálogos & Ciência: revista eletrônica da Faculdade de Tecnologia e Ciência de Feira de Santana*. Feira de Santana, ano 6, n. 16, dez. 2008. Disponível em: < <http://www.ftc.br/diálogos>>. Acesso em: oct. 2015.

O Sistema Petrobras. Rio de Janeiro. PUC-Rio-Certificação Digital N 0612537/CB, 2008. 11 p. Disponível em <http://www2.dbd.pucRio.br/pergamum/tesesabertas/0612537_08_cap_03.pdf>. Acesso em: oct. 2015.

Organização. Rio de Janeiro: LOGUM S/A, 2013. Disponível em: <<http://www.logum.com.br/php/organizacao.php>>. Acesso em: oct. 2015.

QUINTERO, J. G. **Determinação experimental e predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidrido e hidratado para uso na indústria aeronáutica**. 2013. 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Projeto e Fabricação) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

Petrobras cria companhia de logística na área de etanol. *Diário do Comercio*, Rio de Janeiro, 02 de mar. de 2011. Disponível em: <http://www.diariodocomercio.com.br/noticia.php?tit=petrobras_cria_companhia_de_logistica_na_area_de_etanol&id=45110>. Acesso em: oct. 2015.

SCHRÖDER V. AND MOLNARME M., Flammability of gas mixture Part 1: Fire potential, **Journal Hazardous Materials**, v. 121, p. 37-34, 2005.

SEATON W., Group contribution method for predicting the lower and the upper flammability limits of vapor in air. **Journal Hazard Materials**, v. 27, p. 169 – 185, 1991.

SHEBEKO Y. N., FAN W., BOLODIAN I.A., V, NAVZENYA Y, An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible-oxidizer-diluent, **Journal Fire Safety**, v. 37, p. 549-568, 2002.

SEATON, W. H. Group Contribution Method for Predicting the Lower and Upper Flammable Limits of Vapors in Air. **Journal Hazardous Materials**, v. 27(2), p. 169-185, 1991.

SUZUKI T., ISHIDA M., Neural network techniques applied to predict flammability limits of organic compounds. *Fire Mater*, v. 19, p. 179-189, 1995.

STONER, R. G., AND W. BLEAKNEY. The Attenuation of Spherical Shock Waves in Air. **Journal Applied Physicals**, v. 19, p. 670-678, 1948.

TAKAHASHI A., URANO Y., TOKUHASHI K. and KONDO S. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases. **Journal Hazardous Materials**. v. 105, p. 27-37, 2003.

TAKAHASHI A., URANO Y., TOKUHASHI K, NAGAI H., KAISE M., KONDO S. Fusing ignition of various metal wires for explosion limits measurement of methane/air mixture. **Journal Loss Prevent and Process**, v. 11, p. 353-360, 1998.

TEXERA, F. C. A geopolítica mundial do petróleo. **Agencia latino americana de información y análisis 2**. Venezuela-Caracas, dez. 2005. Disponível em: <<http://www.alia2.net/article128740.html>>. Acesso em: set. 2015.

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

URNS. S. R. Introdução à Combustão: Conceitos e aplicações. 3. Ed. Porto Alegre: AMGHH, 2013. 404p.

URAL, E. A. AND ZALOSH, R. G. A mathematical model for lean hydrogen-air-steam mixture combustion in closed vessels, In: Twentieth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, p. 1727 – 1734, 1984.

VIDAL M., ROGERS W. J., HOLSTE J. C., MANNAN M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits, **Journal Process Safety**, v. 23, p. 47-55, 2004.

VIDAL M., WONG W., ROGERS W. J., MANNAN M. S., Evaluation of lower flammability limits of fuel-air-diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperature, **Journal Hazardous Materials**, v. 30, p. 21-27, 2006.

VINICIUS, M.; STEFAN, H. Etanol: Um salto para o futuro. **Petrobras Magazine**, 2013. Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/etanol-um-salto-para-o-futuro.htm>>. Acesso em: oct. 2015.

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

WIERBA I., KARIM G. A., CHENG H., An approach for predicting the flammability limits of fuel/diluent mixtures in air. **Journal Energy**, v. 69, p. 122-130, 1996.

WOLFSON, BERNARD T., AND ROBERT G. DUNN. Generalized Charts of Detonation Parameters for Gaseous Mixtures. **Journal Chemical. Eng. Data**, v. 1, p. 77-82, 1956.

ZABETAKIS M.G., Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, v. 627, **US Bureau of Mines Bulletin**, 1965.

ZABETAKIS, M. G., LAMBIRIS S., AND SCOTT G. S. Flame Temperatures of Limit Mixtures. 7th Symposium (International) on Combustion, Butterworths Sci. Pub., London, p. 484 – 487, 1959.

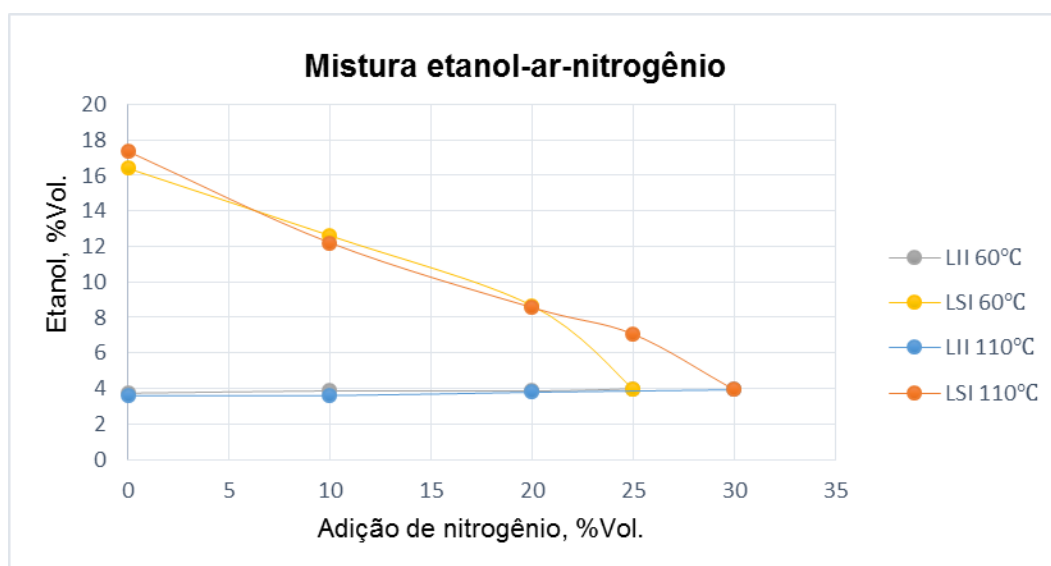
ZHAO F., ROGERS W. J., MANNAN M. S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. **Journal Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 94-104, 2009.

ZHAO FUMAN. **Inert gas dilution effect on flammability limits of hydrocarbon mixture**, 2011, 213 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Chemical Engineering, Texas A&M University, Texas, 2011.

ZHENMING LI, MAOQIONG GONG, ERYAN SUN, JIANFENG WU, YUAN ZHOU. Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures, **Journal Energy**, v. 36, p. 5521-5524, 2011.

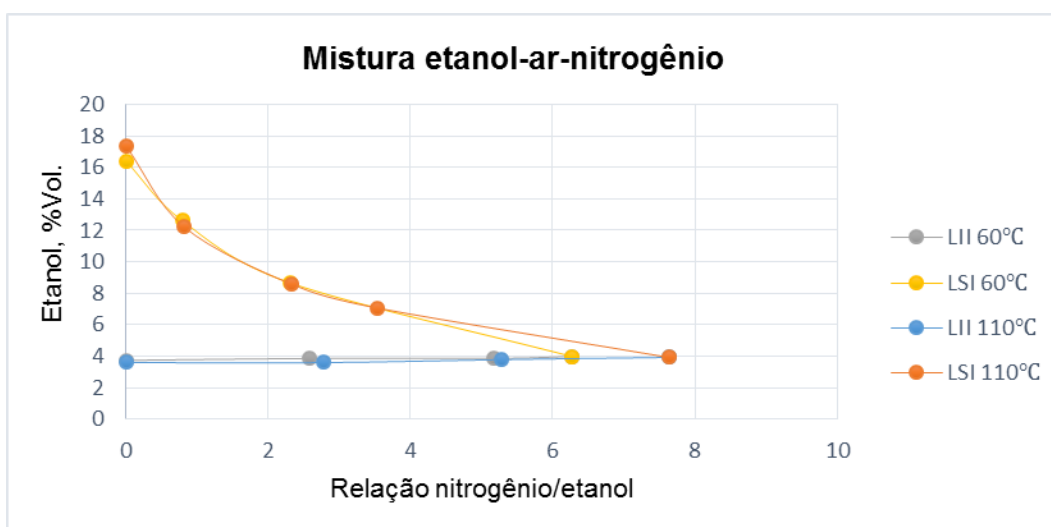
APÊNDICE A – Resultados experimentais dos limites de inflamabilidade para diferentes temperaturas e pressão constante.

Figura 48 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



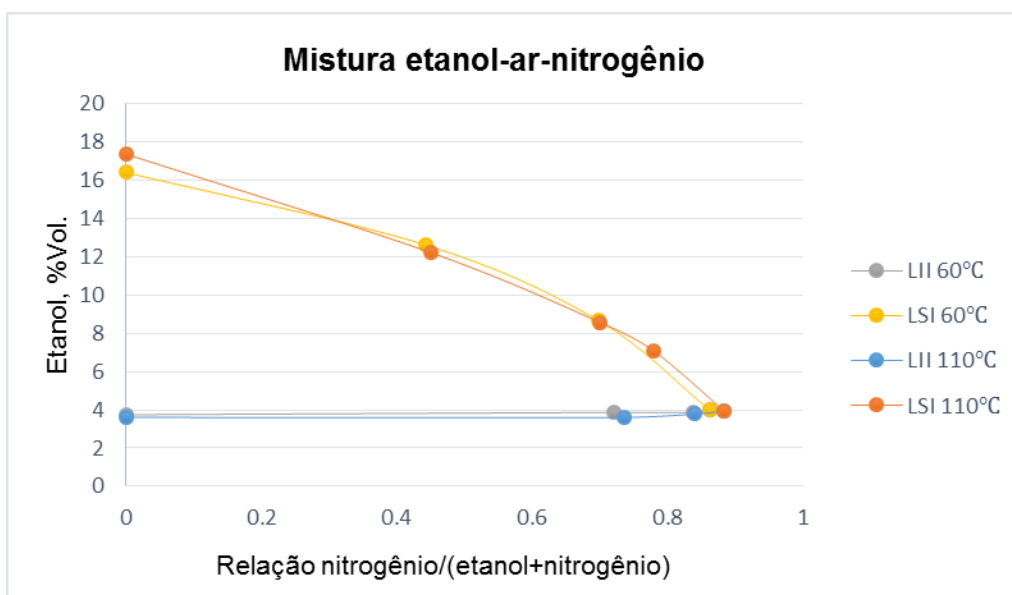
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 49 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



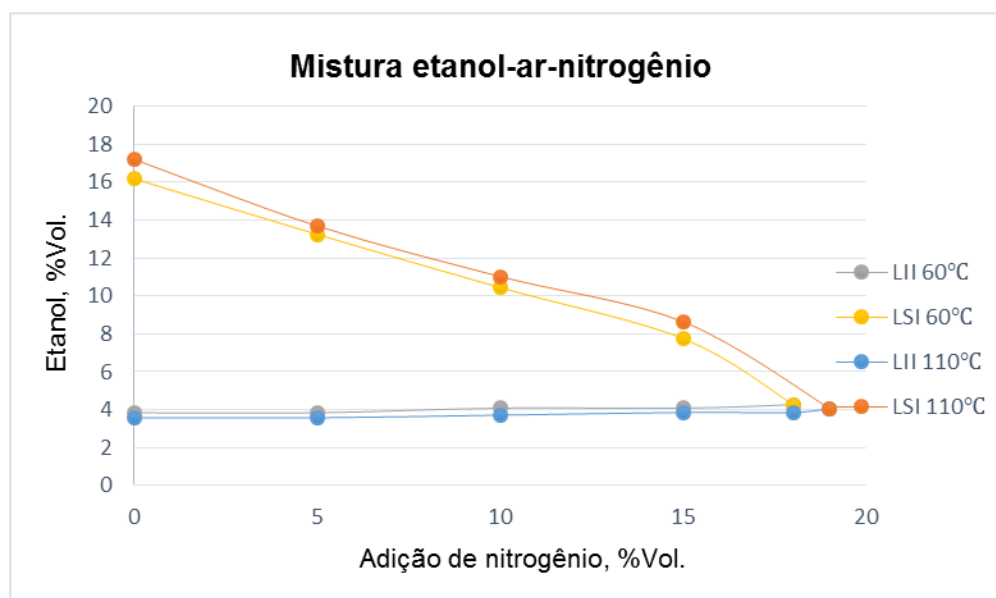
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 50 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 60 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



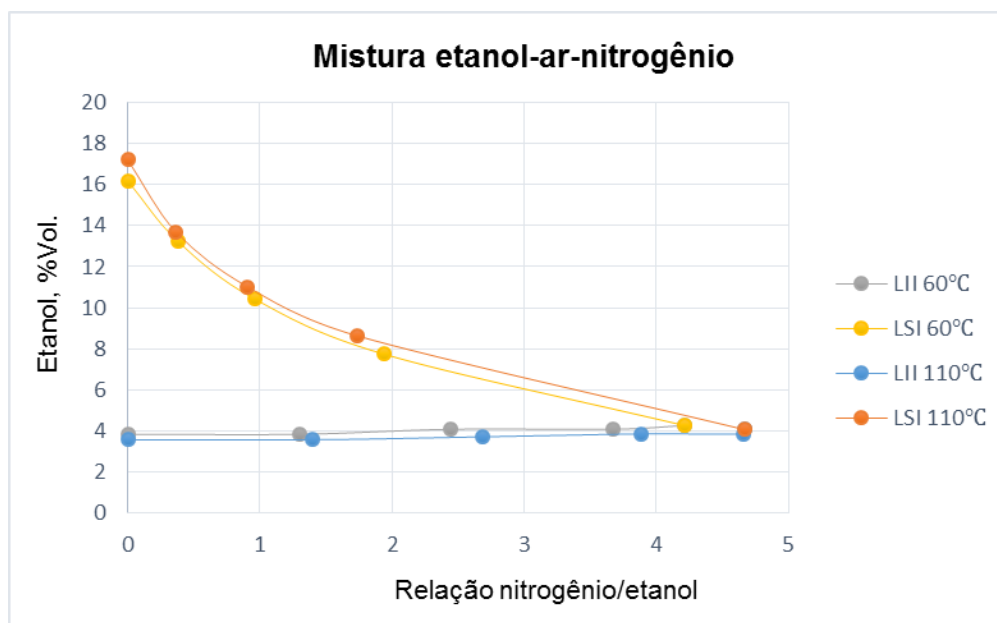
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 51 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



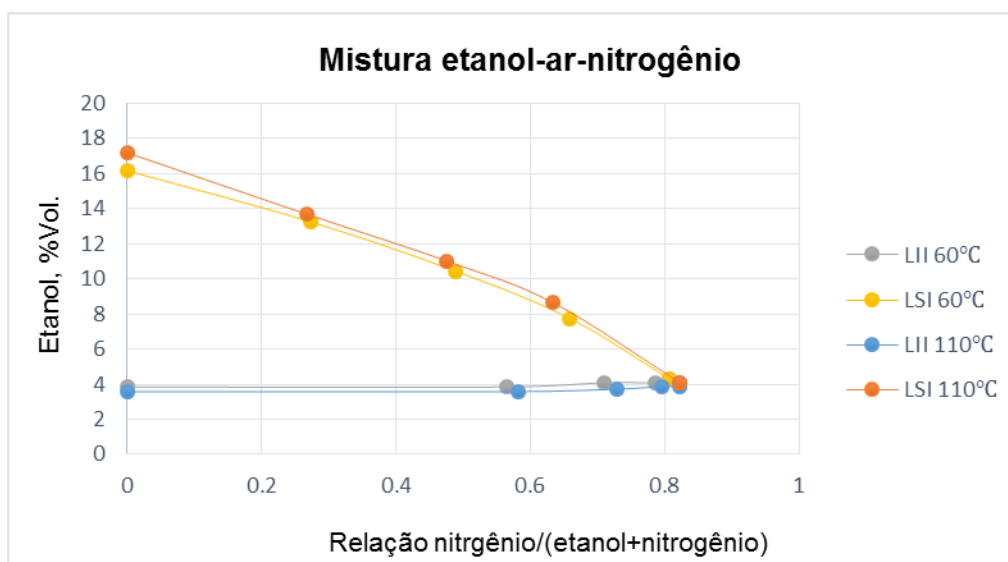
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 52 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



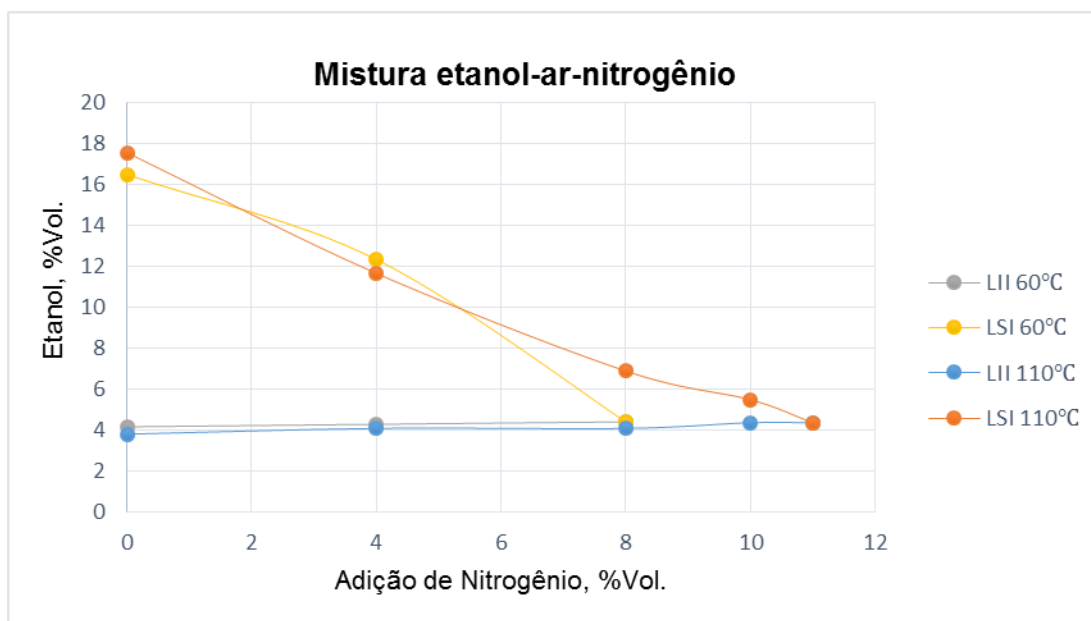
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 53 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 40 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



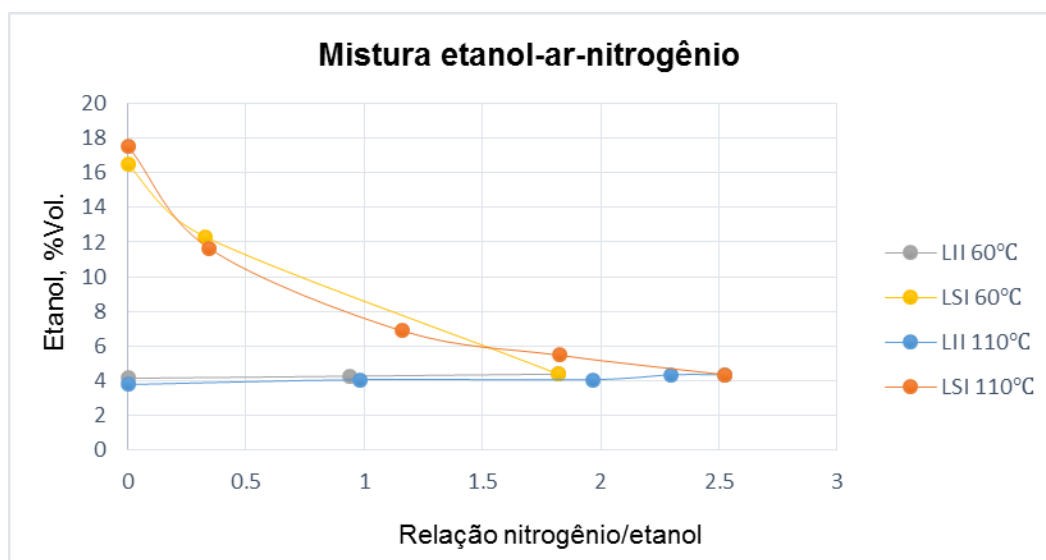
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 54 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da adição de nitrogênio a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



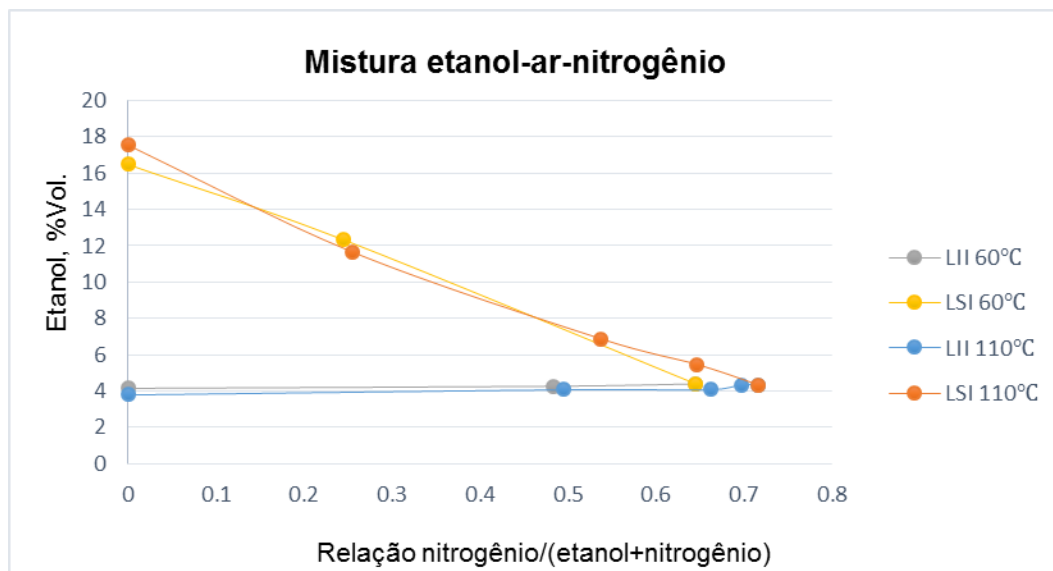
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 55 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/etanol a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 56 – Comparação dos LSI e LII para porcentagem do etanol no ar como função da relação nitrogênio/(etanol+nitrogênio) a 20 kPa de pressão e temperaturas de 60°C e 110°C.



Fonte: Produção do próprio autor

