



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

IVAN LUÍS DUARTE FORTI

**ANÁLISE DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE A PARTIR DE UMA VISÃO
DE PRESSÕES PARCIAIS DE BIOCOMBUSTÍVEL**

Guaratinguetá
2013

Ivan Luís Duarte Forti

ANÁLISE DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE A PARTIR DE UMA
VISÃO DE PRESSÕES PARCIAIS DE BIOCOMBUSTÍVEL.

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

Guaratinguetá
2013

F741a	<p>Forti, Ivan Luís Duarte Análise dos limites de inflamabilidade a partir de uma visão de pressões parciais de biocombustível / Ivan Luís Duarte Forti – Guaratinguetá : [s.n], 2013. 31 f : il. Bibliografia: f. 30-31</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior</p> <p>1. Combustão 2. Biocombustíveis 3. Pressão de vapor I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 662.9</p>
-------	---

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ


Ivan Luís Duarte Forti


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM
ENGENHARIA MECÂNICA"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MAURO HUGO MATHIAS
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dra. IVONETE ÁVILA
UNESP-FEG


Eng. Dr. Carlos Manuel Romero Luna
UNESP-FEG

Guaratinguetá
2013

a Siranny pelo amor e companhia

FORTI, I. L. D. **Análise dos limites de inflamabilidade a partir de uma visão de pressões parciais de biocombustível.** 2013. 31 f. Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

No presente trabalho foram abordados conceitos de limites de inflamabilidade do etanol anidro e etanol hidratado para pressões abaixo da atmosférica, utilizando o modelo de Dalton para misturas gasosas. Foram introduzidos métodos teóricos e experimentais para determinação dos limites e a influência de parâmetros como concentração, temperatura e pressão. Foram feitas análises a partir de pressões parciais de vapor do combustível e suas correlações com a temperatura e pressão total. Por fim apresenta-se um panorama sobre combustíveis aeronáuticos, seus requisitos e as tendências do uso de biocombustíveis na indústria da aviação comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Limites de inflamabilidade. Pressão parcial de vapor. Biocombustível aeronáutico.

FORTI, I. L. D. **Analysis of flammability limits from a vision of partial pressures of biofuel** 2013. 31 f. Graduate work in Mechanical Engineering – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

In this work concepts of flammability limits of anhydrous and hydrated ethanol to pressures below atmospheric, using the Dalton model for gaseous mixtures. Theoretical and experimental methods for determining the boundaries and the influence of parameters such as concentration, temperature and pressure were introduced. Analyzes from partial pressures of fuel vapor and correlations with temperature and total pressure were made. Finally presents an overview of aviation fuels, their requisites and trends in the use of biofuels in commercial aviation industry.

KEYWORDS: Flammability limits. Partial vapor pressure. Aviation biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mudança de uma mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constante	13
Figura 2. Efeito do aumento da pressão nos limites de inflamabilidade.....	14
Figura 3. Diagrama de inflamabilidade com variação da concentração de oxigênio.....	15
Figura 4. Efeito dos gases inertes nos limites de inflamabilidade do metano.....	16
Figura 5. Diagrama de fase etanol-água P=1atm. Fronteira sólido-líquido.....	23
Figura 6. Diagrama de fases da água.....	23
Figura 7. Pressão de vapor x Temperatura 20 kPa.....	26
Figura 8. Pressão de vapor x Temperatura 40 kPa.....	26
Figura 9. Pressão de vapor x Temperatura 60 kPa.....	27
Figura 10. Pressão de vapor x Temperatura 80 kPa.....	27
Figura 11. Pressão de vapor x Temperatura 101 kPa.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Limites de inflamabilidade de alguns combustíveis com ar (Pressão atmosférica e 298 K), %vol.....	10
Tabela 2- Tabela do coeficiente a.....	20
Tabela 3- Tabela dos coeficientes a, b e c.....	20
Tabela 4- Especificações do etanol anidro.....	20
Tabela 5- Especificações do etanol hidratado.....	21
Tabela 6- Coeficientes a e b – Pressão de vapor.....	28
Tabela 7- Coeficiente c – Pressão de saturação.....	29

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
1.1.	OBJETIVOS DO TRABALHO	11
1.2.	SINOPSE DO TRABALHO	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1.	A COMBUSTÃO	11
2.2.	LIMITES DE INFLAMABILIDADE	12
2.3.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	12
2.4.	INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO	14
2.5.	INFLUÊNCIA DO DILUENTE E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO..	15
3.	BIOCOMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA	16
3.1.	IMPORTÂNCIA DOS LIMITES NO SETOR AERONÁUTICO.	16
3.2.	INFLAMABILIDADE EM COMBUSTÍVEIS AERONÁUTICOS	17
3.3.	COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS PARA A AVIAÇÃO COMERCIAL....	17
4.	METODOLOGIA	19
4.1.	PROPRIEDADES DO ETANOL ANIDRO	20
4.2.	PROPRIEDADES DO ETANOL HIDRATADO	21
4.3.	MODELO DE DALTON E EQUAÇÃO DOS GASES PERFEITOS.....	21
4.4.	TEMPERATURA DE SATURAÇÃO DO ETANOL	22
4.5.	TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DO ETANOL	22
5.	CÁLCULOS, GRÁFICOS E RESULTADOS	24
5.1.	CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PURO NO ETANOL ANIDRO	24
5.2.	CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PURO NO ETANOL HIDRATADO.....	24
5.3.	PREENCHIMENTO DAS TABELAS	25
5.4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
6.	CONCLUSÕES	29
	REFERÊNCIAS	30

1. INTRODUÇÃO

Limites de inflamabilidade são as principais propriedades que representam as características de inflamabilidade dos combustíveis. São os limites que separam as regiões em que a mistura oxidante-combustíveis permite a propagação de chama ou não.

Existem dois tipos de limites de inflamabilidade: a concentração mínima de combustível para o qual é possível a propagação da chama (mistura pobre), conhecido como o limite inferior de inflamabilidade (LII), e a concentração máxima de combustível para o qual a propagação da chama é possível (mistura rica), conhecido como o limite superior de inflamabilidade.

Há outro parâmetro conhecido como LCO (limita a concentração de oxidante), que é amplamente utilizado em conjunto com os limites de inflamabilidade. LCO é a concentração do oxidante em uma mistura de combustível-oxidante-diluyente abaixo do qual não é possível ocorrer a deflagração sob condições especificadas [1].

Os limites de inflamabilidade foram exaustivamente discutidos na literatura científica. Provavelmente, os primeiros trabalhos sobre este tema foram os desenvolvidos por Coward e Jones[2], e por Zabetakis[3] para o US Bureau of Mines Bulletin do Governo dos EUA. Nestor [4] e o Fuel Flammability Task Group[5] trabalharam especificamente com limites de inflamabilidade para a indústria aeronáutica.

Diferentes métodos experimentais são utilizados para avaliar os limites de inflamabilidade, os dois principais são: (A) a inspeção visual da chama produzida por uma faísca (ignição comandada) numa mistura oxidante-combustível no interior de um recipiente transparente e fechado (critério visual); (B) medição da pressão ou da temperatura no momento da ignição no interior de um recipiente fechado (critérios de pressão).

Existem normas para a elaboração dos procedimentos experimentais para determinar se uma mistura é inflamável ou não. Em todos estes métodos as variáveis são as mesmas: o tamanho da câmara de combustão, a temperatura, a pressão de operação, energia de ignição e tempo de descarga do eletrodo, seja ela por faísca ou a partir de um fio-fusível. Exemplos de normas para ensaios são: DIN 51649-1, EN 1839(T), EN 1839(B) e ASTM E 681-01.

A Tabela 1 mostra os limites de inflamabilidade de alguns combustíveis. Entre os combustíveis escolhidos estão aqueles utilizados na indústria de aeronaves, tais como gasolina de

aviação comercial e militar e querosene, assim como alguns combustíveis para veículos, tais como gasolina, diesel e etanol e outros combustíveis de interesse comercial.

Também são utilizados métodos teóricos para a determinação dos limites de inflamabilidade. Em todos estes métodos, os valores teóricos para o limite inferior de inflamabilidade e os dados experimentais se adequam bem; por outro lado, para os limites de inflamabilidade superiores foram constatadas diferenças com os dados experimentais [1].

Uma regra geral de estimativa para limites de inflamabilidade é considerar o limite superior de inflamabilidade igual a três vezes o valor estequiométrico e o limite inferior de inflamabilidade igual a 50% do valor estequiométrico [6]. No entanto muitas exceções foram apontadas pela mesma referência.

Tabela 1- Limites de inflamabilidade de alguns combustíveis com ar (Pressão atmosférica e 298 K), %vol.

	Nome	Fórmula química	LII	LSI
1	Hidrogênio	H ₂	4,0	74,2
2	Acetileno	CH:CH	2,5	100
3	Metano	CH ₄	5,0	15,0
4	Etano	C ₂ H ₆	3,0	12,5
5	Propano	C ₃ H ₈	2,1	9,5
6	Butano	C ₄ H ₁₀	1,6	8,4
7	Etanol	C ₂ H ₅ OH	3,3	19,0
8	Diesel	-	0,5	5,0
9	Gasolina Comum	-	1,4	7,6
10	Gasolina de aviação comercial	-	1,0	7,6
11	Gasolina de aviação militar	-	1,0	7,6
13	Querosene	-	0,7	5,0
14	Nafta	-	0,8	2,9

[1]-Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure.

1.1.OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do trabalho é fazer uma análise dos limites de inflamabilidade do etanol anidro e etanol hidratado visto por uma ótica de pressões parciais de vapor, além de um breve estudo sobre a viabilidade do seu uso na indústria aeronáutica.

1.2.SINOPSE DO TRABALHO

Capítulo 2: apresenta uma introdução a influência dos parâmetros nos limites de inflamabilidade.

Capítulo 3: aborda o uso de biocombustíveis na aviação comercial, seus requisitos e tendências.

Capítulo 4: contém a metodologia e considerações feitas.

Capítulo 5: demonstra os cálculos, gráficos e resultados obtidos.

Capítulo 6: apresenta as conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A COMBUSTÃO

Segundo Carvalho Júnior e McQuay [9], o processo de combustão caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e oxidante, acompanhada por liberação de calor.

O fenômeno da combustão pode ser dividido em quatro fases:

1. Ignição da mistura.
2. Formação da chama.

3. Propagação da chama.

4. Excitação da chama.

Para que ocorra essa sequência de eventos, além de uma fonte de ignição é necessário que a mistura combustível - oxidante esteja dentro do intervalo de inflamabilidade.

2.2. LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Para que a mistura combustível – oxidante esteja compreendida dentro dos limites de inflamabilidade, é necessário que para aquela condição, seja apenas necessário o fornecimento de uma energia de ignição para ocorrer a propagação da chama [7].

Este estado da mistura combustível é influenciado por diversos parâmetros como concentração da mistura, temperatura, pressão, volume e formato do recipiente, concentração de oxigênio, gás inerte ou diluente e da fonte de ignição. As fronteiras dessa região são então chamadas de limites de inflamabilidade [7].

Usando a definição feita por Zabetakis [3], uma mistura homogênea de combustível e ar é inflamável quando através dela pode-se propagar uma chama livremente dentro de um intervalo limitado de composição, quando uma fonte de ignição (por exemplo, uma faísca ou uma chama piloto) faz presença, isso em termos de quantidade de combustível. As extremidades desse intervalo de inflamabilidade são definidas pelo limite inferior de inflamabilidade para as misturas mais diluídas e pelo limite superior de inflamabilidade para as misturas mais concentrada.

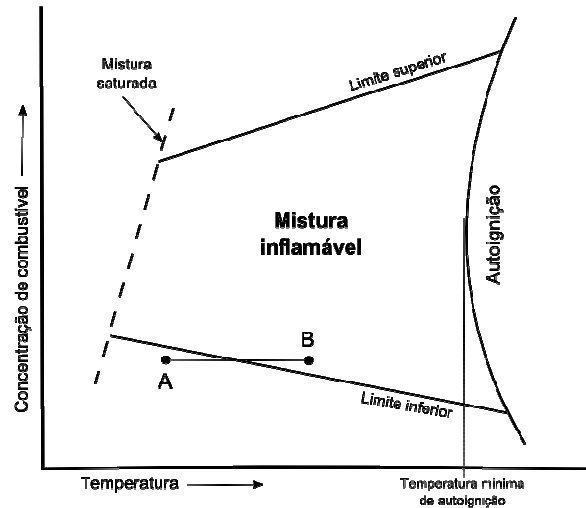
Portanto, os limites inferior e superior de inflamabilidade correspondem respectivamente à fração de volume (ou a percentagem de volume) mínima e máxima de combustível num oxidante e quando esta mistura é submetida a uma fonte de ignição provoca uma combustão autossustentada [11].

2.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

As pesquisas indicam que para a maioria dos combustíveis, a temperatura influencia no comportamento dos limites de inflamabilidade, da forma que para um aumento dessa temperatura, ocorre um aumento na região de inflamabilidade. O que exige que a operação seja realizada com

cuidado, pois uma mesma mistura pode não ser inflamável em uma temperatura, mas para uma mais alta, se torna inflamável [7]. Esse comportamento é exemplificado na Figura 1.

Figura 1. Mudança de uma mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constante



[3]-Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors

Porém, quando a mistura é aquecida a uma alta temperatura, esta pode se inflamar sem a necessidade de uma fonte de ignição. A temperatura mais baixa na qual um material se inflama sem a presença de uma fonte de ignição é chamada de temperatura de autoignição [3].

Assim como os limites de inflamabilidade, a temperatura de autoignição de misturas de gases é um dos parâmetros mais importantes para caracterizar riscos de acidentes e em segurança de operações com substâncias combustíveis, por isso é referência ao manuseamento seguro de equipamentos e processos [7].

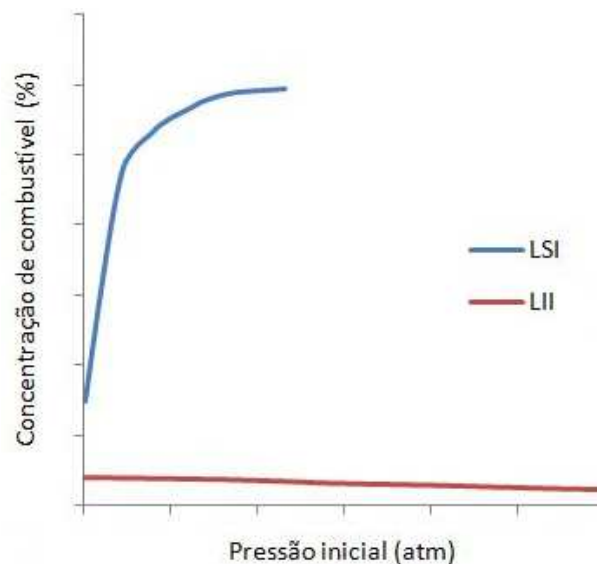
Em contrapartida, quando a temperatura é diminuída, encontra-se outro limite, formado pela linha de temperatura de orvalho. Para um decréscimo na temperatura, a mistura, ou seus componentes, começam a condensar reduzindo então a concentração até atingir o limite inferior de inflamabilidade. Esse ponto é conhecido como o ponto de fulgor, que representa a menor concentração e temperatura na qual a mistura é inflamável.

2.4. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO

As alterações dos limites decorrentes de uma variação de pressão não são uniformes, sendo específica para cada substância. Em geral, ao reduzir a pressão, o intervalo de inflamabilidade se estreita, até o ponto onde os limites se encontrem, sendo assim, a mistura torna-se não inflamável. Já para um aumento da pressão, o intervalo aumenta sendo que a variação é mais acentuada no limite superior de inflamabilidade.

Porém, o aumento da pressão nem sempre amplia a faixa de inflamabilidade, em alguns casos pode reduzir [14].

Figura 2. Efeito do aumento da pressão nos limites de inflamabilidade



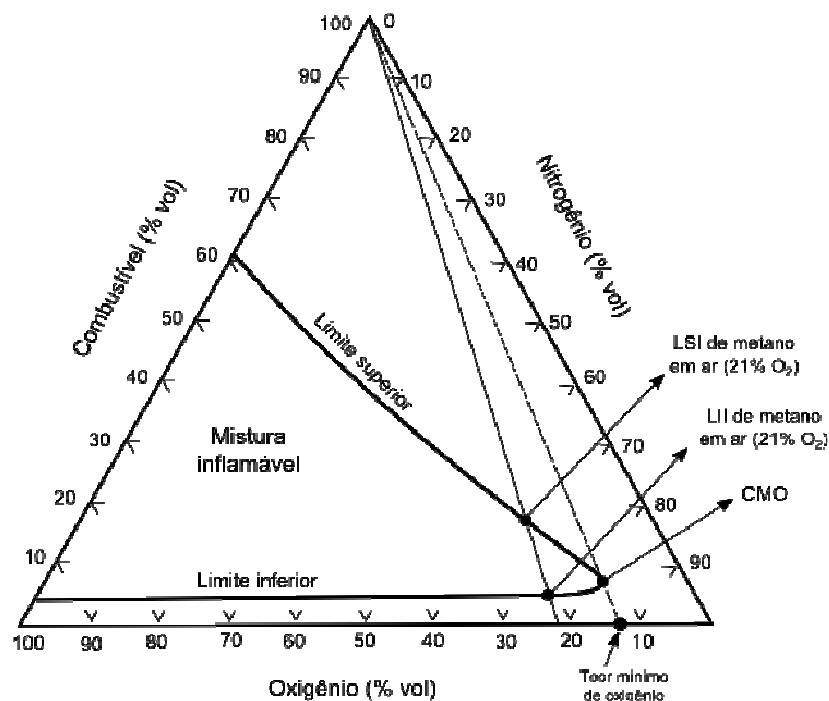
[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

Com alguns, o intervalo de inflamabilidade tem comportamento variável, primeiro a faixa de inflamabilidade diminui e depois aumenta [7]. Conclui-se que os efeitos da pressão sobre os limites de inflamabilidade são muito menos previsíveis que os efeitos da temperatura.

2.5. INFLUÊNCIA DO DILUENTE E DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO

Em uma mistura combustível-oxidante-diluyente, cada componente contribui de uma forma para o balanço de energia, seja absorvendo calor ou liberando essa energia. Quando a mistura encontra-se no limite superior, a disponibilidade de oxidante determina a energia total liberada. O conteúdo de oxigênio não influencia no limite inferior, pois esse se dá pela ausência de combustível e um excesso de oxigênio atuaria como diluyente. Já no limite superior, a concentração de oxigênio influencia fortemente. Podemos então definir um ponto chamado de concentração mínima de oxigênio (CMO), para a qual, uma concentração menor não permitiria a propagação da chama. Esse comportamento é ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Diagrama de inflamabilidade com variação da concentração de oxigênio

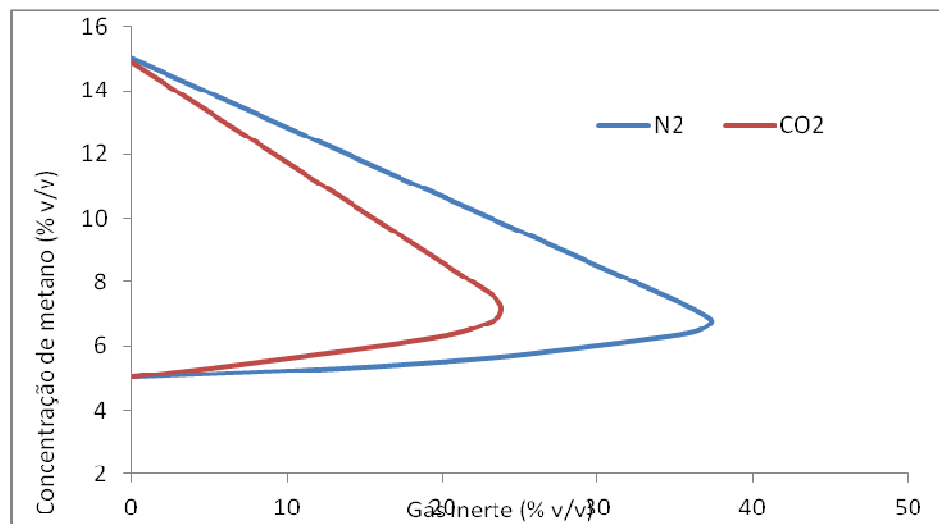


[3]-Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors

Os limites de inflamabilidade também são afetados por gases inertes como o nitrogênio, dióxido de carbono ou vapor. A Figura 4 mostra o efeito dos gases inertes para o metano. Pode-se

observar um estreitamento do intervalo de inflamabilidade maior para o dióxido de carbono que para o nitrogênio, justificando o seu uso em combate a incêndios.

Figura 4. Efeito dos gases inertes nos limites de inflamabilidade do metano



[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

3. BIOCOMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

3.1. IMPORTÂNCIA DOS LIMITES NO SETOR AERONÁUTICO.

Como visto, os fatores que influenciam nos limites de inflamabilidade estão presentes nas operações de voo e dentro do tanque do avião.

Dessa forma, para a indústria aeronáutica, os seguintes detalhes devem ser levados em conta: mudanças de altitude, mudanças de temperatura, mudanças de espaço vazio, ventilação do tanque, mudanças de estado de combustível (spray) por agitação devido ao movimento de aeronaves, e as misturas de combustível durante as operações de reabastecimento [1].

3.2. INFLAMABILIDADE EM COMBUSTÍVEIS AERONÁUTICOS

De acordo com a norma padrão ASTM D1655, existem três tipos de combustível de turbina de aviação: a base de querosene, Jet A e Jet A-1 (ponto de ebulição aproximado de 160-300 ° C) e baseado em nafta o Jet B (50-300 ° C). A diferença entre o Jet A e o Jet A-1 é que o ponto de congelamento do Jet A-1 é -47°C e Jet A é de -40 °C.

Os combustíveis são misturas, apenas controlados pelos intervalos de ponto de ebulição definidos. As análises atuais podem identificar mais de 200 espécies químicas em amostras de combustíveis [15].

No Brasil, o Jet A1 é conhecido como QAV (Querosene de Aviação), devendo apresentar as seguintes características segundo a Resolução 37 da ANP: um teor máximo de 1mg/litro de partículas contaminantes, 10% dos produtos destilados até 205 °C, ponto final de ebulição de 300 °C, ponto de congelamento de - 47 °C, com a definição de teores máximos para os aditivos antioxidante, desativadores de metal, dissipador de cargas elétricas, inibidor de formação de gelo, detector de vazamento e melhorador de lubrificidade [8].

3.3. COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS PARA A AVIAÇÃO COMERCIAL

No ano de 2009 estima-se 15750 aviões comerciais em operação no mundo e espera-se um crescimento para 32000 aviões comerciais no ano de 2028. Os combustíveis, em sua imensa maioria, são provenientes de combustíveis fósseis, representando 2% a 3% das emissões de carbono [10].

O crescimento do setor e as preocupações com o meio ambiente resultou numa busca por combustíveis alternativos de origem renovável.

Entre os desafios que deverão ser enfrentados para a concreta viabilização dos biocombustíveis aeronáuticos, incluindo o desenvolvimento de um mercado internacional, podem-se destacar as seguintes necessidades: apresentar elevada densidade energética e atender a especificações rigorosas de qualidade; apresentar bons indicadores de sustentabilidade ambiental; alcançar níveis mínimos de competitividade econômica; e finalmente reduzir o elevado protecionismo existente no mercado de biocombustíveis [8].

Blakey [10] dá uma listagem de características gerais requeridas para que um combustível seja usado na aviação.

- Boa atomização
- Rápida evaporação
- Boas características de combustão
- Livre de poluentes
- Formação mínima de carbono
- Baixa viscosidade e alta lubricidade. Bom armazenamento e características de bombeamento, incluindo baixo ponto de congelamento para facilitar a operação em altitude.
- Boa estabilidade térmica e química
- Produtos da combustão aceitáveis ambientalmente.

Assim, os combustíveis alternativos devem cumprir estes requerimentos, como os combustíveis convencionais os fazem. Além disso, qualquer novo combustível para aeronaves deverá ser compatível com os materiais encontrados nos sistemas de combustível de aviões.

O uso de etanol hidratado como combustível aeronáutico é uma realidade comum no interior do Brasil, que confirma a adequação e o desempenho desse combustível em motores alternativos [12].

Desde 2005, a Embraer produz o Ipanema, um avião agrícola preparado e homologado para utilizar etanol hidratado, bem como fornece kits para conversão de aviões agrícolas a gasolina para etanol [12]. Atualmente, a Embraer está desenvolvendo sistemas flex-fuel para motores aeronáuticos juntamente com a empresa Magnetti Marelli, visando atender aviões agrícolas e de pequeno porte com motor a pistão, cuja frota atual no Brasil é cerca de 12 mil aeronaves. O uso do etanol hidratado permite economia operacional em mais de 40% o custo por quilômetro voado e incrementa em 5% a potência útil do motor [13], motivando o surgimento de empresas especializadas em converter e homologar aviões de pequeno porte para o uso desse biocombustível [16].

Nos Estados Unidos, em 1989, a Federal Aviation Administration (FAA) certificou, pela primeira vez, um motor aeronáutico para etanol (Lycoming IO-540, injetado) e, nos anos seguintes,

certificou outro motor (Lycoming O-235, carburado) e dois modelos de aviões, o Cessna 152 e o Piper Pawnee (avião agrícola), para o uso de etanol anidro com 5% de gasolina (E95) (BIAS,)[17].

Em 1976, o professor João Roberto Barbosa e sua equipe desenvolveram, fabricaram e homologaram no Centro Tecnológico Aeroespacial (CTA), uma pequena turbina a gás, concebida para ser utilizada como unidade aerotransportável para partida (em solo) da aeronave AT-26 Xavante, da Embraer (IAE)[18]. Experimentalmente, essa turbina operou com etanol com sucesso, entretanto, por sua baixa densidade energética, o etanol apresenta limitações para substituir o querosene de aviação.

4. METODOLOGIA

Para o presente trabalho, foram utilizados os resultados obtidos por Cartagena [7] sobre o volume de etanol para uma câmara de combustão de 20L.

A escolha das pressões se deu pelo fato que num avião comercial, a altitude de cruzeiro é de 40.000 pés, ou seja, numa pressão de 18kPa. Portanto os testes foram feitos na faixa da pressão entre 20 e 101 kPa. A temperatura de trabalho na câmara de aquecimento foi no intervalo de 25 a 200°C.

Para os limites inferior de inflamabilidade o volume pode ser estimado a partir da equação:

$$\text{vol [ml]} = a * e^{-k * T [^{\circ}\text{C}]} \quad (1)$$

onde K é uma constante de valor 0,004 e a é um coeficiente que varia de acordo com a característica do etanol e a pressão de testes.

Já para os limites superior de inflamabilidade o volume pode ser estimado a partir da equação:

$$\text{vol [ml]} = a * (T^2) - b * (T) + c \quad (2)$$

onde a, b e c são coeficientes que dependem do tipo de etanol e pressão de testes.

A Tabela 2 apresenta os coeficientes para o limite inferior e a Tabela 3 para o limite superior.

Tabela 2- Tabela do coeficiente a.

Pressão	Anidro	Hidratado
101	1,9842	2,1437
80	1,6385	1,6682
60	1,2208	1,3597
40	0,8003	0,9932
20	0,4760	0,5059

[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

Tabela 3- Tabela dos coeficientes a, b e c.

Pressão	Anidro			Hidratado		
	a	b	c	a	b	C
101	$8,908 \times 10^{-5}$	0,0115	9,2554	$1,757 \times 10^{-4}$	0,0364	9,7036
80	$9,071 \times 10^{-5}$	0,0174	6,7956	$1,234 \times 10^{-4}$	0,0321	7,5729
60	$6,604 \times 10^{-5}$	0,0201	5,5402	$3,403 \times 10^{-5}$	0,0130	5,0701
40	N/A	N/A	N/A	$3,431 \times 10^{-5}$	0,0136	3,7359
20	$2,162 \times 10^{-5}$	0,0075	1,849	$5,921 \times 10^{-6}$	0,0040	1,7942

[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

4.1. PROPRIEDADES DO ETANOL ANIDRO

O etanol anidro usado na pesquisa era composto por 99,5% de etanol puro e 0,5% de água (99,5° INPM). Listadas as características físico químicas, foram tomadas apenas as relevantes para esse trabalho .

Tabela 4- Especificações do etanol anidro

Teor de etanol	99,5% min.
Ponto de fusão	-114,5°C
Densidade de vapor (20°C)	800 g/L

[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

4.2. PROPRIEDADES DO ETANOL HIDRATADO

O etanol hidratado usado na pesquisa era composto por 92,0% de etanol puro e 8,0% de água (92° INPM). Listadas as características físico químicas, foram tomadas apenas as relevantes para esse trabalho.

Tabela 5- Especificações do etanol hidratado

Teor de etanol	92,5% min.
Massa específica (a 20°C)	807 – 811 kg/m³

[7]-Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica

4.3. MODELO DE DALTON E EQUAÇÃO DOS GASES PERFEITOS

No modelo de Dalton as propriedades dos componentes são determinadas como se cada um dos componentes existisse separadamente e independente [20].

Como consequência desse modelo podemos dizer que:

$$n_t = n_a + n_b, \quad (3)$$

onde n_t é o número total de mols da mistura, n_a e n_b são os números de mols de a e b respectivamente.

A partir das equações de gás perfeito:

$$P_{\text{total}} = P_a + P_b \quad (4)$$

sendo P_a e P_b são as pressões parciais de cada componente.

Além disso, a pressão parcial de um componente da mistura é igual ao produto da fração molar pela pressão da mistura, ou seja:

$$P_a = x_a * P_{total} \quad (5)$$

$$P_b = x_b * P_{total} \quad (6)$$

sendo X_a e X_b as frações molares de cada componente.

4.4. TEMPERATURA DE SATURAÇÃO DO ETANOL

A pressão de vapor do etanol puro é expressa pela função [21]:

$$P_{mmHg} = 10^{\frac{8,04494 - \frac{1554,3}{22,65+T}}{10}} \quad (7)$$

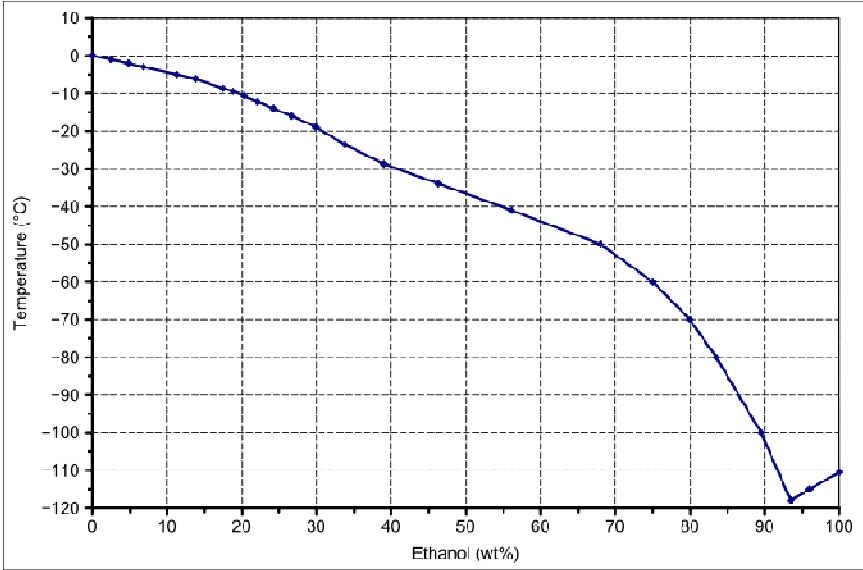
$$P_{kPa} = P_{mmHg} * \frac{101,325}{760} \quad (8)$$

4.5. TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DO ETANOL

Como o estudo visa o comparativo das especificações de um combustível aeronáutico com o etanol, julgou-se necessário apenas o atendimento da temperatura de congelamento de -47°C .

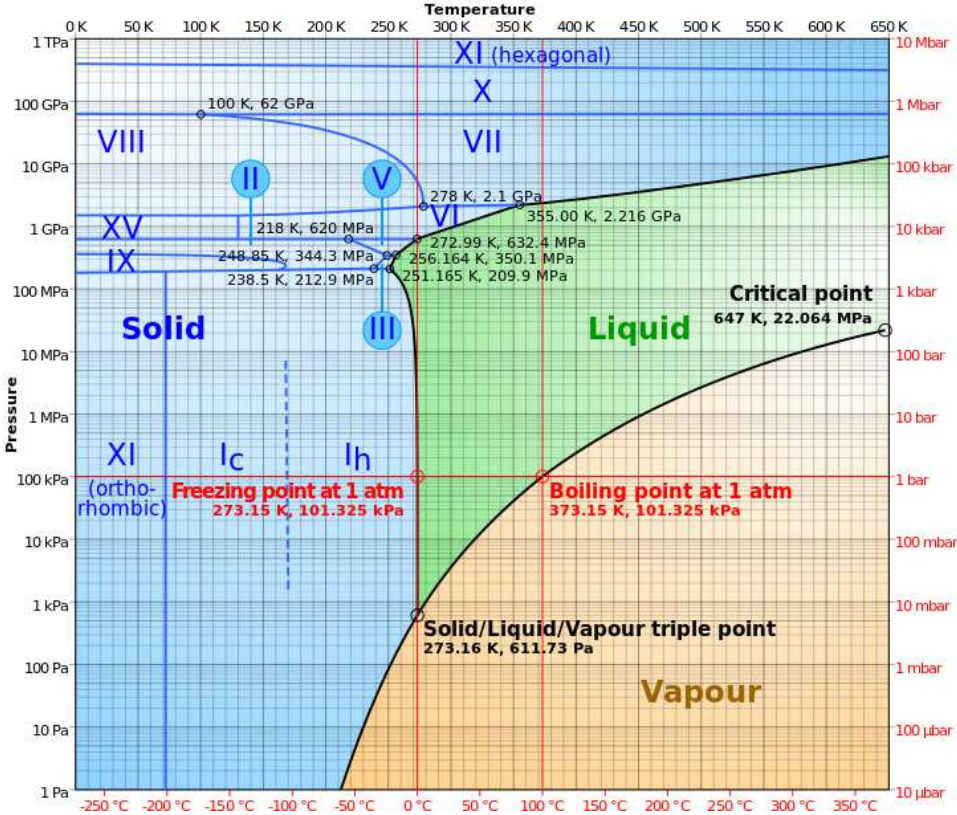
Conforme a Figura 5, para concentrações de 92% de etanol essa temperatura é respeitada. Já a Figura 6 mostra a baixa influência da pressão na linha de transição sólido-líquido.

Figura 5. Diagrama de fase etanol-água P=1atm. Fronteira sólido-líquido



[19]-“Industrial Solvents Handbook”

Figura 6. Diagrama de fases da água



[19]-“Industrial Solvents Handbook”

5. CÁLCULOS, GRÁFICOS E RESULTADOS

5.1. CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PURO NO ETANOL ANIDRO

O etanol anidro possui um teor de 0,5% de H₂O;

A Massa Molecular (MM) do etanol puro é de 46,07 g/mol;

A Massa molecular (MM) da água é 18,015 g/mol;

$$\frac{1 \text{ g}}{X \text{ g/mol}} = \frac{0,995 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} + \frac{0,005 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}}.$$

$$MM_{\text{anidro}} = 45,729 \text{ g/mol}$$

$$X_e = 0,9873$$

$$X_a = 0,0127$$

5.2. CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PURO NO ETANOL HIDRATADO

O etanol hidratado possui um teor de 7,5% de H₂O;

A Massa Molecular (MM) do etanol puro é de 46,07 g/mol;

A Massa Molecular (MM) da água é 18,015 g/mol;

$$\frac{1 \text{ g}}{X \text{ g/mol}} = \frac{0,925 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} + \frac{0,075 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}}.$$

$$MM_{\text{hidratado}} = 41,252 \text{ g/mol}$$

$$X_e = 0,8283$$

$$X_a = 0,1717$$

5.3. PREENCHIMENTO DAS TABELAS

Utilizando o software Microsoft Office Excel® 2007, criou-se tabelas conforme a lógica descrita abaixo.

- 1- Para variadas concentrações ($x = 0,001$ até $x = 1,000$) e pressões de 20, 40, 60, 80 e 101 kPa encontrou-se as pressões parciais da mistura etanol-água;
- 2- Das pressões parciais e frações de etanol e água, tirou-se as pressões parciais de cada componente;
- 3- Da pressão parcial do etanol, obteve-se a temperatura de saturação para o etanol puro;
- 4- Das temperaturas de saturação e equações de volume de Cartagena [7], determinou-se os volumes para os limites inferior e superior de inflamabilidade;
- 5- Do volume de líquido na seringa e massa específica de cada etanol, encontrou-se o número de mols correspondente;
- 6- Como o número de mols do etanol líquido é o mesmo do etanol gasoso, com a equação de gás perfeito e $R_e = 8,2541 \text{ L.kPa.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [20] foi possível determinar o volume de etanol gasoso na câmara de combustão, e conseqüentemente, o de ar;
- 7- Novamente pela equação de gás perfeito, porém agora com $R_{ar}=8,314472\text{L.kPa.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [20] determinou-se o número de mols de ar;
- 8- Tendo a concentração e a pressão total, obteve-se a pressão parcial de etanol e água para os limites de inflamabilidade.

O intuito dessa manipulação foi poder colocar numa mesma escala de temperatura as pressões parciais para os limites de inflamabilidade e também as pressões de saturação do etanol, determinando assim a região inflamável da mistura, o limite inferior, superior e linha de condensação.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 7. Pressão de vapor x Temperatura 20 kPa

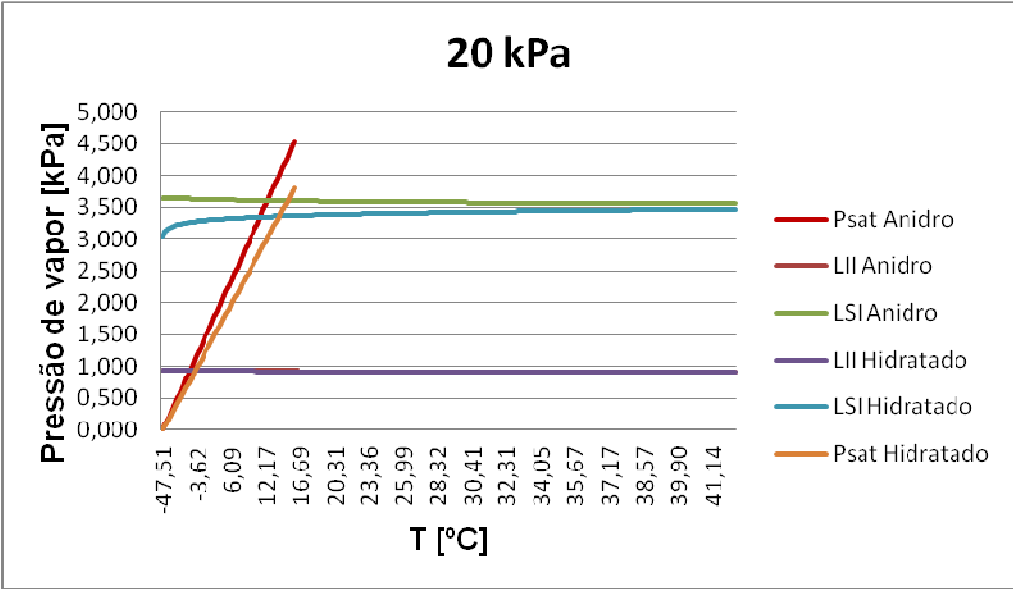


Figura 8. Pressão de vapor x Temperatura 40 kPa

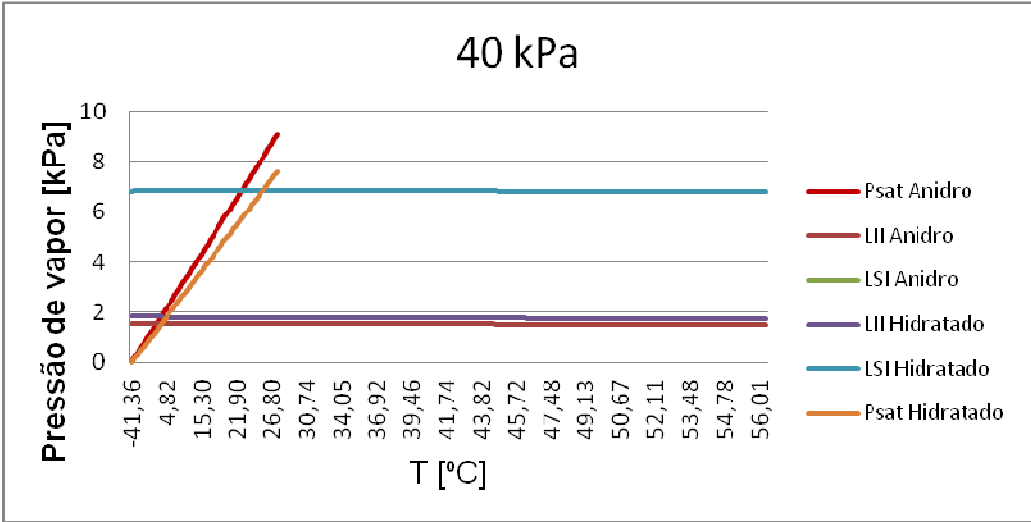


Figura 9. Pressão de vapor x Temperatura 60 kPa

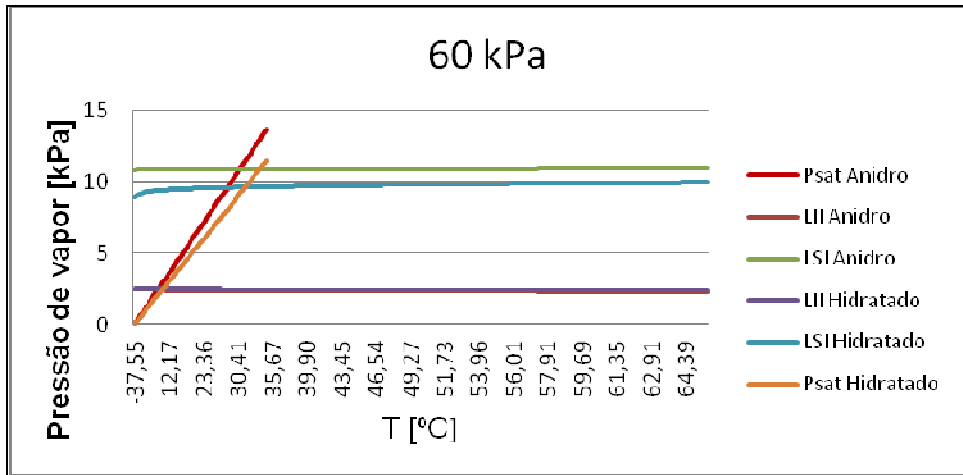


Figura 10. Pressão de vapor x Temperatura 80 kPa

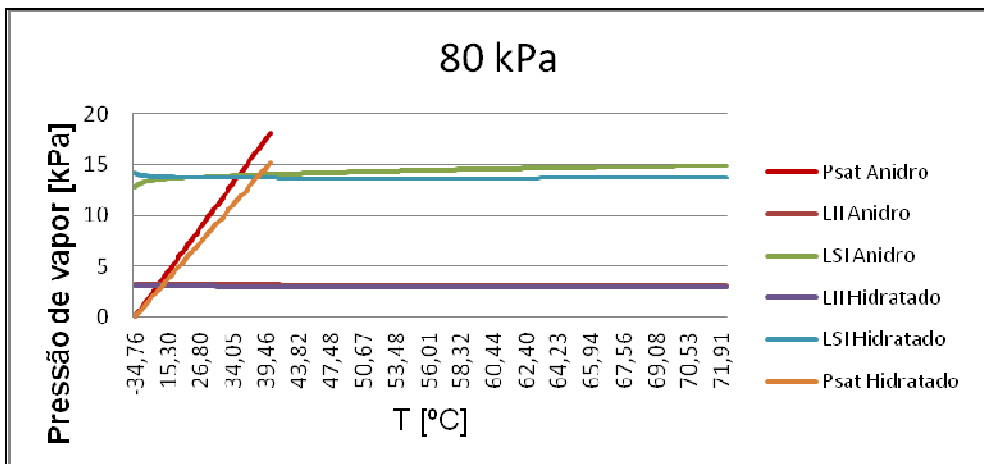
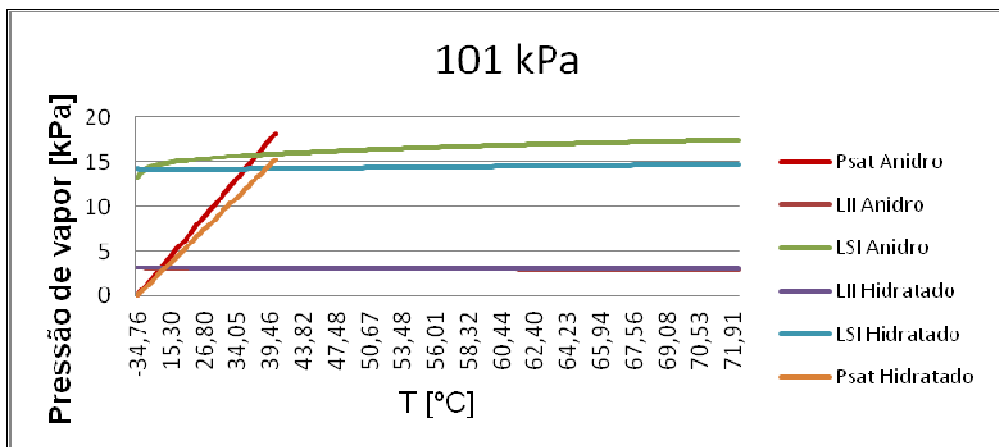


Figura 11. Pressão de vapor x Temperatura 101 kPa



As figuras 7, 8, 9, 10 e 11 mostram a região limitada pelos limites inferior e superior de inflamabilidade e pela curva de saturação do etanol. Essa é a região onde pode ocorrer a combustão.

É válido ressaltar que o eixo das ordenadas tem caráter logarítmico, sendo assim, a curva de saturação que aparenta ser uma reta inclinada, é na verdade uma curva com característica exponencial e as curvas dos limites de inflamabilidade são retas inclinadas.

As curvas representam a pressão de vapor do etanol para as concentrações dos limites de inflamabilidade e a mínima pressão que pode ser encontrada.

Essa pressão é mínima, pois para um decréscimo da temperatura a mistura atinge a curva de saturação ocorrendo a condensação do etanol, essa condensação continua com a diminuição da temperatura até que, no ponto de intersecção entre a curva de saturação e o a curva do limite inferior, se atinja o ponto de fulgor. Abaixo dele a combustão se torna impossível.

Uma análise que pode ser feita é a maior área referente ao etanol anidro, que coerentemente com outras abordagens mostra sua maior facilidade em se ignitar devido a uma menor quantidade de diluente, no caso o vapor de água. Outra reflexão sobre a área de combustão é sobre o deslocamento para valores mais altos com o aumento da pressão, mostrando sua forte dependência com a pressão total.

Também pode ser notada uma maior influência sobre os limites superiores de inflamabilidade, variando de forma mais acentuada tanto no aumento de pressão como no aumento da temperatura. Essa variação é mais clara na Tabela 6. Ela apresenta os coeficientes a e b da equação de reta que descreve o valor da pressão de vapor em função da temperatura.

$$P_{\text{vapor etanol}} = a * T + b \quad (9)$$

Tabela 6. Coeficientes a e b – Pressão de vapor

Pressão	Limite Inferior de Inflamabilidade				Limite Superior de Inflamabilidade			
	Anidro		Hidratado		Anidro		Hidratado	
	a	b	a	b	a	b	a	b
20	-0,0001	0,9333	-0,0001	0,9305	-0,0004	3,6199	0,001	3,2967
40	-0,0003	1,563	-0,0003	1,8195	-	-	-0,0002	6,8592
60	-0,0005	2,3766	0,0005	2,4831	0,0005	10,843	0,0027	9,4724
80	-0,0008	3,1813	-0,0007	3,0385	0,007	13,621	-0,0004	13,728
101	-0,0007	3,0515	-0,0007	3,0927	0,0132	15,099	0,0031	14,092

A Tabela 7 apresenta os valores do coeficiente c referente a equação que descreve a curva de pressão de saturação em função da temperatura.

$$P_{sat} = c * e^{0,0682 * T} \quad (10)$$

Tabela 7. Coeficientes c – Pressão de saturação

Pressão de saturação		
Pressão	Anidro	Hidratado
	c	c
20	0,3145	0,2639
40	0,629	0,5278
60	0,9436	0,7917
80	1,2582	1,0555
101	1,2582	1,0555

6. CONCLUSÕES

O trabalho mostra outra visão dos resultados obtidos por Cartagena, e ao mesclar com valores da curva de saturação dos biocombustíveis, possibilita analisar o comportamento do combustível em uma situação de voo.

Os resultados se mostraram coerentes com modelos já validados, podendo ser tabelado um método indireto para a determinação da região inflamável. Porém o principal benefício foi o entendimento da condensação do combustível, demonstrando o atendimento de alguns requisitos para o uso do etanol na aviação comercial.

Por fim, como sugestão de trabalhos futuros, fica a análise do comportamento linear e praticamente constante das pressões parciais nos limites de inflamabilidade em relação a temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] - **Christian J.R. Coronado, João A. Carvalho Jr., José C. Andrade, Ely V. Cortez, Felipe S. Carvalho, José C. Santos, Andrés Z. Mendiburu**, (2012) “Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure”.
- [2] - **H.F. Coward, G.W. Jones**, (1952) “Limits of Flammability of Gases and Vapors”, US Bureau of Mines Bulletin, United States Government Printing Office, Washington.
- [3] - **M.G. Zabetakis**, (1965) “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines Bulletin, United States Government Printing Office, Washington.
- [4] - **L.J. Nestor**, (1967) “Investigation of Turbine Fuel Flammability within Aircraft Fuel Tanks”, Federal Aviation Administration, USA.
- [5] – **“Fuel Flammability Task Group, A review of the flammability hazard of jet a fuel vapor in civil transport aircraft fuel tanks”**, (1998) Final Report No. DOT/FAA/AR-98/26, Federal Aviation Administration, USA.
- [6] - **I. Glassman**, (1996) Combustion, 2nd ed., Academic Press, San Diego.
- [7] - **Cartagena, J. G. Q.** (2013) “Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica”.
- [8] – **“Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios”** (2010) – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.
- [9]- **Carvalho Júnior, J. A. and M. Q. McQuay** (2007). “Princípios de combustão aplicada”, Ed. da UFSC.

- [10]- **Blakey, S., L. Rye and C. W. Wilson**, (2011) "Aviation gas turbine alternative fuels: A review."
- [11]- **Glassman, I. and R. Yetter** (2008). Combustion, Elsevier Science.
- [12]- **Silveira, V.**, (2006), "Mistura em pleno voo, Scientific American Brasil", nº44
- [13]- **Neiva Embraer**, (2008), "Aeronave Ipanema - Vantagens do Motor a Alcool", disponível em:<<http://www.aeroneiva.com.br/site/content/produtos/>>, acessado em março de 2008.
- [14]- **Mannan, S.** (2005). "16 - Fire. Lees' Loss Prevention in the Process Industries" (Third Edition). Burlington, Butterworth-Heinemann.
- [15]- **Mayfield, H. T.** (1996). "JP-8 Composition and Variability", USAF. Report AL/EQ-TR-1996-0006 (AD-A317177).
- [16]- **Aeroalcool**, (2008), "Vantagens do uso do álcool em motores aeronáuticos", disponível em: <<http://www.aeroalcool.com.br/vantagens.htm>>, acessado em abril de 2008.
- [17]- **BIAS**, (2006), "Development of Renewable Aviation Fuels", Baylor Institute for Air Science, Baylor University.
- [18]- **IAE**, (2009), "Projeto de Turbina Aeronáutica de Pequena Potencia de 5000 N", Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos.
- [19]- **Flick, E. W.**, (1998), "Industrial Solvents Handbook" (Fifht Edition) Noyes Data Corporation.
- [20]- **Richard E. Sonntag, Gordon J. Van Wylen, Claus Borgnakke** (2009) "Fundamentos da Termodinâmica" (7th Ed), Blucher.
- [21]- **Lange, N. A and Dean, J. A.**, (1973) "Lange's Handbook of Chemistry" (10th Ed) McGraw-Hill.