

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

Avaliação do Limite de Inflamabilidade Inferior e Concentração Limite de Oxigênio de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes

Edwin Santiago Rios Escalante

Avaliação do Limite de Inflamabilidade Inferior e Concentração Limite de Oxigênio de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes.

Tese de Doutorado apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como requisitos para a obtenção do diploma de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador:

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior

Coorientador:

Prof. Dr. Christian J. Coronado Rodríguez

Guaratinguetá - SP

2021

E74a	Escalante, Edwin Santiago Rios Avaliação do limite de inflamabilidade inferior e concentração limite de oxigênio de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes / Edwin Santiago Rios Escalante– Guaratinguetá, 2021 327 f. : il. Bibliografia: f. 283-290 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior Coorientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Rodriguez Coronado 1. Combustíveis - Pesquisa. 2. Etanol. 3. Engenharia sustentável. I. Título. CDU 662.6(043)
------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA"**

**PROGRAMA: ENGENHARIA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dra. Ivonete Avila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. CHRISTIAN JEREMI RODRIGUEZ CORONADO

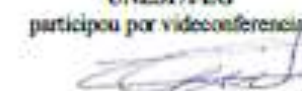
Coordenador / UNIFEI
participou por videoconferência


PROFA. DRA. ELIANA VIEIRA CANETTIERI

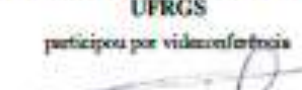
UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. CELSO EDUARDO TUNA

UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

UFRGS
participou por videoconferência


PROF. DR. NESTOR PROENZA PÉREZ

CEFET/RJ
participou por videoconferência

Maio de 2021

DADOS CURRICULARES

EDWIN SANTIAGO RIOS ESCALANTE

NASCIMENTO	28.08.1987 – Trujillo / La Libertad / Perú
FILIAÇÃO	Wilfredo Rios Huapaya Rosa del Carmen Escalante Rodriguez
2008/2013	Curso de graduação em Engenharia Mecânica Universidad Nacional de Trujillo
2014/2016	Curso de Pós-Graduação – Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
2016/2021	Curso de Pós-Graduação – Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

dedico este trabalho
de modo especial, à minha mãe pelo amor,
carinho e constante apoio e, ao meu pequeno
Isaac, meu presente de Deus.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, *Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior* que sempre me apoiou e incentivou durante toda a etapa da pós-graduação;

ao meu coorientador, *Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez* que facilitou o acesso ao Laboratório da UNIFEI para realizar os testes experimentais e, pelo constante apoio nesta etapa final do doutorado;

ao *Prof. Dr. Messias Borges Silva* que forneceu em detalhe o procedimento estatístico para a realização da parte experimental da pesquisa;

à minha mãe *Rosa del Carmen Escalante Rodriguez*, que sempre foi meu maior apoio, fortaleza e motivação, apesar das dificuldades enfrentadas sempre acreditou nas minhas capacidades de superar qualquer obstáculo na minha vida;

aos meus colegas, amigos e professores da Universidad Nacional de Trujillo (Perú), *Prof. Dr. Luis Guillermo Quevedo Novoa* (Faculdade de Engenharia) e *Prof. Dr. José Olivencia Quiñones* (Faculdade de Matemáticas), que acreditaram sempre em que é possível alcançar um conhecimento verdadeiro com esforço, perseverança, carinho e sobretudo com muito amor pela ciência;

ao meu colega e amigo *Eng. Luis Miguel Villanueva Armas*, que colaborou com suas críticas e recomendações para clarificar as ideias propostas nesta tese;

ao pessoal do Laboratório de gaseificação e propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), *Dr. Ely Vieira Cortez* e *Tec. José Carlos de Andrade*, que brindaram o auxílio logístico e técnico para a realização das experiências vinculadas ao projeto de pesquisa de doutorado;

ao pessoal do Laboratório de Máquinas Térmicas da UNIFEI Marco e Pedro que apoiaram com a logística e mão de obra necessária para a realização dos testes de inflamabilidade;

aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela amizade, dedicação e alegria no atendimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“Meu objetivo é expor uma ciência muito nova que trata de um tema muito antigo. Talvez nada na natureza seja mais antigo que o movimento”

Galileu Galilei

“.... toda a essência da filosofia parece consistir nisso - a partir dos fenômenos de movimento, investigar as forças da natureza e, então, dessas forças demonstrar os outros fenômenos –”

Isaac Newton

RESUMO

A substituição parcial de combustível fóssil por combustíveis alternativos obtidos da biomassa, é uma possível opção para a sustentabilidade ambiental em aplicações aeronáuticas. No entanto, a inflamabilidade e risco de explosão no transporte e manuseio a que são sujeitos, têm que ser avaliados quando misturados com querosene de aviação (QAV – 1) em diferentes proporções. Os limites de inflamabilidade são características essenciais na prevenção da ignição, propagação da chama e consequente explosão de misturas inflamáveis, podendo ser classificados em duas categorias: (1) Limites de Inflamabilidade Inferior (LII) e (2) Limites de Inflamabilidade Superior (LIS). No entanto, na presença de gases inertes, a Concentração Limite de Oxigênio (CLO) é um parâmetro que tem ganhado interesse no controle e extinção da chama. A proposta do presente trabalho é determinar experimental e analiticamente os LIIs e CLOs de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes às diferentes condições de pressão e temperatura, com o intuito tanto de entender o fenômeno de ignição quanto de validar os requerimentos de inertização de recintos confinados contendo este tipo de misturas, visando o futuro uso de etanol anidro na indústria aeronáutica de pequeno e grande porte. A avaliação dos efeitos da pressão, temperatura e atmosferas inertes sobre os LIIs e CLOs de combustíveis tipo Jet – XX, sendo XX a concentração de QAV – 1 na mistura, foi realizada em uma bancada experimental montada segundo norma Americana ASTM – E681. O planejamento fatorial 2^k foi usado com o intuito de diminuir o tempo de execução dos experimentos. Também, foram avaliadas as incertezas a fim de estimar os erros de medição. Além disso, usando Leis, Definições e Proposições de grande importância histórica na Filosofia Natural, procedeu-se com duplo método científico: indutivo – dedutivo para formular a *Teoria das forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca*. Desta forma, foram encaradas hipóteses sobre a possível distribuição das moléculas (ar, combustível e gás inerte) para a ocorrência ou prevenção da ignição. As diferenças entre os valores calculados e medidos foram avaliadas com AARE (%) e, a probabilidade de ajuste dos dados experimentais com as distribuições propostas no presente trabalho, foi estimada com o teste Chi-quadrado (χ^2). Em alguns casos, o coeficiente de correlação (R^2) também foi usado. Os resultados mostraram que tanto LII quanto a CLO foram levemente afetados com a variação da pressão e temperatura. O CO_2 demonstrou ser mais efetivo que N_2 para a inertização de misturas inflamáveis. Na presença de CO_2 , a mínima CLO do QAV – 1 e etanol anidro é 16% e 13%, respectivamente, o que indica que o etanol anidro é mais perigoso que o QAV – 1 devido à sua alta volatilidade e baixo ponto de fulgor. Finalmente, a teoria proposta foi validada com os testes experimentais encontrando-se uma adequada aproximação entre as hipóteses formuladas e as observações experimentais em diferentes condições de pressão e temperatura. Isto significa que apelando à matéria e movimento é possível dar respostas aos diferentes fenômenos encontrados na natureza.

PALAVRAS-CHAVE: Limite de Inflamabilidade Inferior (LII). Concentração Limite de Oxigênio (CLO). Querosene de aviação (QAV – 1). Etanol anidro. Filosofia natural.

ABSTRACT

Partial replacement of fossil fuel with alternative fuel obtained from biomass is a possible option for sustainability in aeronautical applications. However, their flammability and risk of explosion in transport and handling must be assessed when mixed with fossil fuels in different proportions. Flammability limits are considered essential characteristics in assessing flame propagation and explosion hazards. They can be classified into two categories: (1) Lower Flammability Limits (LFL) and (2) Upper Flammability Limits (UFL). However, in presence of inert gases, Limit Oxygen Concentration (LOC) is the parameter that has gained interest in flame control and extinguishing. The purpose of this work is to determine analytically and experimentally the LFL and LOC of jet fuel / anhydrous ethanol blends in air and inert atmospheres at different pressure and temperature conditions, in order to validate the inertization requirements of confined enclosures containing this type of mixtures, aiming at the future use of anhydrous ethanol in the small and large aviation industry. Experimental evaluation of the effects of pressure and temperature on LIIs of Jet - XX fuels, being XX the percentage of jet fuel in the mixture, was made using a flammability apparatus build according to ASTM E - 681 standard. The factorial design 2^k was used aiming to decrease the execution experiments time. Additionally, the uncertainties were evaluated aiming to estimate the measurement error. Besides, using Laws, Definitions and Propositions of great historical importance in Natural Philosophy was proceeded in the double scientific method: deductive and inductive to formulate the theory of the attractive and repulsive forces in spark ignition. In this way, hypotheses were raised about the possible molecular distribution (air, fuel and inert gas) for the occurrence or prevention of the ignition. The differences between measured and calculated values were evaluated with AARE (%) and the fit goodness probability of experimental values with the mathematically model proposed was estimated with Chi - square test (χ^2). In some cases, the correlation coefficient (R^2) was also used. The results have shown that, both LFL and LOC are slightly affected by the pressure and temperature variation. CO_2 proved to be more effective than N_2 for the flammable mixtures inertization. In CO_2 presence, the minimum LOC of the QAV-1 and anhydrous ethanol is 16% and 13%, respectively, indicating that ethanol is more dangerous than QAV-1 due to, its high volatility and low flash point. Finally, the proposed theory was validated based on experimental tests finding an adequate approximation between the hypotheses formulated and the experimental observations at different pressure and temperature conditions. It means that appealing to matter and motion is possible to draw responses to the several phenomena found in nature.

KEYWORDS: Lower Flammability limits (LFL). Limit Oxygen Concentration (LOC). Jet fuel. Anhydrous ethanol. Natural Philosophy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Lâmpada de Davy para uso em minas de carvão	18
Figura 2 – Explosão do tanque de combustível da ala central e da asa direita da TAI-114	22
Figura 3 – Aparelho usado para testes de inflamabilidade	33
Figura 4 – Influência do Calor de Combustão sobre os LIIs experimentais de hidrocarbonetos e álcoois.....	36
Figura 5 – Efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade de um vapor combustível em ar para pressão inicial constante	38
Figura 6 – Efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade inferiores do metano e propano para pressão inicial constante	39
Figura 7 – Dependência do poder calorífico inferior sobre a relação C/H/O de hidrocarbonetos e álcoois	43
Figura 8 – Dependência do calor de combustão sobre o peso molecular do combustível	43
Figura 9 – Efeitos da pressão sobre os limites de inflamabilidade do gás natural em ar para 28°C.....	45
Figura 10 – Modulo de separação de ar.....	49
Figura 11 – Distribuição dos tanques de combustível dentro de uma aeronave Airbus 330-MRTT	51
Figura 12 – Limites de inflamabilidade em misturas de metano/ar e diferentes diluentes: dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio, hélio e argônio	53
Figura 13 – Diagrama de diluição da inflamabilidade para o metano	53
Figura 14 – Diagrama triangular de explosão	55
Figura 15 – Diagrama ternário de inflamabilidade para o metano	56
Figura 16 – Diagrama retangular de inflamabilidade par o metano	57
Figura 17 – Parâmetros de interesse no diagrama ternário de inflamabilidade para o metano... ..	59
Figura 18 – Efeitos da variação de pressão do ambiente a 26°C sobre MCO	60
Figura 19 – Câmara para a combustão	66
Figura 20 – Elementos de aquecimento.....	67
Figura 21 – Câmara de inflamabilidade	67
Figura 22 – Agitador magnético	68
Figura 23 – Bomba de vácuo.....	68

Figura 24 – Sistema de aquisição de dados SCADA	71
Figura 25 – Cilindro de gás nitrogênio e ar sintético	71
Figura 26 – Bancada experimental montada segundo norma americana ASTM – 681	73
Figura 27 – Entrada de combustível à câmara de inflamabilidade.....	74
Figura 28 – Frascos de 50 ml usados para o armazenamento das amostras dos combustíveis líquidos	74
Figura 29 – Proporções mássicas para diferentes misturas QAV/etanol anidro	76
Figura 30 – Distribuição dos métodos indutivo e dedutivo segundo Francis Bacon e René Descartes, respectivamente.....	85
Figura 31 – Distribuição de moléculas da mistura combustível – ar	118
Figura 32 – Comparação entre curvas de saturação consideradas neste trabalho e as encontradas na literatura: a) QAV – 1; b) Etanol anidro	135
Figura 33 – Curvas de saturação do QAV – 1 e etanol anidro consideradas neste trabalho.....	137
Figura 34 – Avaliação da probabilidade de propagação da chama. Etanol anidro	138
Figura 35 – Dependência dos LIIs com aumento de temperatura a pressões constantes	148
Figura 36 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 0 (etanol anidro).....	152
Figura 37 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – A1 (QAV – 1).	154
Figura 38 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 25....	156
Figura 39 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 50....	158
Figura 40 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 75....	160
Figura 41 – Interações de moléculas combustível – ar em diferentes condições de temperatura	163
Figura 42 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes.....	165
Figura 43 – Interações de moléculas combustível – ar em diferentes condições de pressão	166
Figura 44 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 0.	168
Figura 45 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 25	170
Figura 46 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 50	172
Figura 47 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 75	174
Figura 48 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para QAV – 1...	176

Figura 49 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 0.	179
Figura 50 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 25.	180
Figura 51 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 50... ..	181
Figura 52 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 75... ..	182
Figura 53 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para QAV – 1.	183
Figura 54 – Ionização do oxigênio em diferentes pressões de ar:	184
Figura 55 – Influência da temperatura sobre os LIIs a pressões constantes em atmosferas enriquecidas com nitrogênio	193
Figura 56 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes em atmosferas enriquecidas com nitrogênio.	194
Figura 57 – Influência dos LIIs sobre a relação de diluição (DR) a pressões constantes.	195
Figura 58 – Influência da temperatura sobre a CLO a pressões constantes	196
Figura 59 – Influência da pressão sobre a CLO a temperaturas constantes	197
Figura 60 – Influência da temperatura sobre a concentração de nitrogênio a pressões constantes.....	198
Figura 61 – Influência da pressão sobre a concentração de nitrogênio a temperaturas constantes.	199
Figura 62 – Distância das moléculas de combustível respeito da fonte de ignição	201
Figura 63 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a pressões constantes para Jet – 0 (etanol anidro	202
Figura 64 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a pressões constantes para Jet – 25.....	204
Figura 65 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a pressões constantes para Jet – 50.....	206
Figura 66 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a pressões constantes para Jet – 75.....	208
Figura 67 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a pressões constantes para QAV – 1	210

Figura 68 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a temperaturas constantes para Jet – 0.....	213
Figura 69 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a temperaturas constantes para Jet – 25.....	215
Figura 70 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a temperaturas constantes para Jet – 50.....	217
Figura 71 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a temperaturas constantes para Jet – 75.....	219
Figura 72 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no <i>IP</i> a temperaturas constantes para QAV – 1	221
Figura 73 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 0	226
Figura 74 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 0	227
Figura 75 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 0	229
Figura 76 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 25	231
Figura 77 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 25	232
Figura 78 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 25	234
Figura 79 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 50 ..	236
Figura 80 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 50.....	237
Figura 81 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 50	239
Figura 82 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 75 ..	241
Figura 83 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 75.....	242
Figura 84 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 75	244
Figura 85 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para QAV – 1.	246
Figura 86 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para QAV – 1	247
Figura 87 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para QAV – 1.....	249
Figura 88 – Influência da temperatura sobre os LIIs a pressões constantes em atmosferas enriquecidas com dióxido de carbono.....	261
Figura 89 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes em atmosferas enriquecidas com dióxido de carbono.....	262
Figura 90 – Influência dos LIIs sobre a relação de diluição (DR) a pressões constantes.	263
Figura 91 – Influência da temperatura sobre a CLO a pressões constantes	264

Figura 92 – Influência da pressão sobre a CLO a temperaturas constantes	265
Figura 93 – Influência da temperatura sobre a concentração de dióxido de carbono a pressões constantes.	266
Figura 94 – Influência da pressão sobre a concentração de dióxido de carbono a temperaturas constantes.	267
Figura 95 – Sequência de propagação de chama em uma mistura inflamável no LII.....	269
Figura 96 – Distribuição da quantidade de combustível no LII e LIS	270
Figura 97 – Dinâmica do ar na propagação de chama nos limites de inflamabilidade	271
Figura 98 – Distribuição da quantidade de combustível no LII e LIS em presença de gases inertes	273
Figura 99 – Interação entre forças atrativas e repulsivas segundo Boscovich (1758)	274
Figura 100 – Diagrama P – v para dióxido de carbono segundo Van der Waals	275
Figura 101 – Comportamento de uma mistura inflamável em um sistema reativo	276

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Acidentes ocorridos pela explosão do tanque de combustível	20
Tabela 2 – Objetivos de cada país para o uso de biocombustíveis aeronáuticos	26
Tabela 3 – Lista de valores experimentais de hidrocarbonetos e álcoois	35
Tabela 4 – Valores para a relação x_{LII}/x_{st} na regra de Jones	40
Tabela 5 – Correlações para LIIs baseados no calor de combustão.	46
Tabela 6 – Correlações para LIIs baseados no número de moles de oxigênio na reação estequiométrica	46
Tabela 7 – Propriedades físico – químicas do QAV – 1 etanol anidro	62
Tabela 8 – Medidas de massa, volume e densidade do QAV – 1 a 27°C	76
Tabela 9 – Medidas da massa, volume e densidade do Etanol anidro a 27°C.....	76
Tabela 10 – Medidas de massa, volume e densidade das misturas QAV – 1/etanol anidro baseado em 50 ml de volume total	78
Tabela 11 – Coleta de dados nos testes de inflamabilidade.....	83
Tabela 12 – Coeficientes Glenn – Nasa para cálculo de $\overline{C}_{p_{mist}}$ de diferentes espécies químicas ($200 \leq T < 1000 K$).....	113
Tabela 13 – Incertezas nas medidas das densidades dos combustíveis	129
Tabela 14 – Probabilidade de propagação da chama para QAV – 1 a 100°C.....	133
Tabela 15 – Probabilidade de propagação da chama para etanol anidro a 100°C.....	134
Tabela 16 – Codificação dos níveis dos fatores.....	139
Tabela 17 – Testes experimentais do Jet – 0	139
Tabela 18 – Testes experimentais do Jet – 25.....	140
Tabela 19 – Testes experimentais do Jet – 50.....	140
Tabela 20 – Testes experimentais do Jet – 75.....	141
Tabela 21 – Testes experimentais do Jet – A1	141
Tabela 22 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX	143
Tabela 23 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX	143
Tabela 24 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX	144
Tabela 25 – Efeitos da temperatura sobre os LIIs dos combustíveis Jet – XX.....	145
Tabela 26 – Mecanismos de maior influência no $\overline{C}_{p_{mist}}$ de cada combustível.....	150
Tabela 27– Equações para o cálculo dos LIIs do etanol anidro em diferentes condições de pressão	151

Tabela 28 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 0.....	153
Tabela 29 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – A1	155
Tabela 30 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 25	157
Tabela 31 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 50	159
Tabela 32 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 75	161
Tabela 33 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (53) para Jet – 0	169
Tabela 34 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (53) para Jet – 25	171
Tabela 35 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (53) para Jet – 50	173
Tabela 36 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (53) para Jet – 75	175
Tabela 37 – Análises estatístico dos LIIs calculados com a Equação (53) para QAV – 1.....	177
Tabela 38 – Codificação de níveis dos fatores para combustíveis tipo Jet – XX/N ₂	186
Tabela 39 – Testes experimentais do Jet – 0 (100% etanol anidro + 0% QAV – 1).....	186
Tabela 40 – Testes experimentais do Jet – 25 (75% etanol anidro + 25% QAV – 1).....	187
Tabela 41 – Testes experimentais do Jet – 50 (50% etanol anidro + 50% QAV – 1).....	187
Tabela 42 – Testes experimentais do Jet – 75 (25% etanol anidro + 75% QAV – 1).....	188
Tabela 43 – Testes experimentais do Jet – A1 (0% etanol anidro + 100% QAV – 1).....	188
Tabela 44 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX/N ₂	189
Tabela 45 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX/N ₂	189
Tabela 46 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX/N ₂	190
Tabela 47 – Efeitos da temperatura sobre os LIIs no ponto de inertização dos combustíveis Jet – XX/N ₂	190
Tabela 48 – Mecanismos de maior influência no $\overline{C}_{p_{mist}}$ de cada combustível.....	200
Tabela 49 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 0.....	203
Tabela 50 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 25	205
Tabela 51 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 50	207
Tabela 52 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 75	209
Tabela 53 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para QAV – 1.....	211
Tabela 54 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 0.....	214
Tabela 55 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 25	216
Tabela 56 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 50	218
Tabela 57 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para Jet – 75	220
Tabela 58 – Análises estatístico da concentração de combustível no <i>IP</i> para QAV – 1.....	222

Tabela 59 – Efeitos da temperatura sobre a CLO e DR no ponto de inertização de misturas Jet – XX/ar/ N_2	223
Tabela 60 – Análises estatístico da CLO para Jet – 0	228
Tabela 61 – Análises estatístico da DR para Jet – 0.....	230
Tabela 62 – Análises estatístico da CLO para Jet – 25.....	233
Tabela 63 – Análises estatístico da DR para Jet – 25.....	235
Tabela 64 – Análises estatístico da CLO para Jet – 50.....	238
Tabela 65 – Análises estatístico da DR para Jet – 50.....	240
Tabela 66 – Análises estatístico da CLO para Jet – 75.....	243
Tabela 67 – Análises estatístico da DR para Jet – 75.....	245
Tabela 68 – Análises estatístico da CLO para QAV – 1.	248
Tabela 69 – Análises estatístico da DR para QAV – 1	250
Tabela 70 – Codificação de níveis dos fatores para combustíveis tipo Jet – XX/ CO_2	251
Tabela 71 – Testes experimentais do Jet – 0 (100% etanol anidro + 0% QAV – 1).....	251
Tabela 72 – Testes experimentais do Jet – 25 (75% etanol anidro + 25% QAV – 1).....	252
Tabela 73 – Testes experimentais do Jet – 50 (50% etanol anidro + 50% QAV – 1).....	252
Tabela 74 – Testes experimentais do Jet – 75 (25% etanol anidro + 75% QAV – 1).....	253
Tabela 75 – Testes experimentais do Jet – A1 (0% etanol anidro + 100% QAV – 1).....	253
Tabela 76 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX/ CO_2	254
Tabela 77 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX/ CO_2	254
Tabela 78 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX/ CO_2	255
Tabela 79 – Efeitos da temperatura sobre os LIIs no ponto de inertização dos combustíveis Jet – XX/ CO_2	255
Tabela 80 – Efeitos da temperatura sobre a CLO e DR no ponto de inertização de misturas Jet – XX/ar/ CO_2	258

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARE	Absolute Relative Error
AARE	Average Absolute Relative Error
CAFT	Calculate Adiabatic Flame Temperature
LII	Limite de Inflamabilidade Inferior
LIS	Limite de inflamabilidade Superior
LI	Limite de Inflamabilidade
NEA	Nitrogen Enriched Air
OBIGGS	On- Board Inert Gas Generation System
CLO	Concentração Limite de Oxigênio
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
MCI	Mínima Concentração de gas Inerte
MRM	Maxima Relação Molar diluente/combustível
MFC	Máxima fração de combustível
CLC	Concentração Limite de Combustível
QAV	Querosene de Aviação
def.	definição
prop.	proposição

LISTA DE SÍMBOLOS

n_{O_2} : número de moles de oxigênio

ρ : densidade ou massa específica ($kg\ m^{-3}$)

$\overline{PM}$: peso molecular ($kg\ kmol^{-1}$)

ΔQ : intensidade da força externa ao sistema (kJ)

ΔH_c : calor de combustão

$\overline{C}_{p_{mist.}}$: calor específico molar da mistura

T : temperatura (K)

x : fração molar

R : relação

F : força (N)

χ^2 : Chi – quadrada

Lista de subscritos

f : combustível

fm : moléculas de combustível

am : moléculas de ar

Bm : moléculas queimadas

Um : moléculas não queimadas

UR : repulsão de moléculas não queimadas de combustível

AC : atração para a combustão

IG : gás inerte

P : pseudo-combustível

$liq.$: líquida

IGR : repulsão das moléculas de gás inerte

IP : ponto de inertização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	28
1.2	CONTRIBUIÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.....	29
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	31
2	FUNDAMENTO TEÓRICO	32
2.1	LIMITES DE INFLAMABILIDADE	32
2.1.1	Dependência da energia	34
2.1.2	Efeitos da temperatura	37
2.1.3	Dependência química	40
2.1.4	Dependência do combustível.....	41
2.1.5	Efeitos da pressão	44
2.1.6	Correlações para a inflamabilidade	45
2.2	CONCENTRAÇÃO LIMITE DE OXIGÊNIO (CLO)	47
2.2.1	Diagramas de inflamabilidade	51
2.2.1.1	Diagrama padrão de inflamabilidade	52
2.2.1.2	Diagrama de diluição da inflamabilidade	52
2.2.1.3	Diagrama triangular de explosão	54
2.2.1.4	Diagrama ternário de inflamabilidade	55
3	MATERIAIS	61
3.1	MISTURAS	61
3.2	BANCADA PARA TESTES DE INFLAMABILIDADE	65
3.2.1	Câmara para a combustão	65
3.2.2	Elementos de aquecimento	66
3.2.3	Agitador magnético	68
3.2.4	Bomba de vácuo	68
3.2.5	Fonte de ignição	69
3.2.6	Painel de controle.....	70
3.2.7	Aquisição de dados	70
3.2.8	Gases	71
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	72
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	72
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	80

4.2.1	Identificação e enunciado do problema	80
4.2.2	Escolha dos fatores e níveis	80
4.2.3	Seleção da variável de resposta	81
4.2.4	Escolha do planejamento experimental	81
4.2.5	Realização do experimento	82
5	MÉTODO CIENTÍFICO	84
5.1	DEFINIÇÕES	87
5.2	LEIS DA NATUREZA	97
5.3	PROPOSIÇÕES.....	99
5.4	DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA	109
5.5	DEPENDÊNCIA DA PRESSÃO	114
5.6	TEORIA DAS FORÇAS ATRATIVAS E REPULSIVAS NA IGNIÇÃO POR FAÍSCA.....	116
6	ANÁLISES ESTATÍSTICA DOS DADOS	128
6.1	PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	128
6.2	TESTE CHI - QUADRADA	131
6.3	ERRO RELATIVO ABSOLUTO (ARE)	132
6.4	PROBABILIDADE DE PROPAGAÇÃO DA CHAMA.....	133
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	135
7.1	LII EM MISTURAS QAV – 1/ETANOL ANIDRO/AR	135
7.2	LII E CLO EM MISTURAS QAV – 1/ETANOL ANIDRO/AR/GÁS INERTE.....	185
7.2.1	Misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/nitrogênio.....	185
7.2.2	Misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/dióxido de carbono	252
8	CONCLUSÕES.....	279
	REFERÊNCIAS	283
	APÊNDICE A	292
	APÊNDICE B	294
	APÊNDICE C	297
	APÊNDICE D	299
	APÊNDICE E	301

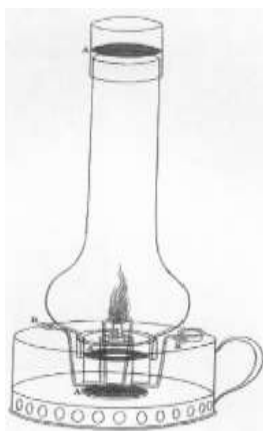
APÊNDICE F	302
APÊNDICE G	306
APÊNDICE H	308
APÊNDICE I	310
APÊNDICE J	312
APÊNDICE K	325

1 INTRODUÇÃO

A combustão e seu controle são essenciais para a nossa existência neste planeta. Os processos industriais dependem muito da combustão pelo uso de equipamentos como fornalhas, caldeiras, aquecedores, fornos, secadores, incineradores e muitos outros exemplos (Turns, 2013). Inclusive, a potência da combustão tem levado ao homem à órbita da Terra e superfície da Lua (Keating, 2007).

No entanto, há dois séculos a ciência da combustão tornou-se uma medida de segurança, a partir da explosão ocorrida em 25 de maio de 1812, em uma mina de carvão localizada em Felling Colliery próximo a Newcastle – Grã-Bretanha, tendo como consequência a morte de 92 pessoas (Ma, 2015). O acidente foi causado por exposição direta do fogo originado por seu sistema de iluminação no interior de uma mina. Tempo depois, Davy (1816), resolveu o problema inventando a lâmpada de Davy, mostrada na Figura 1, com ela evitava o contato direto da fonte de energia dentro de uma mistura inflamável, que era em sua maior proporção metano/ar.

Figura 1 – Lâmpada de Davy para uso em minas de carvão



Fonte: Davy (1816).

Para que exista uma reação de combustão é necessária a presença de três elementos: vapor combustível, oxidante e fonte de ignição; juntos formam o conhecido triângulo da combustão. Uma vez que a mistura combustível/ar é ignizada, a mesma chama é considerada uma fonte de ignição (Baukal, 1998). No entanto, o combustível tem que estar em uma faixa de concentrações que permita a propagação da chama. Os pontos extremos dessa faixa são chamados de Limites de Inflamabilidade.

Uma mistura combustível/oxidante inflamável, pode ser diluída com um dos seus componentes até não ser mais inflamável, ou seja, se a concentração do combustível é incrementada ou reduzida, uma determinada concentração é alcançada na qual não haverá combustão (Muth, 1963). Há três limites de inflamabilidade que são tipicamente citados na literatura: Limite de Inflamabilidade Inferior (LII), Limite de Inflamabilidade Superior (LIS) e Concentração Limite de Oxigênio (CLO). LII e LIS são definidos como as concentrações de combustível mínima e máxima, respectivamente, em uma mistura combustível/oxidante inflamável. Pelo contrário, CLO é definido como a mínima concentração de oxigênio em uma mistura combustível/oxidante/gás inerte em que a chama se propaga (Baukal, 1998).

Esses três parâmetros limites indicam uma concentração de transição, ou seja, uma pequena mudança da concentração em uma direção faz que a mistura seja inflamável e na outra direção faz que a mistura seja não inflamável. Portanto, os limites de inflamabilidade são considerados propriedades muito importantes na avaliação da propagação da chama e consequente riscos de explosão (Escalante, 2016).

Uma explosão é definida como uma rápida e violenta liberação de energia que tem como fonte: a) energia química, b) energia de expansão do fluido, e/ou c) energia de tensão do recipiente. Em alguns casos, uma combinação delas pode acontecer tornando a explosão mais violenta ainda como é o caso dos recintos confinados de armazenamento de combustível (Mannan, 2012).

Uma mistura inflamável cuja concentração encontra-se próxima dos seus limites pode virar não inflamável por causa da mudança em uma ou mais das condições de confinamento. Os mais importantes fatores que podem causar essa mudança são: 1) temperatura, 2) pressão, 3) características da fonte de ignição, 4) forma e tamanho do recipiente contendo a mistura, 5) direção de propagação da chama e 6) adição de um terceiro gás como diluente, entre outros (Coward; Jones, 1952; Muth, 1963; Zabetakis, 1965; Kuchta, 1985).

A preocupação pela inflamabilidade de combustíveis, levaram à realização de vários testes com o intuito de garantir a segurança e proteção da vida, mas cada um depende de uma aplicação específica de um determinado combustível como:

- a) Minas (Davy, 1816; Coward; Jones, 1952; Zabetakis, 1965; Kuchta, 1985)
- b) Doméstica (Liao et al., 2005; Li et al., 2011)

- c) Industrial (Jones, 1937; Stewart; Starkman, 1955; Muth, 1963; Nestor, 1967; Zinn, 1971; Moussa et al., 1997; Summer, 2004; Coronado et al., 2012, 2014).

No entanto, a maioria foram combustíveis puros testados a condições padrão (1 atm e 25°C).

Na atualidade, um dos meios de transporte mais seguros é o transporte aéreo, já que milhões de pessoas viajam a cada dia. No entanto defeitos no projeto e manutenção inadequada das aeronaves, podem acabar em uma catástrofe. Os acidentes por explosão do tanque de combustível, originado pela formação de vapores inflamáveis no espaço superior da superfície líquida do combustível (ullage), têm sido conhecidos desde 1960 e pesquisados com maior interesse desde a explosão da aeronave Boeing 747, 17 minutos após a decolagem (Sochet; Gillard, 2002), do voo 800 da Trans World Airlines (TWA) em 17 de julho de 1996, o que causou a morte de 230 pessoas (Yan et al., 2015). Cherry e Warren (1999) reportaram 13 acidentes idênticos, como mostrado na Tabela 1, ocorridos pela explosão do tanque de combustível central da aeronave.

Tabela 1 – Acidentes ocorridos pela explosão do tanque de combustível

No	Data	Avião	Explosão do tanque
1	5 mar. 1967	DC8	ala central e da asa
2	20 nov. 1967	CV880	-
3	8 abr. 1968	B707	asa
4	27 nov. 1970	DC8	asa
5	28 dez. 1970	B727	ala central
6	7 jun. 1971	CV580	ala central
7	20 nov. 1974	B747	ala central e da asa
8	4 abr. 1977	DC9	ala central
9	29 mar. 1979	F27	asa
10	15 nov. 1987	DC9	ala central
11	14 fev. 1990	A320	asa
12	21 dez. 1992	DC10	ala central e da asa
13	14 set. 1993	A320	ala central
14	17 jul. 1996	B747	ala central
15	3 mar. 2001	B737	ala central e da asa

Fonte: Cherry e Warren (1999); Yan et al. (2014); A.A.P e I.B (2001)

Desde que o querosene foi usado como combustível para o transporte aéreo civil nos anos 1950s, o projeto aeronáutico tem sido desenvolvido considerando os espaços livres (ullage) dentro do tanque do avião já que podem ser formadas misturas combustível/ar inflamáveis com potencial risco de explosão na presença de uma fonte de ignição, sempre que essa mistura apresente uma concentração de combustível dentro da sua faixa de inflamabilidade (Shepherd et al., 1997).

A inflamabilidade do querosene (QAV – 1 ou Jet – A1) é avaliada pelo potencial perigo de ignição que representam os seus vapores dentro do tanque de combustível do avião. Os limites inferiores de inflamabilidade (LII) são reconhecidos como os principais determinantes (Sochet e Gillard, 2002), por necessitar menores quantidades de combustível para propagar a chama.

Numerosas pesquisas têm sido realizadas nesta área visando garantir a segurança a bordo. Nestor (1967) desenvolveu o trabalho mais representativo sobre inflamabilidade do querosene de aviação. Ele avaliou a inflamabilidade do Jet – A1, Jet – A, Jet – B e misturas Jet – A/Jet – B, publicando as estimações dos seus pontos de fulgor e limites de inflamabilidade em função da altitude de voo e temperatura do combustível ($\leq 77^{\circ}\text{C}$), já que dessa forma uma maior informação sobre a região de inflamabilidade é obtida.

Nestor (1967) avaliou a inflamabilidade do querosene de aviação (Jet – A1, Jet – A, Jet – B e misturas Jet – A/Jet – B) às temperaturas menores e iguais a 77°C já que a maiores alturas de voo, menores temperaturas são alcançadas. No entanto acidentes têm ocorrido para maiores temperaturas como a explosão do voo 114 da Thai Airways International Public Company Limited, ocorrido em 3 de março de 2001 às 14h38min (hora local), o modelo da aeronave era Boeing 737 – 400. O avião estava parqueado na porta 62 do Aeroporto Internacional de Bangkok - Tailândia, sendo preparado para uma viagem doméstica com destino a Chiang Mai - Tailândia, quando repentinamente o tanque da ala central explodiu, sendo o avião destruído pelo fogo de uma segunda explosão causada pelo tanque da asa direita (A.A.P e I.B, 2001), como mostrado na Figura 2.

Os tanques da asa direita e esquerda do avião, tinham sido reabastecidos com 4.250 kg de Jet – A cada uma antes da explosão, o tanque da ala central não foi reabastecido, mas tinha um residual de combustível de 80 kg. A temperatura ambiente no horário pouco antes do acidente tinha chegado a 36°C. O tanque de combustível da ala central, formou uma mistura inflamável, por causa do calor fornecido pelo sistema de ar condicionado, a fonte de ignição foi identificada por ser a bomba de combustível funcionando em presença de um fragmento metálico. A explosão gerou calor suficiente para aumentar a temperatura e inflamar o Jet – A do tanque da asa direita que, 18 minutos depois explodiu (A.A.P e I.B, 2001).

Figura 2 – Explosão do tanque de combustível da ala central e da asa direita da TAI -114



Fonte: A.A.P e I.B (2001).

No entanto, a segurança contra riscos de explosão não é o único problema da indústria aeronáutica. O combustível para aviação representa um dos maiores custos de operação no transporte aéreo (Hong et al., 2013). A aviação comercial, além de evidenciar uma grande dependência dos combustíveis fósseis, tem contribuído com aproximadamente 2,6% de emissões de CO₂ anual (Staples et al., 2018). Por tanto as emissões de poluentes a partir da combustão de hidrocarbonetos têm sido identificadas como um sério desafio visando a sustentabilidade do planeta (Patra et al., 2015). Uma das ações para reduzir esses impactos é o uso de combustíveis renováveis (Cantarella et al., 2015).

Os biocombustíveis, produzidos a partir de biomassa, têm sido considerados como potencial alternativa para substituir parcialmente o querosene de aviação devido a sua condição renovável (Yilmaz e Atmanli, 2017), além de reduzir as emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa (Cremonez et al., 2015), no entanto, as características de combustão podem ser alteradas (Patra et al., 2015), se o biocombustível não cumprir determinados requisitos como: alta densidade energética (ou poder calorífico), alcançar ótimo rendimento com mínima quantidade de combustível para reduzir o peso no transporte, boa atomização, rápida evaporação, baixo risco de explosão, boa estabilidade física e química, baixa viscosidade, baixo ponto de congelamento e boas características de queima (Yilmaz e Atmanli, 2017), para que possam ser misturados com o querosene de aviação convencional sem modificações adicionais no projeto do motor.

O etanol é considerado como fonte de energia renovável e excelente alternativa para a gasolina (Kumar et al., 2010). O Brasil possui aproximadamente 8,5 Mha de terra usadas para plantar cana de açúcar, principal matéria prima para a obtenção do etanol (Cantarella et al., 2015), além de liderar o uso de biocombustíveis em América Latina desde os anos 60s, quando foi responsável por 85% do total de cana de açúcar produzido pelos países membros do MERCOSUR (Cremonez et al., 2015). Por esse motivo, o etanol é observado com bastante interesse como possível combustível de aviação alternativo. No Brasil, aviões de pequeno porte, têm sido operados usando somente etanol hidratado (CGEE, 2010).

O uso do etanol hidratado como combustível aeronáutico é uma realidade no interior do Brasil, que confirma a adequação e desempenho desse combustível em motores alternativos. Desde 2005, a EMBRAER, empresa aeronáutica brasileira, produz o Ipanema, um avião agrícola especificamente preparado e regularmente homologado para usar etanol. O futuro desafio da EMBRAER juntamente com a empresa Magnetti Marelli é desenvolver sistemas software Flexfuel Sensor (SFS) para motores aeronáuticos, visando atender aviões agrícolas e de pequeno porte com motor a pistão (CGEE, 2010).

A gasolina de aviação (GAV) é o principal combustível usado em motores a pistão com ignição a faísca (Hu et al., 2019), geralmente usado em voos de curta duração, para treinamento de pilotos privados e comerciais ou treinamento militar (Costa, 2011). Na atualidade, este tipo de motor está passando por uma fase de transição, ou seja, de funcionar a GAV, a funcionar com combustíveis mais pesados (diesel ou querosene), considerando a

alta volatilidade, baixa viscosidade e problemas no transporte ou armazenamento da gasolina. No entanto, modificações no sistema de injeção devem ser realizadas para melhorar a qualidade de atomização do querosene de aviação (Hu et al., 2019).

O interesse pelo desenvolvimento de motores a pistão que funcionem com qualquer dos três tipos de combustíveis como etanol anidro, gasolina e/ou querosene de aviação ou mistura deles, tem sido incrementado nos últimos anos. Esse tipo de tecnologia está sendo testada no motor Lycoming O – 360 A, que é utilizado na aeronave U-42 Regente, da Força Aérea Brasileira (Costa, 2011) e o avião agrícola KA – 01, da Krauss Aeronáutica apta, ainda, para pesquisa espacial, a medição de campo elétrico, e de gases atmosféricos e a nucleação de nuvens para indução de chuva (Agrolink, 2011), ambos os dois projetados para voar até 3000 metros de altura (Única, 2011). No entanto, a alta volatilidade e baixo ponto de fulgor do etanol, fazem dele um combustível fácil de inflamar e por tanto perigoso para a tripulação e passageiros a bordo.

Os primeiros trabalhos experimentais desenvolvidos para encontrar os limites de inflamabilidade do etanol anidro (álcool etílico) puro e com adição de gases inertes (N_2 e CO_2) foram, de Coward e Jones (1952); e Zabetakis (1965), respectivamente. Brooks e Crowl (2007) apresentaram os seus resultados experimentais da inflamabilidade de alguns álcoois encontrando LII=3,7%Vol. para o etanol, por outro lado Kutcha (1985) apresentou um resultado similar LII=3,3%Vol. Modelos analíticos também são encontrados na literatura, como de Seaton (1991) quem propôs uma modelagem matemática derivada da regra de Le Chatelier para avaliar os limites de inflamabilidade do etanol considerando a sua estrutura química encontrando LII=3,39%Vol e LIS=16,1%Vol., também Coronado et al., (2012) apresentaram uma bancada experimental para avaliar a inflamabilidade de biocombustíveis, e Coronado et al., (2014) apresentaram testes experimentais de inflamabilidade para biocombustíveis em condições de baixas pressões e elevadas temperaturas, em ambos trabalhos foram usados etanol anidro e hidratado como possíveis combustíveis em aplicações aeronáuticas.

A variação na pressão atmosférica causa a mudança nos valores limite (Muth, 1963), porém uma vez reconhecidos os limites de inflamabilidade de qualquer tipo de mistura combustível/ar, o próximo passo é encontrar a concentração limite de oxigênio (CLO), necessário para que essa mistura seja inflamável. Desde que, a variação da pressão atmosférica depende da altura de voo, CLO vira o parâmetro de maior interesse para a indústria aeronáutica já que a faixa de altura com maior probabilidade de risco de explosão para um avião é de 0 – 4.352 metros, correspondente às pressões de 101,325 – 60 kPa.

A redução de pressão inferior à pressão atmosférica faz diminuir a faixa de inflamabilidade, porém é considerada como limitante na propagação da chama (Zabetakis, 1965) e uma excessiva redução da pressão na faixa de 50 mmHg – 100 mmHg (6,67 – 13,33 kPa) faz que mistura nenhuma de combustível/ar seja inflamável (Muth, 1963).

O objetivo de adicionar um gás inerte em uma mistura inflamável de combustível/ar é diminuir a concentração de oxigênio. Trabalhos como Zabetakis (1965), Coward e Jones (1952), Kutcha (1985), Vidal et al. (2006), Kondo et al. (2006), Cheng et al. (2009), Wang et al. (2010), Li et al. (2011), Ma et al. (2013), Shu et al. (2015), Escalante (2016), Mendiburu et al. (2018) mostram que o LIS diminui o seu valor com o aumento da concentração de um gás inerte na mistura combustível/ar e LII permanece quase constante nas mesmas condições, ambos os dois se encontram em um ponto em comum que representaria a CLO ou também chamado como Índice de Oxigênio (IO) por outros autores (Quintiere e Rangwala, 2004). Mas este valor vai mudar dependendo das condições meio ambientais de pressão e temperatura.

Como mostrado na Tabela 2, países como U.S.A, Alemanha, Brasil, Sul África, China, Indonésia e Japão, apoiados por companhias aéreas como Airbus, Boeing e Gulfstream, estão tentando implementar o uso de um combustível adequado para a aviação usando fontes renováveis de energia. Japão tem como objetivo usar combustíveis alternativos em todos os seus voos das Olimpíadas Tokyo – 2021 (Yilmaz e Atmanli, 2017).

Trabalhos realizados para misturar etanol com outro combustível fóssil foram encontrados na literatura. Park et al., (2009), mostrou que a adição de etanol no biodiesel melhora as características de atomização e spray da mistura, além disso, a resistência à autoignição resulta na demora da ignição, e seu elevado conteúdo de oxigênio (~35%) produz um incremento na eficiência da combustão. O fato de misturar etanol com querosene de aviação é devido a seu maior tempo para alcançar uma mistura adequada, além de conter uma alta fração de oxigênio no combustível, o que reduz uma significativa quantidade de emissões de fumaça (Song et al., 2018).

Tabela 2 – Objetivos de cada país para o uso de biocombustíveis aeronáuticos.

País	Companhia	Objetivo de mistura	Prazo
No mundo	Boeing	1%	2016
USA	FAA	5%	2018
União Europeia	EC	3% - 4%	2020
Austrália	AISAF	50%	2050
Alemanha	Aireg	10%	2025
Holanda	Bioport Holland	1%	2015
Israel	FCI	20%	2025
Indonésia	Government	2%	2016
Países Nórdicos	NISA	3% - 4%	2020

Fonte: Yilmaz e Atmanli (2017)

Na literatura são encontradas pesquisas em mistura de combustível QAV – 1/etanol, tendo como objetivo avaliar as emissões de poluentes como CO, CO_2 , NO_x e HC (Mendez et al., 2012; Mendez et al., 2014), rendimento da combustão (Patra et al., 2015) e as condições de atomização (Song et al., 2018; Zhang et al., 2018). Isto mostra o grande interesse até a atualidade do possível uso do etanol anidro na indústria aeronáutica, e como é mostrado na Tab. 2, a importância do uso de inclusive 1% de biocombustíveis, é positivo em termos econômicos e ambientais, tendo em conta a grande quantidade de aviões operando na indústria aeronáutica.

Considerando que, alguns motores (propulsão ou pistão) puderem ser re-projetados (sistemas de injeção de combustível) para o uso de mistura QAV – 1/etanol, características como: alta volatilidade e pressão de vapor do etanol, fazem dele um combustível potencialmente inflamável. Portanto, é necessário conhecer os riscos do seu armazenamento e transporte já que dependendo das diferentes condições de confinamento pode virar um biocombustível altamente perigoso. Nesse contexto, a avaliação do limite inferior de inflamabilidade e concentração limite de oxigênio (CLO) que pode existir em um recinto contendo mistura de QAV – 1/etanol/ar é importante e necessária, com o intuito de evitar uma possível ignição e posterior explosão com consequentes perdas tanto materiais quanto de vidas humanas. Tecnologias de sistemas de inertização no tanque de combustível, usando um gás diluente como nitrogênio para diminuir a concentração de oxigênio em uma mistura inflamável de QAV – 1/ar, já foram avaliadas e testadas em aviões comerciais (Cavage et al., 2006; Burns; Cavage, 2001,2004). Visando o futuro uso do etanol (como aditivo ao QAV – 1) na indústria aeronáutica onde as condições meio ambientais encontram-se variando, este estudo é completamente justificado.

Para avaliar os efeitos do seu armazenamento em terra, condições de voo do avião e mistura QAV – 1/etanol/ar, serão realizados testes experimentais usando uma bancada de inflamabilidade montada segundo norma ASTM E – 681 e que atualmente está operativa no Laboratório de Máquinas Térmicas da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). As condições ambientais consideradas serão pressões reduzidas na faixa de 40 kPa – 101,325 kPa e temperaturas na faixa de 100 - 150°C para misturas QAV – 1/etanol. Foram escolhidas temperaturas a partir de 100°C para garantir a evaporação total do QAV – 1.

1.1 OBJETIVOS

Geral

- Avaliar experimental e analiticamente o Limite de Inflamabilidade Inferior (LII) e Concentração Limite de Oxigênio (CLO) de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes às diferentes condições de pressão e temperatura.

Específicos

- Mostrar experimentalmente a miscibilidade do etanol anidro no querosene de aviação (Jet – A1 ou QAV – 1).
- Avaliar os LIIs de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar ($20\%O_2$ e $80\%N_2$) e ponto de inertização (IP) em atmosferas inertizadas com N_2 e CO_2 .
- Encontrar equações empíricas para LII e CLO, usando planejamento fatorial 2^k em misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/gás inerte, com dados obtidos nas experiências.
- Avaliar os efeitos da adição do etanol anidro sobre a inflamabilidade do QAV – 1 em diferentes condições de pressão e temperatura.
- Apresentar os diferentes diagramas usados na indústria para avaliar a inflamabilidade de uma substância combustível.
- Entender o fenômeno da ignição a partir de uma sequência de causas observadas experimentalmente, em acordo com a filosofia mecânica corpuscular.
- Mostrar que usando ambos métodos científicos tanto indutivo (baseado na experimentação) quanto dedutivo (baseado em definições e leis) é possível formular uma teoria que ofereça um melhor entendimento das causas e efeitos envolvidos no fenômeno da inflamabilidade.

1.2 CONTRIBUIÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

1.2.1. Técnica

A indústria aeronáutica estar melhorando continuamente, já que milhões de pessoas viajam a cada dia. A inflamabilidade do combustível de aviação é um parâmetro considerado no projeto e posição do tanque de combustível dentro do avião, com o intuito de mantê-lo a temperaturas inferiores do seu ponto de fulgor (38°C) e não ser aquecido por alguma das instalações internas, por exemplo, o sistema de ar condicionado. Nos últimos 12 anos, as pesquisas sobre limites de inflamabilidade têm aumentado de forma significativa, já que são considerados ferramentas chave para o desenvolvimento de sistemas de proteção contra riscos de explosão. Os combustíveis que apresentam menor temperatura de fulgor e evaporação são potencialmente perigosos por liberar vapores que podem inflamar quando misturados com ar em presença de uma fonte de ignição. O etanol anidro, é um biocombustível altamente volátil, com temperaturas de fulgor e evaporação de 16 e 78°C, respectivamente, se considerado como aditivo para o QAV – 1 poderia ser inflamado facilmente.

Na base de dados do SCOPUS (2021) são encontrados artigos atuais que envolvem misturas de QAV – 1/etanol para um futuro uso na indústria aeronáutica e um total de 3530 publicações que incluem palavras chaves como: Limites de inflamabilidade (superior e inferior), hidrocarbonetos, diluentes, tanque de combustível, ullage, etanol, aviação, querosene, misturas etanol/querosene, concentração limite de oxigênio (CLO), combinações delas são apresentadas no Apêndice A, havendo informação nula sobre Limite inferior de Inflamabilidade (LII) e concentração limite de oxigênio (CLO) de misturas de QAV – 1/etanol anidro tanto em ar quanto em atmosferas inertes, o que será motivo deste trabalho.

As misturas consideradas estão na faixa de 0 – 100 % de etanol, usando a nomenclatura Jet – XX, sendo XX a porcentagem de QAV – 1 misturado com etanol anidro. Por causa da variabilidade nas condições ambientais em um voo as pressões consideradas serão de 40 – 101,325 kPa e elevadas temperaturas na faixa de 100 - 150°C. Além disso, um planejamento fatorial 2^k envolvendo misturas é aplicado com o intuito de obter uma equação empírica que relacione as variáveis de entrada (ou independentes): pressão e temperatura, com as variáveis de saída (ou respostas): limite de inflamabilidade inferior (LII), concentração de gás inerte (IG) e concentração limite de oxigênio (CLO). Sendo CLO uma função do LII e IG. Desta forma tenta-se obter a maior quantidade de dados experimentais com a menor quantidade de testes, poupando assim tempo e dinheiro.

1.2.2. Científica

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos focados na avaliação experimental e (em alguns casos) numérica tanto dos limites de inflamabilidade quanto da concentração limite de oxigênio de combustíveis e biocombustíveis. No entanto, dada a preocupação dos pesquisadores pelo avanço da ciência, muitos desses trabalhos carecem de fundamento filosófico que façam entender mais um pouco o fenômeno da combustão nos seus limites. No entanto, este trabalho foi visto como uma excelente oportunidade de introduzir a filosofia natural no estudo da inflamabilidade, mostrando que é possível alcançar um maior entendimento do fenômeno da ignição apelando à matéria e movimento, a essência do mundo natural. Este desafio, não tem sido enfrentado na atualidade nem levado em conta pelas pesquisas mais atuais, já que a excessiva ênfase na parte experimental, tem obscurecido cada vez mais o verdadeiro entendimento da natureza. Além disso, mostrou-se que existe mais um caso em que ambos métodos tanto indutivo quanto dedutivo podem ser fusionados com grande sucesso.

Sem filosofia, sem analisar, sem meditar, sem imaginar mundos que as vezes saem do sentido comum (“Teoria da Relatividade” e “Mecânica Quântica”) seria difícil e quase impossível entender a essência da natureza e que o mundo em que vivemos as vezes é mais estranho do que parece. Por fim, sem evidencia experimental seria impossível validar um pensamento filosófico.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Visando alcançar os objetivos, este trabalho foi dividido em oito partes: a *primeira parte* corresponde à introdução, justificativa e relevância da pesquisa, explicados na seção anterior. A *segunda parte* é dedicada à revisão da literatura incluindo conceitos e considerações para a formulação de modelos empíricos, usados atualmente para avaliar tanto os limites de inflamabilidade inferiores (LIIs) quanto a concentração limite de oxigênio (CLO) de hidrocarbonetos e álcoois, com variação da temperatura à pressão constante e variação da pressão à temperatura constante. Também são apresentados resultados dos limites de inflamabilidade a pressões reduzidas e temperaturas inferiores a 78°C, avaliados para o querosene de aviação (QAV – 1 ou Jet – A1). Os resultados, obtidos a partir de testes em aviões reais, levaram ao desenvolvimento de tecnologias em sistemas de inertização na aviação comercial para reduzir a concentração de oxigênio no tanque de combustível e evitar assim uma possível ignição, propagação da chama e consequente explosão. Na *terceira parte* são apresentados os materiais usados para a execução das experiências e, uma detalhada descrição tanto dos componentes da câmara de inflamabilidade quanto das propriedades dos combustíveis considerados nesta pesquisa. Também, são apresentadas as equações para as curvas de vapor dos combustíveis. Na *quarta parte*, é apresentada a metodologia experimental usada no desenvolvimento das experiências, isto é, o procedimento de mistura de ambos combustíveis e, o planejamento fatorial usado para avaliar os fatores de maior influência sobre a resposta de interesse. Na *quinta parte*, é apresentado o método científico usado para o desenvolvimento analítico do fenômeno da ignição e inflamabilidade. Também são apresentadas definições, leis e proposições para a formulação da teoria das forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca. Na *sexta parte*, é apresentada a análise estatística dos dados, considerando a propagação de incertezas e parâmetros de avaliação dos modelos matemáticos propostos. Na *sétima parte*, são apresentados os resultados mais relevantes e reveladores da presente pesquisa. Finalmente, na *oitava parte* são apresentadas as conclusões baseadas nos resultados, as que foram divididas em duas: tecnológicas e científicas.

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

Neste capítulo é apresentada uma descrição mais detalhada do interesse, avanços e importância até a atualidade do presente tema de pesquisa. Assim, esta seção foi dividida em duas partes: 1) Limites de Inflamabilidade e 2) Concentração Limite de Oxigênio (CLO).

2.1 LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Os parâmetros de inflamabilidade são considerações importantes de segurança em várias aplicações industriais indo desde projetos em câmaras de combustão até projetos em tanques de combustíveis. Além disso, o conhecimento dos parâmetros de inflamabilidade são usados para avaliar os perigos de ignição e explosão em instalações ou processos industriais (Nassimi et al., 2017), sendo um dos mais importantes o ponto de fulgor, definido como a mínima temperatura na qual a quantidade de vapor liberado, forma uma mistura limite inflamável na superfície do líquido combustível, com alta probabilidade de ignição e explosão (Beyler, 2016).

Uma mistura de combustível e oxidante pode ser extremamente perigosa, se a razão oxidante/combustível estiver dentro de uma faixa específica que cause a propagação da chama. Os limites desta faixa são chamados de limites de inflamabilidade. O limite de inflamabilidade inferior (LII), definido como a mínima concentração no oxidante que causaria a propagação da chama e o limite de inflamabilidade superior (LIS) definido como a máxima concentração no oxidante que causaria a propagação da chama são propriedades de uma mistura combustível/ar (Nassimi et al., 2017).

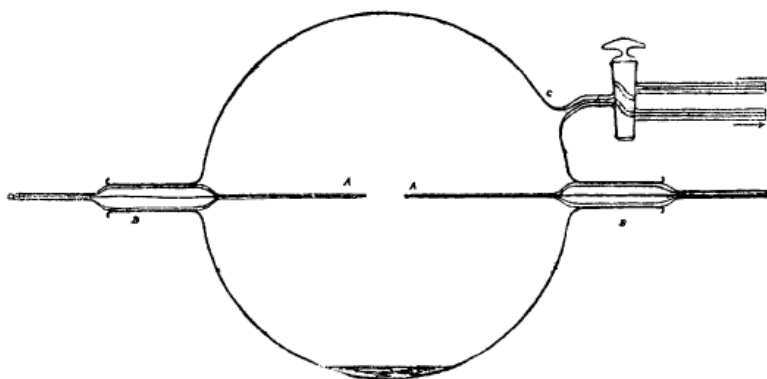
Tem passado quase 200 anos desde que Davy (1816) fez a primeira pesquisa sobre os limites de inflamabilidade de gases combustíveis, e na atualidade o problema da inflamabilidade ainda tem que ser resolvido caso por caso. A regra de Le Chatelier (1891) é ainda usada para calcular a inflamabilidade de misturas, por enquanto a Lei modificada de Burgess – Wheeler (1911) é comumente usada em testes de inflamabilidade com temperatura ambiente variável (Ma, 2015).

A característica principal em um teste de inflamabilidade é a distância de propagação da chama, a qual deve percorrer a metade do espaço da câmara de combustão, independente do aumento de pressão. Por outro lado, se a composição do combustível resulta em uma propagação de chama no volume total da mistura e, envolvendo um aumento de pressão considerável (Jones, 1937), é chamado de teste de explosão, onde é necessária uma intensa fonte de ignição. Se há ignição da mistura, mas não propagação, o teste é chamado de teste de ignição, no entanto este último é fisicamente significativo, mas difícil de ser testado ou observado (Ma, 2015).

É necessário destacar que, a inflamabilidade e ignição tem diferentes significados no que respeita segurança de líquidos combustíveis. Os hidrocarbonetos combustíveis leves, produzem misturas inflamáveis à temperatura próxima do ambiente, portanto, precisa-se proteção contra faíscas, chamas ou outras fontes de energia localizadas nas vizinhanças de armazenamento. No caso dos combustíveis pesados, incluindo os lubrificantes, não são inflamáveis nas condições de pressão e temperatura ambiente, mas a ignição espontânea pode ocorrer se expostos a um sobreaquecimento geral. Portanto, a temperatura ambiente, decide o nível de perigo de líquido combustível.

Vários esforços têm sido realizados para testar a inflamabilidade de diferentes combustíveis, sendo sempre a principal preocupação a força da ignição e a perda de calor para as vizinhanças. Com o objetivo de evitar a perda de calor para as vizinhanças, um vaso esférico de 2 litros com ignição central, foi proposto por Burgess; Wheeler (1911) para isolar os efeitos das paredes sobre a propagação da chama. Este dispositivo é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Aparelho usado par testes de inflamabilidade



Fonte: Burgees; Wheeler (1911)

Takahasshi et al. (2006) mostraram que quanto maior seja o frasco considerado para testes de inflamabilidade, um menor efeito das paredes haverá e uma melhor estimacão dos limites de inflamabilidade em espaço aberto, podem ser obtidos.

Na segunda metade do século XX, o escritório de Minas dos Estados Unidos (Bureau of Mines) realizaram testes experimentais sobre inflamabilidade sem considerar diferenças entre inflamação ou explosão. Isto contribuiu na melhora dos aparelhos de medição e controle nas perdas de calor em diferentes formas, sendo os trabalhos mais representativos de Coward; Jones (1952) e Zabetakis (1965).

No setor aeronáutico, os tanques de combustível dos aviões ventilam para a atmosfera com o intuito de prevenir a excessiva diferença da pressão que pode ocorrer entre a parede interna e externa do tanque. Na medida que o avião vai mudando de altura haverá um fluxo de entrada ou saída de ar no tanque, dependendo se está decolando ou pousando. Como resultado deste processo, uma mistura inflamável dentro do tanque pode ser formada e sua inflamabilidade dependerá das mudanças da pressão e temperatura do ambiente externo, além da volatilidade e tipo de combustível.

2.1.1 Dependência da energia

Há muito tempo foi reconhecido por Burgees; Wheeler (1911) que três fatores devem ser considerados na propagação da chama; 1) calor de combustão do combustível, 2) volume relativo e calor específico dos gases diluentes, e 3) temperatura de ignição da mistura; sendo de maior importância o primeiro. Le Chatelier; Boudouard (1898), observaram que o calor de combustão por unidade de volume de mistura para alcanos era aproximadamente uma constante nos limites de inflamabilidade.

Burgees; Wheeler (1911) propuseram pela primeira vez que: “o calor liberado por mol de uma mistura no limite pobre é quase constante para várias misturas vapor combustível/ar em pressões e temperaturas padrão”. Na atualidade numerosas pesquisas têm demonstrado essa tendência, a qual é mostrada na Figura 4. Os combustíveis usados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Lista de valores experimentais de hidrocarbonetos e álcoois

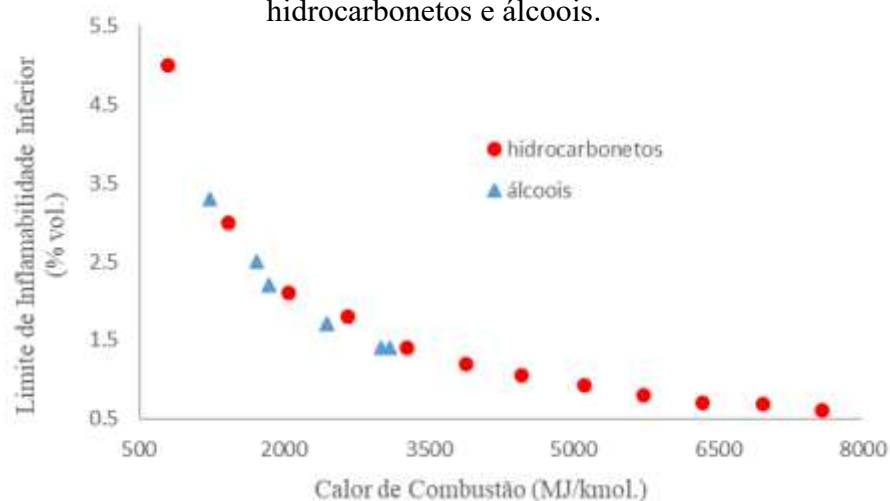
Hidrocarbonetos				
Composto	Formula	H/C	PCI (MJ/kg)	Referencia
Metano	CH_4	4	50,016	Turns (2013)
Etano	C_2H_6	3	47,489	Jones (1937)
Propano	C_3H_8	2,67	46,357	Jones (1937)
Butano	C_4H_{10}	2,50	45,730	Kondo et al., (2013)
Pentano	C_5H_{12}	2,40	45,355	Turns (2013)
Benzeno	C_6H_6	1	40,579	Turns (2013)
Hexano	C_6H_{14}	2,33	45,105	Turns (2013)
Tolueno	C_7H_8	1,14	40,720	Jones (1937)
Hepano	C_7H_{16}	2,29	44,570	Turns (2013)
Octano	C_8H_{18}	2,25	44,791	Turns (2013)
Gasolina	$C_{15,5}H_{8,26}$	1,88	43,500	Turns (2013)
Nonano	C_9H_{20}	2,22	44,686	Turns (2013)
Decano	$C_{10}H_{22}$	2,20	44,602	Turns (2013)
Undecano	$C_{11}H_{24}$	2,18	44,532	Turns (2013)
QAV – 1	$C_{12}H_{23}$	1,92	43,280	Gutierrez et al.(2017)
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	2,17	44,467	Turns (2013)
Diesel	$C_{14}H_{31}$	2,21	44,650	Laza e Bereczky (2011)
Farnesano	$C_{15}H_{32}$	2,13	44,000	Richter et al. (2018)

Álcoois				
Composto	Formula	C/H/O	PM*	Referencia
Metanol	CH_3OH	4	32,041	Turns (2013)
Etanol	C_2H_5OH	3	46,068	Song et al. (2018)
Álcool alílico	C_3H_5OH	2	58,078	Jones (1937)
1-propanol	C_3H_7OH	2,67	60,094	Laza e Bereczky (2011)
2-propanol	C_3H_7OH	2,67	60,094	Laza e Bereczky (2011)
1-butanol	C_4H_9OH	2,5	74,120	Laza e Bereczky (2011)
2-butanol	C_4H_9OH	2,5	74,120	Laza e Bereczky (2011)
Isobutanol	C_4H_9OH	2,5	74,120	Laza e Bereczky (2011)
Isopentanol	$C_5H_{11}OH$	2,4	88,147	Jones (1937)
Pentanol	$C_5H_{11}OH$	2,4	88,147	Jones (1937)

* Peso Molecular ($kg\ kmol^{-1}$)

Fonte: Produção do próprio autor a partir da literatura referenciada.

Figura 4 – Influência do Calor de Combustão sobre os LIIs experimentais de hidrocarbonetos e álcoois.



Fonte: Adaptado de Jones, 1937; Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Kondo et al., 2008; Laza and Bereczky, 2011; Richter et al., 2018; Song et al., 2018a; Turns, 2000.

O que pode ser observado na Figura 4, é que o calor de combustão está em relação inversa com o limite inferior de inflamabilidade, ou seja, quanto maior a quantidade de calor armazenado no combustível, menor quantidade dele será necessária para inflama-lo quando misturado com o ar. Além disso, o fator primário que determina o limite de inflamabilidade é a taxa de geração de calor, que depende da velocidade de reação e o calor liberado, e a perda de calor da chama para as vizinhanças por radiação, convecção e condução (Jones, 1938). Portanto, Burgess; Wheeler (1911) estabeleceram a equação (1):

$$x_L \cdot \Delta H_C = K \quad (1)$$

sendo, x_L a concentração molar de combustível inflamável no LII e ΔH_C o calor de combustão líquido do combustível, K é uma constante cujo valor é 1059, nas mesmas unidades que o calor de combustão), no entanto, foi demonstrado em outros estudos que o valor de K depende do tipo de combustível usado (Ma, 2015). A equação (1) é desenvolvida para testes realizados a pressão e temperatura ambiente (1atm., 25°C).

Burgess; Wheeler (1911), já tinham notado que o valor de K não era constante para alguns combustíveis em condições diferentes às padrão, e que maior calor de combustão seria necessário para a queima de hidrocarbonetos mais pesados. O valor de K aumenta com aumento no número de carbono das parafinas, porém um aumento da temperatura da chama também foi observado.

A temperatura da chama adiabática aumenta até valores de 1600 K, após do qual os efeitos de dissociação são apreciáveis (Burgess; Wheeler, 1911). Britton (2002), concluiu que um valor de K constante implica temperatura de chama constante no LII.

Durante anos, têm sido propostas reações em cadeia para explicar o fenômeno térmico de propagação da chama, concluindo que algumas espécies químicas têm uma maior quantidade de radicais liberados para produzir a chama, no entanto todos eles estão na parte frontal da chama pelo que há pouca influência sobre os limites de propagação (Ma, 2015).

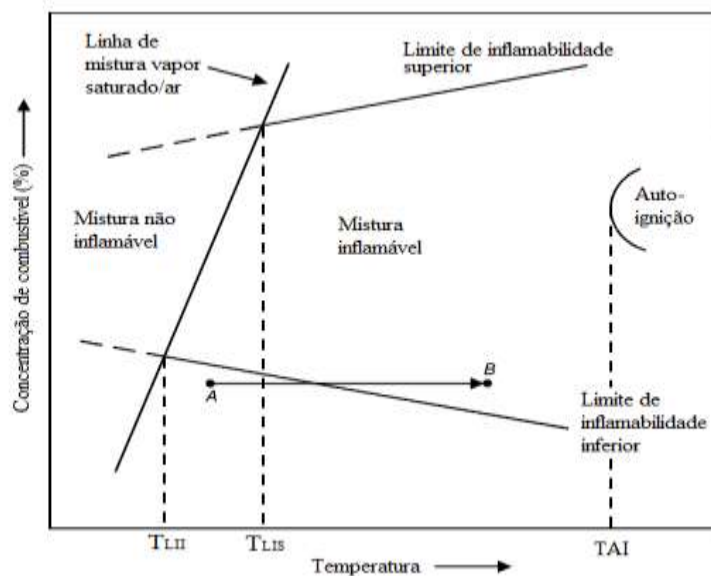
2.1.2 Efeitos da temperatura

A equação (1), é aplicada para mistura vapor combustível/ar a pressão e temperatura ambiente, no entanto na realidade a ignição pode ser dada em diferentes condições ambientais. Segundo Coward; Jones (1952), para que a chama se propague, a camada de gás não queimado próxima da camada queimada, deve absorber o suficiente calor para alcançar uma temperatura adequada que permita a continuidade do processo. Zabetakis et al. (1958), avaliou os limites de inflamabilidade para diferentes temperaturas, encontrando que à medida que a temperatura aumenta, a faixa de inflamabilidade aumenta (Figura 5), isto é, o LII diminui e o LIS aumenta com o aumento da temperatura. Assim, a fórmula de Burgees; Wheeler (1911) foi modificada, adicionando mais um termo correspondente à energia fornecida à mistura (ΔQ) no LII para aumentar a temperatura do sistema. Isto é, matematicamente expressada na equação (2) e reorganizada na equação (3):

$$x_L \cdot \Delta H_C + \Delta Q = K \quad (2)$$

$$LLI_T = LII_{298} - \frac{0,75}{\Delta H_C} (T - 298) \quad (3)$$

Figura 5 – Efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade de um vapor combustível em ar para pressão inicial constante.

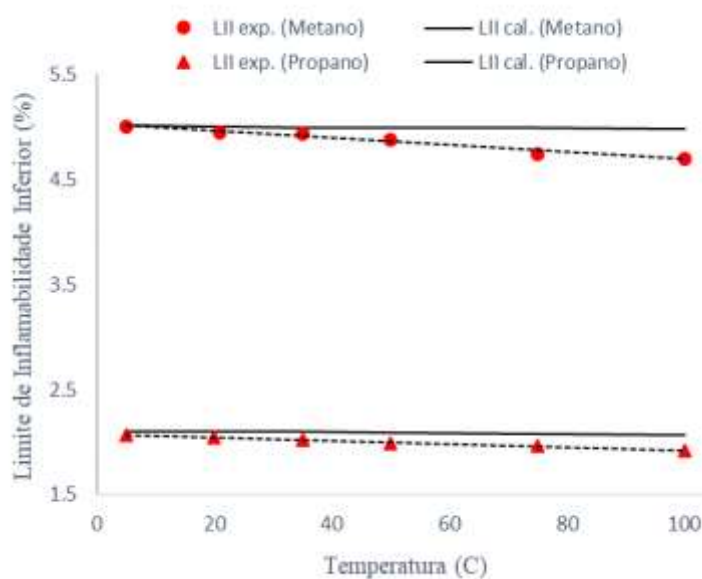


Fonte: Zabetakis (1965)

Sendo; ΔH_c : calor de combustão ($kcal\ mol^{-1}$), T: temperatura de teste (K). Zabetakis et al. (1958) considerou que o coeficiente 0,75 da Equação (3), é uma constante para a maioria de hidrocarbonetos. Além disso, é considerado que $LII_{298} \cdot \Delta H_c = 1040$. A influência da temperatura sobre os limites de inflamabilidade tem sido estudado por vários pesquisadores como: Rowley et al. (2011); Kondo et al. (2011); Mendiburu et al. (2015, 2017); Cui et al. (2016); Liaw; Chen (2016), na maioria dos casos usando como base a equação (2) ou usando o método da temperatura de chama adiabática (método mais comum para a avaliação dos LII).

Todas as pesquisas coincidem em que ambos os dois limites de inflamabilidade estão relacionados linearmente com o aumento de temperatura. Na Figura 6 é apresentada esta tendência, usando como exemplo o metano e propano, os dados experimentais foram obtidos de Kondo et al. (2011).

Figura 6 – Efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade inferiores do metano e propano para pressão inicial constante



Fonte: Adaptado de Kondo et al. (2011)

Kondo et al. (2011) considerou os calores específicos $\overline{C_p}$ ($kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$) de cada combustível e não um valor geral de 0,75 como suposto por Zabetakis et al. (1958). Na Figura 6, a linha contínua preta é obtida com a equação (3) e a linha tracejada é obtida pela equação (4), a qual tem uma melhor aproximação aos dados experimentais.

$$LII_t = LII_{25} \left\{ 1 - \frac{100C_p}{LII_{25}Q}(t - 25) \right\} \quad (4)$$

Zabetakis et al. (1958), também encontraram que o LII dos hidrocarbonetos diminui cerca de 8% a cada 100°C de aumento de temperatura. Usando os dados experimentais do propano publicados por Kondo et al. (2011), esta diminuição é de 7,25% para valores de $LLI_{5^\circ C} = 2,07\%$ vol. e $LLI_{100^\circ C} = 1,92\%$ vol. Finalizando, a dependência linear do LII com aumento da temperatura ocorre sempre que seja considerado reação completa, temperatura de chama adiabática constante e sem presença de dissociação na propagação da chama.

2.1.3 Dependência química

Já que uma teoria rigorosa baseada em princípios fundamentais, não foi estabelecida ainda, um grande número de modelos empíricos ou correlações foram propostas para estimar os valores dos limites de inflamabilidade, entre eles o mais famoso é a regra de Jones ou regra de Lloyd (Zabetakis, 1965; Ma, 2015).

Jones (1937), foi o primeiro em observar que para qualquer temperatura, a razão entre o LII (ou x_{LII}) e a quantidade de combustível necessário para uma reação estequiométrica (x_{st}), é aproximadamente constante. No entanto, esse valor é determinado para um combustível específico, na Tabela 4 é apresentada a constante para alguns combustíveis.

Tabela 4 – Valores para a relação x_{LII}/x_{st} na regra de Jones.

Substancia	Constantes
Metano	0,52
Etano	0,57
Propano	0,59
Cloruro de metilo	0,67
Cloruro de etilo	0,61
Cloruro de propilo	0,61

Fonte: Jones (1937)

Lloyd generalizou a regra de Jones introduzindo uma constante universal. A equação (5) é conhecida como a regra de Lloyd.

$$x_{LII} = 0,55x_{st} = \frac{0,55}{1+4,773C_0} \quad (5)$$

Zabetakis (1965), tentando relacionar o LII com LIS (ou x_{LSI}), estabeleceu uma relação empírica entre eles como mostrada na equação (6), que logo depois seria usada por Kondo et al. (2011).

$$x_{LSI} = 6,5\sqrt{x_{LII}} = 4,8\sqrt{x_{st}} \quad (6)$$

2.1.4 Dependência do combustível

Quando vários combustíveis são misturados, a regra de Le Chatelier é a única ferramenta para poder calcular os limites de inflamabilidade dessa mistura. Segundo Le Chatelier (1891), se conhecidos os limites de inflamabilidade de diferentes misturas combustível/ar por separado, então quando juntos, a mistura resultante será uma mistura no limite. Esta regra é expressada matematicamente na equação (7).

$$\frac{x_1}{x_{LII,1}} + \frac{x_2}{x_{LII,2}} = 1 \quad (7)$$

sendo, x_1 e x_2 , as frações molares de combustível na mistura, $x_{LII,1}$ e $x_{LII,2}$ são os limites de inflamabilidade de cada combustível no ar. Tempo depois Coward et al. (1919) estendeu a regra de Le Chatelier para sua forma atualmente usada nos cálculos tanto dos LIIs quanto LISs, como mostradas nas equações (8) e (9):

$$x_{LII} = \frac{100}{\sum \frac{x_i}{x_{LII,i}}} \quad (8)$$

$$x_{LIS} = \frac{100}{\sum \frac{x_i}{x_{LIS,i}}} \quad (9)$$

sendo, x_{LII} e x_{LIS} as concentrações dos limites de inflamabilidade tanto inferior quanto superior da mistura global, respectivamente, $x_{LII,i}$ e $x_{LIS,i}$ são as frações molares de cada combustível incluso na mistura.

A regra de Le Chatelier é uma aproximação útil que relaciona vários combustíveis, dos quais um não afeta o comportamento do outro na mistura limite. White (1925), encontrou que para misturas binárias, esta aproximação é melhor para os LIIs que para LISs. Por outro lado, tanto White (1925) quanto Coward; Jones (1952) observaram que a regra não é exata para vários tipos de combustível, pelo que, primeiro deve ser provada para os gases que estão sendo pesquisados.

Machuga et al. (2000), identificou as suposições feitas, para conseguir derivar a regra de Le Chatelier:

- 1) A capacidades calóricas dos produtos de combustão são constantes.
- 2) O número de moles do gás é constante (na estequiometria).
- 3) A cinética química da combustão de espécies puras é independente e não muda com a presença de outras espécies combustíveis.
- 4) O aumento da temperatura de chama adiabática para o limite de inflamabilidade é o mesmo para todas as espécies.

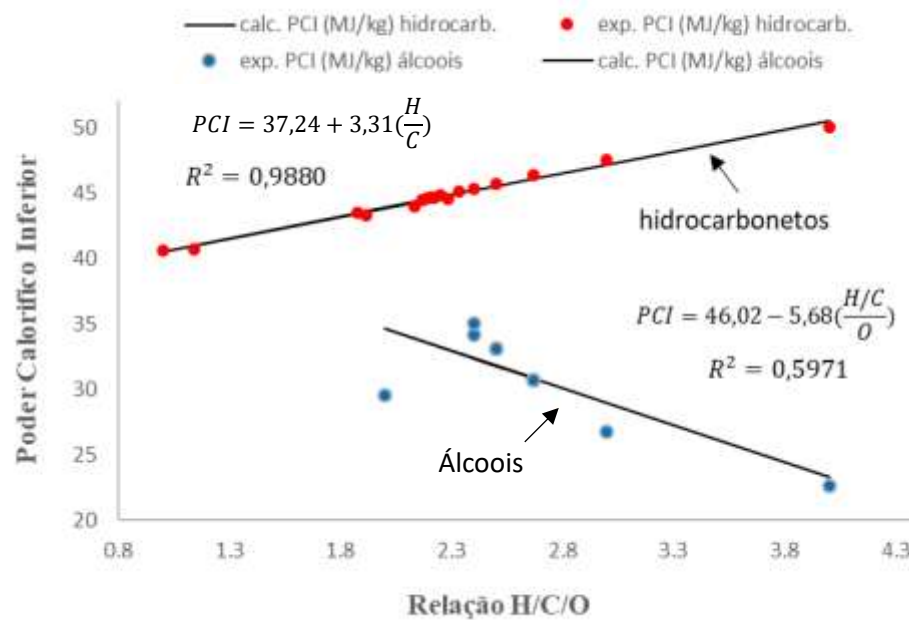
O ponto 3 considera um caráter aditivo dos combustíveis em termos de conservação de energia, ou seja, o calor total contido na mistura é dado pelo calor de combustão de cada espécie combustível envolvido. Esta consideração é feita pela preocupação dos efeitos antagônicos ou sinérgicos que cada combustível tem sobre o outro. Um exemplo disso é o hidrogênio que em teoria possui baixa temperatura de chama adiabática e alta difusividade sobre a estrutura da chama, pelo que teria um efeito sinérgico sobre o outro combustível. A regra de Le Chatelier é modificada quando em uma mistura de combustíveis puros é considerado um gás inerte. Exemplos podem ser encontrados em Kondo et al. (2006a; 2006b).

Por outro lado, avaliando os combustíveis listados na Tabela 3, é observado que os poderes caloríficos inferiores de hidrocarbonetos com configuração C_nH_{2n+2} podem ser calculados a partir da sua relação C/H, sendo que para álcoois os seus poderes caloríficos inferiores possuem pouca dependência com a relação C/H/O, como mostrado na Figura 7.

Como mostrado na equação (1), é importante ter conhecimento do conteúdo de energia de cada combustível, no entanto pode-se ter uma ideia de dita quantidade conhecendo o peso molecular de um combustível específico.

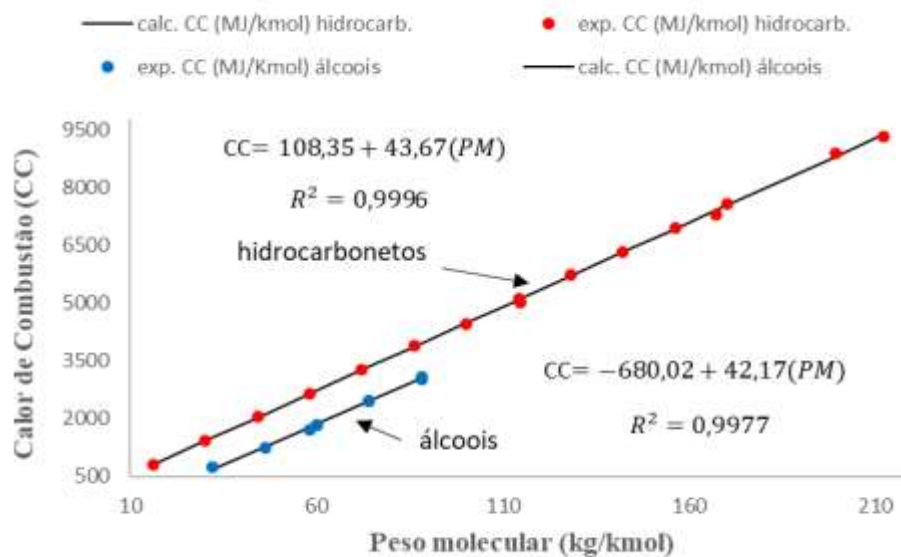
Na Figura 8, é mostrado que, por enquanto maior seja a massa por molécula de combustível, maior será a energia contida na sua composição (C – H – O), o qual é um parâmetro importante no cálculo dos limites de inflamabilidade.

Figura 7 – Dependência do poder calorífico inferior sobre a relação C/H/O de hidrocarbonetos e álcoois.



Fonte: Adaptado de Jones, 1937; Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Kondo et al., 2008; Laza and Bereczky, 2011; Richter et al., 2018; Song et al., 2018a; Turns, 2000.

Figura 8 – Dependência do calor de combustão sobre peso molecular do combustível.



Fonte: Fonte: Adaptado de Jones, 1937; Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Kondo et al., 2008; Laza and Bereczky, 2011; Richter et al., 2018; Song et al., 2018a; Turns, 2000.

2.1.5 Efeitos da pressão

O efeito de uma grande variação na pressão não é simples nem uniforme, mas é específico para cada mistura inflamável. Foi reportado por Coward; Jones (1952) que para pressões inferiores à pressão atmosférica geralmente os LIIs incrementam e os LISs diminuem, estreitando-se a faixa de inflamabilidade. Esta mudança com frequência é perceptível para pressões muito baixas, chegando em uma pressão mínima, onde ambos dos limites coincidem, após da qual nenhuma mistura inflamável seria formada.

Esta pressão mínima é difícil de encontrar devido que a pressão é tão baixa como para garantir uma adequada potência da fonte de energia. Por esse motivo, em testes de inflamabilidade a faísca elétrica tem que ter a potência suficiente para garantir uma ignição e o recipiente tem que ser grande o suficiente para garantir a propagação da chama (Cowards; Jones, 1952). Descobrir as curvas de inflamabilidade para pressões inferiores à pressão atmosférica é complicado principalmente pelo fato de manter a pressão constante durante a combustão (Cowards; Jones, 1952).

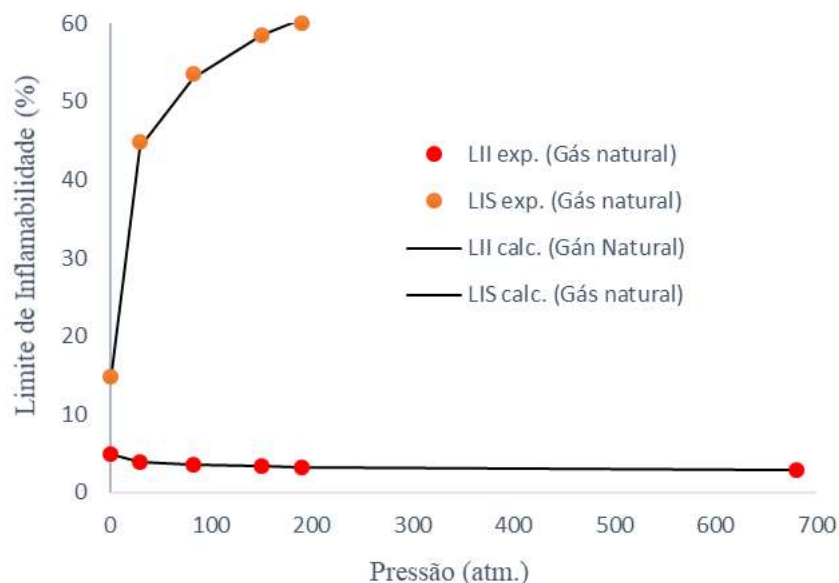
O incremento da pressão tem pouco efeito sobre o limite inferior de inflamabilidade, diferente aos limites superiores de inflamabilidade que são bastante afetados. Baseado nos dados experimentais do gás natural (85 – 95% metano e 15 – 5% etano) apresentados por Coward; Jones (1952). Zabetakis (1965) sugeriu que os limites variam linearmente com o logaritmo da pressão inicial, como mostrado nas equações (10) e (11), o erro experimental foi de 0,53 %vol. para LII e 1,51 %vol. para LIS.

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

$$LSI_t = 14,1 + 20,4 \log (P) \quad (11)$$

Ambos os dois limites são expressados em %vol. e a pressão em atmosferas. Na Figura 9 é apresentado o comportamento dos limites de inflamabilidade do gás natural para elevadas pressões e temperatura constante. É observado que, por enquanto o LII permanece quase constante, o LIS aumenta à medida que aumenta a pressão, fazendo mais ampla a faixa de inflamabilidade.

Figura 9 – Efeitos da pressão sobre os limites de inflamabilidade do gás natural em ar para 28°C



Fonte: Adaptado de Zabetakis (1965)

No entanto, também é reportado por Coward; Jones (1952), que nem sempre a faixa de inflamabilidade é mais ampla a medida que aumenta a pressão como apresentado na Figura 9. Em alguns casos, combustíveis que são inflamáveis à pressão atmosférica chegam a ser não inflamáveis a maiores pressões. Para esses casos, os LSIs e LIIs passam por um ponto máximo e mínimo, respectivamente, para pressões maiores ou iguais à pressão atmosférica. A lei de ação de massas é o fator mais importante a medida que a pressão é aumentada.

2.1.6 Correlações para a inflamabilidade

Baseado nos critérios acima descritos, várias correlações foram propostas para estimar a inflamabilidade de um combustível ou uma mistura. Essas correlações são divididas em duas categorias, a primeira considerando o poder calorífico do combustível e a segunda considerando o número de moles de oxigênio na combustão estequiométrica. Na Tabela 5 são apresentadas correlações para os LIIs, baseadas na formulação proposta por Burgees; Wheeler (1911), a qual assume implicitamente que qualquer combustível libera a mesma quantidade de energia no LII. No entanto, Burgees; Wheeler (1911), não consideram a influência do diluente e oxigênio, os quais são fatores importantes na determinação dos limites, como seria confirmado em pesquisas posteriores, como Ma et al. (2013); Zhang et al.

(2014); Ma (2015); Nassini et al. (2017); Mendiburu et al. (2018); Chen et al. (2018). Na Tabela 5, Ma et al. (2013) faz uma coleta de alguns modelos empíricos.

Tabela 5 – Correlações para LIIs baseados no calor de combustão.

Autor	Correlação para LII	erro médio em estimacão
Hanley	$LII = 11,2/\Delta H_C$	0,119
Spankowski	$LII = 43,54/\Delta H_C$	0,069
Shieh	$LII = 1145(\Delta H_C)^{-0,8} - 0,38$	0,076
Suzuki	$LII = -3,4(\Delta H_C)^{-1} + 0,569(\Delta H_C) + 0,0538(\Delta H_C)^2 + 1,8$	n/a

Fonte: Ma et al. (2013)

A inflamabilidade de um combustível depende de um oxidante (ar ou oxigênio) para a propagação da chama ocorrer, portanto, outras correlações foram propostas na literatura considerando o número de moles de oxigênio em uma reação estequiométrica. Na Tabela 6 é apresentada uma lista destas correlações. No entanto, a contribuição de um gás inerte na mistura não é considerada nas correlações senão a energia liberada levando em conta que a presença de oxigênio têm maior influência nos limites (Ma, 2015).

Tabela 6 – Correlações para LIIs baseados no número de moles de oxigênio na reação estequiométrica

Autor	correlação para LII	erro médio em estimacão
Zabetakis	$LII = 0,55(x_{st}) = \frac{0,55}{1+4,773(C_O)}$	0,108
Britton	$LII = \frac{10}{C_O}$	0,070
Pintar	$LII = 0,512(x_{st}) = \frac{0,512}{1+4,773(C_O)}$	0,085
Hidalgo	$LII = 0,537(x_{st}) = \frac{0,537}{1+4,773(C_O)}$	0,125
Monakhov	$LII = \frac{1}{4,679+8,684(C_O)}$	0,077
Beyler ($\phi=0,5$)	$LII = \frac{1}{1+9,546(C_O)}$	0,091

Fonte: Ma et al. (2013)

A partir desta revisão bibliográfica sobre limites de inflamabilidade é fácil perceber que as correlações apresentadas não precisam ser sempre quadráticas ou cúbicas para conseguir uma aproximação adequada aos dados experimentais, é suficiente com organizar as variáveis que afetam o processo. Por outro lado, as correlações e formulas empíricas foram apresentadas variando a temperatura e mantendo a pressão constante (dependência da temperatura) ou variando a pressão mantendo a temperatura constante (dependência da pressão), no entanto o comportamento do fenômeno pode ser diferente quando variam todos os fatores ao mesmo tempo.

2.2 CONCENTRAÇÃO LIMITE DE OXIGÊNIO (CLO)

O risco de explosão de uma mistura vapor combustível/ar pode ser evitado, eliminando qualquer dos elementos da mistura ou qualquer fonte de ignição externa. No entanto, nem sempre é prático, já que em várias aplicações industriais precisam-se da presença de misturas inflamáveis e uma provável fonte de ignição. Portanto, especiais precauções devem ser tomadas para minimizar os prejuízos que resultariam se uma acidental ignição ocorresse. Um método considerado é a adição de um material inerte na mistura inflamável em uma vazão tal que consiga resfriar a reação explosiva antes de causar danos estruturais (Zabetakis, 1965).

De igual forma em que há uma faixa de inflamabilidade para a propagação da chama, que depende da concentração de combustível (LII e LIS), também há um limite de oxidante presente na mistura, que permitirá a sua ignição. Na indústria encontra-se processos conhecidos como inertização, o que consiste na adição de um gás inerte na mistura inflamável com o intuito de diminuir a concentração de oxigênio até um valor mínimo, após do qual a mistura será não inflamável (Cheng et al., 2009). Esse parâmetro é chamado de concentração limite de oxigênio (CLO) e é definida como a mínima concentração de oxigênio necessária para que a chama se propague na mistura inflamável. Para um valor inferior da CLO a mistura será não inflamável. Em processos industriais, os gases inertes principalmente usados são nitrogênio, dióxido de carbono e vapor de água (Cheng et al., 2009).

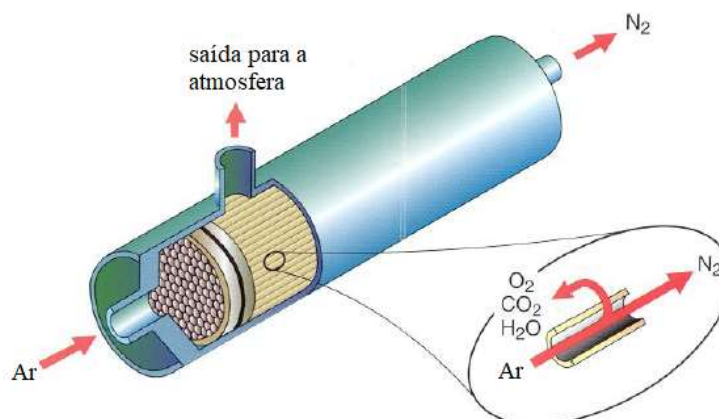
A tecnologia de inertização na indústria aeronáutica é usada para manter a concentração de oxigênio dentro do tanque de combustível em um nível inferior à CLO para garantir a segurança em todo o voo percorrido. É reportado que para aviões modernos, a concentração de oxigênio dentro do tanque de combustível, para evitar a propagação da chama, deve ser menor que 9% no caso de aviões militares e menor que 12% no caso de aviões comerciais usando nitrogênio como gás inerte (Yan et al., 2015).

O tanque de combustível de um avião é considerado inerte quando a concentração de oxigênio em cada compartimento dentro do tanque é menor ou igual a 12% vol., a partir do nível do mar ($\approx 101,325$ kPa) até 3048 metros (≈ 70 kPa) de altitude. A concentração de oxigênio é incrementada até 14,5% vol., para altitudes de 12192 metros (≈ 20 kPa) (Renouard-Vallet et al., 2012; Shao et al., 2018).

No setor militar, os sistemas de inertização são montados em aviões de combate e aviões em risco de incêndio durante uma missão. Os sistemas de inertização estão projetados para melhorar a resistência ao fogo inimigo que poderia causar uma possível explosão do tanque de combustível. Poucos dados são disponibilizados atualmente sobre a efetividade e confiabilidade de ditos sistemas usando nitrogênio, a falta de dados é maior ainda para sistemas usando outros tipos de gases inertes em aplicações aéreas tanto civil quanto militar (Smith, 2014).

Uma aplicação em sistemas de inertização são os sistemas de geração de gás inerte a bordo também conhecido como OBIGGS (On-Board Inert Gas Generation System). Para aviões equipados com esses dispositivos, o ar dentro do tanque de combustível é enriquecido com nitrogênio gerado durante o voo. OBIGGS usa o ar extraído de um dos estágios do compressor do motor a reação, logo depois passa por uma membrana de fibra oca, capturando assim as moléculas de nitrogênio (Burns et al., 2004), como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Modulo de separação de ar



Fonte: Smith (2014)

No entanto, a mistura gerada neste dispositivo chamada de ar enriquecido com nitrogênio ou NEA (Nitrogen Enriched Air), não é nitrogênio puro senão uma mistura com menos de 5% O₂. A membrana de separação de ar, apresenta melhor rendimento em pressões de 60 psig (414 kPa) e temperaturas próximas de 140°F (60°C). A pressão do ambiente está em relação inversa com a quantidade de membranas usadas no módulo, ou seja, a menor pressão maior quantidade de fibra será usada para manter o mesmo fluxo de saída (Smith, 2014). Devido que, o gás inerte é produzido durante o voo, não há problemas de logística ou reabastecimento (Yan et al., 2015).

Na atualidade, o sistema de inertização com OBIGGS são muito usados em aviões para proteger o tanque de combustível do fogo e explosão (Yan et al., 2015). Burns e Cavage (2001) avaliaram a efetividade do sistema de inertização no tanque de combustível da ala central de um Boeing 737, os testes foram realizados em condições tanto terrestres quanto aéreas. A concentração de oxigênio dentro do tanque de combustível foi de aproximadamente 8% nas duas condições e o benefício de usar nitrogênio como gás inerte foi demonstrado (Burns et al., 2001).

Com o intuito de manter o tanque de combustível em atmosfera inerte o gás nitrogênio deve ser introduzido para diminuir a concentração de oxigênio no ar, a qual varia como consequência da mudança de pressões e consumo de combustível no interior do tanque. A adição de nitrogênio é um processo contínuo, ou seja, à medida que o vapor combustível liberado e o ar se encontram em uma proporção com potencial risco de explosão uma

quantidade adicional de nitrogênio é subministrada. Para minimizar a necessidade de adicionar uma maior quantidade de nitrogênio, as válvulas check são instaladas no tanque para produzir uma leve diferença de pressão com o ambiente. Isso minimiza o ingresso do ar ($21\%O_2$) durante menores mudanças de pressão (Smith, 2014).

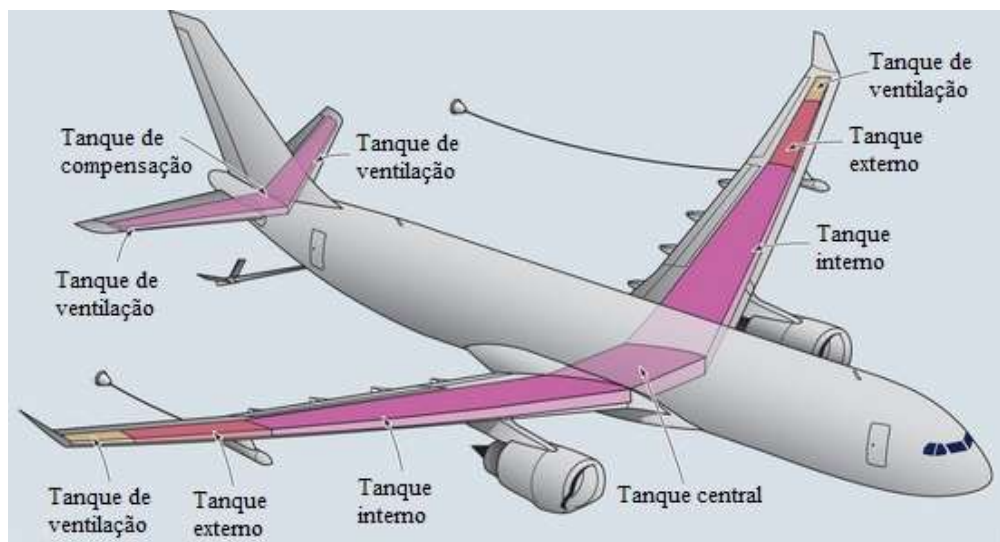
O nitrogênio é o gás inerte mais usado nos processos de inertização, mas outras opções de gases inertes também podem ser consideradas como:

- Dióxido de carbono (CO_2); armazenado em estado gasoso ou como gelo seco. É necessária uma menor quantidade de CO_2 que N_2 para evitar a propagação da chama dentro do tanque de combustível. No entanto, por ser um gás causante do efeito estufa o seu uso é prejudicial desde o ponto de vista meio ambiental (Smith, 2014).
- Gases de exaustão; gerados na câmara de combustão da turbina a gás e que na sua maior proporção são CO_2 , H_2O , O_2 e N_2 , dependendo do tipo de turbina a concentração de oxigênio nos gases de exaustão pode estar na faixa de 11% até 15%, os quais são níveis altos para ser considerado como inerte. Por outro lado, o conteúdo de vapor de água é não desejável devido que causa corrosão do tanque, beneficia ao crescimento de micro-organismos no combustível, e é muito provável o seu congelamento em elevadas alturas (Smith, 2014).

Qualquer opção tem que ser avaliada para uma possível aplicação em sistemas de inertização sem uma grande modificação no projeto da aeronave e sem aumentar peso adicional o que implicaria uma maior potência e consequente maior consumo de combustível.

A CLO é um parâmetro comum em misturas ternárias combustível/ar/gás inerte só. A progressiva adição de gás inerte em uma mistura combustível/ar tem como consequência que a faixa de inflamabilidade fique a cada vez mais estreita até chegar em um ponto em que o LII e LSI coincidem ($LII=LSI$), e ali é que o valor da CLO é encontrado. No entanto a diminuição da CLO vem determinada por condições meio ambientais como: pressão, temperatura, e tipo de gás inerte usado na mistura ternária. Na Figura 11 é mostrada a distribuição dos tanques de combustível dentro de um avião o que evidencia o risco potencial de uma possível ignição e consequente explosão a bordo. Isto mostra a importância da avaliação da CLO em consideração das dimensões e do número de tanques de combustível dentro de uma aeronave.

Figura 11 – Distribuição dos tanques de combustível dentro de uma aeronave Airbus 330 - MRTT



Fonte: Adaptado do google imagens.

2.2.1 Diagramas de Inflamabilidade

A inflamabilidade de uma mistura, com frequência é difícil de ser identificada, já que envolve três componentes em atmosfera padrão: combustível, oxigênio e nitrogênio; e quatro componentes em atmosferas enrarecidas: combustível, oxigênio, nitrogênio e gás inerte. Cada componente apresenta um comportamento dual na reação de combustão. O combustível e oxigênio além de ser fontes de energia, também absorvem calor durante o processo de ignição afetando assim a temperatura da chama. O nitrogênio e outros gases considerados inertes, não são fontes de energia, mas contribuem na absorção do calor liberado no processo. Por causa disso, o conceito de inflamabilidade seria difícil de ser apresentado sem ajuda dos diagramas de inflamabilidade, mas dependendo do propósito e da área de aplicação existe quatro diagramas de uso comum na indústria (Ma, 2015).

2.2.1.1 Diagrama padrão de inflamabilidade

Este tipo de diagrama usa a combinação de combustível/gás inerte para descrever o estado de uma mistura. Desde que a variável independente é a concentração de gás inerte este diagrama geralmente é aplicado na comparação da efetividade de diferentes gases inertes em teoria de supressão de chama (Ma, 2015), já que uma determinada concentração de gás inerte será usada para tornar segura uma mistura combustível/ar. Na Figura 12, é mostrado uma comparação dos efeitos de diferentes gases inertes sobre os limites de inflamabilidade do metano apresentado por Coward; Jones (1952) usando o digrama padrão.

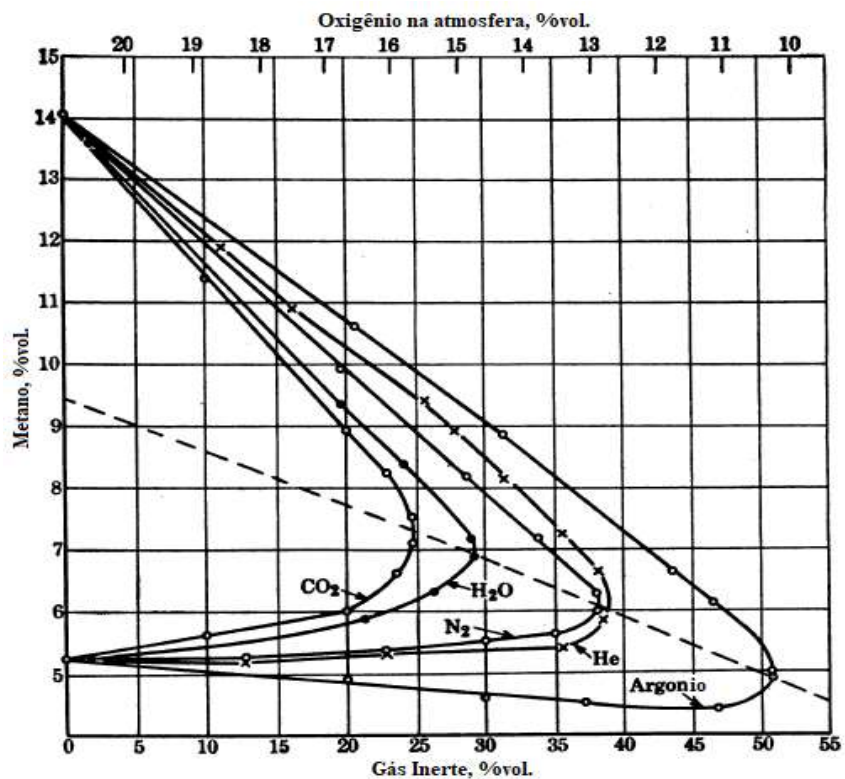
Em sistemas fechados encontrados na indústria, como os cilindros de combustível usados no transporte e manuseio de substancias inflamáveis, o uso deste diagrama não é sugerido, já que a concentração de nitrogênio não é calculada diretamente senão a partir da medição do oxigênio na atmosfera. Nesses casos o diagrama de diluição para inflamabilidade tem maior aplicação. O ponto onde se encontram ambos os dois limites de inflamabilidade é o ponto de inertização também chamado de Mínima Concentração de gás Inerte (MCI) (Ma et al., 2013; Ma, 2015).

2.2.1.2 Diagrama de diluição da inflamabilidade

Este diagrama é obtido a partir da relação diluente/combustível como variável independente. O propósito deste diagrama é juntar as duas substancias, tanto diluente (ou gás inerte) quanto combustível tratando ambos os dois como um combustível só, fazendo do diagrama de diluição um diagrama mais geral (Ma, 2015), como mostrado na Figura 13.

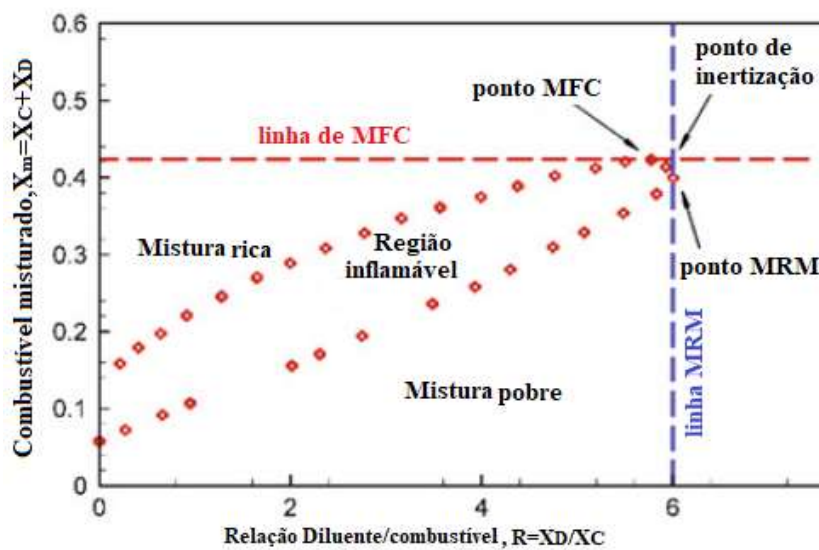
A regra de Le Chatelier é a única ferramenta de cálculo manual na indústria, pelo que os dados são melhor representados em volumes de combustíveis diluídos (x_m). Assim, as características inflamáveis de um combustível após o processo de diluição são dadas diretamente no eixo “y” do diagrama com o intuito de garantir o transporte e manuseio seguro de substancias inflamáveis.

Figura 12 – Limites de inflamabilidade em misturas de metano/ar e diferentes diluentes: dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio, hélio e argônio.



Fonte: Coward; Jones (1952).

Figura 13 – Diagrama de diluição da inflamabilidade para o metano.



Fonte: Ma (2015).

Na Figura 13 são observadas duas linhas tracejadas vertical e horizontal que indicam à máxima relação molar diluente/combustível (MRM) e a máxima fração de combustível permitido na mistura diluente/combustível (MFC), respectivamente. Ambas as duas linhas formam um retângulo que inclui a região inflamável. É observado que MRM e MFC são dois diferentes pontos no diagrama. Teoricamente, há um ponto só, que corresponde ao ponto de inertização, mas em diagramas de inflamabilidade experimentais há um máximo ponto de MRM (inertização) e um mínimo ponto de MFC (diluição). Assim, o ponto de inertização em um diagrama de diluição da inflamabilidade, é fictício.

2.2.1.3 Diagrama triangular de explosão

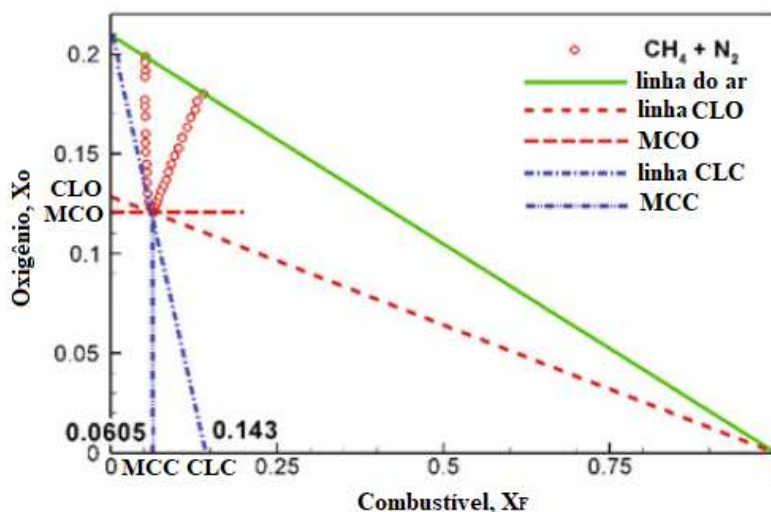
Quando vários gases inflamáveis estão incluídos em uma mistura, como no caso do gás natural ou gases das minas de carvão, o estado inflamável dessas misturas é difícil de representar em um diagrama (Ma, 2015). Nesses casos o diagrama triangular de explosão proposto por Coward; Jones (1952) é o mais adequado. Este diagrama usa o nível de oxigênio na mistura evitando assim a complexidade imposta pela presença de várias substancia combustíveis.

Na Figura 14 é apresentado o diagrama triangular de explosão, onde as bolas vermelhas são os dados experimentais para o metano e a linha verde representa a linha do ar padrão ($21\%O_2$ e $79\%N_2$) usada para avaliar casos de vazamentos de combustíveis na atmosfera. Neste tipo de diagrama é muito importante a geometria e relação de triângulos, em consideração que a combustão é uma relação de proporções.

A linha tracejada vermelha é chamada de linha da Concentração Limite de Oxigênio (CLO). Esta linha vai desde 100% de combustível, passa tangente aos dados experimentais do metano e chega até o eixo do oxigênio no ponto CLO, fechando o triângulo $\Delta(1-0-CLO)$ em cuja região todo possível mistura combustível/ar será não inflamável. A adição de combustível, na mistura combustível/ar, terá como consequência a diminuição da CLO para uma Mínima Concentração de Oxigênio (MCO). CLO está relacionada com a diminuição da quantidade de combustível, por enquanto, COM está relacionada com o aspecto matemático, ou seja, tracejando uma linha reta até o ponto de inertização, sendo paralela ao eixo da concentração de combustível (eixo X).

A linha tracejada azul é chamada de linha de Concentração Limite de Combustível (CLC). Esta linha vai desde 21% O_2 , passa pela tangente aos dados experimentais do metano e chega até o eixo do combustível no ponto CLC fechando o triângulo $\Delta(0,21-0-CLC)$ em cuja região, toda possível mistura combustível/ar será não inflamável. A adição de ar, na mistura combustível/ar, terá como consequência a diminuição da CLC para uma Mínima Concentração de Combustível (MCC). Nos processos de diluição e purga, MCO e CLC são recomendados (Ma, 2015). Em avaliações experimentais a CLO e MCO podem ser considerados muito próximos.

Figura 14 – Diagrama triangular de explosão



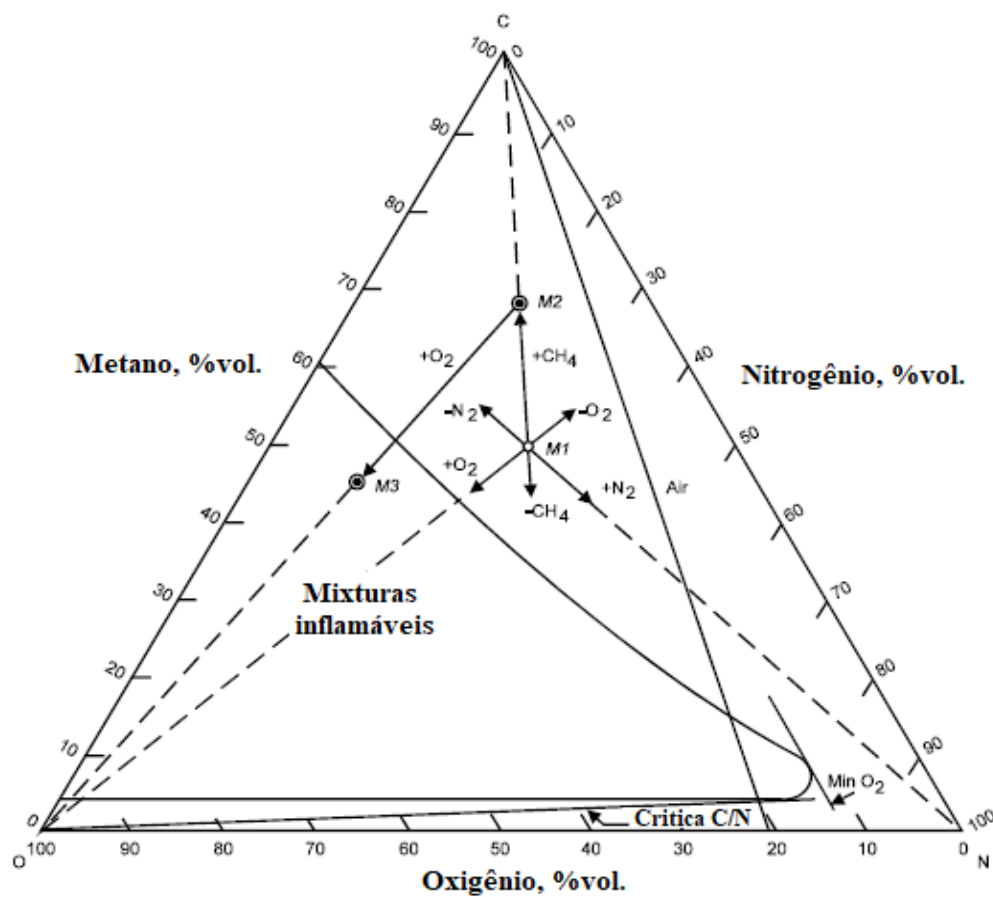
Fonte: Ma (2015).

2.2.1.4 Diagrama ternário de inflamabilidade

O diagrama ternário de inflamabilidade foi proposto por Zabetakis (1965). O seu uso é mais adequado nas operações industriais de purga e diluição em recintos confinados. A vantagem do seu uso, é que considera os componentes de uma mistura combustível/ar inflamável, porém todos os dados podem ser lidos diretamente no diagrama sem necessidade de cálculo adicional, além de permitir atmosferas enriquecidas com oxigênio. A desvantagem é que, o oxigênio representa a quinta parte do ar atmosférico, uma grande porção no eixo do oxigênio ($<21\%O_2$) seria pouco útil na avaliação da queima de combustíveis no ar.

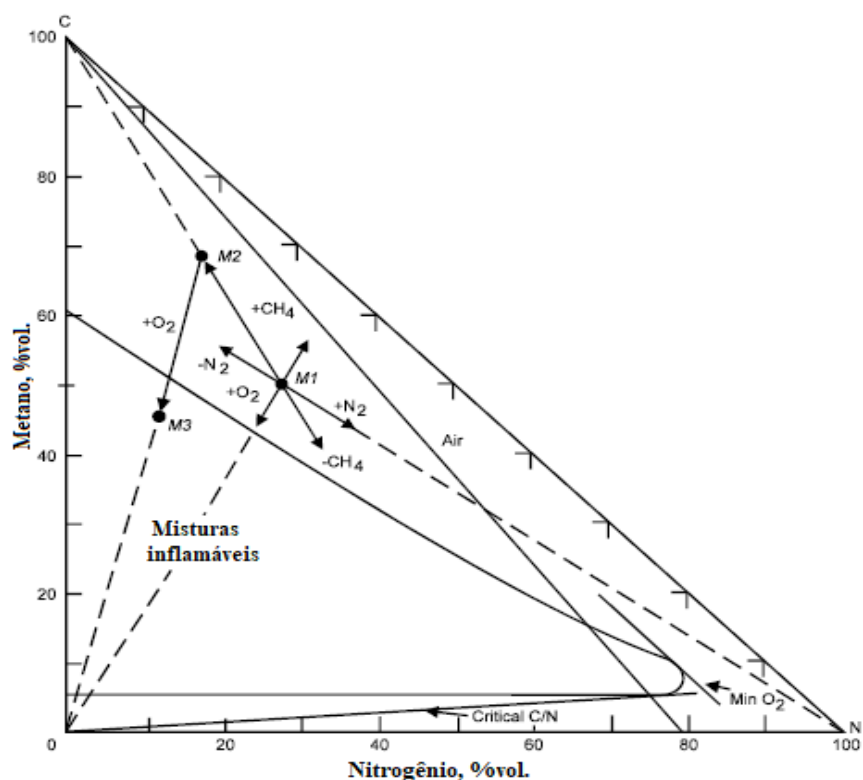
O diagrama ternário de inflamabilidade é apresentado na Figura 15. Para qualquer ponto no diagrama, a soma dos componentes da mistura inflamável tem que ser igual a 100%, portanto, este diagrama pode ser simplificado para ser usado como diagrama retangular, apresentado na Figura 16 (Zabetakis, 1965).

Figura 15 – Diagrama ternário de inflamabilidade para o metano.



Fonte: Zabetakis (1965).

Figura 16 – Diagrama retangular de inflamabilidade para o metano.



Fonte: Zabetakis (1965).

A concentração do oxigênio é calculada com a equação (12) em qualquer ponto do diagrama (Zabetakis, 1965).

$$\%O_2 = 100\% - \%CH_4 - \%N_2 \quad (12)$$

Neste tipo de apresentação dos dados, a adição de combustível, oxigênio ou nitrogênio terá como consequência a formação de uma série de misturas entre um ponto particular que representa a composição da mistura e o vértice do triângulo. Por exemplo, na Figura 15, o ponto M1 representa uma mistura não inflamável de metano/oxigênio/nitrogênio, qualquer adição a mais de metano (CH_4) formará infinitas misturas entre M1 e o vértice C (100% CH_4). Para a adição de uma determinada quantidade de metano, a nova mistura formada será representada pelo ponto M2 (mistura não inflamável). O mesmo procedimento é realizado para a adição de qualquer um dos componentes da mistura.

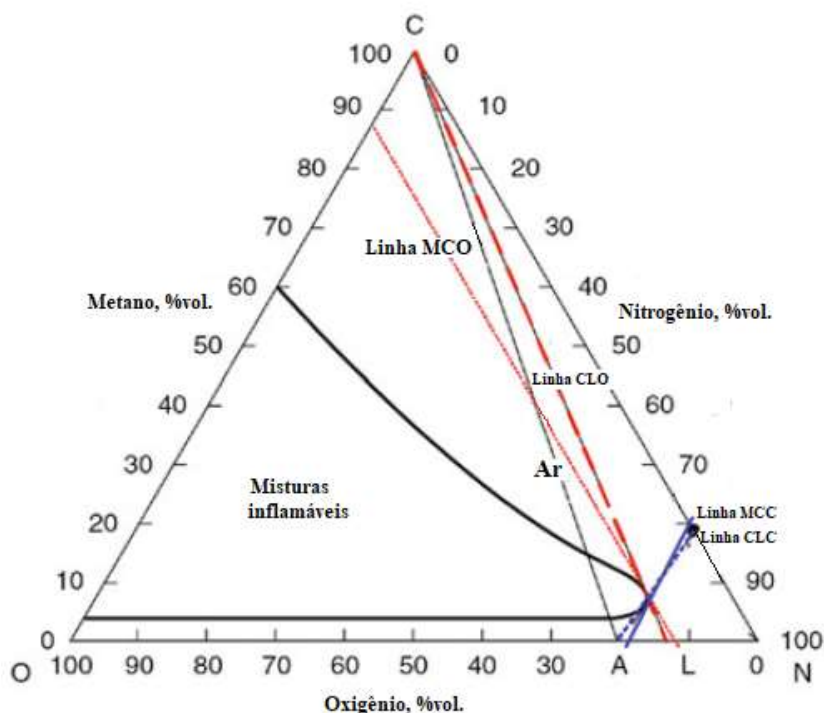
Se mais de um gás é adicionando na mistura M1 (por exemplo, metano e oxigênio), a composição final pode ser obtida considerando que o processo ocorre em dois estágios. Primeiro, o metano é adicionado em M1 até chegar na composição M2 ambas as duas misturas não inflamáveis, logo depois o oxigênio é adicionado à mistura M2 formando uma nova mistura no ponto M3 a qual é inflamável.

O perigo de um vazamento do metano pode ser avaliado considerando que o ar ambiente apresenta uma relação oxigênio/nitrogênio constante ($21\%O_2$ e $79\%N_2$), por tanto uma linha que vai desde o ponto C até o ponto A (ar atmosférico) é desenhada para relacionar o aumento da concentração de metano na atmosfera. É mostrado nas Figuras 15 e 16, que a linha do ar passa por uma zona inflamável do metano, indicando as concentrações nas quais a mistura metano/ar torna-se perigosa.

Na Figura 16, a linha CN é chamada de linha de oxigênio zero porque contém misturas de metano/nitrogênio só, e cuja soma é constante (100%). Para qualquer linha desenhada paralela à linha de oxigênio zero (inclinação de 45°), a soma dos componentes metano/nitrogênio irá diminuir aumentando a concentração de oxigênio, sendo esta constante ao longo desta linha. No entanto a linha de oxigênio de maior importância é aquela que passa tangente à região de inflamabilidade, na maioria dos casos é tangente no extremo do limite superior de inflamabilidade, como mostrada na Figura 17. Esta linha representa a Mínima Concentração de Oxigênio (MCO) necessária para a propagação da chama ocorrer em determinadas condições de pressão e temperatura. Se uma linha é desenhada desde o ponto C (máxima quantidade de combustível) e passa tangente à região de inflamabilidade então esta linha representará a Concentração Limite de Oxigênio (CLO).

Outra linha de interesse que pode ser obtida tanto no diagrama triangular quanto no diagrama retangular é a que indica a máxima relação combustível/nitrogênio (C/N) em que uma substância é não inflamável. Misturas formadas sobre e abaixo desta linha serão não inflamáveis com a adição de oxigênio. Esta linha é desenhada a partir da origem correspondente a 100% de oxigênio e tangente com o extremo do Limite de Inflamabilidade Inferior (LII) da região de inflamabilidade. A relação inversa de C/N resultará na mínima relação nitrogênio/combustível na qual não serão formadas misturas inflamáveis com a adição de oxigênio. Esta relação é muito importante na extinção do fogo, porém foi apresentada no diagrama de diluição da inflamabilidade.

Figura 17 – Parâmetros de interesse no diagrama ternário de inflamabilidade para o metano.



Fonte: Ma (2015).

O diagrama triangular é usado na avaliação das concentrações de combustível e a sua interpretação é similar ao digrama retangular, ou seja, a linha que passa tangente pela região de inflamabilidade e é paralela com o eixo do combustível representa Mínima Concentração de Combustível (MCC), por enquanto a linha desenhada desde o ponto de concentração de ar atmosférico ($21\% O_2$ e $79\% N_2$) e tangente com a região inflamável representa a Concentração Limite de Combustível (CLC), como mostrada na Figura 17.

Os diagramas de inflamabilidade apresentados nesta seção, são os mais usados e referenciados na literatura, mostrando assim a sua utilidade na identificação dos principais parâmetros que influem na extinção ou propagação da chama. Também é observado que para avaliar a CLO é suficiente considerar um dos dois limites de inflamabilidade (LII ou LIS) já que ambos os dois se encontram em um ponto em comum, sendo que experimentalmente é melhor usar o LII por precisar de uma menor quantidade de combustível, além de ter comportamento linear com a adição de um gás inerte. No entanto, a CLO pode variar dependendo das distintas condições de pressão e temperatura do meio ambiente.

Na literatura são encontrados poucos dados sobre os efeitos da mudança da pressão e temperatura sobre a mínima concentração de oxigênio ($MCO \approx CLO$). Zabetakis (1965), apresentou correlações (equações 13,14 e15) entre MCO e elevadas pressões na faixa de 3 – 14 MPa e 26°C, para: gás natural, etano e propano.

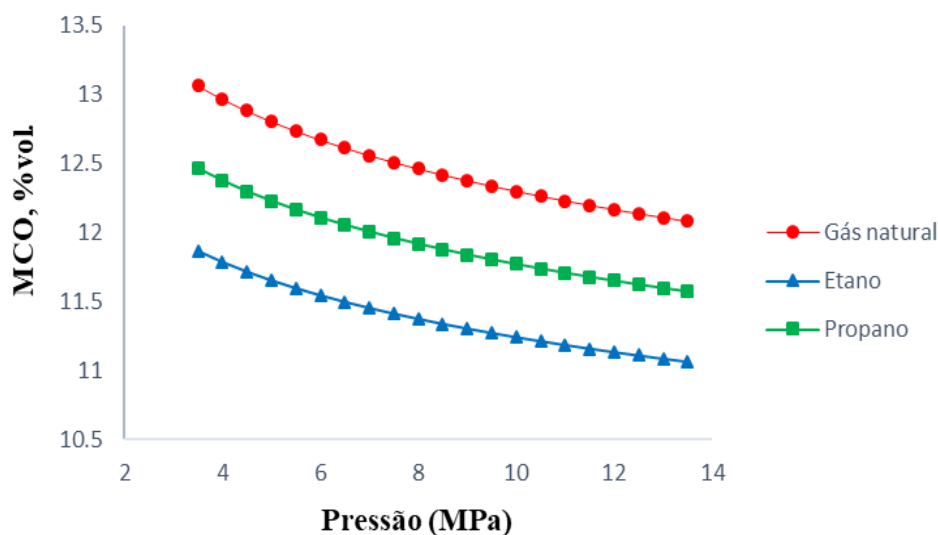
$$(MCO)_{GN} = 13,98 - 1,68(\log P) \quad (13)$$

$$(MCO)_{etano} = 12,60 - 1,36(\log P) \quad (14)$$

$$(MCO)_{propano} = 13,29 - 1,52(\log P) \quad (15)$$

Os resultados mostram que a MCO necessária para a propagação da chama ocorrer diminui com o aumento da pressão atmosférica para os três combustíveis testados, ou seja, na medida que a pressão ambiente aumenta, menor quantidade de oxigênio será necessária na propagação da chama. Esta tendência é apresentada na Figura 18.

Figura 18 – Efeitos da variação da pressão do ambiente a 26°C sobre a MCO.



Fonte: Adaptado de Zabetakis (1965).

3 MATERIAIS

Este capítulo é dedicado à descrição da bancada experimental usada na aquisição dos dados de inflamabilidade, assim como à identificação das propriedades dos combustíveis usados para determinar os seus Limites de Inflamabilidade Inferiores (LIIs) e consequente concentrações limites de oxigênio (CLOs).

3.1 MISTURAS

No presente trabalho foram considerados dois tipos de combustíveis: querosene de aviação (QAV – 1) fornecido pelo Aeroclube de Guaratinguetá, localizado na cidade de Guaratinguetá – SP e etanol anidro (C_2H_5OH) fornecido pelo Labsynth Produtos para Laboratório Ltda., localizado na cidade de Diadema – SP. As propriedades físico químicas de ambos os dois combustíveis são mostardas na Tabela 7.

Sendo QAV -1 uma mistura de vários hidrocarbonetos é difícil estabelecer a formula exata. No entanto, a formula $C_{12}H_{23}$ foi escolhida, já que McBride, Zehe e Gordon (2002) consideraram essa formula para estimar os coeficientes Glenn – Nasa do $\overline{C_p}$, o que será usado em cálculos posteriores.

De todas as propriedades físico-químicas do QAV – 1 e etanol, é a temperatura ambiente que controla os limites de inflamabilidade, já que determina a quantidade de vapor formado em um recinto confinado. Se um tanque de combustível fechado está parcialmente cheio, as moléculas de um liquido combustível vaporizam no espaço acima da superfície liquida. À medida que o número de moléculas se incrementa nesse espaço, o número de moléculas que voltam para o liquido também incrementa. Se a temperatura do ambiente, é mantida constante e em ausência de turbulência, então liquido e vapor se encontram em equilíbrio. A pressão das moléculas de liquido sobre o espaço contendo moléculas de vapor é chamada de pressão de vapor (Sochet; Gillard, 2002).

Tabela 7 – Propriedades físico – químicas do QAV – 1 etanol anidro

Propriedades	Unidades	QAV – 1	etanol anidro	referencias
Formula química	-	$C_{12}H_{23}$	C_2H_5OH	(Labsynth, 2017; McBride et al., 2002)
Peso molecular	$g\ mol^{-1}$	167,31	46,07	(Labsynth, 2017; McBride et al., 2002)
Temp. de evaporação	°C	150 – 290	78	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
Calor de combustão	$MJ\ kg^{-1}$	43.28	26,79	(Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Labsynth, 2017)
Ponto de fulgor	°C	38	17	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
Pressão de vapor	kPa	17,5 (@38°C)	5,33 (@19°C)	(Labsynth, 2017; Yilmaz and Atmanli, 2017)
LII*	%	0,7	3,3	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
LSI**	%	5	19	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
Densidade	kgm^{-3}	775 – 840 (@38°C)	790 (@20°C)	(Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Labsynth, 2017)
TAI***	°C	210	363	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
Ponto de congelamento	°C	-20	-117	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
Viscosidade cinemática	mm^2s^{-1}	1 – 2,4 (@40°C)	1,5115 (@20°C)	(Labsynth, 2017; PETROBRAS-BR, 2019)
CLE****	$kJ\ kg^{-1}$	194	926	(Song et al., 2018b)

*LII=Limite de Inflamabilidade Inferior

**LIS=Limite de Inflamabilidade Superior

***TAI=Temperatura de Auto ignição

****CLE=Calor Latente de Evaporação

Devido que os testes de inflamabilidade serão realizados em presença do QAV – 1 e etanol totalmente vaporizado, é necessário conhecer as curvas de pressão de vapor para cada combustível, desta forma poderão ser garantida as condições de pressão e temperatura em que o combustível se torna gasoso. Uma comparação entre a pressão de vapor e a temperatura é possível usando a relação de Clausius – Clapeyron conforme a equação (16):

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H^0_{evap.}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (16)$$

Sendo:

P_1 : pressão no estado 1 (Pa)

P_2 : pressão no estado 2 (Pa)

T_1 : temperatura no estado 1 (K)

T_2 : temperatura no estado 2 (K)

$\bar{R}$: constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

$\Delta H^0_{evap} = \Delta H_{evap} \bar{PM}_{comb}$: entalpia de vaporização molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔH_{evap} : entalpia de vaporização ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$\bar{PM}_{comb}$: peso molecular do combustível ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

No entanto, a equação (16) pode ser reorganizada considerando que ΔH^0_{evap} e $\bar{R}$ são constantes para um combustível específico. Portanto, a relação entre essas duas propriedades é uma constante (C_1) como mostrada na equação (17):

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = C_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (17)$$

C_1 , está em Kelvin (K). Quando o líquido começa se evaporar, uma mistura bifásica é formada, ou seja, há uma relação de dependência entre a pressão e temperatura, portanto, a temperatura de vaporização e a pressão ambiente podem ser usados como valores fixos para um combustível específico. Esses valores são encontrados na Tabela 7 e são constantes (C_2) para cada combustível, dessa forma é obtida a equação (18):

$$\ln P_2 = \left(\ln P_1 + \frac{C_1}{T_1} \right) - \frac{C_1}{T_2}$$

$$\ln P = C_2 - \frac{C_1}{T} \quad (18)$$

C_2 , está em Pascal (Pa). Sochet; Gillard (2002), avaliaram a pressão de vapor de vários combustíveis aeronáuticos como: Jet – A; Jet – A1, JP – 8, JP – 4 e JP – 10, usando a equação (19) que é uma pequena variante da equação (18).

$$P_2 = C_3 \cdot \exp(-C_4/T) \quad (19)$$

Sendo; $C_3=1886058,95$ (Pa) e $C_2= 4576,45$ K, o valor das constantes para o Jet– A1. Por outro lado, Ma (2015) avaliou a pressão de vapor (em mmHg) de alguns compostos oxigenados incluído o etanol, usando a equação (20):

$$\log_{10} P^0 = \left[-0,2185 \left(\frac{E}{T} \right) + F \right] D \quad (20)$$

Sendo; $E=9673,9$ (K mmHg), $F=8,8274$ (mmHg) e $D=133322$ é o fator de conversão de mmHg para kPa. A equação (20) é válida para temperaturas na faixa de -31°C - 242°C . No caso do QAV – 1 e etanol anidro usados no presente trabalho, foram obtidas as equações (21) e (22), respectivamente, a partir dos valores apresentados na Tabela 7. Na equação (18), há duas constantes, portanto, são necessários dois sistemas de equações. Assim para o QAV – 1, a $T_{evp} = 150^\circ\text{C}$ (423,15 K) corresponde à $P_{evp}=101325$ Pa, e $T_{evp} = 38^\circ\text{C}$ (311,15 K) corresponde à $P_{evp}=17500$ Pa. De igual forma para o etanol, a $T_{evp} = 78^\circ\text{C}$ (351,15 K) corresponde à $P_{evp}=101325$ Pa e a $T_{evp} = 19^\circ\text{C}$ (292,15 K) corresponde à $P_{evp}=5330$ Pa.

$$(\ln P)_{QAV-1} = 16,40 - \frac{2064,45}{T} \quad (21)$$

$$(\ln P)_{etanol} = 26,11 - \frac{5120,70}{T} \quad (22)$$

Desta forma as curvas de pressão de vapor são obtidas facilmente tanto para o QAV – 1 e etanol. Portanto, os testes experimentais têm que ser realizados para tamanhos de amostras abaixo da curva de vapor, com o intuito de garantir a sua total evaporação.

3.2 BANCADA PARA TESTES DE INFLAMABILIDADE

A bancada experimental é uma parte essencial na determinação da inflamabilidade de um biocombustível ou combustível fóssil, porém numerosas normas são encontradas na literatura para essa finalidade. Assim tem-se: Departamento de Minas dos Estados Unidos, EN-1839T, ASTM-E681, ASTM-E918, ASTM-E2019, WK-5917 e EN-1839B.

A câmara quente de inflamabilidade foi montada segundo especificações baseadas na norma Americana ASTM E – 681 e está atualmente operativa no Laboratório de Maquinas Térmicas da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Os aparelhos que fazem possível o seu funcionamento, são descritos a seguir:

3.2.1 Câmara para a combustão

Um gás possui uma capacidade indefinida de expansão, portanto, um recipiente de parede fixa é necessário. Um frasco de vidro de borosilicato (pirex) e 20,716 litros em volume (Figura 19), foi usado como câmara para a combustão com o intuito de avaliar a inflamabilidade do QAV – 1 (ou Jet – A1), etanol anidro e suas misturas.

Figura 19 – Câmara para a combustão



Fonte: Produção do próprio autor

3.2.2 Elementos de aquecimento

O frasco de vidro é aquecido usando elementos de aquecimento elétricos (ou resistências), como mostrado na Figura 20, os quais são capazes de elevar a sua temperatura até 300°C.

O frasco e os elementos de aquecimento em conjunto formam a câmara de inflamabilidade mostrada na Figura 21. Esta possui isolamento térmico e uma janela para observar e gravar a propagação da chama (caso existisse) em cada experimento. A gravação dos testes foi realizada com uma câmara de alta velocidade Fujifilm FinePix HS – 10.

Figura 20 – Elementos de aquecimento



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 21 – Câmara de inflamabilidade



Fonte: Produção do próprio autor

3.2.3 Agitador Magnético

Este dispositivo está composto por uma balança magnética, mostrada na Figura 22, e uma pastilha no interior do frasco de vidro. É usado para obter uma mistura combustível/ar homogênea nas vizinhanças da fonte de ignição, a balança magnética encontra-se na parte externa e inferior da câmara de inflamabilidade. De fabricante Fizatom, possui uma voltagem de 230 V, frequência de 60 Hz e potência de 50 W.

Figura 22 – Agitador magnético



Fonte: Produção do próprio autor

3.2.4 Bomba de vácuo

Mostrado na Figura 23, este dispositivo é usado para gerar vácuo sendo alcançadas pressões de 4 kPa no seu funcionamento. Nesta pressão é que a amostra de combustível é inserida no interior do frasco de vidro onde é produzida a combustão. De fabricante Edwards, possui 5 estágios e uma voltagem de 220 V.

Figura 23 – Bomba de vácuo



Fonte: Produção do próprio autor

3.2.5 Fonte de ignição

Formada por dois eletrodos separados 6,4 mm um do outro e um transformador encarregado de criar uma diferença de potencial elétrico. Os eletrodos se encontram localizados na parte interior e central do frasco de vidro e o transformador está localizado na parte externa da câmara de inflamabilidade, possui intensidade de corrente de 30 mA e tensão de 15 kV.

Sendo de 0,2s a duração da faísca, a energia de ignição (faísca) produzida nos eletrodos foi de 90 J, a qual pode ser calculada com a equação (23):

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (23)$$

sendo,

E: energia de ignição (J)

V: tensão de saída (V)

t: tempo de duração da faísca (s)

I: intensidade de corrente elétrica (A)

É observado que a energia de ignição usada no presente trabalho é superior à faixa sugerida por Nestor (1967) de 5 J – 20 J (em condições de temperaturas na faixa de 277 K – 363 K, correspondente às pressões na faixa de 12 kPa – 101,325 kPa, indo de maior a menor à medida que a temperatura de teste aumenta) desta forma a influência da fonte de ignição sobre o LII é evitada, sendo que as energias de ignição entre 5 mJ – 1 J são suficientes para produzir a combustão do QAV – 1 (Shepherd et al., 2000). Segundo Cowards; Jones (1952), uma fonte de energia com suficiente intensidade pode causar a combustão de uma mistura no LII, mas sem propagação da chama, nesses casos a chama extingue-se quando a influência da fonte de ignição é acaba. Em testes de inflamabilidade a avaliação está centrada na propagação da chama a partir da fonte de ignição e não na intensidade da energia de ignição. Em casos em que o interesse estivesse na intensidade da fonte de ignição, os testes são chamados de testes de ignição.

3.2.6 Painel de controle

É uma caixa eletrônica encarregada do controle de vários elementos da câmara, entre eles os mais importantes para a realização do presente trabalho: temperatura de teste, bomba de vácuo, agitador magnético e fonte de ignição. De fabricante Novus possui uma voltagem de 220 V.

3.2.7 Aquisição de dados

Para a aquisição de dados da temperatura dois termopares são usados: tipo K e tipo E. O termopar tipo K está localizado na parede interna da câmara de inflamabilidade. Funciona na faixa de temperaturas de $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, possui uma sensibilidade termoelétrica de $40,5\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ e é usada para controlar a temperatura de teste. O termopar tipo E está localizado no interior do vaso, funciona na faixa de temperaturas de $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, possui uma sensibilidade termoelétrica de $68\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ e é usado para medir a temperatura alcançada após a combustão.

Para a aquisição de dados da pressão um pressostato (ou transdutor de pressão), localizado na parte externa à câmara de inflamabilidade, modelo UBA 510 com capacidade de 0 – 10 bar, foi usado. O sinal elétrico enviado por esses sensores (termopares e pressostato) é coletado pelo sistema de supervisão e aquisição de dados, comumente abreviado como SCADA (proveniente do seu nome em inglês Supervisory Control and Data Acquisition) usando sinais analógicas, para logo depois ser armazenado no computador. O SCADA usado é um field Logger, mostrado na Figura 24, marca NOVUS®.

Figura 24 – Sistema de aquisição de dados SCADA



Fonte: Produção do próprio autor

3.2.8 Gases

O sistema de fornecimento de gases (Figura 25) é constituído por um cilindro de gás nitrogênio (N_2) e um cilindro de ar sintético (80% N_2 e 20% O_2). O cilindro de ar sintético também é usado como oxidante nos testes de LII e cilindro de nitrogênio é usado como gás inerte para obter ar enriquecido com nitrogênio nos testes de CLO. Ambos os dois são usados no processo de purga após um teste de inflamabilidade ($1xN_2$ e $2x O_2$), isto com o intuito de garantir que não haja gases residuais que possam prejudicar o teste seguinte.

Figura 25 – Cilindro de gás nitrogênio e ar sintético



Fonte: Produção do próprio autor

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 26, é mostrada esquematicamente a bancada experimental usada para a avaliação do LII e CLO, considerando os equipamentos descritos anteriormente. A bancada apresenta a mesma configuração daquela usada por Brooks; Crawl (2007). O tempo de realização de cada teste foi de 30 minutos aproximadamente e de 90 minutos em condições de elevada pressão (101,325 kPa) e baixa temperatura (100°C) no caso do QAV – 1, isto foi porque era necessário esperar a completa evaporação do QAV – 1 nessas condições.

Primeiro foi realizada a purga da câmara para combustão, isto para garantir que nenhum gás residual do teste anterior fique dentro da câmara. Foram usados nitrogênio (1x), ar sintético (2x) e a bomba de vácuo. Após disso, quando a câmara tinha alcançado uma pressão de 4 kPa as amostras de cada combustível foram inseridas usando uma seringa hipodérmica de 1 ml., através de uma pequena mangueira localizada na parte superior de câmara como mostrada na Figura 27:

Figura 27 – Entrada do combustível à câmara de inflamabilidade



Fonte: Produção do próprio autor

Segundo, foi inserido o ar sintético até alcançar a pressão de teste no caso da avaliação dos LIIs. No caso da CLO, após de ser inserido o combustível e nitrogênio, a operação foi finalizada inserindo ar sintético até a pressão de teste, este procedimento é conhecido como a lei de Dalton de pressões parciais. As pressões foram medidas com um pressostato (ou transdutor de pressão absoluta) modelo UBA 510 com capacidade de 0 – 10 bares, com precisão $< 0,05\%$. Terceiro, o agitador magnético foi acionado por aproximadamente 2 minutos, com o intuito de atingir uma mistura homogênea de combustível/nitrogênio/ar nas vizinhanças da fonte de ignição. Quarto, a câmara fotográfica foi ligada para gravar o teste, com a pressão e temperatura estabilizadas, a faísca foi produzida com duração de 0,2 s., a partir dos eléctrodos localizados no centro do frasco. O termopar tipo E com incerteza de ± 1 °C (no interior do frasco), mediu a evolução da temperatura no tempo alcançada durante o processo de combustão. Quinto, para determinar se a mistura é inflamável, o critério visual foi usado para todos os testes. A coleta de dados de pressão e temperatura foi realizada com o software SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition) e o registro visual de cada teste foi coletado das gravações feitas pela câmara de alta velocidade Fujifilm FinePix HS – 10. Finalmente, foi realizada a purga para expulsar os gases de combustão e outros gases residuais, desta forma é repetido todo o procedimento.

O volume de líquido combustível, necessário para alcançar uma concentração inflamável, é determinado usando a densidade do líquido e a lei de gases ideais. Primeiro foi calculada a densidade (ou massa específica) do etanol anidro e QAV – 1 por separado usando a equação (24).

$$m = \rho V \quad (24)$$

Sendo; “V” o volume de combustível cujo peso (ou inercia) medido na balança é “m”, “ ρ ” é a massa específica do combustível líquido. Logo foi calculada a densidade dos combustíveis misturados usando a equação (25).

$$\rho_{mist.} = x_{etanol}\rho_{etanol} + x_{QAV-1}\rho_{QAV-1} \quad (25)$$

sendo, $\rho_{mist.}$ a massa específica da mistura (Jet – XX), ρ_{etanol} e ρ_{QAV-1} são as densidades do etanol anidro e QAV – 1, respectivamente, previamente calculadas com a equação (24), x_{etanol} e x_{QAV-1} são as frações molares do etanol anidro e QAV – 1, respectivamente, que compõem o novo combustível. O cálculo das massas específicas tanto dos combustíveis puros quanto misturados foi baseado em um volume total de 50 ml devido que os frascos usados para armazená-los tinham essa capacidade (Figura 28).

Figura 28 – Frascos de 50 ml usados para o armazenamento das amostras dos combustíveis líquidos.



Fonte: Produção do próprio autor

A massa foi medida usando uma balança digital marca GEHAKA modelo BG 2000 com incerteza de $\pm 0,02$ g e, capacidade máxima de 2.020 g e mínima 0,50 g. Foram feitas 5 réplicas nas medidas da massa.

Nas Tabelas 8 e 9, são apresentadas as medições tanto da massa quanto do volume para obter o valor nominal da massa específica. O cálculo da incerteza total para a medida da massa específica será apresentado na análise estatística na seção 6.

Tabela 8 – Medidas da massa, volume e massa específica do QAV – 1 a 27°C.

Teste	massa (g)	volume (ml)	massa específica ($g \cdot ml^{-1}$)
1	8,12	10	0,812
2	16,21	20	0,811
3	24,33	30	0,811
4	32,45	40	0,811
5	40,56	50	0,811
Média	24,334	30	0,811

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 9 – Medidas da massa, volume e massa específica do Etanol anidro a 27°C.

Teste	massa (g)	volume (ml)	massa específica ($g \cdot ml^{-1}$)
1	7,85	10	0,785
2	15,75	20	0,788
3	23,60	30	0,787
4	31,46	40	0,787
5	39,32	50	0,786
Média	23,596	30	0,786

Fonte: Produção do próprio autor

Uma vez obtidas as massas específicas dos combustíveis puros, as massas específicas das misturas são calculadas como mostrado na Tabela 10 e Figura 29.

Figura 29 – Proporções mássicas para diferentes misturas QAV – 1/etanol anidro:

a) Jet – 75, b) Jet – 50, c) Jet – 25.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 10 – Medidas da massa, volume e massa específica das misturas QAV – 1/etanol anidro baseado em 50 ml de volume total.

Mistura	combustível	ρ^*	volume (ml)	massa (g)	ρ_{Jet-XX}^{**}
Jet – 75	QAV – 1	0,811	0,75(50)	30,42	0,805
	Etanol	0,786	0,25(50)	9,83	
	Total	-	50	40,25	
Jet – 50	QAV – 1	0,811	0,50(50)	20,28	0,799
	Etanol	0,786	0,50(50)	16,66	
	Total	-	50	39,94	
Jet – 25	QAV – 1	0,811	0,25(50)	10,14	0,793
	Etanol	0,786	0,75(50)	29,49	
	Total	-	50	39,63	

*massa específica do combustível puro em g.ml^{-1} , ** massa específica do combustível misturado calculado pela Eq. (25), em g.ml^{-1}

Fonte: Produção do próprio autor

O cálculo do volume do líquido combustível que seria inflamável no LII é um processo iterativo, tomando como valor inicial de referência o LII do combustível a pressão e temperatura ambiente (ver Tabela 7). Esse volume é provável que resulte em uma violenta explosão a elevadas temperaturas. Portanto, a quantidade de combustível é diminuída aos poucos até conseguir propagação de chama menos violenta. Logo depois, a concentração de combustível inflamável é calculada pelas equações (26) – (29)

$$P_t V_f = n_T \bar{R} T_t \quad (26)$$

Sendo:

P_t : pressão de teste (kPa)

V_f : volume do frasco de combustão (litros)

n_T : número total de moles

$\bar{R}$: constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T_t : temperatura de teste (K)

$$LII = \frac{n_{LII}}{n_T} \quad (27)$$

Sendo; LII : Limite de inflamabilidade inferior do combustível puro a temperatura ambiente (Tabela 7), n_{LII} : número de moles combustível no LII.

$$m_{LII} = n_{LII} \overline{PM}_{comb.} \quad (28)$$

Sendo; m_{LII} : massa do líquido combustível (g) no LII, $\overline{PM}_{comb.}$: peso molecular do combustível puro ($g \text{ mol}^{-1}$).

$$m_{LII} = \rho_{comb.} V_{LII} \quad (29)$$

Sendo; $\rho_{comb.}$: massa específica do combustível líquido ($g \text{ ml}^{-1}$), V_{LII} : volume do combustível líquido (ml).

Para calcular os LIIs de misturas, o valor inicial e peso molecular serão calculados usando a regra de Le Chatelier (equação 8) e equação (30), respectivamente.

$$\overline{PM}_{Jet-XX} = x_{QAV-1} \overline{PM}_{QAV-1} + x_{etanol} \overline{PM}_{etanol} \quad (30)$$

sendo, $\overline{PM}_{Jet-XX}$ o peso molecular da mistura (Jet – XX), $\overline{PM}_{QAV-1}$ e $\overline{PM}_{etanol}$ são os pesos moleculares do QAV – 1 e etanol anidro, respectivamente, x_{etanol} e x_{QAV-1} são as concentrações molares do etanol anidro e QAV – 1, respectivamente, que compõem o novo combustível. Finalmente, substituindo as equações (26), (28) e (29) na equação (27), resulta a equação (31):

$$\%LII = \left(\frac{\bar{R}}{V_f \overline{PM}_{Jet-XX}} \right) \left(\frac{\rho_{Jet-XX} V_{LII} T_t}{P_t} \right) \times 100\% \quad (31)$$

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Segundo Montgomery (2001) e Neto et al. (2001), um experimento é um teste ou série de testes onde são feitas mudanças deliberadas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema para identificar as mudanças que puderem ser observadas na resposta. Montgomery (2001) recomenda seguir uma adequada ordem no planejamento experimental com o intuito de alcançar os objetivos desejados.

4.2.1 Identificação e enunciado do problema

É desejado averiguar a influência que tem a temperatura, pressão e adição de etanol anidro sobre o limite de inflamabilidade inferior (LII) do QAV – 1 (ou Jet – A1) e sobre a concentração limite de oxigênio (CLO) quando é adicionado um gás inerte. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol a nível mundial, portanto, o uso do etanol anidro na aviação Brasileira de pequeno e grande porte é uma possibilidade que vai crescendo com o avanço de novas tecnologias em motores aeronáuticos. No entanto, o maior cuidado no manuseio, armazenamento e transporte, desses combustíveis inflamáveis têm que ser considerados e entendidos.

4.2.2 Escolha dos fatores e níveis

Os limites de inflamabilidade (LIS e LII) são afetados por vários fatores, sendo os de maior influência na indústria aeronáutica e referenciados na literatura: temperatura e pressão (ou altura de voo). No entanto, os combustíveis considerados serão avaliados tanto puros quanto misturados, adicionando assim, o fator mistura aos outros dois anteriormente mencionados, portanto, serão escolhidos três fatores. Assim, foram considerados cinco tipos de combustíveis: Jet – A1, Jet – 75, Jet – 50, Jet – 25, Jet – 0.

4.2.3 Seleção da variável de resposta

Para encontrar a CLO, não é necessário avaliar os dois limites de inflamabilidade, é suficiente avaliar um só. No LII, é necessária uma menor quantidade de combustível para fazer os testes em comparação do LIS, portanto, as variáveis de resposta serão: LII, concentração de gás inerte e CLO, as três expressadas em porcentagem em volume (%vol.). Os testes serão realizados em duas etapas:

- 1) Encontrar o valor do LII da mistura Jet – XX/ar (sem adição de um gás inerte). Este valor dependerá das condições de temperatura, pressão, concentração de etanol na mistura.
- 2) Adicionar gás inerte (*IG*), seja N_2 ou CO_2 , à mistura Jet – XX/ar até os valores limites de: LII e pressão de gás inerte. A CLO é calculada com a equação (32):

$$\%O_2 = 0,20(100\% - LII\% - IG\%) \quad (32)$$

4.2.4 Escolha do planejamento experimental

No presente trabalho, o planejamento experimental escolhido será do planejamento fatorial 2^k , sendo k o número de fatores, aplicado aos cinco tipos de misturas: Jet – A1 (ou QAV – 1), Jet – 75, Jet – 50, Jet – 25, Jet – 0 (ou etanol). A pressão e temperatura serão escolhidos como os fatores, por tanto, $k=2$. As réplicas são necessárias para incluir qualquer erro tanto do equipamento de medição quanto do experimentador. Segundo Montgomery (2001), a escolha de dois níveis (alto e baixo) para cada fator, na maioria dos casos, é suficiente para avaliar um fenômeno satisfatoriamente, já que são analisadas todas as possíveis combinações dos níveis de cada fator, permitindo assim observar o efeito que tem esta mudança de nível sobre a resposta.

Em um planejamento fatorial onde são considerados 2 ou mais fatores, a predição dos resultados é realizada com um modelo de regressão linear como mostrado na equação (33) na qual são considerados os níveis dos fatores em forma codificadas, ou seja, as variáveis independentes (x_1, x_2) não tomam valores numéricos dos fatores para obter uma resposta, senão tomam valores codificados dos níveis desses fatores.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (33)$$

Os níveis dos fatores geralmente são codificados de -1 até +1 e chamados de nível baixo e nível alto, respectivamente. A equação (34) mostra a forma de codificar os níveis de um fator.

$$x_1 = \frac{VC - (V_{N_1} + V_{N_2})/2}{|V_{N_1} - V_{N_2}|/2} \quad (34)$$

Sendo, x_1 : nível codificado, VC: valor a codificar, V_{N_1} : valor no nível 1, V_{N_2} : valor no nível 2. Em um planejamento experimental 2^k o coeficiente β_0 da equação (33) representa a resposta média global, ou seja, a resposta média de todos os tratamentos.

Os coeficientes β_1 , β_2 e β_{12} representam a metade dos efeitos (na resposta) produzidos pela mudança de nível de um fator. Esses efeitos são calculados com a equação (35):

$$E_{fator A} = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} \quad (35)$$

Sendo $E_{fator A}$: efeito do fator A, $\bar{y}_{A+}$: resposta média produzida pelo nível alto (+) do fator A, $\bar{y}_{A-}$: resposta média produzida pelo nível baixo (-) do fator A. Isto significa que os efeitos são obtidos a partir da diferença entre o valor médio do nível alto e o valor médio do nível baixo de um determinado fator.

4.2.5 Realização do experimento

Os experimentos foram realizados seguindo os passos descritos na seção 4. Para ter um registro ordenado dos dados foram montadas tabelas considerando 9 parâmetros: data, hora, combustível usado, volume de teste, temperatura de teste, pressão de teste, pressão de gás inerte (se houver), temperatura de chama e condição inflamável do combustível. Um exemplo é mostrado na Tabela 11 para Jet - 75.

Tabela 11 – Coleta de dados nos testes de inflamabilidade

Caraterísticas	Valores
Data	02/11/2018
Combustível	Jet – 75
Volume de teste (ml)	1,24
Inflamabilidade	SIM
Temperatura de teste (°C)	150
Pressão de teste (kPa)	101,325
Pressão de gás inerte (kPa)	0
Hora	13h59min12s
Temperatura final (°C)	273

Fonte: Produção do próprio autor

5 MÉTODO CIENTÍFICO

A abordagem da filosófica natural tem sido agrupada em três classes aproximadamente. Na primeira classe encontram-se os autores que afirmam que os diferentes fenômenos surgem das naturezas particulares dos corpos ou correlações entres suas propriedades. No entanto, não dizem o porquê dessas relações e, de onde provém essas naturezas, e conseqüentemente nada dizem. Como toda a sua preocupação está centrada em dar nomes às coisas (fatores de correção do fenômeno) e não em investigá-las, pode ser dito que esses autores têm inventado um modo filosófico de falar (ou pratico de investigar), mas sem contribuir com uma verdadeira filosofia. Na segunda classe encontram-se os autores que evitam inventar nomes ou adicionar termos inecessários, e assumem que toda matéria é homogênea (*prop. 1*). Assim, indo do simples para o complexo tomam, com certeza, um caminho adequado. No entanto, quando eles consideram formas e tamanhos desconhecidos, movimentos das partes assumindo fluidos ocultos, capazes de penetrarem nos interstícios dos corpos com sutileza onipotente e agitados por movimentos ocultos ou divinos (potencial de resfriamento, potencial de aquecimento, absorção e liberação de calor), caem na armadilha das ilusões desprezando a verdadeira constituição das coisas, as que não poderão ser deduzidas a partir de suposições que não foram comprovadíssimas por observações. Os autores que assumem hipóteses como os primeiros princípios de sua construção filosófica, embora prossigam com maior precisão a partir desses princípios, podem construir uma fábula inteligente, mas não deixará de ser uma fábula. Finalmente, na terceira classe encontram-se os autores que aproveitam a filosofia experimental. Esses pensadores deduzem as causas de todos as coisas a partir dos princípios mais simples possíveis, mas não assumem como princípio nada que não seja provado pelos fenômenos. Eles não inventam hipóteses, senão as colocam como possibilidades cuja verdade pode ser questionada. Desta forma, procedem com um duplo método, analítico e sintético. A partir de alguns fenômenos escolhidos deduzem através de análise as forças da natureza e as leis mais simples dessas forças; e depois, através de sínteses, mostram a incorporação das demais. Sem dúvida, esta última classe oferece o melhor modo de filosofar e é o único merecedor de ser abrigado (Newton, 1687).

É assim que, o assunto da verdadeira filosofia é deduzir as naturezas das coisas a partir de causas realmente existentes (*def. IX*) e buscar aquelas leis que o artífice máximo escolheu como fundamento para a incrível ordem do mundo (Leibniz, 1989a)¹. Nesse contexto, o presente trabalho será desenvolvido usando ambos métodos, tanto indutivo (Bacon, 2000) quanto dedutivo (Descartes, 2010). O método dedutivo considera como ponto de partida os princípios (ou axiomas) geralmente aceitos para chegar em conclusões válidas. Pauling (1970) apoia este método².

A pesar de parecer contraditório, a investigação de um problema surge pela aparição e observação do mesmo no mundo natural, e corresponde encontrar as suas causas, indo desta forma do fenômeno geral até as causas particulares³. Em uma filosofia dominada pelo rigor lógico, o método dedutivo é o mais adequado, pelo contrário, em uma filosofia dominada pela experiência, o método indutivo é o melhor caminho. Mas ambas as duas são necessárias para um completo entendimento dos fenômenos. Isto é ressaltado por Chalmers (2016, 2012, 2002, 2010) e Pyle (2002)⁴. Uma interpretação é mostrada na Figura 30.

Boyle, sendo um ativo experimentador, sempre ressaltou as virtudes de um experimento controlado e os fatos que poderiam ser estabelecidos a partir dele. O decorrer normal da natureza, envolve uma complicada combinação de múltiplas causas produzindo os seus efeitos em formas que são difíceis de aprofundar. As condições artificiais de um experimento permitem que complicadas situações sejam simplificadas, causas individuais isoladas e seus efeitos investigados (Chalmers, 2012).

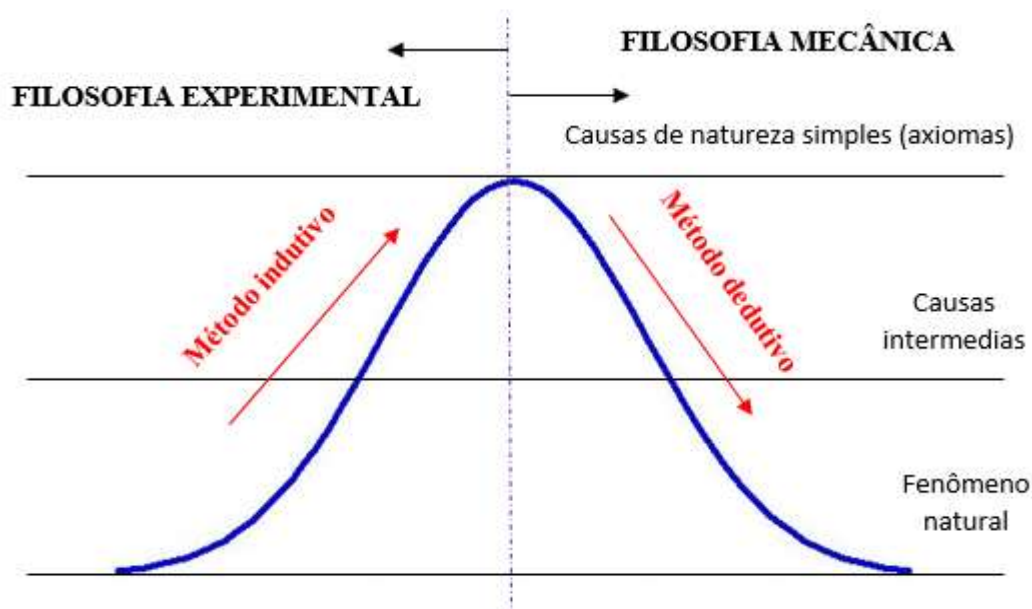
¹ Há uma razão na natureza para que exista algo em vez de nada. Isto, é uma consequência do grande princípio de que nada existe sem razão; da mesma forma em que deve haver, também, uma razão para que exista isto em vez de outra coisa (Leibniz, 1989c).

² O método científico consiste em chegar em conclusões sólidas a partir de um conjunto de princípios (axiomas ou leis) já aceitos, e cujos rigorosos argumentos, estão baseados em matemática e lógica (Pauling, 1970). Baseada nessa ideia é que Descartes estruturou o seu discurso do método (Descartes, 2010), começando do que é claro e evidente (causas mais simples), e começar uma rigorosa avaliação a partir delas.

³ É aqui que Francis Bacon faz ênfase em que fazer um experimento não significa dar uma conclusão final, senão repetir o fenômeno a quantidade de vezes necessárias para observar em detalhe o comportamento da natureza.

⁴ Chalmers (2012) defende a ideia que as causas intermédias foram as responsáveis da revolução científica e avanço da ciência, mais que o rigor lógico matemático. Exemplos disso, Robert Boyle e Blaise Pascal. Assim, devido às causas intermedias é que aparecem as conceptualizações.

Figura 30. Distribuição dos métodos indutivo e dedutivo segundo Francis Bacon e René Descartes, respectivamente⁵.



Fonte: Produção do próprio autor

O comportamento da natureza em um experimento envolve uma variedade de testes usando uma variedade de instrumentos, como foram apresentados na seção anterior. A habilidade para produzir um efeito experimental é importante, no entanto, de maior significância é a habilidade para variar as condições de teste até conseguir os efeitos desejados⁶.

A origem mecânica de algum fenômeno é apoiada por mecanismos imaginários, sempre que sejam consistentes com a evidencia experimental, isto é, que fossem capazes de reproduzir esse fenômeno, em forma tal que sejam compatíveis tanto com as leis de movimento quanto com outros fenômenos conhecidos (Boyle, 1991).

⁵ Parece que a natureza, por algum motivo desconhecido ainda, possui esta tendência (campana de Gauss) em todos os campos das nossas vidas. Isto também guarda relação com os passos 2 e 3 do método de Descartes: 1) evidencia, 2) análises, 3) sínteses e 4) enumeração (Descartes, 2010).

⁶ Nesta descrição se encaixa os experimentos de Boyle sobre pneumática. Ele usou alguns instrumentos tais como: seringas e barômetros para produzir fenômenos que podiam ser explicados apelando ao peso, pressão e elasticidade do ar (Boyle, 1991; Society and Transactions, 1666).

O conhecimento experimental necessita ser guiado por hipóteses, entretanto, a formulação de hipóteses, precisam que as definições sejam claramente enunciadas. Nesse contexto, o desenvolvimento da ignição e inflamabilidade de combustíveis, será encarada com definições, leis e proposições de grande importância histórica na mecânica corpuscular⁷.

5.1 DEFINIÇÕES

5.1.1 Definição I

Matéria é todo aquilo que possui duas características: extensão e impenetrabilidade (Joule, 1847).

A matéria é uma força passiva (Leibniz, 1695) a qual, é de dois tipos: primitiva e derivativa. A *força primitiva* de esforço ou resistência é chamada de *matéria prima*, isto significa que, um corpo não pode ser penetrado. Além disso, possui resistência ao movimento. A *força derivativa* de esforço ou resistência é chamada de *matéria secundaria*, e aparece quando um corpo pode ser colocado em movimento prejudicando o movimento de outro corpo atuando sobre ele. É neste momento que a qualidade de extensão é evidente⁸. Portanto, ser material é ser extenso, sólido, móvel, possuir inercia, atrair e ser atraído por outros corpos.

⁷ Esta mecânica corpuscular, é referida no sentido moderno, em que as forças são causas e efeitos em um mundo dinâmico. Na primeira versão da mecânica corpuscular, Descartes considerou que o movimento e as forças dos corpos são causados pela intervenção da mente, anjos e Deus. Baseado nesta ideia, Descartes acreditou que a expansão do universo era por causa da extensão em poder de Deus (Lynes, 1982).

⁸ *matéria prima* é definida em relação às qualidades de resistência e inercia e *matéria secundaria* é definida em relação às propriedades físicas de resistência e inercia, esta seria a massa de um corpo.

5.1.2 Definição II

A quantidade de matéria é a medida da mesma, que resulta da sua densidade e magnitude em conjunto (Newton, 1687).⁹

Para Leibniz a massa é a medida da inercia de um corpo (*def. I*). Nas meditações metafísicas¹⁰ é ressaltado que as substancias que existem em um mundo fenomenológico (ou real) possuem qualidade secundarias (cor, forma, textura, dureza) que são aparências só, porém podem ser identificadas pelos nossos sentidos, além de ser acessíveis experimentalmente (Boyle, 1991), por exemplo, massa dos líquidos e sólidos. Por outro lado, a quantidade de matéria é uma expressão mais ampla que envolve também aos gases.¹¹ No entanto, por simplicidade o termo massa será usado para referenciar à quantidade de matéria. Na visão de Descartes (1986) a quantidade de matéria não envolve consideração nenhuma de peso ou dureza (mais sólido ou menos sólido), senão que é baseada só na extensão.

⁹ A magnitude é referida à extensão do corpo (em termos de Descartes) ou tamanho no sentido moderno.

¹⁰ A unidade ou solidez dos corpos não existem realmente são simples aparências já que são privados de alma e é a alma a que conserva a identidade das coisas como ocorre com os humanos cuja alma é a encarregada de manter a unidade corporal. Leibniz em cartas escritas para Foucher e Arnauld defendia a sua posição: “Se os corpos são extensão ou matéria só (sem alma), então pode ser demonstrado que todos os corpos são fenômenos como o arco-íris ou parhelia (coroa formada ao redor do sol). Não há evidência de que Leibniz era consciente que a aparência de sólido dos corpos é devida à vibração dos seus corpúsculos ou átomos, essa vibração foi atribuída posteriormente, por (Newton, 1687), às forças atrativas e repulsivas na matéria. Para Lavoisier (1789) às forças repulsivas nos corpos eram devidas ao seu fogo interior por esse motivo cada partícula da matéria era empurrada continuamente sendo que, sem conexão nenhuma, não seria possível um estado sólido dos corpos na natureza, então deve existir alguma força que (sem saber qual é a sua causa) mantenha juntas as partes da matéria. Essa força, será chamada de força de atração.

¹¹ Lavoisier (1789) mostrou que era possível avaliar experimentalmente o peso de um gás, quando separou pela primeira vez o oxigênio do ar.

5.1.3 Definição III

A substancia é um ser capaz de ação (Leibniz, 1989b).

Uma substancia pode ser simples ou composta. A substancia simples é aquela que não tem partes nem extensão. A substancia composta é a reunião das substancias simples, ou das *Mónadas*¹². Monas é uma palavra grega que significa a Unidade, ou o que é um. Os compostos ou corpos são Multidões¹³; e as substancias simples – as Vidas, as Almas, os Espíritos – são Unidades. E é mesmo necessário que haja em todo lugar substancias simples, porque sem os simples não haveria compostas e, por consequência, toda a natureza está repleta de vida. Daqui, é que uma substancia composta também pode ser concebida como uma espécie homogênea de matéria (*prop. I*) com composição química definida (Pauling, 1970).

¹² Para Leibniz, a Mónada representa um átomo, não como sendo indivisível, senão como *átomo vital* o qual pode ser dividido ao infinito. Desta forma, a natureza e todos os fenômenos possuem uma sequência contínua ao infinito. Assim, é introduzido o conceito de diferença limite, isto é, o tamanho do átomo vital. A pesar que, a ideia do átomo vital, foi concebida desde um ponto de vista matemático, de alguma forma foi uma incrível aproximação do que atualmente conhecemos sobre o átomo, o qual já foi dividido em outras unidades fundamentais: elétron (J.J. Thomson), próton (Ernest Rutherford), nêutron (James Chadwick), pósitron e múon (Carl Anderson e Paul Dirac).

¹³ O átomo vital por ser muito pequeno é assumido por ser não extenso. Assim, quando é tomada uma quantidade considerável dessas unidades, por exemplo $6,02310^{23}$ átomos (número de Avogadro) é formada uma substancia composta (1 mol) sem extensão perceptível a um nível macroscópico. No entanto, a união de substancias compostas formando uma quantidade de matéria ou massa é considerada extensa (baseada na imagem sensorial).

5.1.4 Definição IV

Conatus é um esforço que acompanha à força natural (mónanda) implantada em todas as coisas pelo autor da Natureza (Leibniz, 1989a).

O conatus, também chamado de força primitiva, corresponde à alma ou forma substancial por esta razão está relacionada com as causas gerais, as quais não são suficientes para explicar os fenômenos. Assim, as forças primitivas pertencem ao reino da metafísica¹⁴ e não da ciência mecânica. O conatus é um atributo característico tanto da Mónada (*def. III*) quanto das leis de sua dependência funcional, as quais são reveladas quando a análise física e a síntese são completadas (Leibniz, 1989a)

5.1.5 Definição V

A quantidade de movimento é a medida do mesmo, que resulta da velocidade e da quantidade de matéria em conjunto (Newton, 1687).

O movimento do todo é a soma dos movimentos de cada uma das partes¹⁵. A quantidade de movimento também é chamada de *impetus*, o que é equivalente a um efeito total no corpo produzido por um esforço, isto é, a difusão ou continuidade do *conatus* a través da extensão do corpo (Leibniz, 1989a). Deve ser ressaltado que tanto o *conatus* quanto o *impetus* são entidades matemáticas.

¹⁴ Entenda-se ao reino da metafísica como o reino das matemáticas. Assim, a origem do conatus é vetorial.

¹⁵ O que é comumente chamado de movimento é a quantidade de movimento (Leibniz, 1989a).

5.1.6 Definição VI

A força morta da matéria é o poder de resistir, através do qual cada corpo, no que depende dele, persevera no seu estado de repouso ou de movimento uniforme ao longo de uma linha reta (Newton, 1687).

Essa força, também chamada de força de inatividade, é sempre proporcional ao seu corpo e não difere em nada da inercia da massa (*def. II*). Um corpo exerce essa força apenas na mudança do seu estado causada por outra força imprimida sobre ele; o exercício dessa força pode ser considerado tanto como resistência quanto como impetus¹⁶; resistência na medida em que, para conservar o seu estado, o corpo opõe-se à força imprimida; e impetus na medida em que o corpo, não cedendo facilmente à força imprimida por um outro, esforça-se para mudar o estado deste outro corpo. A este tipo de força pertencem as forças centrípetas, forças de gravitação ou forças centrífugas (Leibniz, 1989a).

5.1.7 Definição VII

A força imprimida é uma ação exercida sobre um corpo a fim de alterar seu estado, seja de repouso, seja de movimento uniforme em uma linha reta (Newton, 1687).

Essa força é externa, e consiste apenas na ação momentânea, e não permanece no corpo quando termina a ação. Pois um corpo mantém todo novo estado que ele adquire, somente por sua inercia. Mas as forças imprimidas têm origens diferentes tais como pressão (colisão com paredes), força centrípeta e força centrífuga.

¹⁶ A resistência está relacionada à sua existência no mundo fenomenológico (percebido sensorialmente), ou seja, está relacionado às suas propriedades físicas permitindo a interação com outros corpos. O impetus está relacionado com o corpo em si (desde o ponto de vista matemático), já que possui uma extensão (*def. I*) e, portanto, continuidade ou difusão do conatus (*def. IV*)

5.1.8 Definição VIII

Uma força centrípeta é aquela pela qual os corpos são dirigidos ou impelidos, ou tendem, de qualquer maneira para um ponto ou centro (Newton, 1687).

Essa força é tanto morta quanto imprimida dependendo de sua funcionalidade. Por exemplo, uma determinada quantidade de matéria possui um impetus e, portanto, uma tendência ao câmbio de lugar. No entanto, esse impetus também funciona como força imprimida (*def. VII*), já que trata de mudar o estado de um corpo atuando sobre ele (*def. VI*).

5.1.9 Definição IX

A força é uma particular forma de energia. Assim, toda força é causa, cuja ação produz um determinado efeito (Mayer, 1862).

Essa força, também chamada de força ativa ou *vis viva*¹⁷, é uma força vinculada ao movimento e, é o resultado da integral dos impetus momentâneos, isto é, que se torna perceptível em um intervalo de tempo. A força ativa é considerada uma força imprimida (*def. VII*) se atua sobre outro corpo. Dado o caráter dinâmico da força, três propriedades são sua essência: indestrutibilidade, convertibilidade e imponderabilidade¹⁸.

5.1.10 Definição X

Um fluido é qualquer corpo cujas partes cedem a qualquer força impressa sobre ele e, ao ceder, são movimentadas facilmente entre si (Newton, 1687)¹⁹.

¹⁷ A força ativa ($m V^2$) está constituída por duas forças: força primitiva ou conatus (*def. IV*) e força derivativa. A primeira existe em um mundo metafísico ou matemático e, a segunda existe no mundo real. No entanto, a função da segunda depende completamente da primeira, já que um *impetus* toma lugar.

¹⁸ A química apresenta em equações a relação causal entre os diferentes tipos de matéria, isto significa que, matéria como causa corresponde à matéria como efeito. Desta forma também pode ser dito que, força como causa corresponde à força como efeito.

¹⁹ Uma característica chave dos fluidos, como Pascal chegou entende-los, é que diferente aos sólidos, eles respondem às forças dirigidas transformando-as em isotrópicas, em virtude da sua continuidade e fluidez (Chalmers, 2012).

5.1.11 Definição XI

O calor específico molar de uma substancia é um tipo de força morta possuindo resistência e impetus, e que em um intervalo de tempo é convertida em força ativa permitindo a interação com outros corpos tanto internos quanto externos a essa substancia.

É assim que, o calor específico também chamado de fogo interno (Descartes, 1986; Lavoisier, 1965; Lynes, 1982) é o continuo movimento vibratório dos corpúsculos do corpo, cujo conatus (*def. IV*) gera uma força centrífuga do interior ao exterior (Leibniz, 1989a) e, a pressão atmosférica gera uma pressão contrária dando a aparência de solidez nos corpos. Portanto, um maior calor específico molar resulta na maior força necessária para separar as parículas do corpo.

5.1.12 Definição XII

A Energia de ionização é a força ativa (ou energia elétrica) necessária para arrancar elétrons de um átomo, transformando-o em íon positivo, já que todo espécime de matéria deve ser eletricamente neutro, isto é, igual número de prótons e elétrons (Pauling, 1970).

5.1.13 Definição XIII

Um sistema adiabático é aquele que não permite a entrada nem saída de calor.

Em uma reação química, a decomposição da substancia combustível provoca um aumento de pressão e temperatura, as quais são superiores às condições iniciais do sistema. Esta força será perdida nas frequentes colisões entre as moléculas e as paredes do sistema. Para garantir (idealmente) que um sistema seja adiabático no processo de combustão, é necessário que só uma fração das moléculas combustível reajam. A força dessas moléculas desintegradas será distribuída entre as moléculas de combustível não desintegradas e as moléculas de ar envolvidas na reação. Assim, é evitada as perdas de força (calor) devido à colisão com as paredes do sistema.

5.1.14 Definição XIV

A eletrificação por contato (CE) ou tribo-eletrificação é um fenômeno produzido pelo atrito entre duas ou mais substâncias, no qual haverá uma superposição de elétrons, consequentemente uma das substâncias ficará carregada positiva e a outra negativamente (Xu et al., 2018).

A substância que possui maior energia (*def. IX*) será a “doadora de elétrons”²⁰. A eletrificação por contato depende da temperatura, isto é a maior temperatura, maior será a intensidade de eletrificação. Esse fenômeno é produzido para temperaturas < 500 K. No entanto, para temperaturas na faixa de 423 – 500 K, a emissão termo-iônica dos elétrons é o efeito dominante, o que leva para uma diminuição da eletrificação. Isto significa que, há uma competição entre a superposição dos elétrons (tribo-eletrificação) e a emissão dos mesmos devido às elevadas temperaturas.

5.1.15 Definição XV

Um sistema heterogêneo é aquele que é tanto química quanto fisicamente heterogêneo.

Um sistema, composto de combustível misturado (em baixas proporções) com ar, é considerado como um sistema quimicamente heterogêneo já que, o combustível está distribuído de forma não uniforme, senão próximo do centro de um recinto confinado. Por tanto, qualquer ponto do sistema terá uma composição diferente (ou estará em proporções diferentes). A pesar que, em cada pequena região do sistema, há uma mesma condição de pressão e temperatura (sistema fisicamente homogêneo), se a massa específica muda por causa das diferentes composições, então o sistema também será um sistema fisicamente heterogêneo. Por fim, uma mistura combustível/ar é um sistema heterogêneo. Com tudo, um sistema heterogêneo é considerado em equilíbrio, se o seu estado não é perturbado por algum fator externo.

²⁰ O elétron com maior energia (ou livre) no átomo da substância A, pode transitar ao átomo da substância B, devido que, a velocidade de transição dos elétrons é muito maior que a velocidade dos átomos causada pelo aumento de temperatura. No caso de uma mistura combustível – ar no LII, a substância de maior força (ou energia) é o ar.

5.1.16 Definição XVI

A Concentração Limite de Oxigênio (CLO) é uma medida do equilíbrio em que se encontra a proporção diluente/combustível (relação de diluição).

Desde o ponto de vista matemático a CLO é uma medida de equilíbrio já que é representado por um ponto no plano $X - Y$. Desde o ponto de vista físico, este equilíbrio significa que ambas substâncias estão próximas da fonte de ignição. Uma diminuição na CLO produzirá uma mistura ar/combustível não inflamável.

5.1.17 Definição XVII

A ressonância das ligações químicas é um fenômeno que resulta na formação de uma estrutura híbrida da molécula. Isto é, as suas ligações entre átomos variam entre duas ou mais estruturas de ligações de valência (Pauling, 1970).

Por esse motivo, é difícil atribuir à molécula uma estrutura eletrônica simples de ligação de valência. A ressonância, é comum entre ligações tanto covalente (simples, dupla e tripla) quanto iônica. Por exemplo, CO_2 , é uma molécula ressonante porque sua ligação $C = O = C$, varia entre ligação simples e tripla.

5.1.18 Definição XVIII

A eletronegatividade é o poder de atração de elétrons que possui um elemento, através do qual, a quantidade de caráter iônico parcial da ligação pode ser estimada (Pauling, 1970).

A estimação do caráter iônico parcial da ligação atômica, é calculada com a tabela de escala de eletronegatividade dos elementos químicos (Pauling, 1970). Assim, a maior diferença entre as eletronegatividades de dois elementos resulta na formação de uma ligação iônica, a qual possui uma elevada energia e, conseqüentemente são mais estáveis. Por outro lado, a menor diferença entre as eletronegatividades resulta na formação de uma ligação covalente simples, o qual é menos estável podendo ser quebrado em uma reação química. Uma regra prática (mas não rigorosa) é assumir uma diferença, na escala de eletronegatividades, de 1,7 correspondente a uma ligação com 50% de caráter iônico (Pauling, 1970). Desta forma é avaliada a ressonância (def. XVII) na ligação atômica.

5.1.19 Definição XIX

O calor de combustão é uma força reativa (ou força potencial) produzida pela decomposição de uma molécula e, cujo atrito com outras moléculas gera calor, o qual será mais intenso dependendo da quantidade e tipo de ligação atômica.

5.2 LEIS DA NATUREZA

5.2.1 Lei I

Toda causa deve ser mais simples que o seu efeito (Newton, 1687).

5.2.2 Lei II

Todo corpo atua em virtude de sua forma e resiste em virtude de sua matéria
(Leibniz, 1989a)²¹

5.2.3 Lei III

Se o conhecido é ordenado, então o desconhecido também tem que ser ordenado
(Leibniz, 1989a).

5.2.4 Lei IV

Todo cambio na natureza, gradualmente e em forma continua (Leibniz, 1989c)

5.2.5 Lei V

Todo corpo continua em seu estado de repouso ou de movimento uniforme em uma linha reta, a menos que ele seja forçado a mudar aquele estado por forças imprimidas
(*def. VII*) sobre ele (Newton, 1687)²².

²¹ Desta forma devem ser consideradas dois tipos de forças: *Forças derivativas* e *Forças resistivas* com as quais pode ser questionado; o como um corpo resiste frente a outro em várias maneiras através de seus variados impulsos? Para essas forças derivativas aplicam as *Leis de ação* as quais são percebidas tanto pelos sentidos quanto na natureza.

²² Esta lei, conhecida como a *Lei da inercia*, foi enunciada pela primeira vez por Descartes (Le Monde ou Tratado da Luz) como a primeira lei do movimento.

5.2.6 Lei VI

Todos os movimentos no mundo são com frequência em uma linha curva ou em algum sentido circular. No entanto, cada uma de suas partes individualmente tendem sempre a continuar seu movimento em linha reta (Descartes, 1986)²³.

5.2.7 Lei VII

A mudança de movimento é proporcional à força imprimida (*def. VII*), e é produzida na direção da linha reta na qual aquela força é imprimida (Newton, 1687).

5.2.8 Lei VIII

A toda ação há sempre oposta uma reação igual ou, as ações mútuas de dois corpos um sobre o outro são sempre iguais e dirigidas a partes opostas (Newton, 1687), devido à elasticidade de suas partes (Leibniz, 1989a).

5.2.9 Lei IX

A quantidade de matéria e a quantidade de força são conservados na natureza (Descartes, 1986)

5.2.10 Lei X

Sem importar a natureza da força, uma vez que existe, não pode ser destruída (Mayer, 1862).

²³ Este enunciado corresponde à segunda lei do movimento de Descartes (1986).

5.2.11 Lei XI

O calor envolvido na formação de uma substancia (*def. III*) é igual ao calor envolvido na formação de cada um dos seus componentes, independentemente dos estágios da reação química e sem alteração das condições de pressão e temperatura (Leicester, 1951)²⁴

5.3 PROPOSIÇÕES

5.3.1 Proposição 1

A matéria toda é homogênea e, a variedade de formas percebidas surge dos arranjos simples de suas partículas componentes (Descartes, 1986)²⁵.

5.3.2 Proposição 2

Todo corpo, sem importar o seu tamanho, possui peso (Bernoulli *apud* Brush and Hall, 2003). A leveza relativa não é verdadeira leveza, senão aparente só, a qual surge da gravidade predominante dos corpos contíguos (Newton, 1687).

5.3.3 Proposição 3

As forças atrativas em todo corpo surgem das forças atrativas das partes, já que se a quantidades de matéria (*def. II*) é aumentada ou diminuída, também é aumentado ou diminuído esse poder (Newton, 1687).

²⁴ Esta lei, é conhecida como: “Lei da soma constante de calores” ou simplesmente “Lei de Hess” Usando essa lei, é possível calcular o calor de combustão de uma substancia que não haja sido medida diretamente. De forma intuitiva, a lei assume que o processo é adiabático.

²⁵ Na linguagem moderna, essa matéria homogênea é referida aos prótons. Dependendo do arranjo dos prótons, são identificados os átomos com um correspondente número atômico. Isto é, a identidade de um elemento. Por esse motivo, um elemento químico é definido como um tipo de matéria (*def. I*), composto por corpúsculos chamados de átomos e identificados por um número atômico (Pauling, 1970). Embora existam nêutrons, eles aparecem para formar os isótopos de alguns elementos e são considerados só na massa atômica.

5.3.4 Proposição 4

O repouso é o caso limite do movimento, isto é, o caso da desaparecimento de uma desigualdade ou movimento mínimo (Leibniz, 1989a).

5.3.5 Proposição 5

A consequência da *Lei V* da natureza, é que os corpos cujo movimento descreve uma linha curvada, a saber, que continuamente sejam desviados das linhas retas tangente as suas órbitas, são retidos nas suas trajetórias curvilíneas por uma força atuando continuamente (Newton, 1687).

5.3.6 Proposição 6

As causas procedem em uma sequência continua indo das mais compostas até as mais simples, e quando elas são alcançadas é impossível seguir progredindo, caso contrário não seriam as mais simples (Newton, 1687)²⁶.

5.3.7 Proposição 7

Há propriedades primarias nos corpos (*conatus e matéria prima*), (Leibniz, 1989a) e pelo fato mesmo de serem primarias não dependem das outras (Newton, 1687). No entanto, sendo primarias são comuns a todo corpo. Por tanto, as leis da natureza não podem ser derivadas delas (Leibniz, 1989a).

5.3.8 Proposição 8

Um corpo, submetido a duas forças simultaneamente, descreverá a diagonal de um paralelogramo no mesmo tempo em que ele descreveria os lados pela ação daquelas forças separadamente (Newton, 1687)²⁷.

²⁶ Isto corresponde ao passo 2 do método científico, a análises.

²⁷ Esta proposição é o primeiro corolário (em *Princípios Matemáticos de Filosofia Natural*) da *lei VII*.

5.3.9 Proposição 9

O centro comum de gravidade de dois ou mais corpos não tem seu estado de movimento ou repouso alterado pelas ações dos corpos entre si e, portanto, o centro comum de gravidade de todos os corpos agindo uns sobre os outros (excluindo ações externas e impedimentos) ou está em repouso, ou se move uniformemente em uma linha reta (Newton, 1687)²⁸.

5.3.10 Proposição 10

A pressão é a terceira força encarregada de prevenir a separação instantânea das partículas dos corpos. Desta forma, é possível obter substancias liquidas e gasosas na natureza (Lavoisier, 1965)²⁹.

5.3.11 Proposição 11

O movimento de corpos encerrados em um dado espaço são os mesmos entre si, esteja esse espaço em repouso, ou se movendo uniformemente em uma linha reta sem qualquer movimento circular (Newton, 1687)³⁰.

²⁸ Esta proposição é o quarto corolário (em Princípios Matemáticos de Filosofia Natural) da lei VII.

²⁹ Lavoisier, identifica como a primeira força ao Calórico. Considerado como uma substância, é o encarregado de penetrar nos corpos e originar uma *força de repulsão* entre suas partículas componentes. A segunda força é a *força de atração* entre partículas, a que causa a solidez nos corpos. Os diferentes estados da matéria, são originados pela interação entre as forças repulsivas e atrativas das substancias. Assim, é sabido que duas peças de gelo são derretidas se ambas são esfregadas em um vácuo, no entanto, é bem mais difícil transformar o gelo em água em um ambiente a alta pressão (Mayer, 1862). Por outro lado, o argônio foi usado para diminuir a razão de evaporação do fio metálico das lâmpadas incandescentes, evitando que os átomos de metal vaporizado se afastem do fio (Pauling, 1970). Esses exemplos, também mostram a impenetrabilidade da matéria (*def. I*)

³⁰ E sobre isso há uma prova clara. Em um navio, todos os movimentos acontecem da mesma maneira, esteja o navio em repouso, ou sendo conduzido uniformemente em uma linha reta. Esta proposição é o quinto corolário (em Princípios Matemáticos de Filosofia Natural) da lei VIII.

5.3.12 Proposição 12

A resistência de meios surge por duas causas: a) inércia da matéria do fluido, ou b) necessidade de lubricidade³¹. A resistência que é encontrada no ar, na água, no mercúrio e nos fluidos semelhantes que não são viscosos, é quase toda do primeiro tipo e não pode ser reduzida para um grau maior de sutileza, se a densidade e a inércia, às quais essa resistência é proporcional, mantiveram-se (Newton, 1687).

5.3.13 Proposição 13

Os corpos, ao atravessarem um fluido (o óleo na água, por exemplo), comunicam seu movimento a este aos poucos, e por esta transferência perdem seu próprio movimento e, ao perdê-lo, são retardados. Portanto, o retardo é proporcional ao movimento comunicado, e este, quando a velocidade do móvel é conhecida, é como a massa específica do fluido; assim o retardo ou resistência será igual à própria massa específica do fluido (Newton, 1687).

5.3.14 Proposição 14

A resistência de um fluido não pode ser retirada, a menos que a força imprimida pelo fluido nas regiões posteriores de corpo seja igual à força imprimida pelas partes anteriores do corpo no fluido; isto é, a menos que a velocidade relativa com a qual o fluido empurra o corpo seja igual à velocidade com a qual o corpo empurra o fluido. Portanto, a resistência dos fluidos originada de suas inércias (*def. I*) não podem ser eliminadas de forma alguma (Newton, 1687).

³¹ A resistência pela falta de lubricidade é bem pequena e quase não é observada nos fluidos comumente conhecidos, a menos que sejam viscosos como o óleo e o mel.

5.3.15 Proposição 15

Se corpos movidos de qualquer maneira entre si são impelidos na direção de linhas paralelas por forças acelerativas iguais, eles continuarão todos a mover-se entre si da mesma maneira, como se não tivessem sido impelidos por aquelas forças (Newton, 1687)³².

5.3.16 Proposição 16

Em um fluido, partes esféricas diferentes sofrem pressões iguais, pois as partes esféricas adjacentes pressionam umas às outras mutuamente e igualmente no ponto de contato (*Lei VIII*). Mas elas são pressionadas em todos os lados com a mesma força. Por tanto, quaisquer duas partes esféricas não adjacentes serão pressionadas com a mesma força, já que uma parte esférica intermediária pode tocar a ambas (Newton, 1687).

5.3.17 Proposição 17

Num recipiente inflexível ou rígido, um fluido não vai suportar uma pressão maior em um lado do que sobre outro, mas vai ceder a ela, e isso num intervalo de tempo, já que o lado rígido do recipiente não segue o fluido que cede. Mas o fluido, ao ceder, vai pressionar o lado oposto e, assim, a pressão vai tender em todos os lados para a igualdade. E como o fluido, tão logo se afaste da parte que é mais pressionada, é suportado pela resistência do recipiente no lado oposto, a pressão vai ser reduzida à igualdade em todos os lados, num momento de tempo (Newton, 1687).

³² Um tipo de força acelerativas é o calor fornecido por uma fonte externa, quem atuando igualmente (com respeito às quantidades dos corpos a serem movidos) e na direção de linhas paralelas, moverão (pela *lei VII*) todos os corpos igualmente (no que diz respeito à velocidade), e assim, nunca produzirão qualquer mudança nas posições ou movimentos dos corpos entre si.

5.3.18 Proposição 18

Se um fluido for composto de partículas que fogem umas das outras, e a densidade for como a compressão, as forças centrífugas das partículas serão inversamente proporcionais às distâncias de seus centros. E, inversamente, as partículas que fogem umas das outras com forças que são inversamente proporcionais às distâncias de seus centros, compõem um fluido elástico cuja densidade é como a compressão (Newton, 1687)³³.

5.3.19 Proposição 19

Uma pressão não é propagada através de um fluido em direções retilíneas exceto onde as partículas do fluido estão dispostas numa linha reta (Newton, 1687).

5.3.20 Proposição 20

Todo corpo vibrante num meio elástico propaga o movimento dos pulsos para diante, em todas as direções, mas num meio inelástico gera um movimento circular (Newton, 1687).

5.3.21 Proposição 21

Num corpo inelástico suas partes não podem ser condensadas pela pressão decorrente das partes vibrantes do corpo que vibra, o movimento será propagado num instante em direção às partes onde o meio cede mais facilmente, isto é, em direção às partes que o corpo vibrante deixaria vazia de outra forma (Newton, 1687)³⁴.

³³ Boyle tentou explicar esse fenômeno apelando à mecânica corpuscular, assumindo que os corpúsculos que compõem o ar funcionam como molas cuja violência de movimento dependerá da pressão exercida pela coluna de corpúsculos de ar acima deles (Anstey, 2002).

³⁴ É o mesmo caso de um corpo lançado num meio qualquer. Um meio cedendo aos projéteis não se afasta *in infinitum*, mas com um movimento circular dá uma volta até os espaços que o corpo deixa atrás de si (Newton, 1687). Um exemplo similar foi usado por Descartes (1986) em defesa da sua proposição que a única forma de evitar um vazio é um movimento circular (*Lei VI*) (Lynes, 1982).

5.3.22 Proposição 22

É um erro pensar que a agitação das partes da chama conduz à propagação de uma pressão em direções retilíneas através de um meio ambiente. Tal pressão origina-se não apenas da agitação das partes da chama, mas da dilatação do todo (Newton, 1687).

5.3.23 Proposição 23

A causa que provoca o levantamento de um corpo é uma força, então o seu efeito (o corpo levantado) também é uma força (*def. IX*). Portanto, em forma geral pode ser concebido que: a separação em espaço de objetos é uma força, a qual é chamada de força de caída e, está relacionada ao movimento (*def. V*) como causa e efeito, isto é, à medida que se perde em espaço vai-se ganhando em movimento.³⁵ Tanto a força de caída quanto o movimento são forças (Mayer, 1862).

5.3.24 Proposição 24

Da mesma forma em que o calor aparece como efeito da diminuição do volume de um corpo e finalização do movimento, também o calor desaparece como causa, quando os seus efeitos são produzidos em forma de movimento, expansão ou levantamento de um peso. Portanto, o calor é uma força que pode ser transformada em efeito mecânico (Mayer, 1862)³⁶.

³⁵ A perda em espaço significa um caminho percorrido na caída, por tanto, uma integral do impetus do corpo em um intervalo de tempo (*def. IX*), ou seja, a força ativa. Em analogia com os gases contidos em um recinto, se aumenta a pressão, menor espaço a ser percorrido haverá entre a superfície sólida e a molécula mais próxima, portanto, maior frequência de colisões será originado. A expansão é do centro para fora (*prop. 17*).

³⁶ Mayer tinha demonstrado que, o aumento de temperatura da água é produzido quando esta é agitada de forma violenta. A água aquecida (de 12 até 13°C) possui um maior volume depois de ter sido agitada. A pergunta lógica é: De onde provém essa quantidade de calor que aparece pelas repetidas agitações (em forma circular) e, que existe no mesmo aparelho sem ter sido identificado antes?

A pesar que Mayer fez contribuições significativas para entendermos as forças da natureza e como elas estão relacionadas, ele não reconheceu que o efeito mecânico é uma força ativa. Tempo depois seria Joule quem identificaria que a conversão da força ativa em calor (*prop. 26*) é devida ao atrito (*prop. 25*).

5.3.25 Proposição 25

A força ativa com frequência é transformada em calor através do atrito. Todo corpo que seja esfregado com outros, é inevitavelmente aquecido, incluso através de um espaço de separação entre eles. Portanto, o calor pode ser transformado em força ativa e atração através de um espaço (Joule, 1847).

5.3.26 Proposição 26

A força ativa, força de atração e calor são transformadas mutuamente. Nesta conversão nunca nada é perdido. A mesma quantidade de calor sempre será transformada na mesma quantidade de força ativa. Esta equivalência é aplicável a todas as circunstancias (Joule, 1847).

5.3.27 Proposição 27

O incremento na velocidade de rotações das partículas resultará em um aumento da temperatura, a qual poderá ser distribuída aos corpos circundantes, sendo este fenômeno chamado de condução. A velocidade das partículas, continuamente incrementado, tendem a afastar-se entre si em consequência da força centrífuga superando a atração existindo entre elas (Joule, 1847)³⁷.

5.3.28 Proposição 28

A interação entre a corrente elétrica e uma substancia química resulta na formação de compostos iônicos (Joule, 1847; Pauling, 1970)

³⁷ Isto corresponde ao esforço interior (*def. IV*) ou forma substancial (*def. III*). A atração das partículas é referida à pressão exterior (*prop. 10*).

5.3.29 Proposição 29

Na combustão, o calor gerado consiste na força ativa (ou reativa) produzida pela potente atração, em um espaço, da molécula de oxigênio para o combustível. Desta forma, essa teoria pode ser aplicada para uma grande variedade de fenômenos termoquímicos (Joule, 1847; Lavoisier, 1965).

5.3.30 Proposição 30

As colisões, entre as moléculas de gás combustível e moléculas de oxigênio, são quimicamente efetivas. Essas colisões ocorrem só nas vizinhanças da fonte de ignição, provocando uma reação química que será visível em forma de auréola, cujo tamanho depende da quantidade e natureza do gás presente (Burgess and Wheeler, 1911).

5.3.31 Proposição 31

Examinando a filosofia e não as artes, e escrevendo não sobre as potências manuais, mas naturais, considero principalmente aquelas coisas que se referem à gravidade, levidade, força elástica, resistência dos fluidos e forças desse tipo, sejam *atrativas ou repulsivas* (Newton, 1687)³⁸.

³⁸ Esta forma de proceder foi adotada por Lavoisier, quando identificou três tipos de forças que em interação produzem os três estados da matéria: sólido, líquido e gás. Assim, a força de repulsão foi atribuída o calórico, a força de atração foi atribuída à natureza em si das partículas dos corpos e a terceira força foi atribuída à pressão atmosférica (*Prop.10*). Em qualquer caso, a pressão é a força responsável pela existência desses três estados na matéria.

5.3.32 Proposição 32

Uma molécula ressonante (*def. XVII*) possui ligações com uma determinada quantidade de caráter iônico. Essas ligações são chamadas de *ligação covalente com caráter iônico parcial*. Esse evento faz que um átomo da molécula seja carregado positiva ou negativamente (Pauling, 1970).

5.3.33 Proposição 33

A intensidade do atrito depende da massa do corpo, isto é, um maior peso, resultará em uma maior superposição dos elétrons. Isto é evidente quando um corpo é arrastado pelo chão. Se o corpo é mais pesado, a dificuldade para movê-lo é maior devido a sua adesão no chão. Essa dificuldade aumenta com a rugosidade da superfície³⁹.

5.3.34 Proposição 34

O oxigênio é uma molécula diatômica com inusual estrutura eletrônica, isto é, possui uma ligação covalente e 2 elétrons livres, os que são responsáveis pelo paramagnetismo do oxigênio. Os elétrons livres são os responsáveis pela cor azul no oxigênio líquido (Pauling, 1970)⁴⁰.

³⁹ No Apêndice J.3 pode ser encontrado um exemplo desta proposição. Foi observado que uma substância combustível com maior peso molecular precisa de menor quantidade de matéria para ser carregado negativamente e, produzir uma potente atração (*prop. 29*) da molécula ionizada de oxigênio (*def. XII*).

⁴⁰ No entanto, a força de atração entre os átomos de oxigênio, é maior que de uma ligação covalente simples. Isto mostraria que os elétrons livres se encontram formando uma ligação de tipo especial. Assim, é assumido que o oxigênio possui uma ligação covalente e 2 ligações de 3 elétrons: $O \equiv O$

5.4 DEPENDENCIA DA TEMPERATURA

Para que haja ignição de uma mistura ar/combustível é não só necessária a presença dos três elementos do triangulo de combustão: combustível, oxidante e fonte de ignição, é também indispensável que estejam em adequadas proporções ar/combustível. Uma vez alcançadas essas condições, a ignição e consequente propagação da chama dependerá de:

a) Intensidade e tempo de duração da fonte de ignição; a que ionizará as moléculas de oxigênio (*def. XII*). A equação. (36), é usada no cálculo da quantidade de moléculas de oxigênio a ser ionizadas. O detalhe da dedução desta equação é mostrado no Apêndice C.

$$n_{O_2} = 0.20 \left(\frac{1}{6} \rho_{ar} \pi D^3 \right) (\overline{PM}_{ar})^{-1} \quad (36)$$

Sendo; n_{O_2} : número de moles de oxigênio, ρ_{ar} : densidade do ar ($kg\ m^{-3}$), D : distancia de separação entre eletrodos (m), $\overline{PM}_{ar}$: peso molecular do ar ($kg\ kmol^{-1}$). Os elétrons arrancados são os de maior instabilidade, isto é, elétrons do orbital mais afastado do núcleo. Assim, as energias mínima e máxima para ionizar uma molécula de oxigênio serão $1313,942\ kJ\ mol^{-1}$ e $84078,3\ kJ\ mol^{-1}$, respetivamente.

b) Peso molecular; o que indica se uma substancia é mais leve ou mais pesada que outra (*prop. 2*). Este fator é de grande importância para conseguir colocar a substancia combustível nas vizinhanças da fonte de ignição. Isto significa que, quanto mais pesado seja um mol de combustível, menor quantidade de matéria será necessária para alcançar as vizinhanças da fonte de ignição (ver Apêndice J.3). Como mostrado na Figura 8, peso molecular e calor de combustão (*def. XIX*) do combustível são diretamente proporcionais. Além disso, calor de combustão e limites de inflamabilidade são inversamente proporcionais, como mostrado na Figura 4.

c) Temperatura de teste; a que indica a intensidade da força externa (ΔQ) que agitará a mistura combustível – ar através de sucessivos impactos com as paredes do sistema, transformando-as em efeito mecânico (*prop. 24*). Uma vez criada está força (*Lei X*), é conservada dentro do sistema (*Lei IX*). Logicamente a substancia (*def. III*) de maior impetus (*def. V*) possuirá maior força ativa (*def. IX*), já que a soma das partes é igual ao total (*def. V*).

Juntando esses três fatores, é obtida a equação. (37):

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + \Delta Q = k \quad (37)$$

Sendo; $n_{LII_{T_1}}$: número de moles no LII à temperatura T_1 , ΔH_c : calor de combustão do combustível ($kJ\ mol^{-1}$), ΔQ : intensidade de uma força externa ao sistema, k : constante. O desenvolvimento matemático da equação (37) resulta na equação (38). O detalhe da dedução é mostrado no Apêndice D.

$$LII_{T_2} = LII_{T_1} - \frac{100 \overline{C}_{P_{mist.}} (T_2 - T_1)}{\Delta H_c} \quad (38)$$

Sendo; T_1, T_2 : temperaturas inicial e final, respetivamente (K), LII_{T_1} : Limite de Inflamabilidade Inferior à temperatura T_1 (%), LII_{T_2} : Limite de Inflamabilidade Inferior à temperatura T_2 (%), $\overline{C}_{P_{mist.}}$: calor específico molar da mistura ar – combustível ($kJ\ kmol^{-1}K^{-1}$).

Os efeitos da temperatura sobre os LIIs, são pouco perceptíveis aplicando a equação (38). Isto é uma consequência de considerar que a temperatura de chama adiabática é constante nos LIIs. No entanto, em algumas substancias a temperatura de chama adiabática diminui com aumento da temperatura (Rowley et al., 2011). Portanto, o coeficiente do calor específico molar da mistura dependerá da composição química das substancias envolvidas na mistura inflamável.

Rowley et al. (2011) modificaram a equação (38) pela equação (39) obtendo melhores predições dos LIIs com a variação da temperatura.

$$LII(T_2) = LII(T_1) - \frac{(\gamma - 1) \overline{C}_{P_{mist.}} (T_2 - T_1)}{(-\Delta H_c)} \quad (39)$$

Sendo, γ : inclinação da reta na equação (40):

$$T_{ad.} = \gamma t + b \quad (40)$$

Sendo; $T_{ad.}$: temperatura de chama adiabática (K), t : temperatura de teste ($^{\circ}C$), b : interseção com o eixo y . No entanto, γ é uma função do número de carbonos da substância combustível como mostrada na equação. (41):

$$\gamma = -0,0125n_c^2 - 0,779 \quad (41)$$

Sendo; n_c : número de carbonos na substância combustível. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,917, usando 17 compostos. Essa relação é natural, já que as ligações C – C são as mais fracas na estrutura molecular das substâncias combustíveis (350 kJ mol^{-1}), por tanto, seriam as mais afetadas em uma colisão das moléculas de oxigênio com as moléculas combustível (*prop. 30*).

Neste estudo, o coeficiente do $\overline{C}_{P_{mist.}}$ na equação (38) foi multiplicado por 10. Assim, os efeitos da temperatura sobre os LIIs foram avaliados com a equação (42).

$$LII_{T_2} = LII_{T_1} - \frac{1000\overline{C}_{P_{mist.}}(T_2 - T_1)}{(\Delta H_c)_{Jet-XX}} \quad (42)$$

Sendo; $(\Delta H_c)_{Jet-XX}$: calor de combustão da mistura *Jet – XX* (kJ mol^{-1}), que é calculado pela equação (43), também chamada de Lei de Hess (*Lei XI*).

$$(\Delta H_c)_{Jet-XX} = x_{QAV-1}(\Delta H_c)_{QAV-1} + x_{etanol}(\Delta H_c)_{etanol} \quad (43)$$

Sendo; $(\Delta H_c)_{QAV-1}$, $(\Delta H_c)_{etanol}$: calor de combustão do querosene de avião e etanol, respectivamente, x_{QAV-1} , x_{etanol} : concentração molar do querosene de avião e etanol, respectivamente.

O calor específico molar (*def. XI*) da mistura envolve tanto ar quanto combustível. No caso mais geral, um gás inerte pode ser incluído na mistura. Assim, $\overline{C}_{P_{mist.}}$ é calculado pela equação (44):

$$100\overline{C}_{P_{mist.}} = LII\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + I\overline{C}_{P_{inerte}} + (100 - LII - I)\overline{C}_{P_{ar}} \quad (44)$$

Sabendo que:

$$\overline{C}_{P_{Jet-XX}} = x_{QAV-1} \overline{C}_{P_{QAV-1}} + x_{etanol} \overline{C}_{P_{etanol}} \quad (45)$$

$$IG = 100 P_{inerte} (P_{teste})^{-1} \quad (46)$$

$$\overline{C}_{P_{ar}} = 0,20 \overline{C}_{P_{O_2}} + 0,80 \overline{C}_{P_{N_2}} \quad (47)$$

Sendo; $\overline{C}_{P_{Jet-XX}}$, $\overline{C}_{P_{inerte}}$, $\overline{C}_{P_{ar}}$: calor específico molar do combustível *Jet – XX*, gás inerte e ar, respetivamente, *LII*: concentração de combustível *Jet – XX* (%) na mistura inflamável *Jet – XX/ar/gás inerte*, *IG*: concentração de gás inerte (%) inserido no sistema, que é calculado pela lei de pressões parciais de Dalton (Eq. 46), P_{inerte} : pressão de gás inerte (kPa), P_{teste} : pressão de teste (kPa). A equação (45) é consequência direta da Lei de Hess (ver Apêndice E). A equação (47) representa a composição do ar sintético usado nos testes de inflamabilidade. Em casos de ausência de gás inerte no sistema, $\overline{C}_{P_{mist.}}$ é calculado pela equação (48):

$$\overline{C}_{P_{mist.}} = x_{comb.} \overline{C}_{P_{Jet-XX}} + (1 - x_{comb.}) \overline{C}_{P_{ar}} \quad (48)$$

O calor específico molar de cada substância ($\overline{C}_{P_{sub.}}$) é uma função da temperatura. Ambas magnitudes estão relacionadas pela equação (49) e cujos coeficientes são aqueles do Glenn – Nasa (McBride, Zehe e Gordon, 2002) mostrados na Tabela 12

$$\overline{C}_{P_{sub.}}(T) = \bar{R}[a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4] \quad (49)$$

$\overline{C}_{P_{sub.}}(T)$ está em unidades de ($kJ \text{ kmol}^{-1} K^{-1}$).

Tabela 12 – Coeficientes Glenn – Nasa para cálculo de $\overline{C_{p_{sub}}}$ de diferentes espécies químicas ($200 \leq T < 1000 \text{ K}$).

Substância	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
QAV – 1	$-6,0687 \times 10^5$	$8,3283 \times 10^3$	$-4,3123 \times 10^1$	$2,5724 \times 10^{-1}$	$-2,6293 \times 10^{-4}$	$1,6450 \times 10^{-7}$	$-4,6453 \times 10^{-11}$
Etanol	$-2,3428 \times 10^5$	$4,4792 \times 10^3$	$-2,7448 \times 10^1$	$1,0887 \times 10^{-1}$	$-1,3053 \times 10^{-4}$	$8,4373 \times 10^{-8}$	$-2,2345 \times 10^{-11}$
N ₂	$2,2104 \times 10^4$	$3,8185 \times 10^2$	$6,0827 \times 10^0$	$-8,5309 \times 10^{-3}$	$1,3846 \times 10^{-5}$	$-9,6258 \times 10^{-9}$	$2,5197 \times 10^{-12}$
O ₂	$-3,4256 \times 10^4$	$4,8470 \times 10^2$	$1,1190 \times 10^0$	$4,2939 \times 10^{-3}$	$-6,8363 \times 10^{-7}$	$-2,0234 \times 10^{-9}$	$1,0390 \times 10^{-12}$
CO ₂	$4,9437 \times 10^4$	$-6,2641 \times 10^2$	$5,3017 \times 10^0$	$2,5038 \times 10^{-3}$	$-2,1273 \times 10^{-7}$	$-7,6900 \times 10^{-10}$	$2,8497 \times 10^{-13}$

5.5 DEPENDENCIA DA PRESSÃO

A pressão é um dos fatores que pode afetar os limites de inflamabilidade. Zabetakis (1965) reportou que os LIIs de hidrocarbonetos tais como pentano, hexano e heptano, diminuem levemente na faixa de pressões 100 – 300 mmHg, permanecendo constantes na faixa de 300 – 800 mmHg. Cowards e Jones (1952) reportaram que em pressões inferiores à atmosférica, os LIIs aumentam e os LIS diminuem chegando em um ponto comum a ambos. Glukhov, Shebeko, Shebeko, & Zuban, 2020) reportaram que a concentração de H_2 no LII aumenta com a diminuição da pressão até ~0,3 kPa depois deste ponto não há mais inflamabilidade, sem importar a quantidade de substância combustível inserida no sistema. Zabetakis (1965), sugeriu que os limites de inflamabilidade variam linearmente com o logaritmo da pressão inicial como mostrado nas Eqs. (10) e (11). Portanto, pesquisas que abordarem a influência da pressão sobre os LIIs indicam que à medida que diminui a pressão, o LII aumenta levemente. Neste trabalho, para a formulação da influência da pressão sobre os LIIs, é considerado um sistema contendo misturas combustível – ar – gás inerte, cuja concentração limite aumenta com a diminuição da pressão. A seguinte suposição é feita: *a concentração de gás inerte (x_{inerte}) usada para afastar a concentração de mistura inflamável ($x_{ar/comb.}$) longe da fonte de ignição, é igual ao incremento (F) na concentração de combustível para que a mistura inflamável ($x_{ar/comb./inerte}$) volte às vizinhanças da fonte de ignição⁴¹. Esta suposição é escrita matematicamente na equação (50):*

causa → efeito

$$x_{IG}(x)_{comb./ar} = F(x)_{comb./ar/inerte} \quad (50)$$

Sendo; x_{IG} : concentração molar de gás inerte, $(x)_{comb./ar}$: concentração molar da mistura combustível – ar, $(x)_{comb./ar/inerte}$: concentração molar da mistura combustível – ar – inerte, F : fator de incremento.

⁴¹ Uma mistura inflamável pode ser afastada ou aproximada da fonte de ignição dependendo da interação das substâncias existentes no sistema. Este fenômeno será explicado em maior detalhe na seção de resultados e discussão.

Por outro lado, baseado em evidencia experimental, a pressão tem pouca influência sobre os LIIs, isto é, à medida que a pressão diminui, o incremento na concentração de combustível é pouco perceptível. Portanto, é possível escrever a equação. (51):

$$\Delta_P(x_{IG}x_{comb/ar}) \approx 0 \quad (51)$$

Usando, as equações (50) e (51), os efeitos da pressão inicial sobre os LIIs são calculados com a equação (52). O detalhe do desenvolvimento da equação (52) encontra-se no Apêndice F.

$$LII_P = LII_{P_0} + \frac{1}{100} \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}}}{x_{N_2} \bar{C}_{p_{N_2}}} \right] \quad (52)$$

Sendo; LII_P : LII (%) à pressão P , LII_{P_0} : LII (%) à pressão inicial P_0 , P_0 : pressão inicial (101,325 kPa), P_{teste}, P_{inerte} : pressão de teste e de gás inerte, respectivamente (kPa), x_{inerte}, x_{N_2} : concentração de gás inerte e N_2 , respectivamente (%), $\bar{C}_{p_{inerte}}, \bar{C}_{p_{N_2}}$: calor específico de gás inerte e N_2 , respectivamente ($kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$).

A avaliação dos efeitos da pressão sobre os LIIs sem presença de um gás inerte é realizada substituindo $x_{inerte} = 0$ e $P_{inerte} = 0$ na equação (52). Desta forma, a equação (53) é obtida:

$$LII_P = LII_{P_0} + \frac{1}{100} \ln \left(\frac{P_0}{P_{teste}} \right) \quad (53)$$

5.6 TEORIA DAS FORÇAS ATRATIVAS E REPULSIVAS NA IGNIÇÃO POR FAÍSCA

O entendimento físico e consequente formulação matemática desta teoria, será baseada na filosofia natural. Assim, procedendo de maneira lógica, cada enunciado será apoiado pelas definições, leis e proposições anteriormente descritos. Esta forma de proceder, é recomendada por Descartes (2010) e Newton (1687), já que é o único caminho para entender verdadeiramente o comportamento da natureza.

A ignição por faísca na combustão, é um fenômeno complexo e pouco entendido na atualidade. No entanto, indo de causas simples até os efeitos naturais (método dedutivo-sintético), tenta-se entender de melhor forma, as interações moleculares entre substâncias as quais favorecem à ignição e consequente propagação da chama nas concentrações limite tanto inferior quanto superior.

A força centrífuga das moléculas (*prop. 18 e 27*) gera um continuo movimento circular (*Lei VI*) e, consequente efeito mecânico (*prop. 24*), a qual será mais intensa à medida que a força externa (calor) seja maior (*prop. 26*). É necessário que a fonte de ignição esteja localizada próxima do centro de gravidade do sistema, já que todas as moléculas tendem para esse centro (ver Apêndice J.2). No entanto, isto vai depender da natureza das substâncias cujas propriedades tais como: tamanho, forma (*prop. 1 e def. III*) e força ativa (*def. IX*) terão grande influência, especialmente naquela que possua menor impetus (*def. V*). Deste tipo, é a substância combustível, já que no LII há menor quantidade de combustível que de ar. Na formulação da teoria das forças atrativas e repulsivas, serão considerados dois tipos de processos: a) processo à pressão constante e b) processo a volume constante. Isto, assumido que as moléculas de combustível se encontram nas vizinhanças da fonte de ignição e em uma concentração adequada para a ignição (*prop. 30*).

Um sistema heterogêneo (*def. XV*), formado por uma mistura combustível – ar, possui uma força centrífuga que é conservada nesse sistema (*Lei IX e X, prop. 24 e 26*). Essa força ativa será incrementada (ou reativada) por uma força imprimida (*def. VII*) que surgirá da ionização das moléculas de oxigênio (*def. XII*) e consequente decomposição das moléculas de combustível (*prop. 29*). A força reativa (*def. XIX*), dependerá da quantidade de matéria (*def. II*) formando a substância combustível⁴², isto é, $x_f F_{fm}$, sendo; x_f : fração molar do combustível, F_{fm} : força reativa gerada pela decomposição da molécula combustível.

⁴² Naturalmente, essa matéria também possui uma força contida nas ligações entre átomos da molécula combustível. A decomposição da substância combustível ocorre quando a força de atração da molécula de oxigênio é superior às forças de ligação.

Parte do sistema não ocupado pelas moléculas combustível, estaria ocupado pelas moléculas de ar, isto é, $(1 - x_f)F_{am}$, sendo; F_{am} : força ativa das moléculas de ar, a que será evidenciada no calor específico molar (*def. XI*).

Como primeira aproximação do fenômeno ⁴³, é considerado um pequeno sistema adiabático (*def. XIII*) formado por uma mistura inflamável nas vizinhanças da fonte de ignição (*prop. 30*) e, cujo volume é constante, o que significa que no momento da ignição, a frente de chama será limitada pelas outras moléculas tanto de ar quanto de combustível não desintegrado. Levando em conta, que cada molécula de combustível está rodeada pelas moléculas de ar, a força originada pela decomposição de uma fração das moléculas de combustível (F_{Bm}), será transmitida às moléculas de ar (F_{am}) e dessas, às moléculas de combustível não desintegradas (F_{Um}) (*prop. 27*), como mostrado na Figura 30a.

Portanto, em um processo a volume constante, só uma fração do total de moléculas combustível no LII, serão desintegradas pelas moléculas de oxigênio ionizadas (*def. XII*). Usando a lei de Hess (*Lei XI e def. IX*), a formulação matemática do fenômeno é escrita na equação (54):

causa → efeito

$$x_{LII}(F_{Bm} - F_{Um}) = (1 - x_{LII})F_{am} \quad (54)$$

$$x_{LII} \left(\frac{F_{Bm}}{F_{am}} - \frac{F_{Um}}{F_{am}} \right) = (1 - x_{LII}) \quad (55)$$

Sendo; F_{Bm} : força reativa das moléculas de combustível desintegradas, F_{Um} : força ativa das moléculas de combustível não desintegradas (empurradas pelas moléculas de ar), x_{LII} : concentração molar de combustível no LII. As moléculas de ar afastam, da zona das forças reativas, às moléculas de combustível não desintegradas, portanto, a relação (F_{Um}/F_{am}) será chamada de **relação de repulsão** (*prop.31*) do combustível não desintegrado (R_{UR}), em consequência a relação (F_{Bm}/F_{am}) será chamada de **relação de atração** (*prop.31*) do combustível para a combustão (R_{CA}). Substituindo esses termos na equação (55):

⁴³ Isto faz parte da **filosofia reducionista** de Boyle, em que considera que as explicações e leis da natureza identificadas a nível macroscópico podem ser extrapoladas para o nível microscópico por analogia. A proposta das leis independentes da escala, é encontrada na obra: “Excelência da filosofia mecânica” (Boyle, 1991). Como consequência são obtidas as propriedades específicas da matéria como: densidade ou massa específica.

$$x_{LII}(R_{CA} - R_{UR}) = (1 - x_{LII}) \quad (56)$$

Reorganizando a equação (56), resulta a equação (57):

$$x_{LII} R_{UR} + (1 - x_{LII}) = x_{LII} R_{CA} \quad (57)$$

Por outro lado, a avaliação dos LIS será realizada assumindo as mesmas considerações do LII. Portanto, a formulação matemática para o LIS é escrita na equação (58):

causa → efeito

$$x_{LIS}(F_{Bm} - F_{Um}) = (1 - x_{LIS})F_{am} \quad (58)$$

Sendo; x_{LIS} : concentração molar de combustível no LIS. O oxigênio contido no ar, já possui uma força ativa. No entanto, no LIS, o fator limitante para a propagação da chama é o oxigênio (ver Figura 30c), que na interação com o combustível desintegrado, sua força ativa vira uma força reativa (F_{O_2}), cuja intensidade depende da concentração disponível de oxigênio, isto é, $x_{O_2}(1 - x_{LIS})$. Com base nesse fator, a expressão $x_{LIS} F_{Bm}$ será substituída por $x_{O_2}(1 - x_{LIS})F_{O_2}$, como mostrado na equação (59):

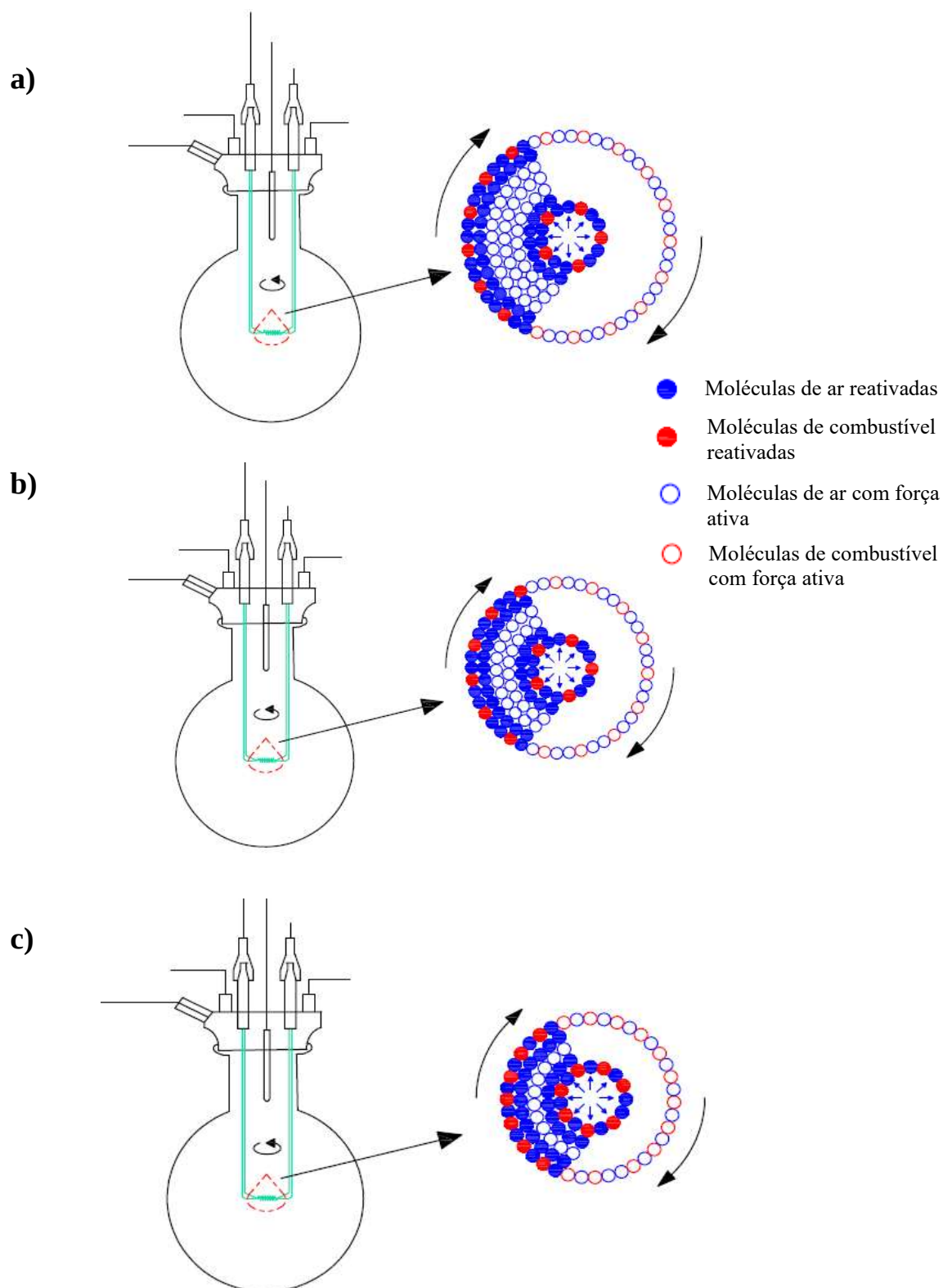
$$x_{O_2}(1 - x_{LIS})F_{O_2} - x_{LIS} F_{Um} = (1 - x_{LIS})F_{am} \quad (59)$$

Sendo; x_{O_2} : concentração de oxigênio no ar (0,20). Dividindo a equação (59) por F_{am} , resulta a equação (60):

$$x_{LIS} \left(\frac{F_{Um}}{F_{am}} \right) + (1 - x_{LIS}) = x_{O_2}(1 - x_{LIS}) \left(\frac{F_{O_2}}{F_{am}} \right) \quad (60)$$

Da mesma forma que o LII, a relação (F_{O_2}/F_{am}) será chamada de **relação de atração** (*prop. 31*) para a combustão respeito ao oxigênio $[(R_{CA})_{O_2}]$. Substituindo esse termo na equação (60), resulta a equação (61):

Figura 31. Distribuição de moléculas da mistura combustível – ar no: a) LII, b) estequiométrica, c) LIS



Fonte: Produção do próprio autor

$$x_{LIS} R_{UR} + (1 - x_{LIS}) = x_{O_2}(1 - x_{LIS})(R_{CA})_{O_2} \quad (61)$$

A força ativa é um tipo de energia (*def. IX*), portanto, para uma avaliação numérica, as relações de atração e repulsão das equações (56) e (61), podem ser escritas como:

$$R_{CA} = \left(\frac{F_{Bm}}{F_{am}} \right) = \frac{\Delta H_c}{\bar{C}_{v_{ar}}(T_{ig.} - T_0)} \quad (62)$$

$$R_{UR} = \left(\frac{F_{Um}}{F_{am}} \right) = \frac{\bar{C}_{v_f}(T_{ig.} - T_0)}{\bar{C}_{v_{ar}}(T_{ig.} - T_0)} \quad (63)$$

$$(R_{CA})_{O_2} = \left(\frac{F_{O_2}}{F_{am}} \right) = \frac{\bar{C}_{v_{O_2}}(T_{ig.} - T_0)}{\bar{C}_{v_{ar}}(T_{ig.} - T_0)} \quad (64)$$

Sendo; ΔH_c : calor de combustão do combustível ($kJ \text{ kmol}^{-1}$), $\bar{C}_{v_{ar}}, \bar{C}_{v_{O_2}}, \bar{C}_{v_f}$: calor específico molar a volume constante do ar, oxigênio e combustível ($kJ \text{ kmol}^{-1} K^{-1}$), respectivamente, $T_{ig.}$: temperatura de ignição ou de teste (K), T_0 : temperatura inicial (273,15K). No início das formulações de LII e LIS, foi considerado que as concentrações de combustível são adequadas para a ignição e consequente propagação da chama. Nesse caso, o processo a volume constante, foi tomado como sendo um estado momentâneo do processo a pressão constante (*prop. 4*). Assim, as equações. (62), (63) e (64) podem ser escritas como as equações (65), (66) e (67):

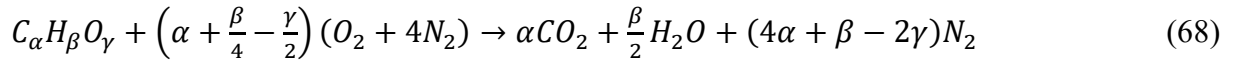
$$R_{CA} = \left(\frac{F_{Bm}}{F_{am}} \right) = \frac{\Delta H_c}{\bar{C}_{p_{ar}}(T_{AFT} - T_t)} \quad (65)$$

$$R_{UR} = \left(\frac{F_{Um}}{F_{am}} \right) = \frac{\bar{C}_{p_f}(T_{AFT} - T_t)}{\bar{C}_{p_{ar}}(T_{AFT} - T_t)} \quad (66)$$

$$(R_{CA})_{O_2} = \left(\frac{F_{O_2}}{F_{am}} \right) = \frac{\bar{C}_{p_{O_2}}(T_{AFT} - T_t)}{\bar{C}_{p_{ar}}(T_{AFT} - T_t)} \quad (67)$$

Sendo; $\bar{C}_{p_{ar}}, \bar{C}_{p_{O_2}}, \bar{C}_{p_f}$: calor específico molar a pressão constante do ar, oxigênio e combustível ($kJ \text{ kmol}^{-1} K^{-1}$), respectivamente, T_{AFT} : temperatura de chama adiabática (K), T_t : temperatura de teste (K).

De forma geral, sendo a combustão a ciência do oxigênio (Lavoisier, 1965), a sua presença é necessária (*prop.29*), como é sempre representado em toda equação de reação. Considerando uma reação estequiométrica como a equação (68):



É observado que o coeficiente estequiométrico do oxigênio $(C_{st,O_2} = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2})$ depende da estrutura química da molécula combustível, isto é, quanto maior seja o peso molecular, maior será C_{st,O_2} . Além disso, na Figura 8, foi mostrada que, quanto maior seja o peso molecular de uma substância combustível, maior será o conteúdo de força reativa (ou calor de combustão) na molécula. Portanto, é claro que haverá uma relação entre a força reativa e o coeficiente estequiométrico do oxigênio. Schmidt-Rohr (2015), usando 529 compostos orgânicos, mostrou que a força reativa e C_{st,O_2} estão relacionadas pela equação (69), com $\pm 3,1\%$ de desvio padrão respeito dos dados experimentais.

$$\Delta H_c = B C_{st,O_2} \quad (69)$$

Sendo; B : constante de proporcionalidade ($\approx -417kJ\ mol^{-1}$), que corresponde à força reativa do oxigênio $(F_{O_2})^{44}$ da equação (59). Dividindo a equação (69) pela força ativa do ar, a equação (70) é obtida:

$$\frac{\Delta H_c}{\overline{C}_{p_{ar}}(T_{AFT} - T_0)} = \frac{B C_{st,O_2}}{\overline{C}_{p_{ar}}(T_{AFT} - T_0)} \quad (70)$$

Usando os termos adotados nas formulações anteriores, a equação (70) é reescrita como a equação (71):

$$R_{CA} = C_{st,O_2}[(R_{CA})_{O_2}] \quad (71)$$

⁴⁴ Em outras palavras, B seria o incremento ou fator multiplicador da força ativa (que já possuem as moléculas de oxigênio, C_{st,O_2}), para decompor a molécula combustível na colisão.

Das equações (57), (61) e (71), é possível obter uma formulação geral para o cálculo do LII e LIS, em função das relações de atração e repulsão e assumido um valor de temperatura de chama adiabática (AFT). Finalmente, são obtidas as equações (72) e (73):

$$x_{LII} = \frac{1}{1 + C_{st,O_2}[(R_{CA})_{O_2}] - R_{UR}} \quad (72)$$

$$x_{LIS} = \frac{x_{O_2} [(R_{CA})_{O_2}] - 1}{x_{O_2} [(R_{CA})_{O_2}] - 1 + R_{UR}} \quad (73)$$

Detalhes do desenvolvimento das equações (72) e (73) se encontram no Apêndice G.

A teoria das forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca, também é aplicada a um sistema ternário combustível – ar – gás inerte. Da mesma forma que o primeiro caso, têm que ser considerados dois tipos de movimento dentro do sistema:

- 1) O movimento circular centrípeto (*def. VIII e prop. 3*), gerado pelas moléculas de ar⁴⁵ nas contínuas colisões com as paredes externas do sistema. Este movimento tende ao centro de gravidade do sistema (atração).
- 2) O movimento circular centrífugo (*prop. 27*), gerado pelas contínuas colisões entre moléculas de combustível e ar próximas do centro de gravidade do sistema. Este movimento tenta afastar-se do centro de gravidade do sistema (repulsão).

O propósito da adição de um gás inerte (ou diluente), é prevenir a ignição, propagação da chama e consequente explosão de uma mistura inflamável combustível – ar. No entanto, há uma concentração máxima de gás inerte em que a ignição ainda pode ocorrer. Essa concentração é chamada de ponto de inertização, após do qual, uma maior adição, seja de gás inerte ou de combustível não produzirá ignição, e a mistura combustível – ar – gás inerte, será chamado de sistema inerte. Como consequência, no ponto de inertização é encontrado um outro parâmetro de grande interesse industrial que é a Concentração Limite de Oxigênio – CLO (*def. XVI*), o que é calculado com a equação (32).

⁴⁵ O movimento dos elétrons através das resistências, gera vibrações (devido ao atrito) que são transmitidas às moléculas de ar que estão próximas, estas empurram às outras moléculas circundantes formando ondas chamadas de ondas eletromagnéticas.

Daqui em diante, a mistura de combustível – gás inerte, será considerado como um pseudo-combustível (x_p)⁴⁶, isto é, que pode ser escrito como a equação (74):

$$x_p = x_f + x_{IG} \quad (74)$$

Sendo; x_p, x_f, x_{IG} : concentração molar de pseudo-combustível, combustível e gás inerte, respetivamente. Da equação (32) é observado que a CLO depende tanto do LII quanto da concentração de gás inerte. Com base nisso, será definido um parâmetro chamado de relação de diluição (DR) como mostrado na equação (75):

$$DR = \frac{x_{IG}}{x_f} \quad (75)$$

Como mostrado na Figura 15, tanto o LII quanto LIS se encontram no ponto de inertização. Portanto, a formulação matemática tem que ser feita baseada na equação (76):

$$x_{p,LII} = x_{p,LIS} \quad (76)$$

Sendo; $x_{p,LII}$ e $x_{p,LIS}$: concentração molar do pseudo-combustível no LII e LIS, respetivamente. No processo de inertização, parte das moléculas de ar são substituídas por moléculas tanto de gás inerte quanto de combustível, já que há um aumento de concentração dessas duas substâncias respeito ao ar. Dependendo da natureza da substância combustível e do gás inerte, as forças centrífugas (*def. XI*) serão maiores que do ar. Considerando os argumentos usados na formulação da equação (54) para LII, resulta a equação (77):

causa → *efeito*

$$x_f F_{liq.,f} = (1 - x_f - x_{IG}) F_{ar} + x_{IG} F_{IG} \quad (77)$$

Sendo; $F_{liq.,f}$: força líquida do combustível na mistura combustível – ar – gás inerte ($F_{liq.,f} = F_{Bm} - F_{Um}$), F_{Bm} : força reativa das moléculas de combustível desintegradas, F_{Um} : força ativa das moléculas de combustível não desintegradas (empurradas pelas moléculas tanto de ar quanto de gás inerte), x_f, x_{IG} : concentração molar de combustível e gás inerte, respetivamente, F_{ar}, F_{IG} : força ativa do ar e gás inerte, respetivamente.

⁴⁶ Um pseudo-combustível é considerado um combustível com alto conteúdo de gás inerte. Uma analogia poder ser feita com gás natural, sendo que este possui baixas quantidades de gases inertes tais como: N_2 e CO_2 .

Substituindo a equação (74) na equação (77) resulta a equação (78):

$$x_f(F_{Bm} - F_{Um}) = (1 - x_{P,LII})F_{ar} + x_{IG}F_{IG} \quad (78)$$

O desenvolvimento da equação (78) resulta na equação (79):

$$x_f \left(\frac{F_{Bm}}{F_{ar}} \right) - x_f \left(\frac{F_{Um}}{F_{ar}} \right) - x_{IG} \left(\frac{F_{IG}}{F_{ar}} \right) = (1 - x_{P,LII}) \quad (79)$$

Finalmente, é obtida a equação (80):

$$x_f R_{UR} + x_{IG} R_{IGR} + (1 - x_{P,LII}) = x_f R_{CA} \quad (80)$$

Sendo; R_{CA} : **relação de atração** (*prop. 31*) do combustível para a combustão, R_{UR} : **relação de repulsão** (*prop. 31*) do combustível não desintegrado devido ao empurre do ar, R_{IGR} : **relação de repulsão** (*prop. 31*) do combustível não desintegrado devido ao empurre do gás inerte. O principal interesse na formulação da equação (80) é calcular $x_{P,LII}$, portanto, é necessário colocar x_f e x_{IG} em função de $x_{P,LII}$. Isto é conseguido juntando as equações. (74) e (75). Assim, são obtidas as equações (81) e (82):

$$x_{IG} = \frac{DR x_{P,LII}}{1 + R} \quad (81)$$

$$x_f = \frac{x_{P,LII}}{1 + DR} \quad (82)$$

O detalhe do desenvolvimento das equações (81) e (82) é encontrado no Apêndice H. Substituindo as equações (81) e (82) na equação (80), resulta a equação (83):

$$\left(\frac{x_{P,LII}}{1 + DR} \right) R_{UR} + \left(\frac{DR x_{P,LII}}{1 + DR} \right) R_{IGR} + (1 - x_{P,LII}) = \left(\frac{x_{P,LII}}{1 + DR} \right) R_{CA} \quad (83)$$

Reorganizando a equação (83) em função do pseudo-combustível ($x_{P,LII}$), é obtida a equação (84):

$$x_{P,LII} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{CA}}{1 + DR} - \frac{R_{UR}}{1 + DR} - \frac{R_{IGR} DR}{1 + DR} \right)} \quad (84)$$

Com respeito ao LIS, são considerados os argumentos usados na formulação da equação (59). Assim, o parâmetro de maior importância na geração de calor (*prop. 29*) no LIS, é a concentração de oxigênio. Portanto, a continua decomposição das moléculas combustível ($x_f F_{Bm}$) dependerá da concentração de oxigênio⁴⁷ na mistura, resultando na equação (85):

causa → efeito

$$x_{O_2}(1 - x_f - x_{IG})F_{O_2} = x_f F_{Bm} \quad (85)$$

A equação (77) também representa o fenômeno da ignição no LIS. Portanto, a equação (85) é introduzida na equação (77), resultando na equação (86):

$$x_{O_2}(1 - x_f - x_{IG})F_{O_2} - (x_f F_{Um} + x_{IG} F_{IG}) = (1 - x_f - x_{IG})F_{ar} \quad (86)$$

Substituindo a equação (74) na equação (86) resulta a equação (87):

$$x_{O_2}(1 - x_{P,LIS})F_{O_2} - (x_f F_{Um} + x_{IG} F_{IG}) = (1 - x_{P,LIS})F_{ar} \quad (87)$$

O desenvolvimento da equação (87), resulta na equação (88):

$$x_{O_2}(1 - x_{P,LIS})\left(\frac{F_{O_2}}{F_{ar}}\right) - x_f\left(\frac{F_{Um}}{F_{ar}}\right) - x_{IG}\left(\frac{F_{IG}}{F_{ar}}\right) = (1 - x_{P,LIS}) \quad (88)$$

Substituindo na equação (88), as relações de atração de repulsão da equação (80), resulta a equação (89):

$$x_{O_2}(1 - x_{P,LIS})(R_{CA})_{O_2} - x_f R_{UR} - x_{IG} R_{IGR} = (1 - x_{P,LIS}) \quad (89)$$

O principal interesse na formulação da equação (89) é calcular $x_{P,LIS}$, portanto, é necessário colocar x_f e x_{IG} em função de $x_{P,LIS}$. Isto é conseguido juntando as equações (74) e (75). Assim, são obtidas as equações (90) e (91):

⁴⁷ Naturalmente essa concentração de oxigênio possui uma força ativa $\overline{C}_{p_{O_2}}(T - T_0)$ que, na interação com as moléculas combustível, vira uma força de oxigênio reativa (F_{O_2})

$$x_{IG} = \frac{DR x_{P,LIS}}{1 + DR} \quad (90)$$

$$x_f = \frac{x_{P,LIS}}{1 + DR} \quad (91)$$

Substituindo as equações (90) e (91) na equação (89), resulta a equação (92):

$$x_{O_2} (1 - x_{P,LIS}) (R_{CA})_{O_2} - \left(\frac{x_{P,LIS}}{1 + DR} \right) R_{UR} - \left(\frac{DR x_{P,LIS}}{1 + DR} \right) R_{IGR} = (1 - x_{P,LIS}) \quad (92)$$

Reorganizando a equações (92) em função do pseudo-combustível ($x_{P,LIS}$), é obtida a equação (93):

$$x_{P,LIS} = \frac{[x_{O_2} (R_{CA})_{O_2} - 1]}{[x_{O_2} (R_{CA})_{O_2} - 1] + \left(\frac{R_{UR}}{1 + DR} + \frac{DR R_{IGR}}{1 + DR} \right)} \quad (93)$$

As equações (84) e (93), foram desenvolvidas para satisfazer a condição da equação (76), e assim encontrar os valores limites no ponto de inertização, isto é, CLO , DR_{IP} e x_P . Portanto, substituindo as equações (84) e (93) na equação (76), resulta a equação (94):

$$DR_{IP} = \frac{x_{O_2} R_{CA} - x_{O_2} R_{UR} - C_{st,O_2}}{x_{O_2} R_{IGR}} \quad (94)$$

Sendo; DR_{IP} : relação de diluição no ponto de inertização. O detalhe do desenvolvimento da equação (94) é encontrado no Apêndice I. Em consequência, a CLO pode ser calculada substituindo a equação (94) na equação (32), resultando na equação (95):

$$CLO_T = 0,20[100 - LII(1 + DR_{IP})] \quad (95)$$

Sendo; CLO_T : Concentração Limite de Oxigênio à temperatura de teste (K). Deve ser notado que, a teoria das forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca, é aplicada em forma independente da pressão, somente assumindo um valor de temperatura de chama adiabática à temperatura inicial de teste. Isto é natural, já que os calores específicos não dependem da pressão senão unicamente da temperatura.

A temperatura de chama adiabática de misturas Jet – XX, pode ser calculada a partir da temperatura de chama de combustíveis puros, usando a equação (96):

$$(T_{ad.})_{Jet-XX} = x_{QAV-1}(T_{ad.})_{QAV-1} + x_{etanol}(T_{ad.})_{etanol} \quad (96)$$

Sendo; $(T_{ad.})_{Jet-XX}$, $(T_{ad.})_{QAV-1}$, $(T_{ad.})_{etanol}$: temperatura de chama adiabática de Jet – XX, QAV – 1 e etanol, respectivamente, x_{QAV-1} , x_{etanol} : concentração molar de QAV – 1 e etanol, respectivamente.

Em toda condição de ignição, é necessário que a mistura combustível – ar – gás inerte esteja próxima das vizinhanças da fonte de ignição. Isso implica que, as substâncias estejam em concentrações adequadas, para alcançar uma posição de equilíbrio, às diferentes condições de temperatura e pressão. No entanto, é possível obter formulações alternativas para CLO em função da temperatura e pressão, tomando como base as equações (42) e (52), respectivamente. Assim, são obtidas as equações (97) e (98):

$$CLO_T = CLO_{T_0} - \left[0,2(I_T - I_{T_0}) + \frac{200\overline{C}_{p_{mist.}}(T - T_0)}{(\Delta H_c)_{Jet-XX}} \right] \quad (97)$$

$$CLO_P = CLO_{P_0} - 0,002 \left\{ 100(I_{P_0} - I_P) + \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte}\overline{C}_{p_{inerte}}}{x_{N_2}\overline{C}_{p_{N_2}}} \right] \right\} \quad (98)$$

Sendo; T , T_0 : temperatura de teste e inicial de referencia (K), respectivamente, I_T , I_{T_0} : concentração de gás inerte (%) a T e T_0 , respectivamente. Finalmente, tanto as forças de atração quanto de repulsão foram definidas em base à distância, das moléculas combustível, respeito da fonte de ignição. Assim, a força de atração é referida à atração da molécula de oxigênio ionizada, devido ao passo da corrente elétrica (ou faísca), para as moléculas de combustível. Por outro lado, a força de repulsão é referida ao afastamento, das moléculas combustível, da fonte de ignição por causa da diminuição de sua leveza relativa (*prop. 2*) ou aumento de sua força ativa (*def. XI e prop. 18*). A força repulsiva na ignição, é causada tanto pelo consumo de combustível quanto pelas moléculas desintegradas, isto é, a força reativa.

6 ANALISE ESTATISTICA DOS DADOS

Como mostrado nas Equações (24), (28) e (29) a massa é um parâmetro importante nos cálculos do LII, porém uma adequada avaliação da densidade é necessária. A densidade de cada combustível é obtida usando uma balança digital com precisão de $\pm 0,02\text{g}$ na medição da massa e uma seringa hipodérmica com precisão máxima de $\pm 0,02\text{ ml}$ usada para avaliar o volume da amostra. É observado que o cálculo da densidade terá como consequência um valor nominal mais as incertezas produzidas pelos aparelhos de medição, este fenômeno é conhecido como propagação da incerteza a qual será avaliada a continuação.

6.1 Propagação de incertezas

Segundo Holman (2012) a incerteza experimental é o possível valor do erro nos experimentos, podendo variar em cada caso com as circunstâncias consideradas para o experimento. A propagação de incertezas é um procedimento usado quando é desejado obter a incerteza do resultado final que envolve parâmetros medidos com aparelhos que possuem uma determinada precisão. Por exemplo a densidade de um líquido combustível está relacionada com as medidas do volume e massa de uma determinada amostra, como já mostradas na equação (24), mas esses parâmetros são afetados pela precisão do aparelho de medição.

Segundo Holman (2012), se usado o mesmo aparelho nas medições, o erro presente nas medidas seria o mesmo sem importar a quantidade de vezes que foram feitas. O resultado final R pode ser expressada como uma função das suas variáveis independentes, assim mostrada na equação (99):

$$R = R(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (99)$$

Assumindo que ω_R seja a incerteza no resultado final e, $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ sejam as incertezas nas variáveis independentes, então é possível relaciona-las com a equação (100):

$$\omega_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} \omega_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} \omega_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} \omega_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (100)$$

Para o cálculo das incertezas da densidade dos 5 tipos de combustíveis considerados neste estudo, é derivada a equação (24) na forma indicada pela equação (100). Assim, é obtida a equação (101).

$$\omega_{\rho} = \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \omega_m \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \omega_V \right)^2 \right]^{1/2} \quad (101)$$

Um exemplo de cálculo da propagação de incerteza para a massa específica do QAV – 1 é mostrado no Apêndice B. A propagação de incerteza em uma mistura de combustíveis, é calculada derivando a equação (25). Assim é obtida a equação (102):

$$\omega_{\rho_{Jte-XX}} = \left[\left(\frac{\partial \rho_{Jte-XX}}{\partial \rho_{etanol}} \omega_{etanol} \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_{Jte-XX}}{\partial \rho_{QAV-1}} \omega_{QAV-1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (102)$$

A equação (102) também pode ser escrita em função das concentrações molares dos combustíveis puros, como mostrado na equação (103):

$$\omega_{\rho_{Jte-XX}} = \left[(x_{etanol} \omega_{etanol})^2 + (x_{QAV-1} \omega_{QAV-1})^2 \right]^{1/2} \quad (103)$$

O resumo dos resultados é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Incertezas nas medidas das massas específicas dos combustíveis

Combustível	Massas específicas (g.ml ⁻¹)
Jet – A1	0,811±0,11%
Jet – 25	0,793±0,09%
Jet – 50	0,799±0,08%
Jet – 75	0,805±0,08%
Jet – 0	0,786±0,11%

Fonte: Produção do próprio autor

Como observado na equação (31), o cálculo dos LIIs depende de quantidades que possuem uma determinada incerteza o que será evidenciado na resposta final. Portanto, a propagação de incerteza, pode ser calculada derivando parcialmente a equação (31), resultando na equação (104):

$$\omega_{LII} = \left[\left(\frac{\partial LII}{\partial \rho_{LII}} \omega_{\rho_{LII}} \right)^2 + \left(\frac{\partial LII}{\partial V_{LII}} \omega_{V_{LII}} \right)^2 + \left(\frac{\partial LII}{\partial T_t} \omega_{T_t} \right)^2 + \left(\frac{\partial LII}{\partial P_t} \omega_{P_t} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (104)$$

O valor experimental do LII não é um valor absoluto, senão uma probabilidade que o valor buscado esteja dentro de um intervalo cuja média é o valor experimental. As incertezas de cada aparelho de medição são especificadas pelo fabricante. Neste trabalho, foi considerada a incerteza da medida do volume no LII, $\omega_{V_{LII}} = \pm 0,02$ ml; a incerteza do termopar tipo E, $\omega_{T_t} = \pm 1^\circ\text{C}$; a incerteza do transdutor de pressão, $\omega_{P_t} = \pm 1\text{kPa}$.

No caso da avaliação da CLO e DR, a propagação de incertezas será calculada derivando as equações (32) e (75), respectivamente, resultando nas equações (105) e (106):

$$\omega_{CLO} = \left[\left(\frac{\partial CLO}{\partial LII} \omega_{LII} \right)^2 + \left(\frac{\partial CLO}{\partial IG} \omega_{IG} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (105)$$

$$\omega_{DR} = \left[\left(\frac{\partial DR}{\partial IG} \omega_{IG} \right)^2 + \left(\frac{\partial DR}{\partial LII} \omega_{LII} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (106)$$

Sendo; *IG*: concentração de gás inerte (%). No entanto, o erro da concentração de gás inerte, precisa também ser calculado, derivando a equação (46), resultando na equação (107):

$$\omega_{IG} = \left[\left(\frac{\partial IG}{\partial P_{IG}} \omega_{P_{IG}} \right)^2 + \left(\frac{\partial IG}{\partial P_{teste}} \omega_{P_{teste}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (107)$$

Segundo Montgomery (2001) a melhor forma de quantificar a aproximação dos valores experimentais com os valores calculados é através do coeficiente de determinação (R^2), que varia entre 0 e 1, definido pela equação (108):

$$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (108)$$

Sendo, SS_E : soma de quadrados devida ao erro, definida pela equação (109), SS_T : soma de quadrados totais, definida pela equação (110).

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (109)$$

Sendo; y_{ij} : observação i no tratamento (ou nível) j, $\bar{y}_i$: resposta média (das réplicas) de cada tratamento

$$SS_T = \sum_{i=1}^n y_{ij}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_{ij})^2}{n} \quad (110)$$

Sendo; n: número total de observações (ou réplicas).

6.2 Teste Chi – quadrado (χ^2)

O teste Chi-quadrado (χ^2) será usado para calcular a probabilidade de ajuste entre os valores experimentais e aqueles obtidos pelas distribuições propostas.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[(LII_{exp.})_i - (LII_{calc.})_i]^2}{(LII_{calc.})_i} \quad (111)$$

Sendo, n: número de variáveis independentes ou grupo de observações experimentais, $LII_{exp.}$: valor experimental do Limite de inflamabilidade inferior, $LII_{calc.}$: valor calculado do Limite de inflamabilidade inferior.

No entanto, para calcular a probabilidade (P_r) de ajuste é necessário conhecer os graus de liberdade, os quais podem ser calculados com a equação (112):

$$F = n - k \quad (112)$$

Sendo; F : número de graus de liberdade, n : número de variáveis independentes, k : número de condições impostas (restrições) sobre a distribuição esperada. Usando os valores de χ^2 e F , o valor de P_r é encontrado na tabela proporcionada por Holman (2012).

6.3 Erro relativo absoluto (ARE)

O valor calculado por um modelo matemático com respeito ao valor real é avaliado usando o erro relativo absoluto individual (ARE) definido pela equação (113):

$$ARE = \frac{|V_{exp.} - V_{pred.}|}{V_{exp.}} \times 100\% \quad (113)$$

Sendo, $V_{exp.}$: valor experimental, $V_{pred.}$: valor calculado.

A exatidão do modelo matemático é testada com a média do erro relativo absoluto (AARE) do conjunto total de dados, definida pela equação (114):

$$AARE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|V_{exp.} - V_{pred.}|}{V_{exp.}} \times 100\% \right)_i \quad (114)$$

Sendo; N : número total de observações experimentais.

6.4 Probabilidade de propagação da chama

Foram avaliados um total de 96 experimentos iniciais para saber qual é a probabilidade de propagação da chama do QAV – 1 e etanol anidro usando os LIIs encontrados experimentalmente, ambos os dois para temperatura de 100°C e condições de 101,325 kPa e 40 kPa. A temperatura foi escolhida por ser a menor temperatura em que há risco que QAV – 1 não evapore completamente, o que prejudicaria o teste. Ambas as duas pressões foram escolhidas por serem os níveis considerados nos testes. Se é garantido uma propagação da chama nas proporções de combustíveis no LIIs avaliado nessas condições, então para as misturas Jet – XX, também será garantida uma propagação da chama já que dependem dos LIIs encontrados para os combustíveis puros. Neste trabalho, foram consideradas no LII, concentrações de combustíveis com probabilidade de propagação da chama maior a 50% como recomendado por Zhao et al. (2009). Na Tabela 14 e 15, são mostradas as quantidades testadas a 100°C de QAV – 1 e etanol anidro, respectivamente.

Tabela – 14. Probabilidade de propagação de chama para QAV – 1 a 100°C.

Pressão (kPa)	LII (%vol.)	Réplicas	PC*	Pr**
40	0,71	4	0	0
40	0,75	4	1	25
40	0,79	4	2	50
40	0,83	4	2	50
40	0,87	4	3	75
40	0,91	4	4	100
101,325	0,74	4	0	0
101,325	0,75	4	1	25
101,325	0,77	4	2	50
101,325	0,78	4	3	75
101,325	0,81	4	4	100
101,325	0,85	4	4	100

*vezes em que houve Propagação da Chama (PC); **Probabilidade de propagação da chama (%)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela – 15. Probabilidade de propagação de chama para etanol anidro a 100°C.

Pressão (kPa)	LII (%vol.)	Réplicas	PC*	Pr**
40	3,07	4	0	0
40	3,20	4	1	25
40	3,32	4	2	50
40	3,45	4	3	75
40	3,58	4	3	75
40	3,71	4	4	100
101,325	3,23	4	0	0
101,325	3,28	4	1	25
101,325	3,33	4	2	50
101,325	3,38	4	3	75
101,325	3,43	4	3	75
101,325	3,48	4	4	100

*vezes em que houve Propagação da Chama (PC); **Probabilidade de propagação da chama (%)

Fonte: Produção do próprio autor

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

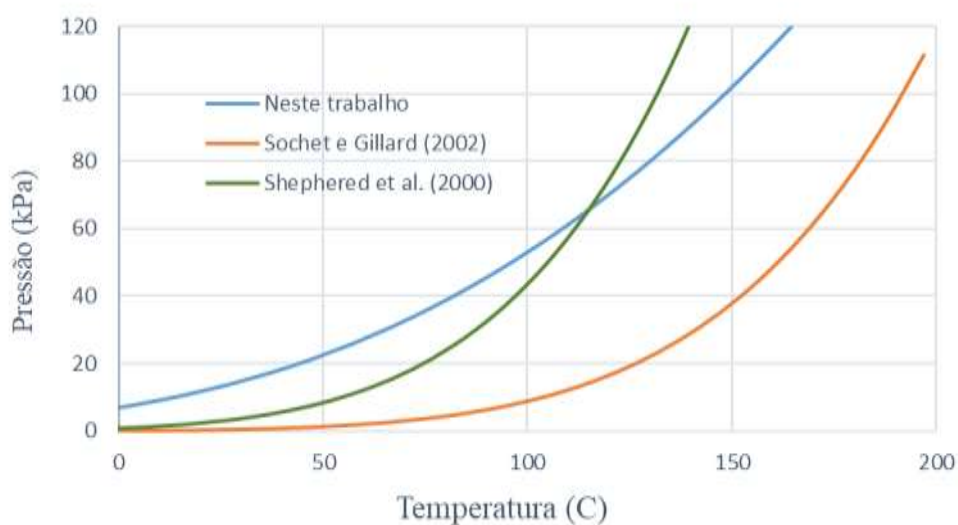
Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos na avaliação tanto experimental quanto numérica do LII e CLO de misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/gás inerte às diferentes condições de pressão e temperatura. As condições de teste, oferecem uma variedade de resultados. Assim, foram realizados 581 testes em total: 378 testes para avaliar os LII da mistura QAV – 1/etanol/ar e 203 testes para avaliar tanto IP quanto CLO da mistura QAV – 1/etanol/ar/gás inerte. Para evitar que, qualquer fator perturbador cause variabilidade nas respostas, os experimentos foram realizados com triplicata (3x) e por sorteio, como mostrado nas Tabelas. 17 – 21. Visando um melhor tratamento e compreensão dos resultados, esta seção foi dividida em duas partes: 1) misturas QAV – 1/etanol anidro/ar e 2) QAV – 1/etanol anidro/ar/gás inerte.

7.1 LII EM MISTURAS QAV – 1/ETANOL ANIDRO/AR

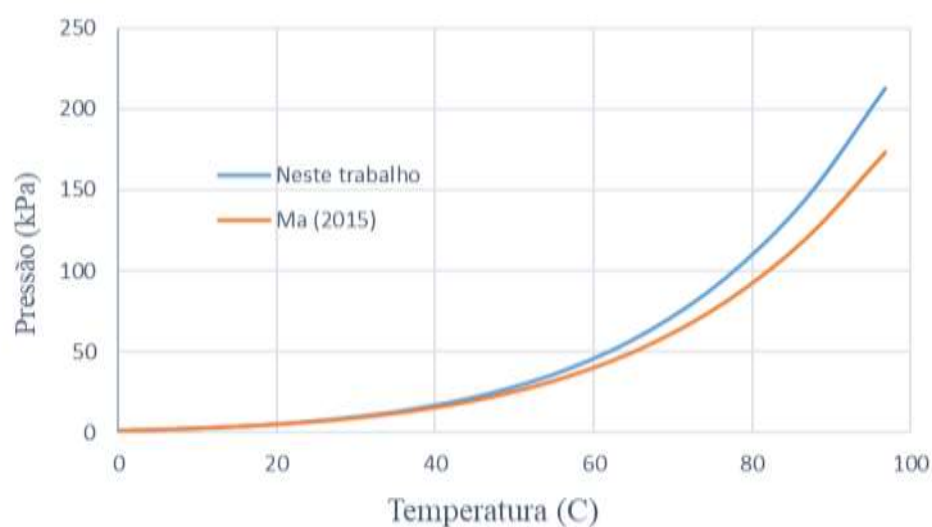
Os testes experimentais de inflamabilidade são realizados em condições de vaporização total do combustível. Portanto, é necessário conhecer as curvas de vaporização tanto do QAV – 1 quanto do etanol anidro, com o intuito de saber a temperatura adequada em que o teste seria realizado para garantir a completa evaporação do combustível. Este comportamento é descrito pelas Eqs. (21) e (22), para QAV – 1 e etanol anidro, respectivamente. Na Figura 32, são mostradas as comparações entre as equações obtida neste trabalho e, as encontradas na literatura para etanol anidro e QAV – 1. Na Figura 33 são mostradas as curvas de saturação para ambos combustíveis usados neste trabalho.

No entanto, na Figura 32 é observada diferenças entre as curvas do QAV – 1 obtidas neste trabalho e as reportadas por Sochet e Gillard (2002) e, Shepherd et al. (2000). Isto ocorre porque a QAV – 1 (ou Jet – A1) é uma mistura de vários hidrocarbonetos, pelo que é difícil encontrar um acordo entre as temperaturas de evaporação usadas por outros autores. Sochet and Gillard (2002) usaram temperatura de saturação e ponto de fulgor de 195°C e 45°C respectivamente, valores maiores que os considerados no presente trabalho.

Figura 32 – Comparação entre curvas de saturação consideradas neste trabalho e as encontradas na literatura: a) QAV – 1; b) Etanol anidro



(a)

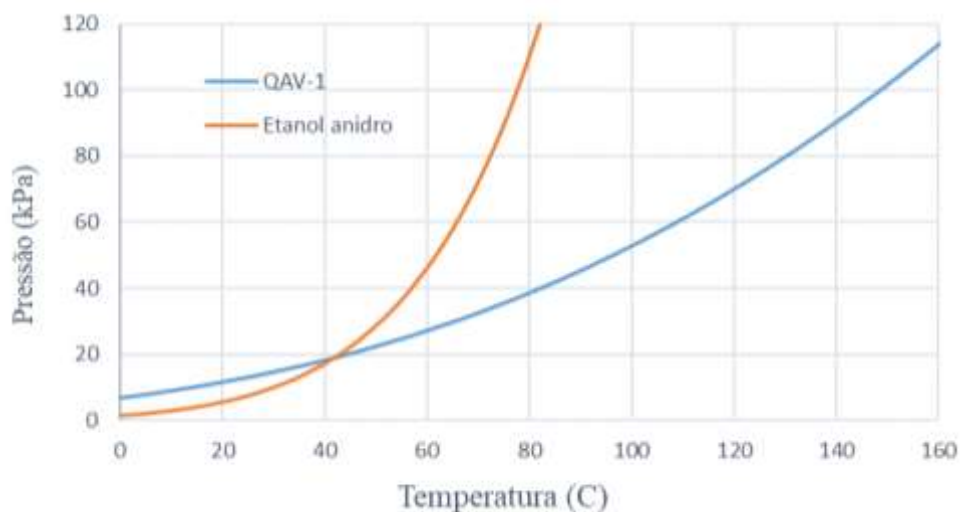


(b)

Fonte: Produção do próprio autor

A pequena diferença entre as curvas de etanol anidro é devido à pureza do etanol. Isto é, quanto mais puro seja o etanol, maior será a sua volatilidade a elevadas temperaturas ($\geq 40^{\circ}\text{C}$). Com o intuito de garantir a evaporação dos combustíveis, os testes experimentais devem ser realizadas em estados (pressão e temperatura) que se encontrem abaixo da curva de saturação mostradas na Fig. 33.

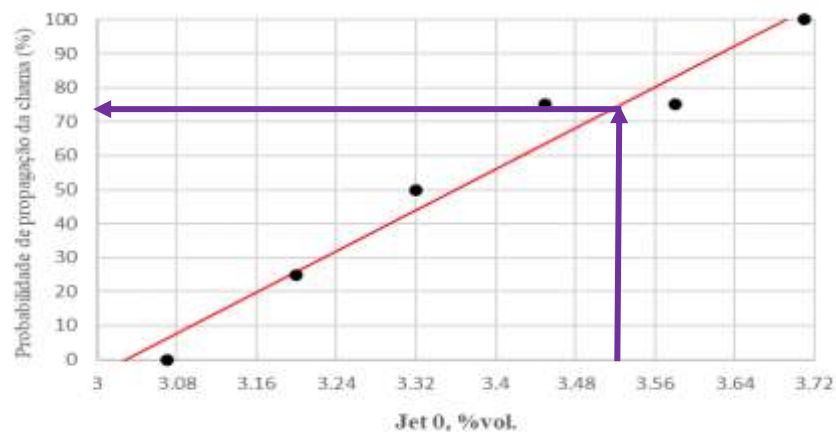
Figura 33 – Curvas de saturação do QAV – 1 e etanol anidro consideradas neste trabalho



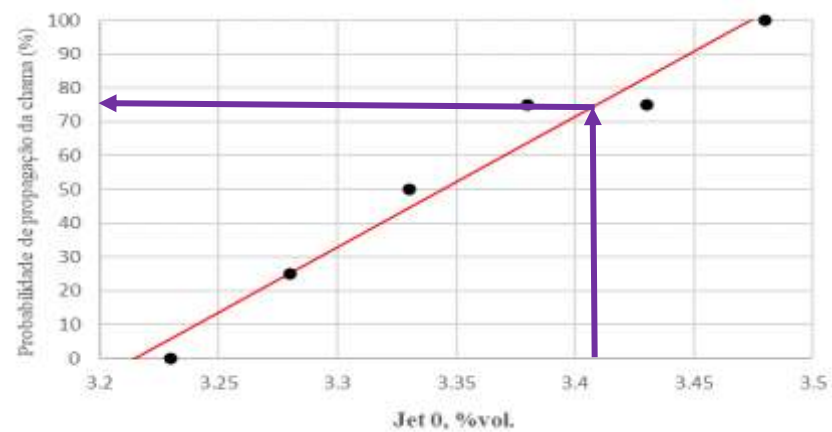
Fonte: Produção do próprio autor

De acordo com as Tabelas 14 e 15 a probabilidade de propagação da chama em condições de 101,325 kPa e 100°C foi de aproximadamente 55% e 75% para concentrações de 0,78%vol. e 3,41%vol. nos LIIs do QAV – 1 e etanol anidro, respectivamente. Em condições de 40 kPa e 100°C a probabilidade de propagação da chama foi de aproximadamente 69% e 74% para concentrações de 0,85%vol. e 3,52%vol. nos LIIs do QAV – 1 e etanol anidro, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 34.

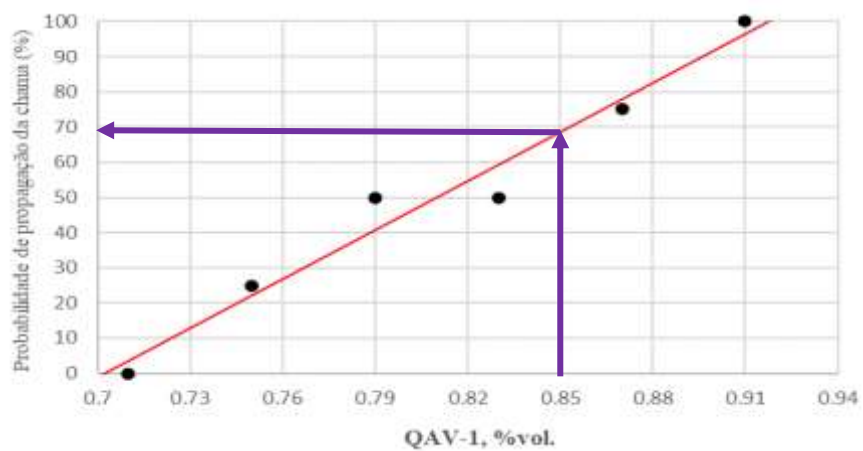
Figura 34 – Avaliação da probabilidade de propagação da chama. Etanol anidro: a) 40 kPa e 100°C, b) 101,325 kPa e 100°C; QAV – 1: c) 40 kPa e 100°C, d) 101,325 kPa e 100°C.



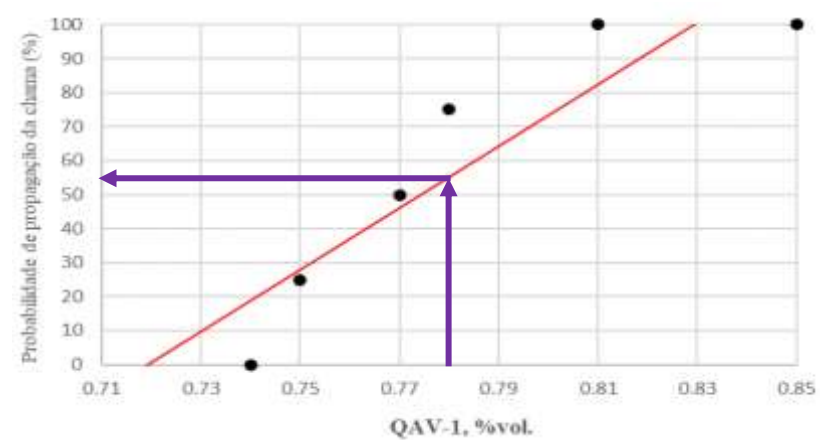
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 16 – Codificação de níveis dos fatores

Fatores	Nível baixo* (-)	Nível alto* (+)
Pressão (kPa)	$\frac{40-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = -1$	$\frac{101,325-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = +1$
Temperatura (°C)	$\frac{100-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = -1$	$\frac{150-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = +1$

*Calculadas com a Equação (34)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 17 – Testes experimentais do Jet – 0 (100% etanol anidro + 0% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml) (réplicas)	Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*					
3	-1	+1	0,43 0,42 0,43	1,28	0,43	3,12	$3,33 \times 10^{-5}$
4	+1	+1	1,06 1,06 1,08	3,20	1,07	3,06	$13,33 \times 10^{-5}$
2	+1	-1	1,34 1,34 1,36	4,04	1,35	3,41	$13,33 \times 10^{-5}$
1	-1	-1	0,54 0,54 0,56	1,64	0,55	3,52	$13,33 \times 10^{-5}$

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 18 – Testes experimentais do Jet – 25 (75% etanol anidro + 25% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
2	+1	-1	1,32	1,30	1,30	3,94	1,31	2,11	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,52	0,54	0,52	1,58	0,53	2,16	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	1,06	1,04	1,04	3,14	1,05	1,92	13,33x10 ⁻⁵
3	-1	+1	0,42	0,44	0,42	1,28	0,43	1,99	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 19 – Testes experimentais do Jet – 50 (50% etanol anidro + 50% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,36	0,34	0,34	1,04	0,35	1,19	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,50	0,52	0,50	1,52	0,51	1,53	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,24	1,22	1,22	3,68	1,23	1,46	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,84	0,82	0,82	2,48	0,83	1,12	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 20 – Testes experimentais do Jet – 75 (25% etanol anidro + 75% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
4	+1	+1	0,80	0,78	0,78	2,36	0,79	0,84	$13,33 \times 10^{-5}$
3	-1	+1	0,34	0,34	0,36	1,10	0,35	0,95	$13,33 \times 10^{-5}$
1	-1	-1	0,50	0,48	0,48	1,46	0,49	1,17	$13,33 \times 10^{-5}$
2	+1	-1	1,18	1,16	1,16	3,50	1,17	1,10	$13,33 \times 10^{-5}$

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 21 – Testes experimentais do Jet – A1 (0% etanol anidro + 100% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,34	0,36	0,34	1,04	0,35	0,79	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,80	0,80	0,82	2,42	0,81	0,72	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,44	0,42	0,42	1,28	0,43	0,85	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,00	0,98	1,00	2,98	0,99	0,78	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Com os resultados das Tabelas 17 – 21, são calculados os efeitos de cada fator com o intuito de saber, se a mudança de nível do fator influi na resposta de forma significativa. O cálculo dos efeitos, é realizado usando dois parâmetros: 1) efeitos do fator (E_{fator}) calculados com a Equação (35) e; 2) valor do erro experimental (S_p), que é definida como a raiz quadrada da variância global (S_p^2), dada na equação (115):

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (n-1) S_i^2}{\sum_{i=1}^n (n-1)} \quad (115)$$

Sendo, n : número de observações (ou réplicas), $(n-1)$: graus de liberdade, S_i^2 : variância de cada resposta, definida pela Equação (116):

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \quad (116)$$

Sendo; y_i : observação i , $\bar{y}$: resposta média das observações i . Tanto E_{fator} quanto S_p são relacionados pela Equação (117):

$$t_{calc.} = \frac{|E_{fator}|}{S_p} \quad (117)$$

$t_{calc.}$: t calculado, é um parâmetro que indica se o efeito sobre a resposta, causada pela mudança de nível, é significativo ou não. A interpretação de $t_{calc.}$ depende de outro parâmetro chamado de t crítico (t_{cr}), cujo valor é uma função dos graus de liberdade e do nível de confiança (95%). Ambos são encontrados em tabelas estatísticas. Se $t_{calc.} < t_{cr}$, o efeito da mudança de nível do fator é não significativo. Por outro lado, se $t_{calc.} > t_{cr}$, o efeito será significativo. Na Tabela 22, é apresentado um resumo dos resultados para os 5 tipos de combustíveis testados.

Tabela 22 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX.

Combustível	E_P^*	E_T^{**}	E_{PT}^{***}	Média global
Jet – 0	0,72	-0,20	-0,08	0,847
Jet – 25	0,70	-0,18	-0,08	0,827
Jet – 50	0,60	-0,28	-0,12	0,727
Jet – 75	0,56	-0,26	-0,12	0,697
Jet – A1	0,51	-0,13	-0,05	0,643

*Efeito da pressão, **Efeito da temperatura, ***Efeito da interação pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Isto significa que, por exemplo, para Jet – 0 a mudança de nível (de baixo para alto) na pressão causaria um incremento na resposta média em 0,72 ml, na temperatura causaria uma diminuição de 0,2 ml e na interação de ambos causaria uma diminuição de 0,08 ml. Levando em conta que as quantidades de combustível no LII são pequenas então os efeitos são consideráveis. A mesma interpretação é feita para os outros combustíveis.

Também é notado que, os efeitos da mudança de nível na pressão diminuem à medida que a concentração de etanol anidro diminui na mistura, isto é, porque à medida que aumenta a pressão, maior quantidade de etanol anidro é usado nos testes. Usando os resultados da Tabela 22 e, as equações (115) e (117), pode ser calculado $t_{calc.}$. Os valores são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX.

Combustível	$t_{calc.,P}^*$	$t_{calc.,T}^{**}$	$t_{calc.,PT}^{***}$
Jet – 0	69,18	19,22	7,69
Jet – 25	60,62	15,59	6,93
Jet – 50	51,96	24,25	10,39
Jet – 75	48,50	22,52	10,39
Jet – A1	44,46	11,55	4,62

* $t_{calc.}$ da pressão, ** $t_{calc.}$ da temperatura, *** $t_{calc.}$ da interação pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Considerando 95% de nível de confiança e 8 graus de liberdade se tem $t_{cr} = 2,306$. Portanto, os efeitos da temperatura, pressão e interação de ambas são significantes.

Usando os efeitos dos fatores apresentados na Tabela 22, é possível obter a equação experimental com forma da Equação (33), com a qual são calculados valores experimentais de pressão e temperatura nas faixas de 101,325 – 40 kPa e 150 - 100°C, respectivamente. Na Tabela 24 são apresentadas as equações experimentais para combustíveis com configuração Jet – XX.

Tabela 24 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX.

$$LII_{P,T} = \beta_0 + \beta_P P + \beta_T T + \beta_{PT} PT *$$

Combustível	β_0	β_P	β_T	β_{PT}
Jet – 0	0,847	0,36	-0,10	-0,04
Jet – 25	0,827	0,35	-0,09	-0,04
Jet – 50	0,727	0,30	-0,14	-0,06
Jet – 75	0,697	0,28	-0,13	-0,06
Jet – A1	0,643	0,26	-0,07	-0,03

*a resposta esta em ml portanto tem que ser transformada a porcentagem.
P e T são valores codificados mostrados na Tabela 16.

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 25, são mostradas as medidas das concentrações de combustível no LII incluído a suas incertezas, mostrando a dependência da temperatura a pressões constantes. É observado que as maiores incertezas são produzidas em testes de inflamabilidade de 40 kPa. Isto é devido que o transdutor de pressão tem uma capacidade de medida de 10 bar então quanto menor seja a pressão de teste maior será o erro na medida, por esse motivo foram considerados testes para pressões no mínimo de 40 kPa.

Tabela 25 – Efeitos da temperatura sobre os LIIs dos combustíveis Jet – XX.

Combustível	P (kPa)	T (°C)	LII (%vol.)
Jet – 0	40	100	3,52±0,11
		110	3,43±0,11
		120	3,33±0,11
		130	3,25±0,11
		140	3,18±0,11
		150	3,12±0,11
	101,325	100	3,41±0,04
		110	3,34±0,04
		120	3,27±0,04
		130	3,20±0,04
		140	3,13±0,04
		150	3,06±0,04
Jet – 25	40	100	2,16±0,07
		110	2,13±0,07
		120	2,10±0,07
		130	2,07±0,07
		140	2,03±0,07
		150	1,99±0,07
	101,325	100	2,11±0,03
		110	2,08±0,03
		120	2,04±0,03
		130	2,00±0,03
		140	1,96±0,03
		150	1,92±0,03
Jet – 50	40	100	1,53±0,05
		110	1,45±0,05
		120	1,39±0,05
		130	1,33±0,05
		140	1,26±0,05
		150	1,19±0,05

Jet – 75	101,325	100	$1,46 \pm 0,02$
		110	$1,40 \pm 0,02$
		120	$1,34 \pm 0,02$
		130	$1,27 \pm 0,02$
		140	$1,20 \pm 0,02$
		150	$1,12 \pm 0,02$
	40	100	$1,17 \pm 0,04$
		110	$1,13 \pm 0,04$
		120	$1,09 \pm 0,04$
		130	$1,04 \pm 0,04$
		140	$0,99 \pm 0,04$
		150	$0,95 \pm 0,04$
Jet – A1	101,325	100	$1,10 \pm 0,02$
		110	$1,05 \pm 0,02$
		120	$1,00 \pm 0,02$
		130	$0,95 \pm 0,02$
		140	$0,89 \pm 0,02$
		150	$0,84 \pm 0,01$
	40	100	$0,85 \pm 0,03$
		110	$0,84 \pm 0,03$
		120	$0,83 \pm 0,03$
		130	$0,82 \pm 0,03$
		140	$0,81 \pm 0,03$
		150	$0,79 \pm 0,03$
	101,325	100	$0,78 \pm 0,01$
		110	$0,77 \pm 0,01$
		120	$0,76 \pm 0,01$
		130	$0,75 \pm 0,01$
		140	$0,74 \pm 0,01$
		150	$0,72 \pm 0,01$

Fonte: Produção do próprio autor

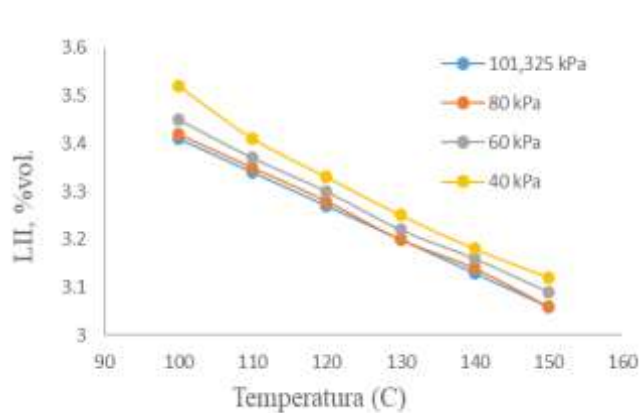
Na Figura 35 é mostrada a influência da temperatura sobre os LIIs. Os valores foram calculados pela equação empírica da Tabela 24 e os dados experimentais da Tabela 25. É observado que, os LIIs de todos os combustíveis Jet – XX, diminuem levemente com aumento da temperatura na faixa de 100 – 150 °C, independente da pressão. A mudança da pressão inicial tem pouca influência sobre os LIIs, já que todas as curvas de pressão estão próximas uma da outra em todos os casos.

Para avaliar analiticamente o comportamento dos LII com a variação da temperatura, é necessário identificar, desde o início das experiências, todas as forças interagindo no fenômeno. As experiências são realizadas a temperaturas maiores que a temperatura ambiente (*Lei V*), portanto, os elementos de aquecimento serão os encarregados de fornecer essa força externa (*def. VII*) através da agitação das moléculas de ar, causadas pelas vibrações oferecidas pelo fluxo de elétrons nas resistências. Assim, são identificadas as duas primeiras forças em uma relação de causa e efeito (*def. IX*). A contínua agitação das moléculas de ar, resultará na colisão com as paredes exteriores do frasco onde será inserida a mistura Jet – XX/ar.

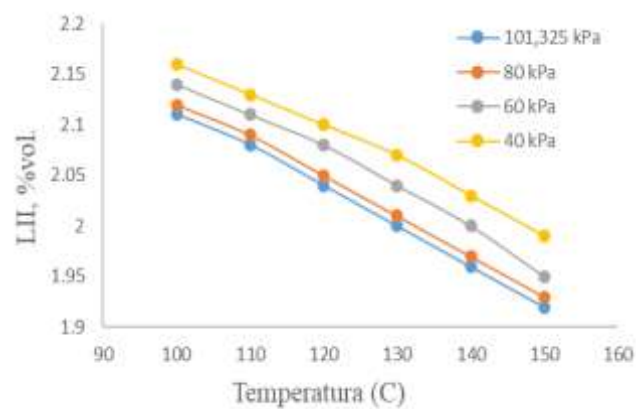
O líquido combustível (*def. II*) inserido, quando a câmara está a vácuo, não encontra uma resistência que possa impedir o esforço interior (*def. XI*) da substância (*def. III*), portanto, uma consequente separação das moléculas é produzida. As moléculas de combustível transitam livremente e seu movimento é cambiado (*def. VII*) pelas frequentes colisões com as paredes do vaso esférico, o qual transmite (*Lei VIII*) a força ativa (*def. IX*) das moléculas de ar externas agitadas violentamente. Desta forma, o calor é transformado em efeito mecânico (*prop. 24*) e, a força ativa transmitida pelas moléculas de ar, é conservada (*Lei IX*) pelas moléculas dentro do sistema.

Figura 35 – Dependência dos LIIs com aumento de temperatura a pressões constantes.

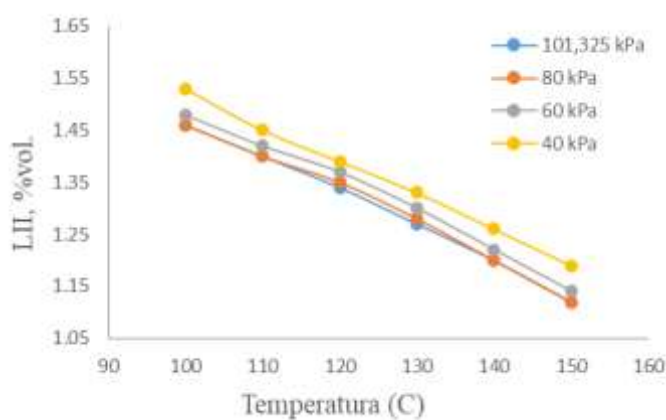
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1.



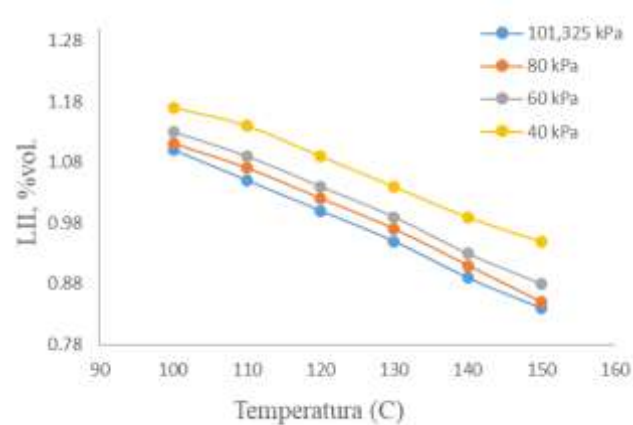
(a)



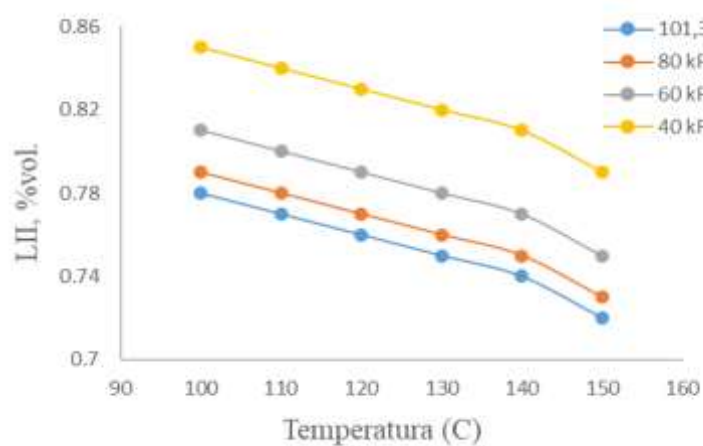
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Produção do próprio autor

À medida que são inseridas as substâncias, uma maior quantidade de matéria (*def. II*) estará presente no sistema, portanto, a força ativa das moléculas de cada substância (ar e combustível), será proporcional ao impetus (*def. V*) dessas substâncias. No caso de gases, a força ativa das substâncias, será convertida em força centrífuga (*prop. 18*) induzindo um movimento circular (*Lei VI*), cuja intensidade será maior com aumento da força ativa do ar exterior.

O conatus (*def. IV*) é a essência de toda substância (*prop. 7*), portanto, toda força (derivativa) que aparece em um mundo fenomenológico é por causa da extensão ou continuidade deste conatus (*def. V*). A partir deste fato, toda matéria secundária (*def. I*) possui dois tipos de força: morta (*def. VI*) e ativa (*def. IX*). A primeira, sendo tanto elemento instantâneo de movimento quanto elemento de incremento, o que significa que tem existência em um intervalo de tempo.

Assim, em um sistema fechado contendo duas substâncias, dois tipos de impetus são concebidos, os que dependem de suas massas e velocidades. No LII, sendo a massa de combustível menor que a massa de ar, o impetus e, portanto, a força ativa do ar, será maior que do combustível. Desta forma, as moléculas do combustível são empurradas (*prop. 12*) ao centro de gravidade do sistema (*prop. 9*), sendo que, à medida que vão se aproximando do centro, a sua velocidade vai aumentando, já que, um menor espaço é percorrido em igual tempo (conservação do momento angular). Desta forma, o combustível é mantido (*prop. 14*) próximo da fonte de ignição e, em equilíbrio (*prop. 13*) com a força ativa do ar (*prop. 10 e prop. 5*).

Desta forma, dependendo das condições ambientais, é concebida à pressão como uma força sendo atração e repulsão à vez dos corpúsculos de uma substância. É atração na medida em que mantém unidas as partículas dos corpos (*def. I*) e, é repulsão (*Lei VIII*) na medida em que induz a separação delas por ação e reação (*Lei VIII*)

Em palavras de Lavoisier (1789), a revolução industrial está no ar. Portanto, a matéria responsável pelos fenômenos naturais é causada pelas modificações nas condições do ar. Por outro lado, as propriedades das substâncias em grande medida dependem da presença ou deficiência do ar.

A combustão é um efeito que resulta da interação de três elementos: fonte de ignição, combustível e oxidante. No entanto, é necessária uma causa eficiente para produzir esse evento (*prop. 6*). Nesse contexto, a causa mais simples (*Lei I*) foi identificada no fluxo de elétrons (força elétrica) os quais possuem um impetus (voltagem vezes ampere) e consequente força ativa no intervalo de tempo.

Dependendo da intensidade dessa força, uma determinada quantidade de elétrons são arrancados das moléculas que se encontram no espaço entre os eletrodos. A molécula com maior disponibilidade de elétrons (ou elétrons livres) é o oxigênio (*prop. 34*). Portanto, a molécula neutra de oxigênio é ionizada (*prop. 28*) adquirindo carga positiva e, será atraída por uma carga negativa.

As moléculas de combustível são as candidatas a ser carregadas negativamente, já que existem três mecanismos para que seja possível:

- Atrito** (*def. XIV e prop. 33*); a que depende da quantidade e peso molecular do combustível.
- Ressonância** (*def. XVII e prop. 32*); a que depende da natureza do combustível.
- Transferência de elétrons**; os que são perdidos pelo oxigênio na ionização e, capturados momentaneamente pelas moléculas de combustível. Naturalmente, isto depende da distância entre a molécula de oxigênio e a molécula de combustível.

A influência da variação da temperatura inicial sobre LII, foi avaliada analiticamente com a Equação (42). No entanto, é observado que o calor específico molar $\overline{C}_{p_{mist.}}$ (*def. XI*) apresenta diferentes valores dependendo do mecanismo de maior influência na ignição. Assim, a Tabela 26 mostra o mecanismo que influi no $\overline{C}_{p_{mist.}}$ de cada combustível.

Tabela 26. Mecanismos de maior influência no $\overline{C}_{p_{mist.}}$ de cada combustível

Combustível	Equação (44)	Mecanismo*
Jet – 0	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{p_{Jet-XX}} + 0,20(1 - x_{Jet-XX})\overline{C}_{p_{O_2}}$	T.E; R
Jet – 25	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{p_{Jet-XX}} + 0,20(1 - x_{Jet-XX})\overline{C}_{p_{O_2}}$	T.E; R
Jet – 50	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{p_{Jet-XX}} + (1 - x_{Jet-XX})\overline{C}_{p_{ar}}$	T.E; A; R
Jet – 75	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{p_{Jet-XX}} + (1 - x_{Jet-XX})\overline{C}_{p_{ar}}$	T.E; A; R
QAV – 1	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{p_{Jet-XX}} + 0,20(1 - x_{Jet-XX})\overline{C}_{p_{O_2}}$	T.E

*TE: Transferência de Elétrons; A: Atrito; R: Ressonância.

Observar que $\overline{C_{p_{ar}}}$ é considerado quando o atrito entre as moléculas de combustível e as moléculas de ar (prop. 25) é produzido pela maior separação das moléculas combustível. Esta forma de interpretar o fenômeno, ajuda a entender a possível posição das moléculas dentro do sistema e os mecanismos de maior influência na ignição. Se a molécula combustível captura momentaneamente os elétrons perdidos pelo oxigênio no processo de ionização (*def. VII e prop. 29*), então as forças ativas (*def. XI*) predominantes na ignição, serão de combustível e oxigênio. Isto implica que, as moléculas de combustível estejam próximas da fonte de ignição. Por outro lado, se a carga das moléculas de combustível, é devida à sua própria ressonância (*def. XVII*) por causa da eletronegatividade (*def. XVIII*), então a força ativa predominante na ignição será unicamente do combustível. No caso, em que os três mecanismos estejam envolvidos na ignição, é provável que haja um excesso de combustível dentro do sistema por causa da separação das moléculas, isto é, distribuição molecular mais uniforme e homogênea.

Nas Figuras 36 – 40 são mostrados os resultados da influência da temperatura sobre os LIIs de combustíveis puros QAV – 1 e etanol anidro. As equações mostradas na Tabela 27 foram obtidas por Coronado et al. (2014) para o cálculo dos LIIs do etanol anidro. No caso do QAV – 1, o cálculo dos LIIs foi realizado com a equação (3) proposta por Zabetakis (1965)

Tabela 27 – Equações empíricas para o cálculo dos LIIs do etanol anidro em diferentes condições de pressão e temperatura

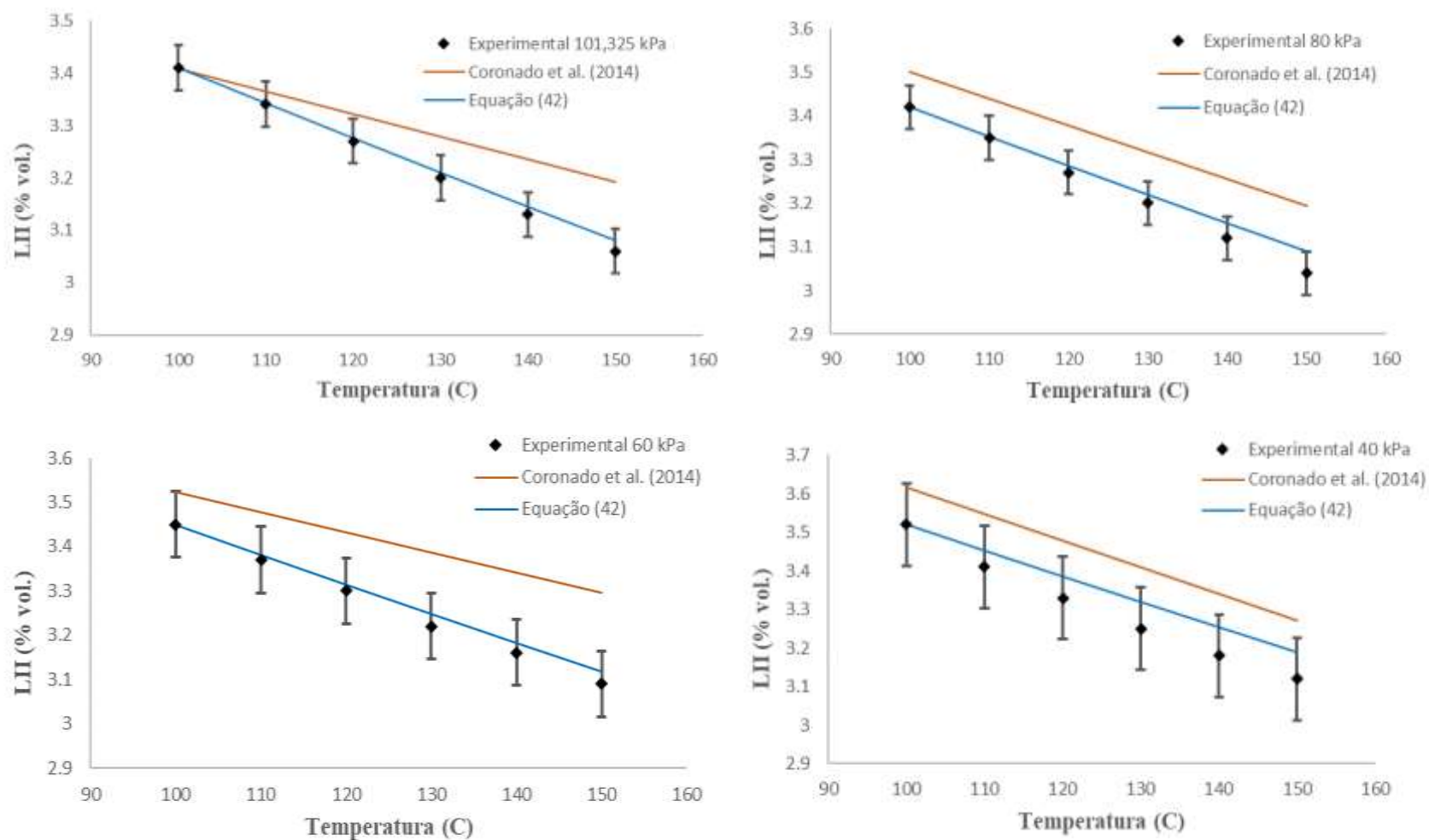
Pressão (kPa)	$LII_T = b_0 + mT$	
	b_0	m
101,325	890,32	-231,97
80	672,01	-163,40
60	876,30	-220,35
40	622,77	-144,56

Fonte: Coronado et al. (2014)

Nas Tabelas 28 – 32, o baixo valor de $\chi^2 \approx 0$ significa que a equação (42) estima adequadamente os LII experimentais. Consequentemente, há uma alta probabilidade de que os LII possuam uma distribuição linear com a variação da temperatura inicial.

Para calcular os LIIs da mistura de combustíveis foi usada a regra de Le Chatelier mostrada na equação (8). Os resultados da influência da temperatura sobre os LIIs das misturas Jet – XX, em distintas condições de pressão, são apresentados nas Figuras 38, 39 e 40.

Figura 36 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 0 (etanol anidro)



Fonte: Produção do próprio autor

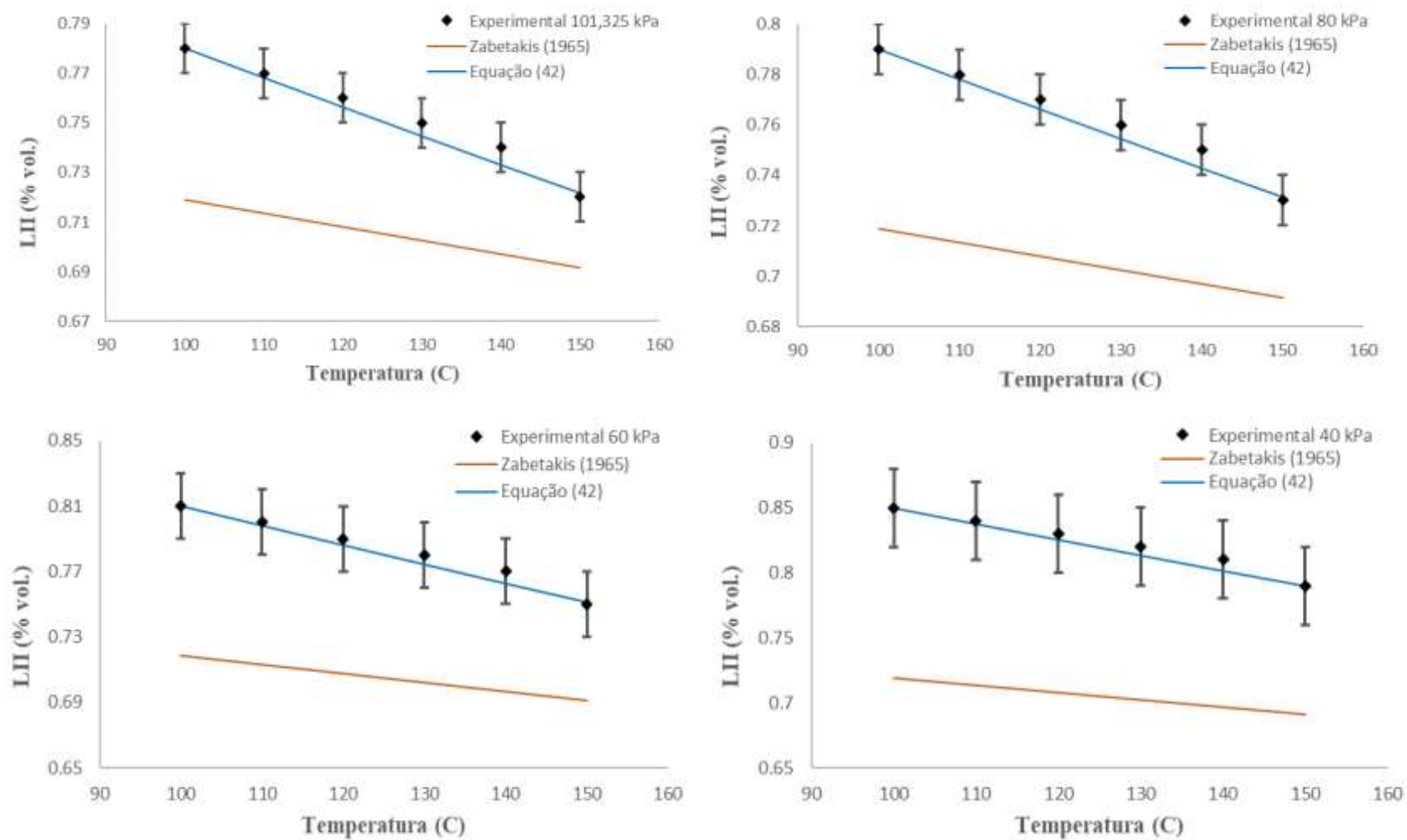
Tabela 28 – Análise estatística dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 0.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,070	0,640	0,271	0,998	0,009
80	0,068	1,654	0,651	0,989	0,018
60	0,361	0,934	0,566	0,994	0,026
40	1,23	2,30	1,576	0,952	0,084
$AARE_{media}$ (%)			0,766		
$\sum \chi^2$					0,137
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					93,42

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 37 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – A1 (QAV – 1).



Fonte: Produção do próprio autor

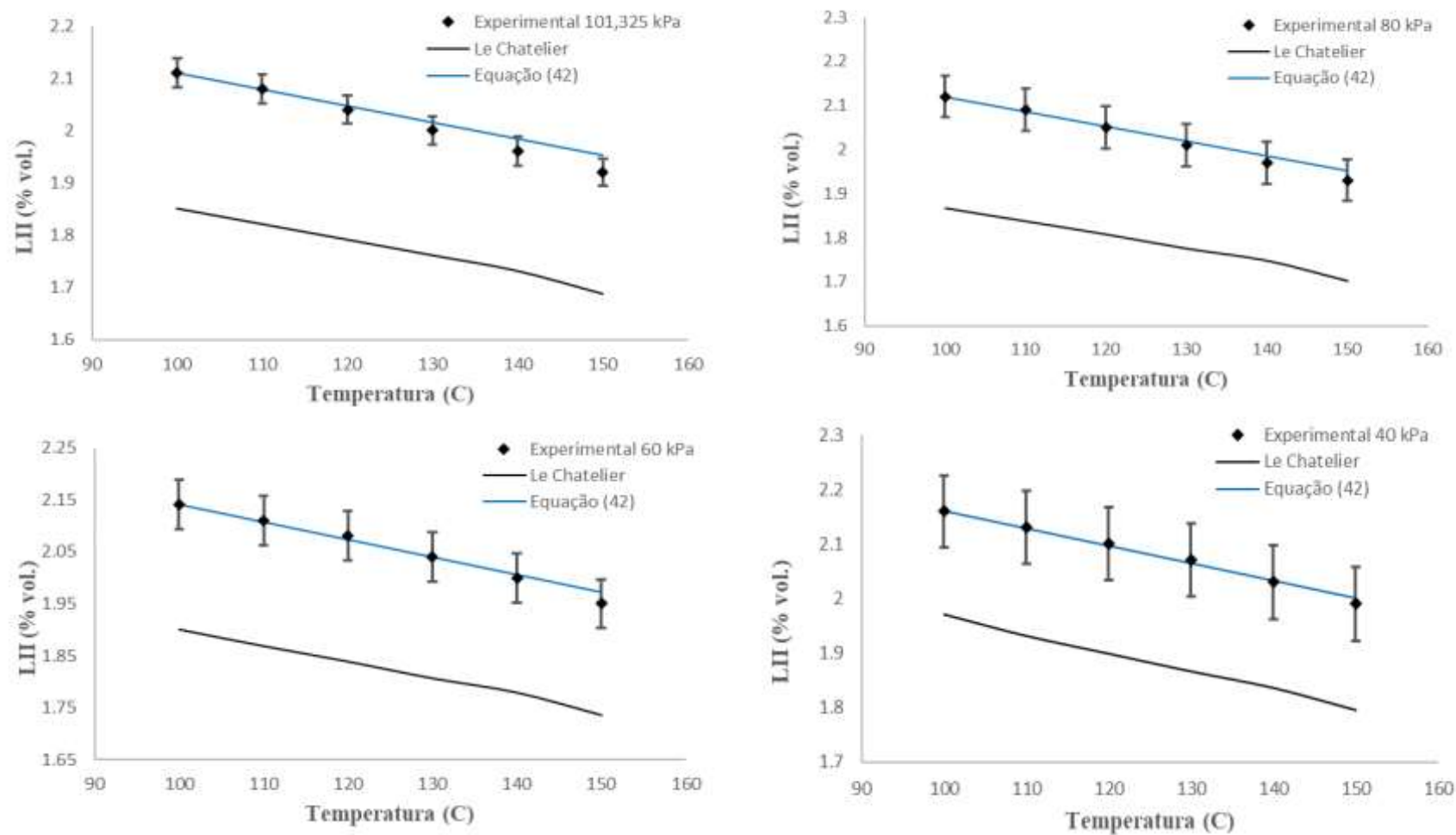
Tabela 29 – Análise estatística dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – A1.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,240	0,946	0,439	0,996	0,003
80	0,204	1,654	0,438	0,996	0,003
60	0,254	0,982	0,437	0,996	0,008
40	0,009	2,30	1,027	0,995	0,008
$AARE_{media}$ (%)			0,437		
$\sum \chi^2$					0,022
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					98,91

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 38 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 25



Fonte: Produção do próprio autor.

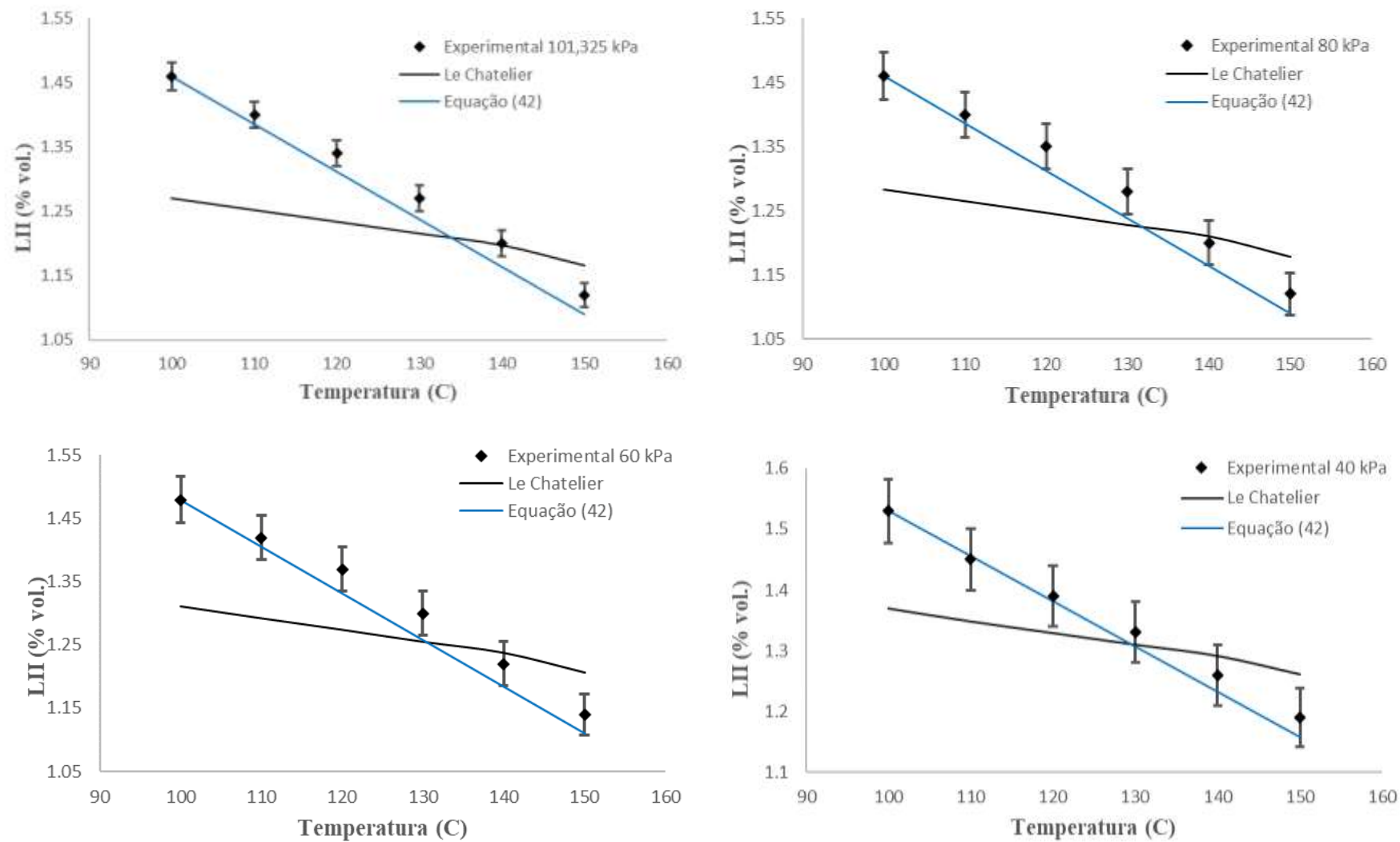
Tabela 30 – Análise estatística dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 25.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,076	1,670	0,675	0,983	0,011
80	0,143	1,156	0,457	0,992	0,009
60	0,023	1,156	0,330	0,995	0,020
40	0,091	0,517	0,197	0,999	0,036
$AARE_{media}$ (%)			0,415		
$\sum \chi^2$					0,076
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					96,26

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 39 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 50



Fonte: Produção do próprio autor

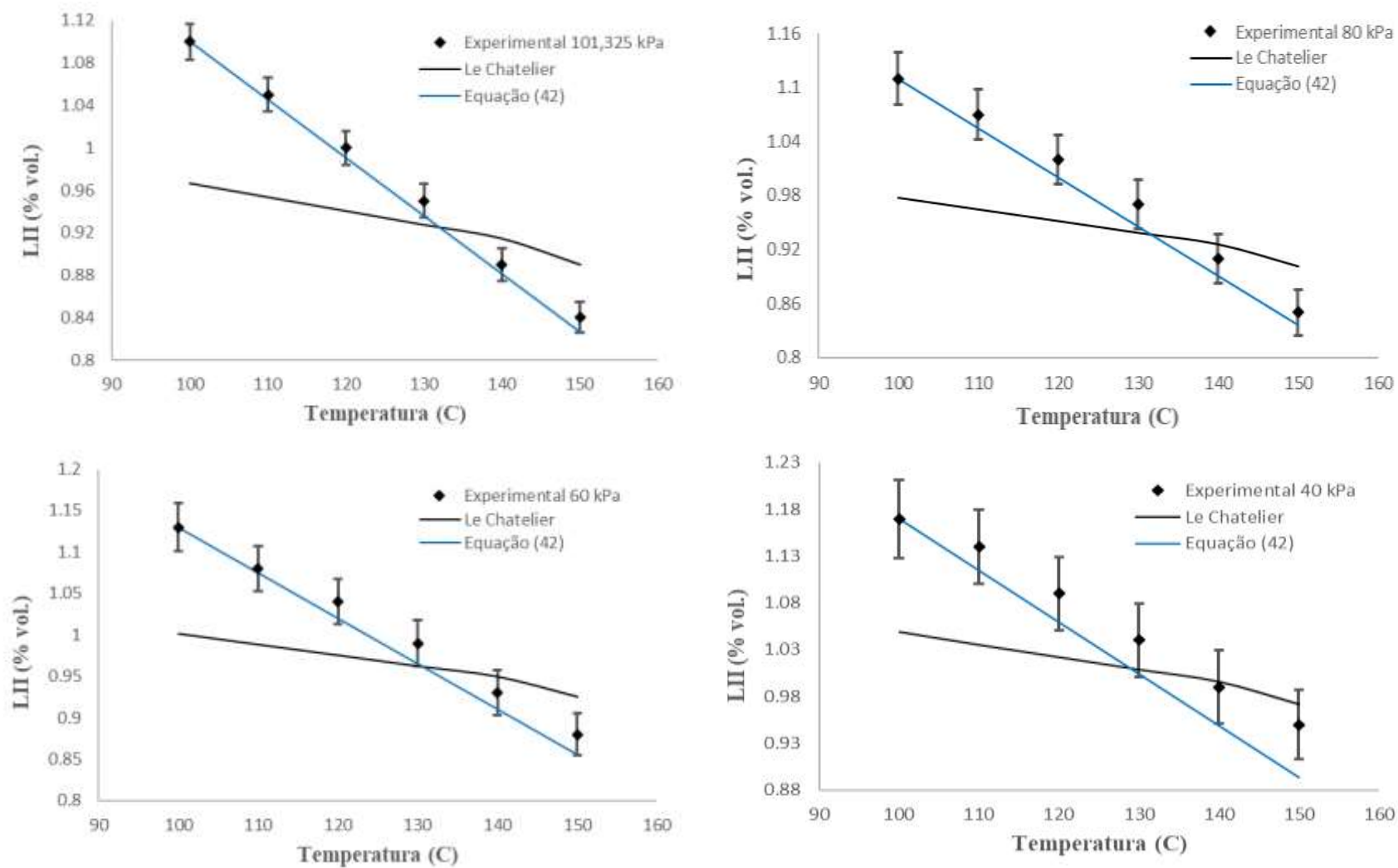
Tabela 31 – Análise estatística dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 50.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	1,00	3,022	1,895	0,987	0,023
80	1,00	3,296	2,142	0,983	0,028
60	1,00	3,266	2,126	0,983	0,034
40	0,388	2,675	1,268	0,993	0,038
$AARE_{media}$ (%)			1,858		
$\sum \chi^2$					0,122
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					94,07

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 40 – Efeitos da temperatura inicial sobre os LIIs a pressões constantes para Jet – 75



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 32 – Análise estatística dos LIIs calculados com a Equação (42) para Jet – 75.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,455	1,656	0,934	0,997	0,005
80	1,386	2,524	1,603	0,991	0,016
60	0,459	2,817	1,639	0,990	0,025
40	2,216	5,928	3,089	0,962	0,064
$AARE_{media}$ (%)			1,816		
$\Sigma \chi^2$					0,109
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					94,63

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

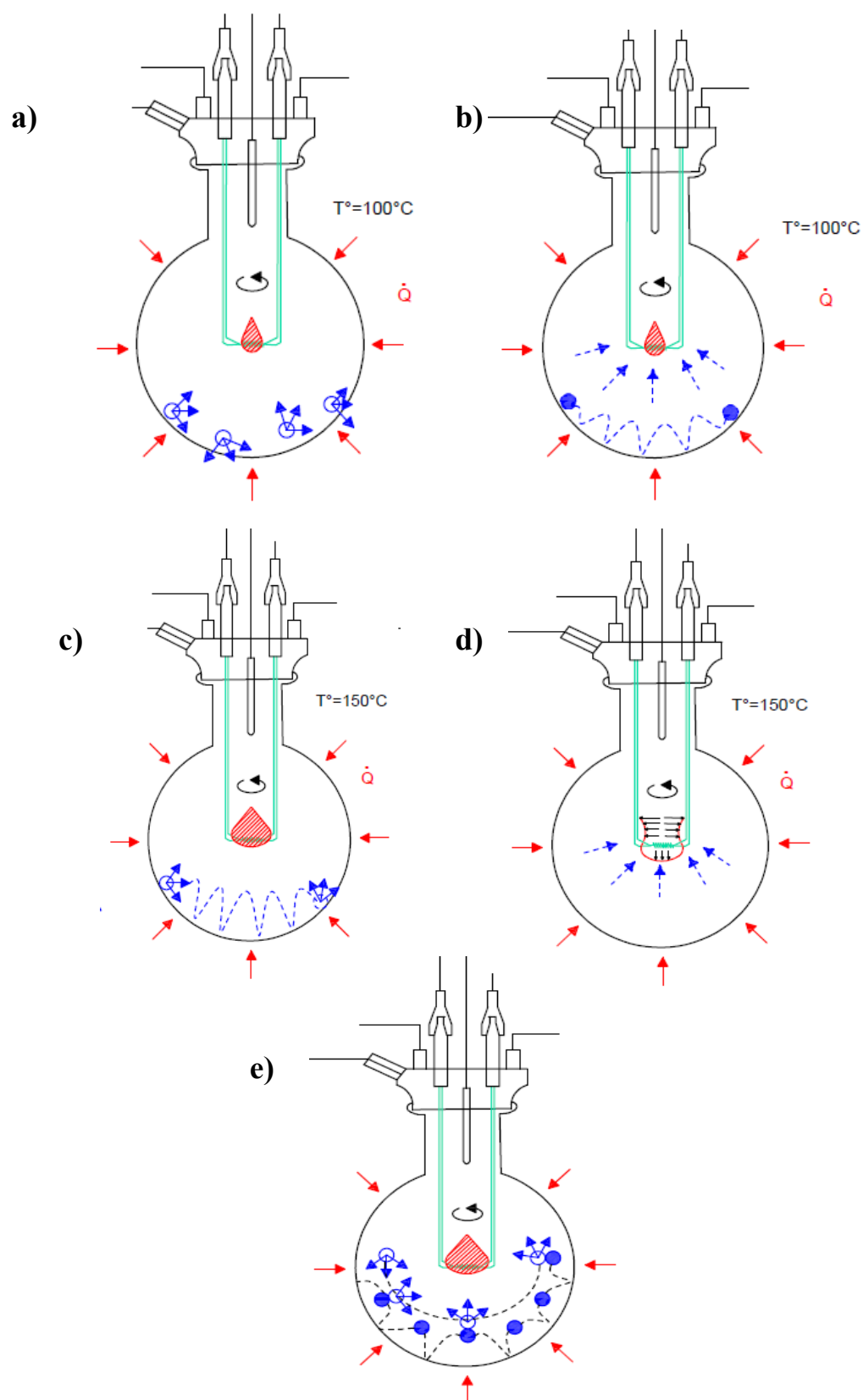
O efeito do aumento da temperatura inicial sobre os LIIs, é porque a maior força imprimida (*def. VII*) é transmitida às moléculas de ar, sendo este um fluido (*def. X*), resulta em uma maior força centrífuga (*prop. 27*) no sistema (Figura 41e) e, portanto, maior quantidade de moléculas ionizadas com os elétrons perdidos pelo oxigênio. Nos casos em que o valor experimental é menor que o valor calculado pela regra de Le Chatelier é provável que a potência da fonte de ignição tenha maior influência nessas condições. Na Figura 41 a, é mostrado que as forças resultantes dessas interações descreverão a diagonal de um paralelogramo (*prop.8*), já que a força ativa do ar exterior imprime uma força paralela (*Lei VII*) às moléculas de ar dentro do frasco e, o movimento circular no sistema imprimirá outra força paralela (*Lei VII*) por ação e reação (*Lei VIII*) entre moléculas de ar. Essas interações produziram um movimento ondulatório (*prop.19*) como mostrado na Figura 41 b. Entretanto, essa onda aumentará sua amplitude, se a força imprimida incrementa sua intensidade, como mostrado na Figura 41 c. Com tudo, a ação dessas forças não muda o movimento circular (*prop. 15*).

Se a concentração de combustível é mantida com aumento da temperatura, então a mistura inflamável descerá mais um pouco, localizando-se a cada vez mais no centro da fonte de ignição por causa do seu peso e força centrífuga, como mostrado na Figura 41 d, o que resultaria em uma violenta explosão com propagação de chama esférica. Por outro lado, o incremento na força centrífuga das moléculas (*def. XI*) incrementa o atrito (*prop. 25 e 27*) e, conseqüentemente a superposição dos elétrons (*prop. 33 e def. XIV*), que em combinação com a quantidade de matéria aumenta o poder de atração da molécula combustível (*prop. 3*), já que maior carga negativa será induzida.

Portanto, menor quantidade de combustível⁴⁸ teria que ser usada para diminuir o atrito e, para que seja mantida a distância limite da mistura inflamável respeito da fonte de ignição. Se a quantidade de combustível é diminuída mais da necessária, os efeitos da leveza relativa do combustível (*prop. 2*) são sentidos, e as moléculas de ar levantam à mistura inflamável acima da fonte de ignição. Os limites de inflamabilidade são fronteiras de ignição, isto é, as distancias limites em que a mistura inflamável está próxima da fonte de ignição. Para evitar a ignição, precisa-se do aumento da leveza relativa (*prop. 2*) do combustível no LII e, aumentar a sua força centrífuga (ou força ativa) e, portanto, sua quantidade de matéria, no LIS.

⁴⁸ Quantidade de combustível (ml) e concentração de combustível (%) são dois termos diferentes. Aumentando a temperatura, tanto a quantidade de combustível quanto a quantidade total de moles no sistema diminuem (ver Tabelas 17 – 21). Portanto, no LII, a diminuição da quantidade de combustível é maior que a diminuição da quantidade total de moles (Equação 27), resultando na diminuição da concentração de combustível com aumento da temperatura. No LIS, a diminuição da quantidade de combustível é menor que a diminuição da quantidade total de moles, resultando no aumento da concentração de combustível com aumento da temperatura.

Figura 41 – Interações de moléculas combustível – ar em diferentes condições de temperatura



Fonte: Produção do próprio autor

Para combustíveis puros (QAV – 1 e etanol anidro), os valores dos LIIs calculados pela equação (42) são diferentes dos calculados por Zabetakis (1965) basicamente pelo tamanho da câmara de combustão. Zabetakis (1965) usou uma câmara de inflamabilidade de aproximadamente 12 litros. O mesmo ocorre com a mistura de combustíveis e a regra de Le Chatelier. Le Chatelier e Bouduard (1898) usaram uma câmara de inflamabilidade de aproximadamente 251 ml. Portanto, quanto menor seja a câmara de inflamabilidade, os dados experimentais serão melhor estimados com a regra de Le Chatelier. Nos casos, em que o valor medido é menor que o valor calculado pela regra de Le Chatelier é provável que a potência da fonte de ignição tenha maior influência nessas condições (ver Apêndice J.6 e J.7).

A influência do tamanho da câmara de combustão sobre a estimação dos LIIs é lógica já que, se é usada uma câmara grande, uma maior quantidade de matéria seria inserida para alcançar determinadas condições de teste. Portanto, a leveza relativa (*prop. 2*) da pequena quantidade de combustível aumentará. Desta forma, a mistura inflamável será afastada da fonte de ignição, e em consequência, maior quantidade de combustível será necessário para aumentar o seu peso e coloca-la próxima das vizinhanças da fonte de ignição. Este fenômeno, prejudica ainda mais a estimação dos LIIs, de misturas de combustíveis líquidos, com grande diferença entre suas propriedades físico – químicas, especialmente o seu peso molecular (*prop. 33*), já que uma separação das moléculas pode ocorrer, necessitando inserir uma maior quantidade de combustível para alcançar a ignição.

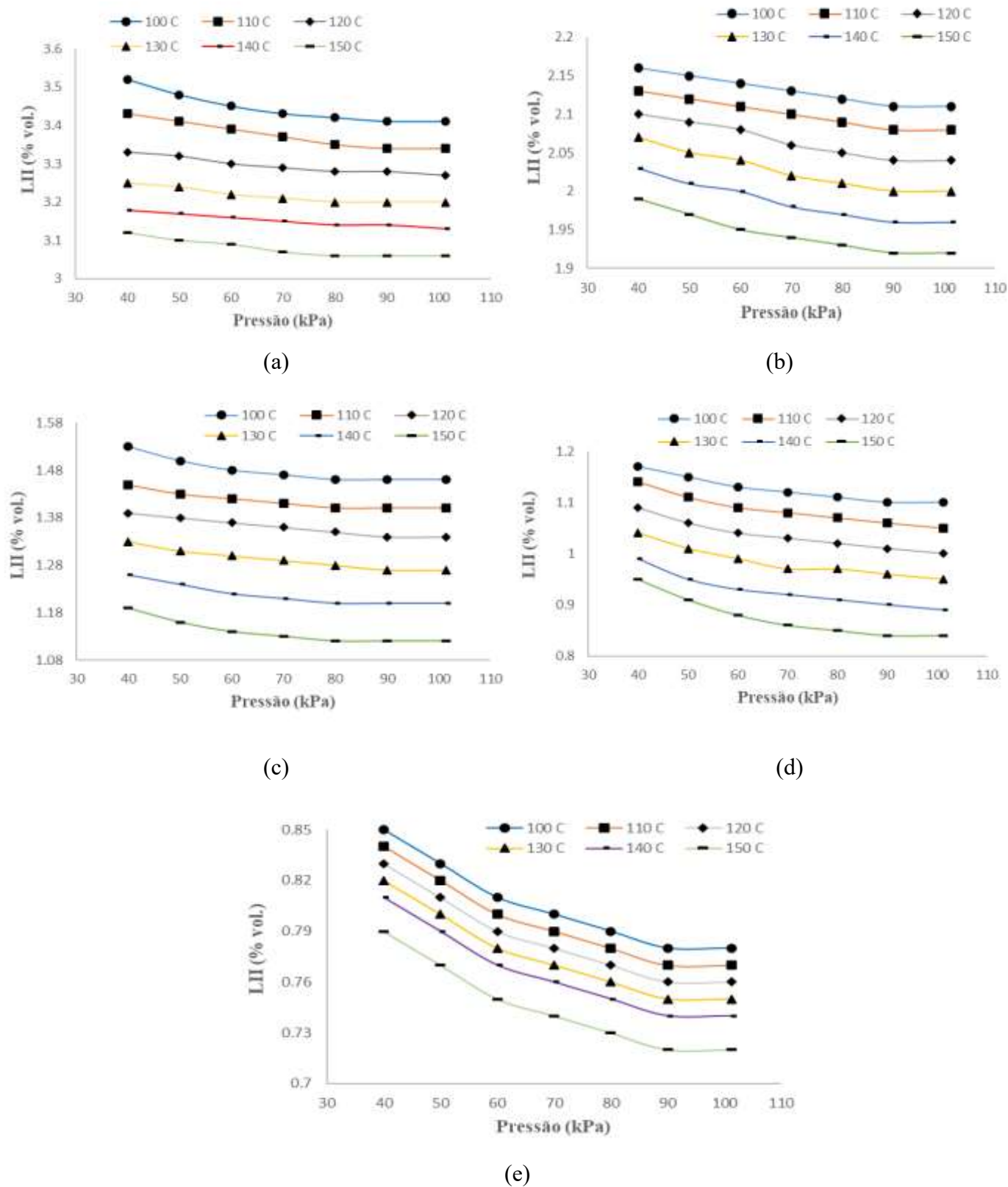
Na Figura 42, é mostrada a influência da pressão sobre os LIIs. É observado que, os LIIs de todos os combustíveis Jet – XX, aumentam levemente com a diminuição da pressão na faixa de 40 – 101,325 kPa, sendo mais perceptível em combustíveis de maior densidade.

A pressão surge como consequência da frequência de colisão das moléculas de um gás com as paredes do sistema em que estão contidas (*prop. 17*). Esta frequência de colisão será menor, se menor quantidade de matéria (*def. II*) é inserida em um sistema, resultando na diminuição da pressão. Se uma das propriedades de matéria é a impenetrabilidade (*def. I*), é lógico pensar que haverá um grupo de moléculas que estarão em uma interface (*Lei II*), isto é, entre as moléculas de ar e as paredes do sistema, como mostrado na Figura 43.

No entanto, se a temperatura de teste é mantida constante, a força externa (*def. VII*), também será mantida constante (*prop. 15*), resultando em um maior caminho percorrido (*d*) pelas moléculas de ar dentro do sistema (*Lei VII*), já que a mesma força imprimida (*def. VII*) é usada para levantar uma menor massa (*prop. 23*), como mostrado na Figura 43.

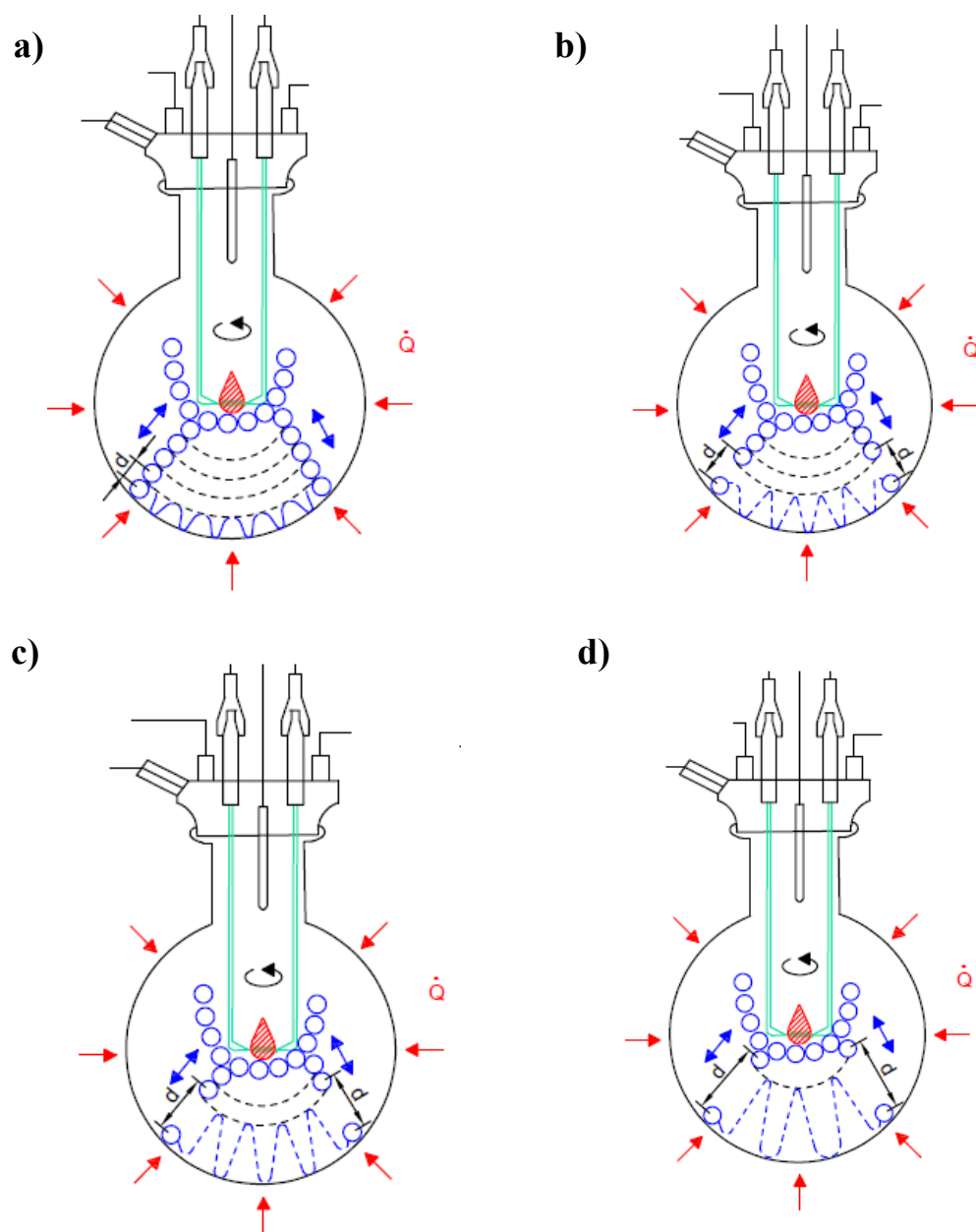
Figura 42 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes.

a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 43 – Interações de moléculas combustível – ar em diferentes condições de pressão no LII: a) 101,325 kPa; b) 80 kPa; c) 60 kPa; d) 40 kPa.



Fonte: Produção do próprio autor

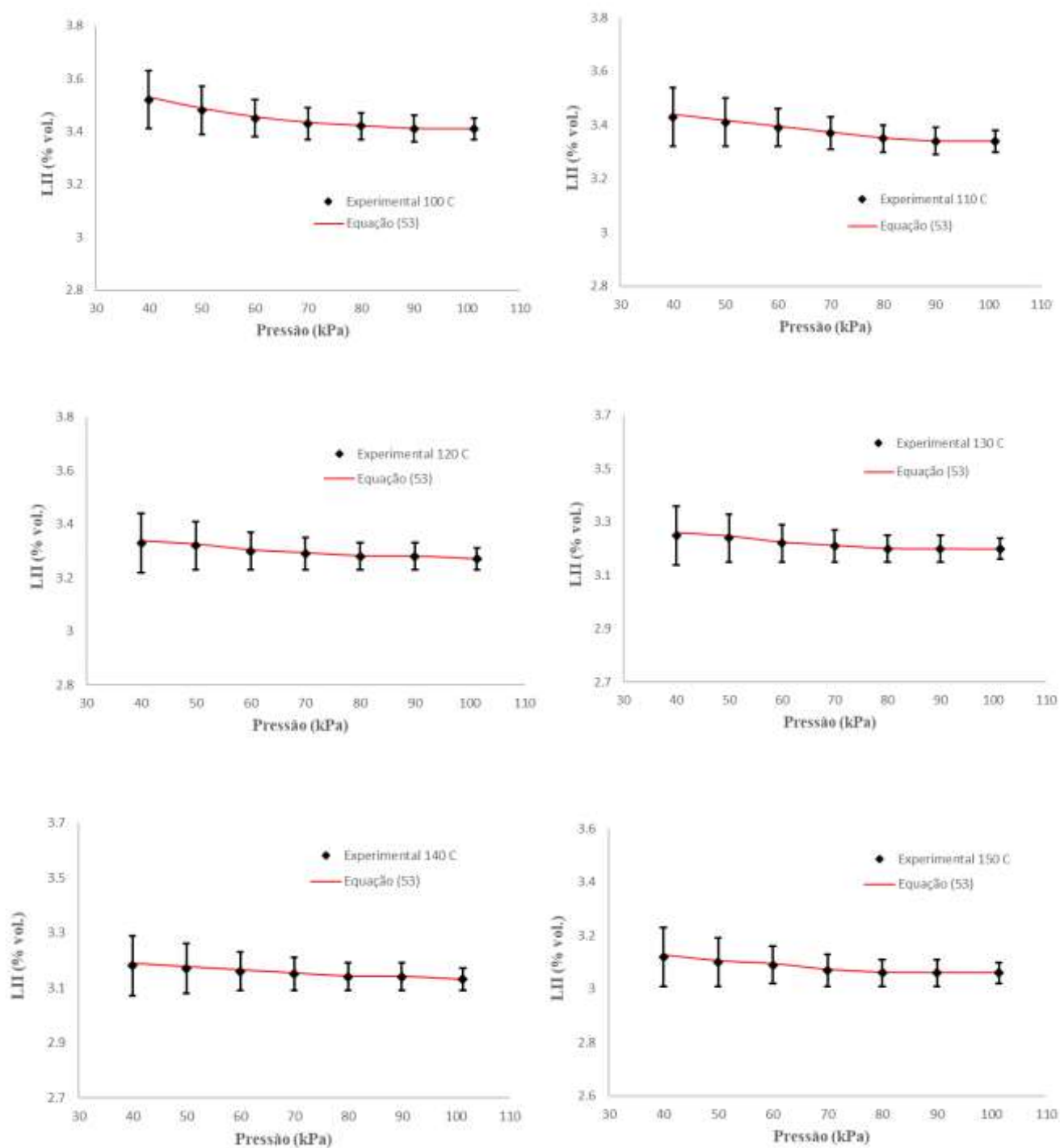
O leve incremento da concentração de combustível com a diminuição da pressão⁴⁹, é devido à elasticidade do ar (*prop. 18*), sendo maior que do combustível, o ar necessita de menor quantidade de moléculas para diminuir a leveidade relativa das moléculas de combustível aproximando-as da fonte de ignição. Por outro lado, aumentando a pressão, a concentração de combustível é diminuída levemente, isto é, o aumento da quantidade de combustível é menor que a quantidade de ar, com o intuito de garantir o aumento da leveidade relativa do combustível.

Os mecanismos de eletrificação da molécula combustível não são alterados com a diminuição da pressão, já que as moléculas de ar que colidem com as paredes interiores do frasco são as encarregadas de levar a força ativa (*def. IX e X*), transferida pela agitação do ar exterior, até as moléculas que se encontram próximos do centro de gravidade do frasco (*prop. IX*). Desta forma, a força se conserva (*Lei IX e prop. 26*), incrementando os seus efeitos quando o impetus (*def. V*) é diminuído. Assim, é reduzida a frequência de colisão devido a um maior caminho percorrido (*prop. 23*) pelas moléculas de ar dentro do frasco.

Nas Figuras 44 – 48 são mostrados os resultados da influência da pressão sobre os LIIs de combustíveis tipo Jet – XX calculados pela equação (53). Nas Tabelas 33 – 37, $\chi^2 = 0$ significa que a equação (53) estima adequadamente os LII experimentais. Em consequência, há uma alta probabilidade de que os LIIs sejam ajustados com a distribuição proposta na equação (53).

⁴⁹ Diminuindo a pressão, tanto a quantidade de combustível quanto a quantidade total de moles no sistema diminuem. Portanto, no LII, a diminuição da quantidade de combustível é menor que a diminuição da quantidade total de moles (Equação 27), resultando no aumento da concentração de combustível com diminuição da pressão. No LIS, a diminuição da quantidade de combustível é maior que a diminuição da quantidade total de moles, resultando na diminuição da concentração de combustível com diminuição da pressão.

Figura 44 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 0



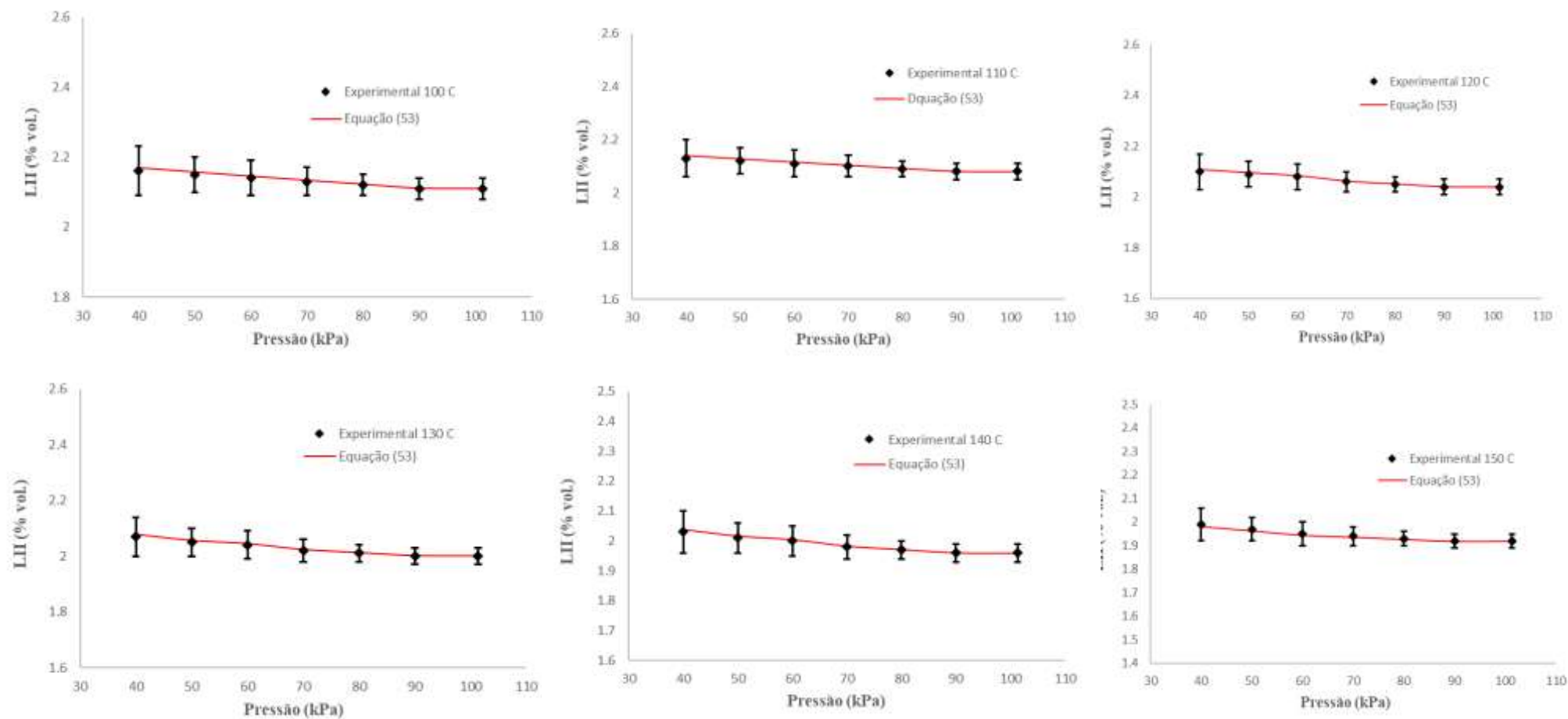
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 33 – Análise estatística dos LIIs calculados com a equação (53) para Jet – 0.

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,035	0,264	0,119	0,999	0
110	0,035	0,271	0,121	0,999	0
120	0,036	0,279	0,124	0,999	0
130	0,037	0,286	0,128	0,999	0
140	0,038	0,292	0,130	0,999	0
150	0,039	0,298	0,133	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,126		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 45 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 25



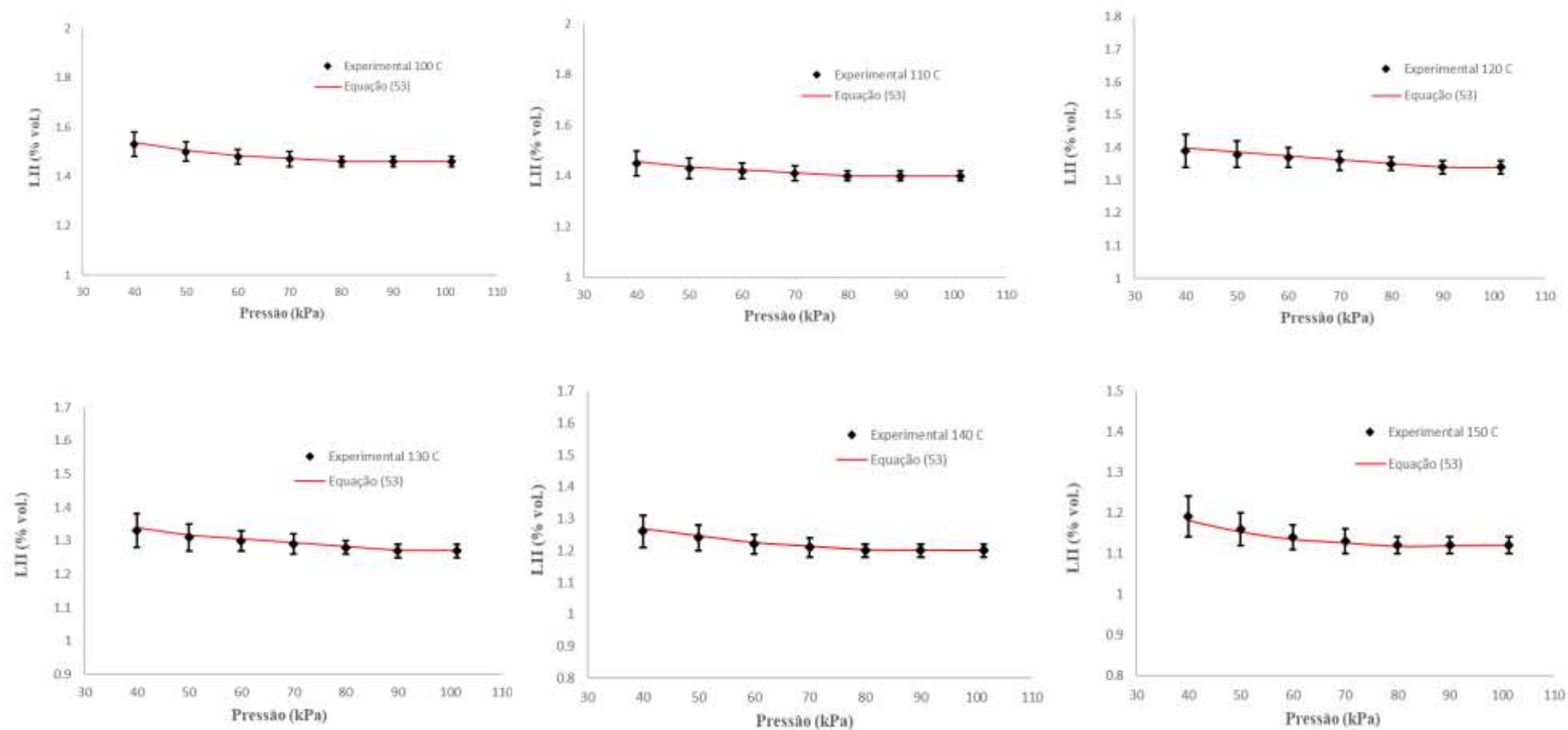
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 34 – Análise estatística dos LIIs calculados com a equação (53) para Jet – 25.

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,056	0,430	0,192	0,999	0
110	0,057	0,440	0,195	0,999	0
120	0,058	0,440	0,198	0,999	0
130	0,059	0,450	0,201	0,999	0
140	0,060	0,460	0,205	0,999	0
150	0,062	0,470	0,210	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,200		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 46 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 50



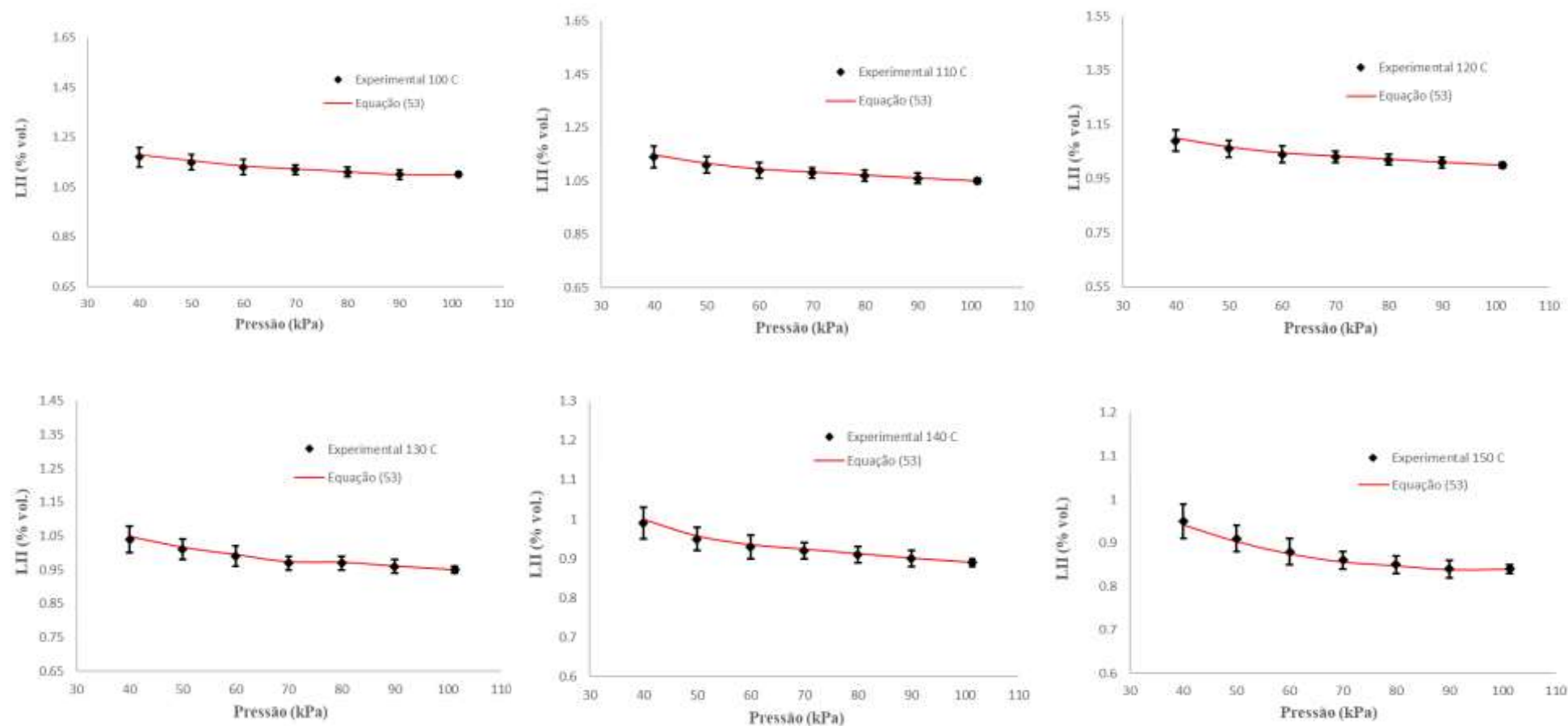
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 35 – Análise estatística dos LIIs calculados com a equação (53) para Jet – 50.

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,081	0,607	0,275	0,999	0
110	0,085	0,641	0,289	0,999	0
120	0,088	0,440	0,300	0,999	0
130	0,093	0,669	0,315	0,999	0
140	0,099	0,738	0,334	0,999	0
150	0,106	0,781	0,356	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,311		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 47 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para Jet – 75



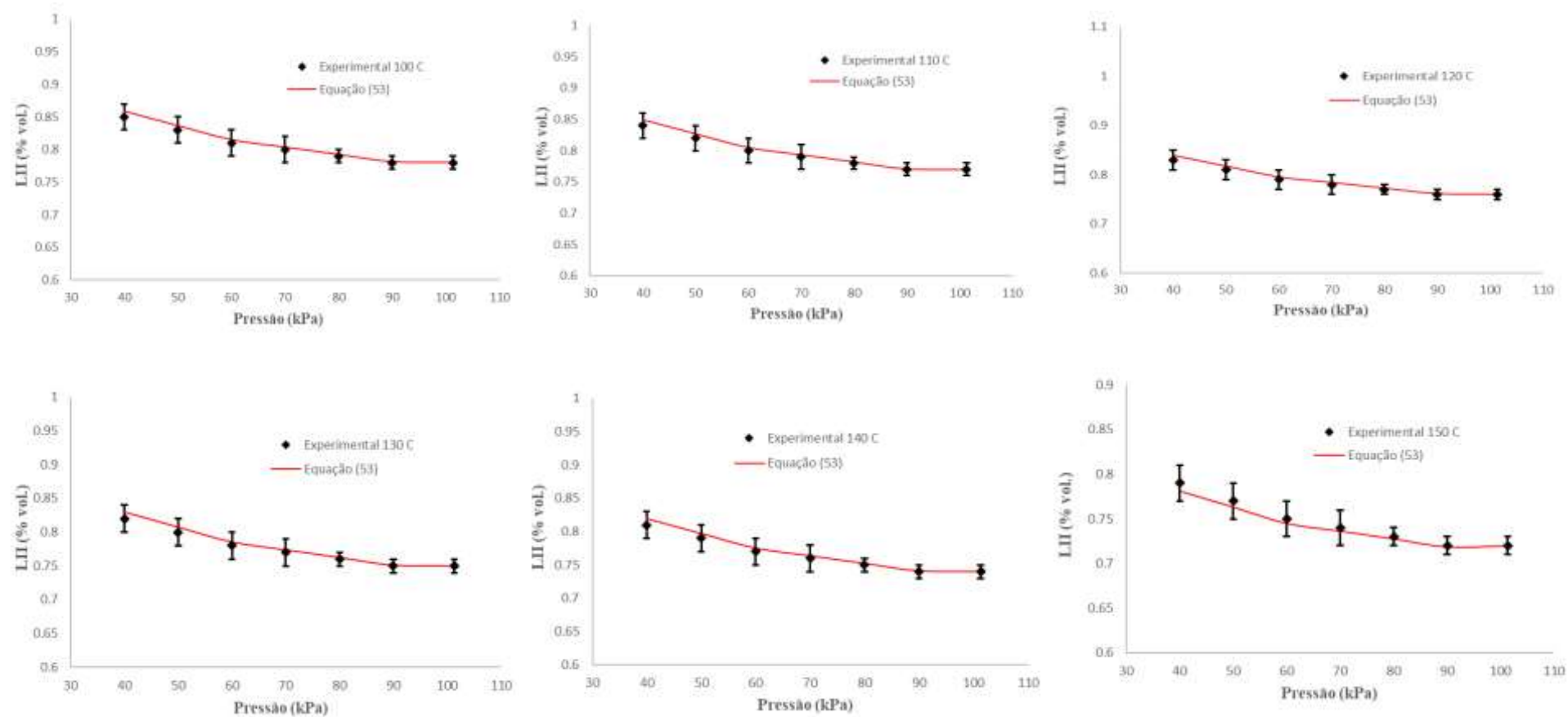
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 36 – Análise estatística dos LIIs calculados com a equação (53) para Jet – 75.

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,108	0,794	0,360	0,999	0
110	0,112	0,815	0,372	0,999	0
120	0,117	0,853	0,390	0,999	0
130	0,123	0,894	0,410	0,999	0
140	0,132	0,939	0,434	0,999	0
150	0,141	0,978	0,457	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,404		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 48 – Influência da pressão sobre os LIIs a temperaturas constantes para QAV – 1.



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 37 – Análise estatística dos LIIs calculados com a equação (53) para QAV – 1.

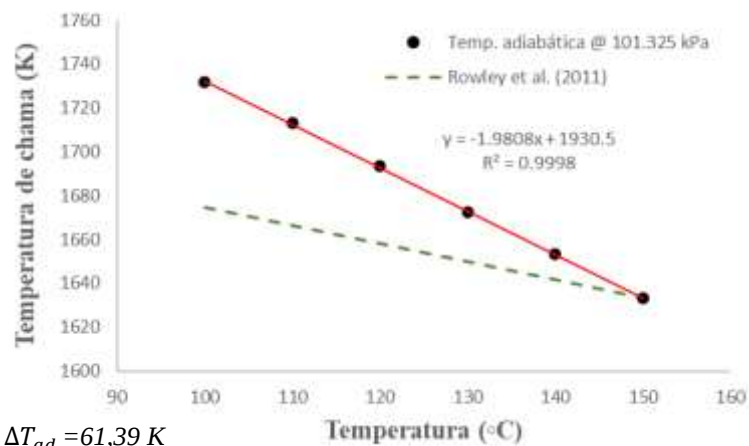
Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,152	0,109	0,501	0,996	0
110	0,154	0,111	0,507	0,996	0
120	0,156	0,112	0,513	0,996	0
130	0,158	0,113	0,520	0,996	0
140	0,160	0,115	0,526	0,996	0
150	0,165	0,118	0,540	0,996	0
$AARE_{media}$ (%)			0,518		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

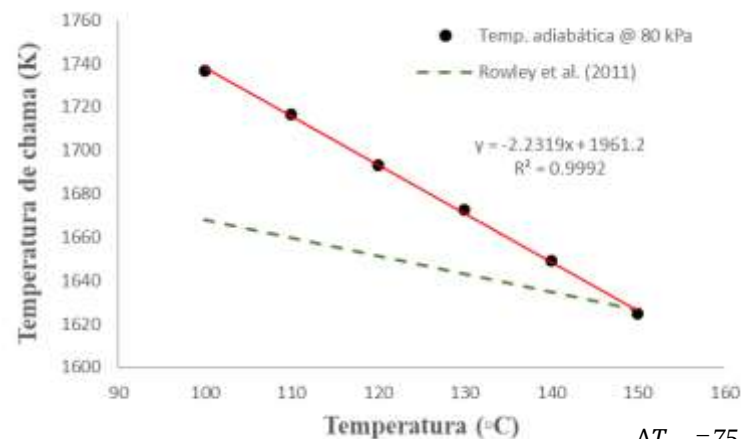
A teoria das forças atrativas e repulsivas também foi aplicada com o objetivo de calcular a temperatura de chama adiabática com base na quantidade de combustível usado. Os resultados são mostrados nas Figuras 49 – 53. Usando o modelo proposto na equação (72), é observado que a temperatura de chama adiabática no LII diminui à medida que aumenta a temperatura de forma independente da pressão inicial. Isto é lógico, já que o volume de combustível também diminui com aumento da temperatura, portanto, menor quantidade de combustível estará disponível para a combustão. Para QAV – 1 e Jet – 25, é observada uma adequada aproximação de ambos modelos. Para etanol anidro, a diferença é mais perceptível a baixas temperaturas, isto é causado pelo peso molecular, sendo muito menor que QAV – 1, é necessária uma maior quantidade de etanol para diminuir a sua leveza relativa. No entanto, para Jet – 50 e Jet – 75, as diferenças são maiores a baixas temperaturas e, o modelo de Rowley et al. (2011) aproxima os valores calculados pela equação (96). Isto, parece ser uma consequência da diferença das propriedades físico – químicas do QAV – 1 e etanol, que sendo misturados em fase líquida, podem alcançar uma distância molecular considerável em espaços de grande volume. A equação (40), do modelo proposto por Rowley et al. (2011), foi baseada em medições experimentais em câmara esférica de 12 litros de capacidade. Em todos os casos, o valor de temperatura de chama adiabática nos LIIs é inferior à temperatura de chama adiabática de uma reação estequiométrica, sendo para QAV – 1: $(T_{ad})_{100^{\circ}\text{C}} = 2905,5 \text{ K}$; $(T_{ad})_{150^{\circ}\text{C}} = 2926,44 \text{ K}$ e, para etanol anidro: $(T_{ad})_{100^{\circ}\text{C}} = 2763,18 \text{ K}$; $(T_{ad})_{150^{\circ}\text{C}} = 2784,97 \text{ K}$.

Figura 49 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 0.

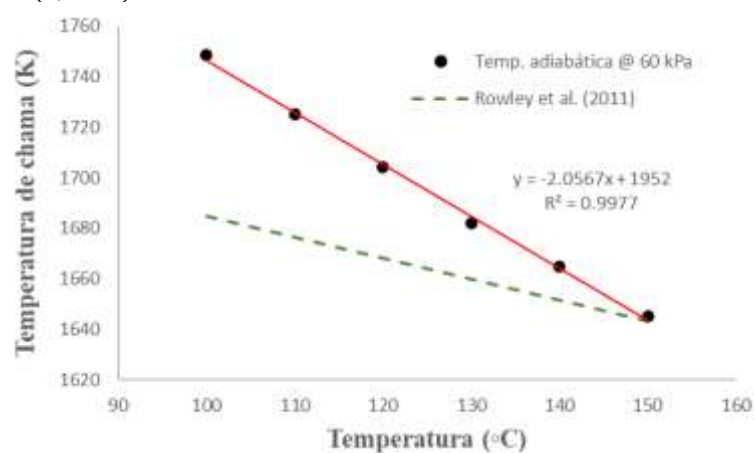
$\Delta T_{ad.} = 57,59 \text{ K}$
(0,06 ml)



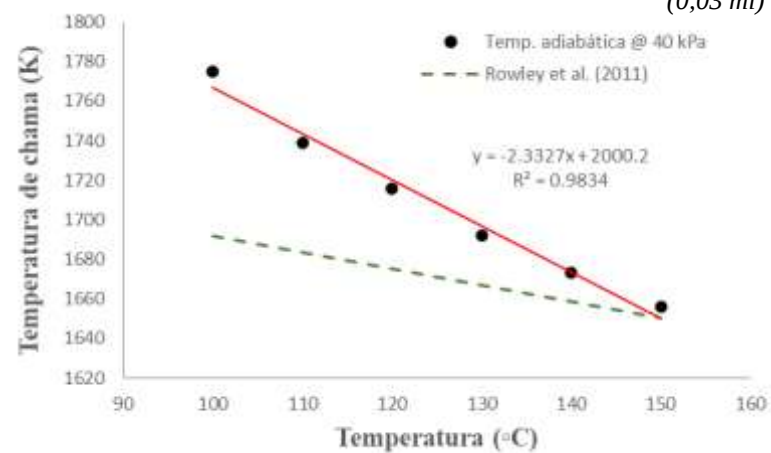
$\Delta T_{ad.} = 70,15 \text{ K}$
(0,06 ml)



$\Delta T_{ad.} = 61,39 \text{ K}$
(0,04 ml)



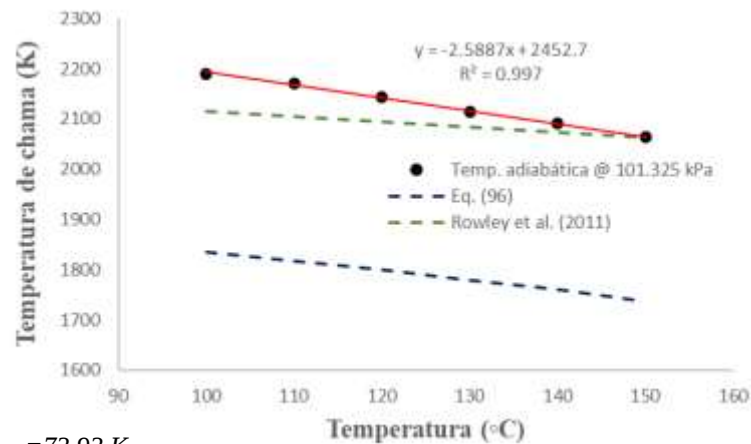
$\Delta T_{ad.} = 75,19 \text{ K}$
(0,03 ml)



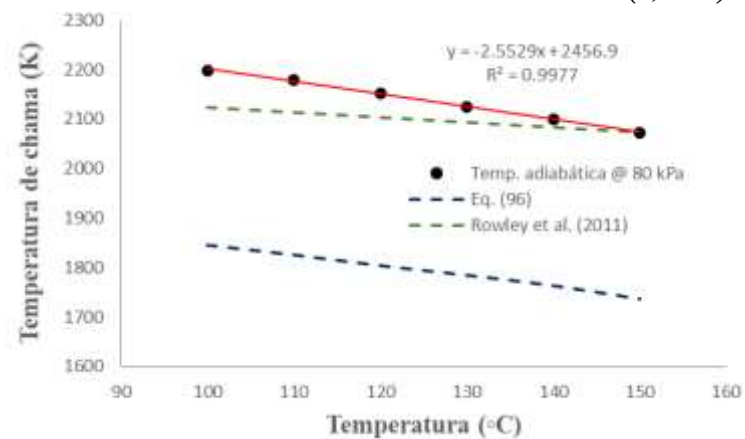
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 50 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 25.

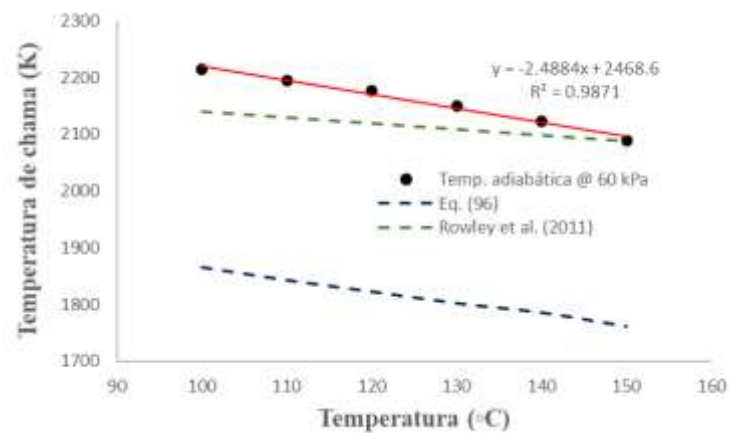
$\Delta T_{ad.} = 75,54 \text{ K}$
(0,05 ml)



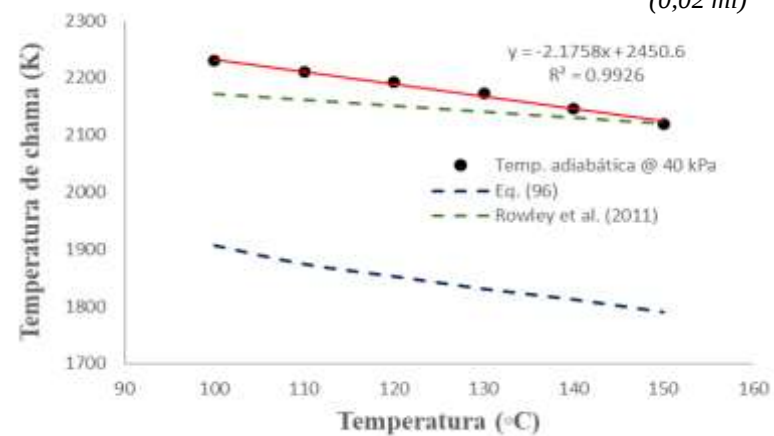
$\Delta T_{ad.} = 73,75 \text{ K}$
(0,05 ml)



$\Delta T_{ad.} = 73,93 \text{ K}$
(0,03 ml)



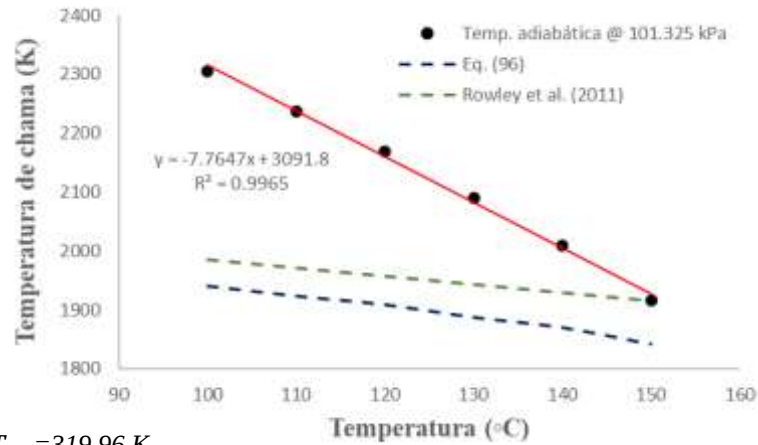
$\Delta T_{ad.} = 58,31 \text{ K}$
(0,02 ml)



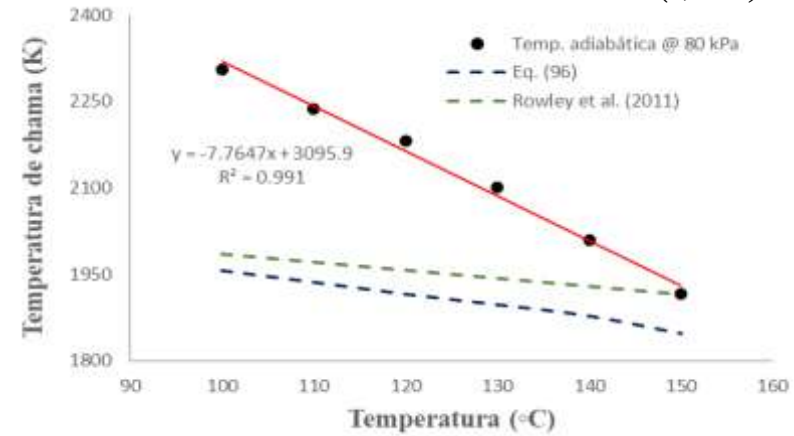
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 51 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 50.

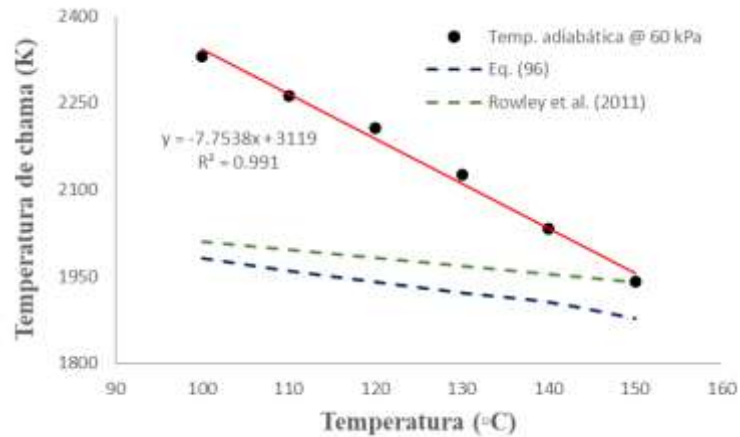
$\Delta T_{ad.} = 320,51 \text{ K}$
(0,22 ml)



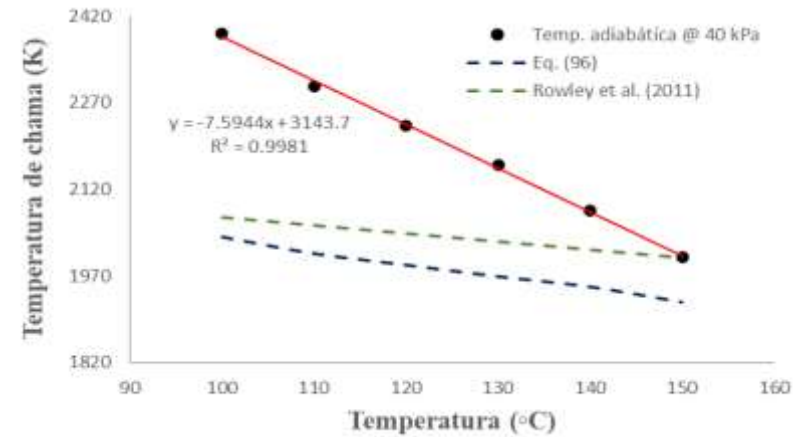
$\Delta T_{ad.} = 320,15 \text{ K}$
(0,18 ml)



$\Delta T_{ad.} = 319,96 \text{ K}$
(0,14 ml)



$\Delta T_{ad.} = 318,83 \text{ K}$
(0,09 ml)

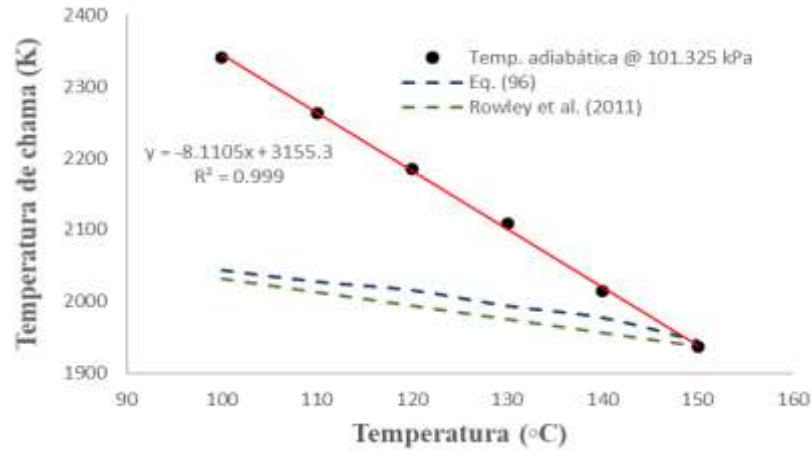


Fonte: Produção do próprio autor

Figura 52 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para Jet – 75.

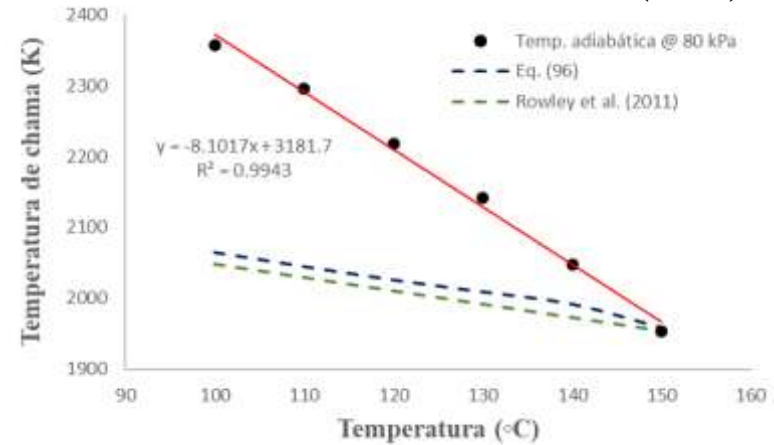
$$\Delta T_{ad.} = 307,87 \text{ K}$$

(0,20 ml)



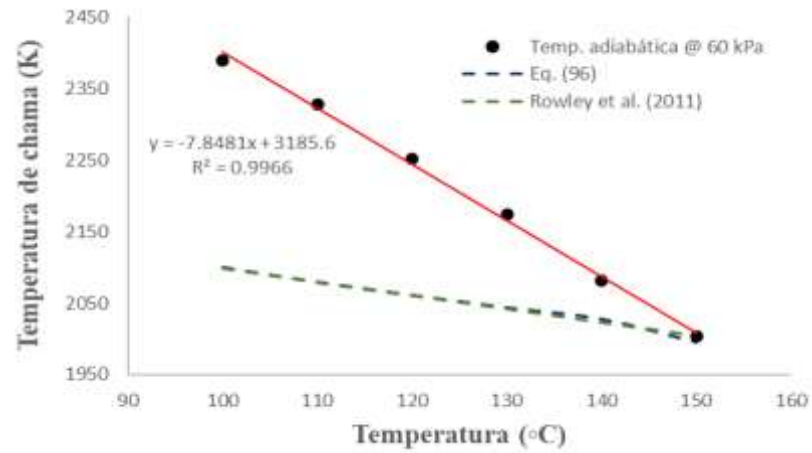
$$\Delta T_{ad.} = 307,53 \text{ K}$$

(0,16 ml)



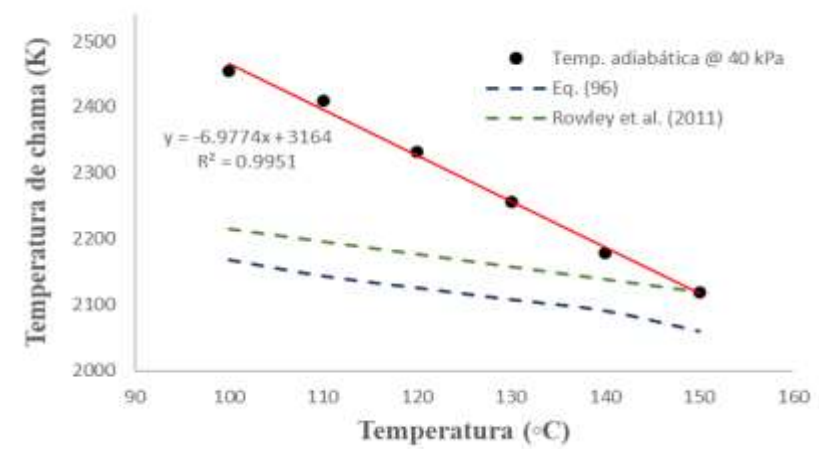
$$\Delta T_{ad.} = 290,10 \text{ K}$$

(0,11 ml)



$$\Delta T_{ad.} = 239,62 \text{ K}$$

(0,07 ml)

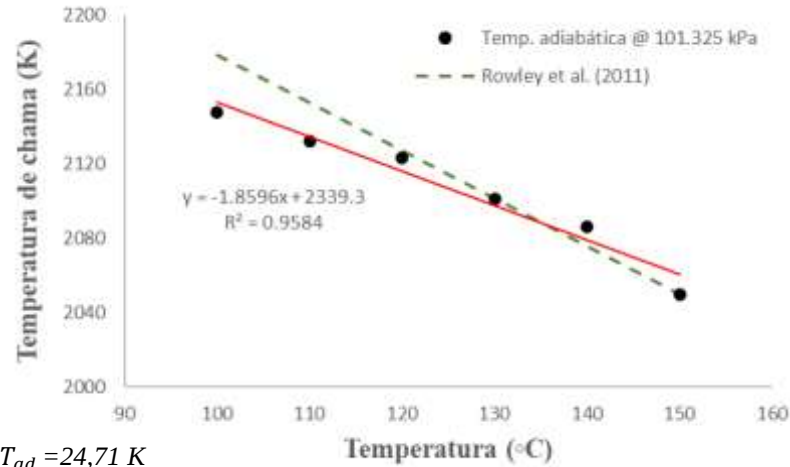


Fonte: Produção do próprio autor

Figura 53 – Influência da temperatura inicial sobre a temperatura de chama adiabática para QAV – 1.

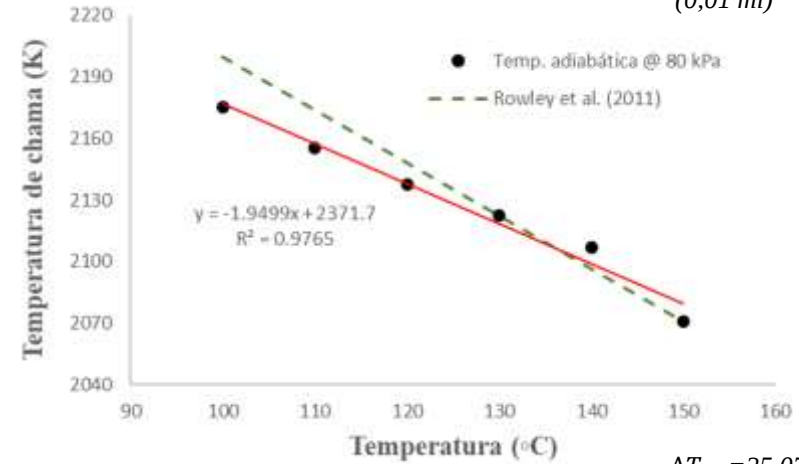
$$\Delta T_{ad.} = 31,12 \text{ K}$$

(0,02 ml)



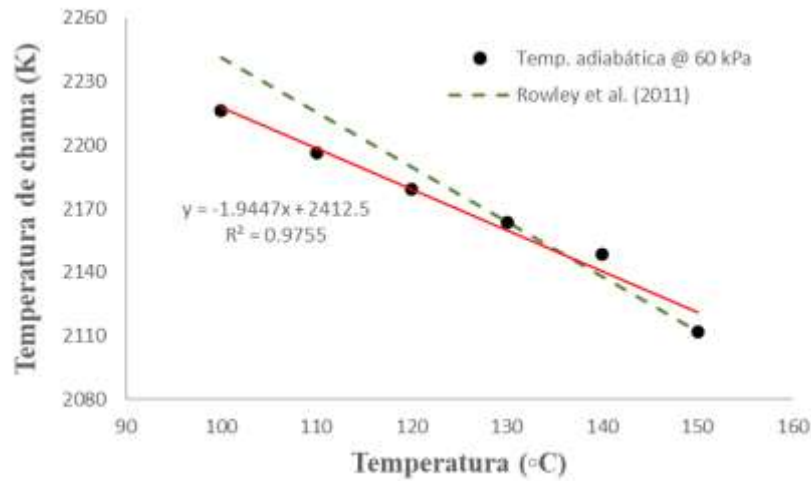
$$\Delta T_{ad.} = 24,64 \text{ K}$$

(0,01 ml)



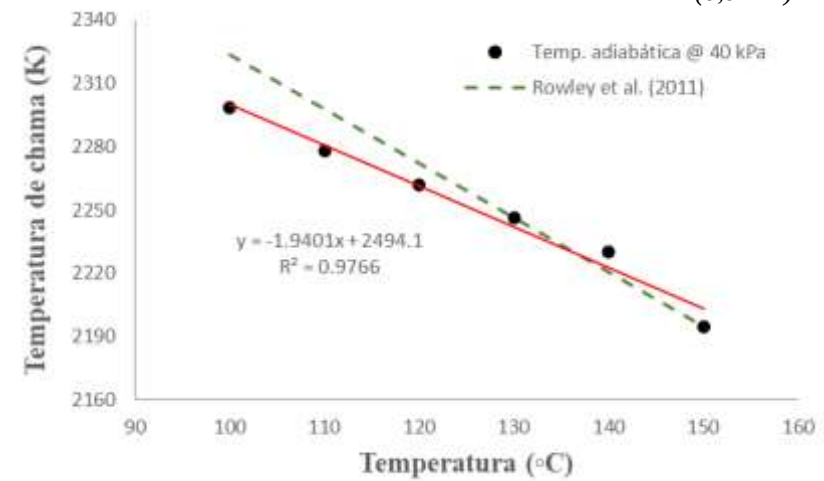
$$\Delta T_{ad.} = 24,71 \text{ K}$$

(0,01 ml)



$$\Delta T_{ad.} = 25,07 \text{ K}$$

(0,01 ml)

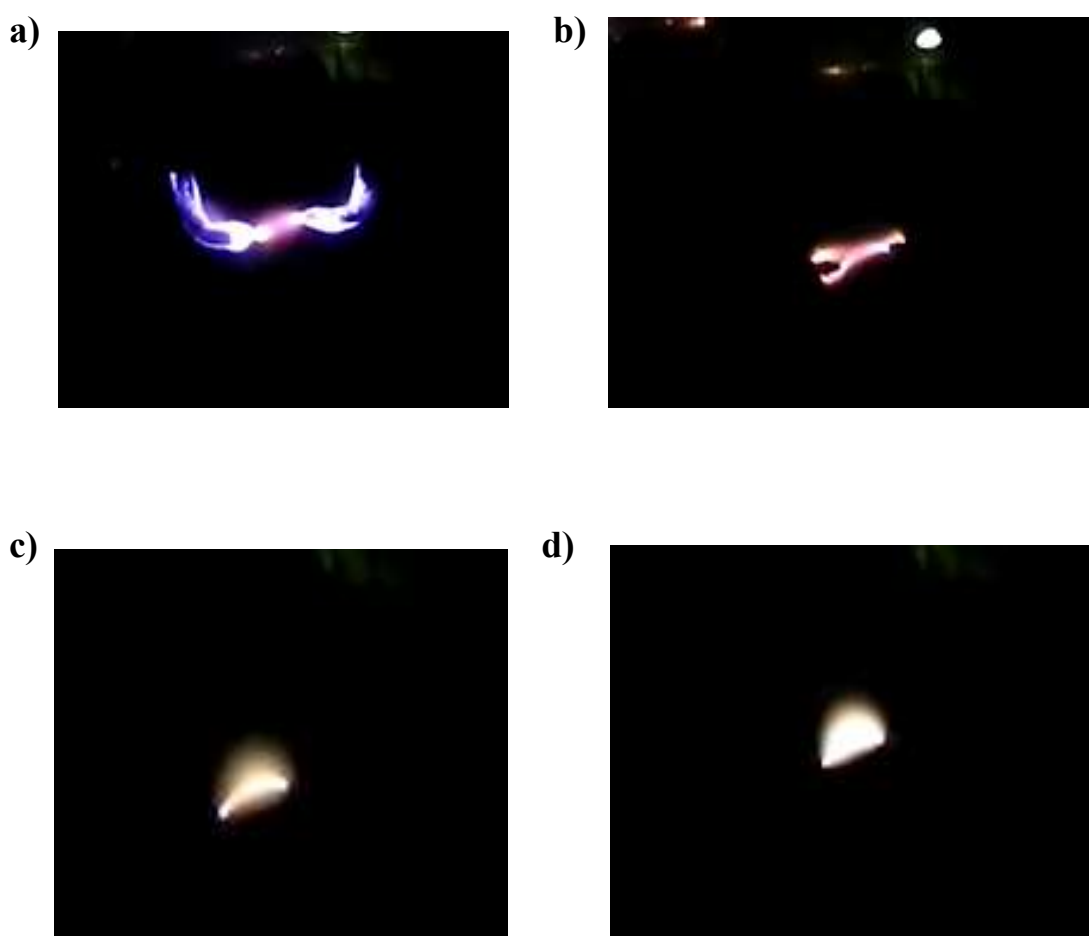


Fonte: Produção do próprio autor

Segundo Pauling (1970), a ionização de qualquer gás pode ser apreciada pela emissão de luz quando uma corrente elétrica interatua com o gás. Assim, nos testes experimentais de LIIs foi apreciada esta ionização, sendo mais intensa na presença de maior quantidade de matéria (101,325 kPa) e menos perceptível às pressões inferiores de 40 kPa. Na Figura 54, é mostrado o passo da corrente elétrica através do ar em diferentes pressões.

Figura 54 – Ionização do oxigênio em diferentes pressões de ar:

a) 4 kPa, b) 30 kPa, c) 70 kPa, d) 101,325 kPa



Fonte: Produção do próprio autor

7.2 LII E CLO EM MISTURAS QAV – 1/ETANOL ANIDRO/AR/GÁS INERTE

O conhecimento das condições de inertização de sistemas reativos, é muito importante no controle e extinção da chama. No entanto, dependendo das propriedades do gás inerte usado, o sistema inertizado pode alcançar diferentes estados de equilíbrio para o controle da ignição em misturas inflamáveis. No presente trabalho, foram considerados 2 tipos de gases inertes: nitrogênio e dióxido de carbono. Portanto, esta seção será dividida em duas partes.

7.2.1 Misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/nitrogênio

No setor aeronáutico, o nitrogênio é comumente utilizado para inertizar os tanques de combustível do avião. Sendo o gás mais abundante no ar, é mais fácil extraí-lo do ambiente. Isto seria benéfico desde o ponto de vista tanto técnico quanto econômico, já que estaria sempre disponível, não precisando de uma carga adicional de gás inerte a ser transportado na aeronave.

O nitrogênio, é uma molécula estável formando enlace triple entre dois átomos de nitrogênio, pelo que carece de elétrons livres. Isto é benéfico, já que arrancar elétrons de sua estrutura molecular, necessitaria de maior quantidade de força em comparação com oxigênio. Por outro lado, se adicionado em concentrações adequadas a uma mistura inflamável, o risco de ignição é minimizado. Assim, testes de inflamabilidade foram realizados para encontrar o ponto de inertização de misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/nitrogênio. Nas Tabelas 39 – 43 são mostrados os resultados experimentais.

Tabela 38 – Codificação de níveis dos fatores para combustíveis tipo Jet – XX/N₂

Fatores	Nível baixo* (-)	Nível alto* (+)
Pressão (kPa)	$\frac{40-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = -1$	$\frac{101,325-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = +1$
Temperatura (°C)	$\frac{100-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = -1$	$\frac{150-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = +1$

*Calculadas com a Equação (34)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 39 – Testes experimentais do Jet – 0/N₂ (100% etanol anidro + 0% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,44	0,46	0,44	1,34	0,45	3,26	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	1,10	1,12	1,10	3,32	1,11	3,18	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,48	1,48	1,50	4,46	1,49	3,76	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,60	0,62	0,60	1,82	0,61	3,90	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 40 – Testes experimentais do Jet – 25/ N_2 (75% etanol anidro + 25% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)						
3	-1	+1	0,44	0,46	0,46	1,36	0,45	2,08	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	1,06	1,08	1,06	3,20	1,07	1,95	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,40	1,38	1,40	4,18	1,39	2,24	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,58	0,58	0,56	1,72	0,57	2,32	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 41 – Testes experimentais do Jet – 50/ N_2 (50% etanol anidro + 50% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,36	0,36	0,38	1,10	0,37	1,26	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,88	0,88	0,90	2,66	0,89	1,20	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,30	1,28	1,28	3,86	1,29	1,53	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,54	0,52	0,52	1,58	0,53	1,59	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 42 – Testes experimentais do Jet – 75/ N_2 (25% etanol anidro + 75% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,38	0,36	0,36	1,10	0,37	1,00	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,84	0,86	0,84	2,54	0,85	0,91	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,26	1,24	1,24	3,74	1,25	1,18	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,54	0,52	0,52	1,58	0,53	1,27	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 43 – Testes experimentais do Jet – A1/ N_2 (0% etanol anidro + 100% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,34	0,36	0,36	1,06	0,35	0,79	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,82	0,80	0,80	2,42	0,81	0,71	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,02	1,02	1,04	3,08	1,03	0,81	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,44	0,46	0,44	1,34	0,45	0,89	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

O procedimento para o cálculo da equação empírica é similar ao apresentado para misturas QAV – 1/etanol anidro/ar. Assim, os resultados são apresentados nas Tabelas 44 – 46.

Tabela 44 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX/N₂.

Combustível	E_P^*	E_T^{**}	E_{PT}^{***}	Média global
Jet – 0	0,77	-0,27	-0,11	0,912
Jet – 25	0,72	-0,22	-0,10	0,872
Jet – 50	0,64	-0,28	-0,12	0,767
Jet – 75	0,60	-0,28	-0,12	0,747
Jet – A1	0,52	-0,16	-0,06	0,658

*Efeito da pressão, **Efeito da temperatura, ***Efeito da iteração pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 45 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX/N₂.

Combustível	$t_{calc.,P}^*$	$t_{calc.,T}^{**}$	$t_{calc.,PT}^{***}$
Jet – 0	66,68	23,38	9,53
Jet – 25	62,07	19,34	8,95
Jet – 50	55,43	24,25	10,39
Jet – 75	51,96	24,25	10,39
Jet – A1	44,74	13,57	5,48

* $t_{calc.}$ da pressão, ** $t_{calc.}$ da temperatura, *** $t_{calc.}$ da iteração pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Considerando 95% de nível de confiança e 8 graus de liberdade se tem $t_{cr} = 2,306$. Portanto, os efeitos da temperatura, pressão e iteração de ambas são significantes. Na Tabela 46 são apresentadas as equações experimentais para combustíveis com configuração Jet – XX/N₂.

Tabela 46 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX/N₂ (pseudo-combustível)
$$LII_{P,T} = \beta_0 + \beta_P P + \beta_T T + \beta_{PT} PT *$$

Combustível	β_0	β_P	β_T	β_{PT}
Jet – 0	0,912	0,39	-0,14	-0,06
Jet – 25	0,872	0,36	-0,11	-0,05
Jet – 50	0,767	0,32	-0,14	-0,06
Jet – 75	0,747	0,30	-0,14	-0,06
Jet – A1	0,658	0,26	-0,08	-0,03

*a resposta esta em ml portanto tem que ser transformada a porcentagem.
P e T são valores codificados mostrados na Tabela (38).

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 47, são mostrados os valores das concentrações de combustível no LII, incluindo as suas incertezas calculadas pela equação 104, mostrando a dependência da temperatura a pressões constantes.

Tabela 47 – Efeitos da temperatura sobre a concentração de combustível no ponto de inertização (IP) dos combustíveis Jet – XX/ar/N₂.

Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – 0	40	100	3,90±0,12
		110	3,74±0,12
		120	3,64±0,12
		130	3,52±0,12
		140	3,40±0,12
		150	3,26±0,12
	101,325	100	3,76±0,05
		110	3,65±0,05
		120	3,54±0,05
		130	3,43±0,05
		140	3,30±0,05
		150	3,18±0,05

Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – 25	40	100	2,32±0,07
		110	2,29±0,07
		120	2,25±0,07
		130	2,21±0,07
		140	2,17±0,07
		150	2,08±0,07
	101,325	100	2,24±0,03
		110	2,19±0,03
		120	2,14±0,03
		130	2,08±0,03
		140	2,02±0,03
		150	1,95±0,03
Jet – 50	40	100	1,59±0,05
		110	1,52±0,05
		120	1,46±0,05
		130	1,40±0,05
		140	1,33±0,05
		150	1,26±0,05
	101,325	100	1,53±0,02
		110	1,47±0,02
		120	1,41±0,02
		130	1,34±0,02
		140	1,27±0,02
		150	1,20±0,02
Jet – 75	40	100	1,27±0,04
		110	1,21±0,04
		120	1,16±0,04
		130	1,11±0,04
		140	1,05±0,04
		150	1,00±0,04

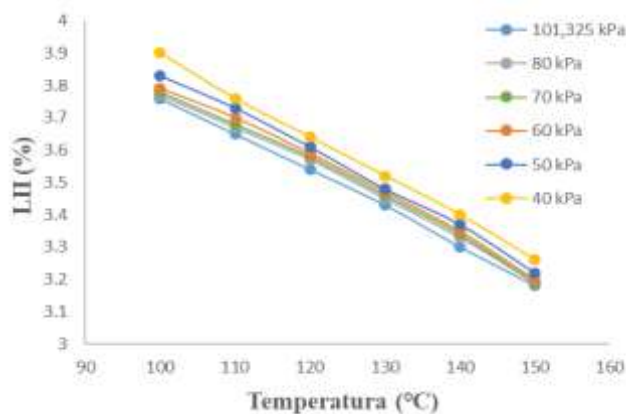
Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – A1	101,325	100	1,18±0,02
		110	1,13±0,02
		120	1,08±0,02
		130	1,03±0,02
		140	0,97±0,02
		150	0,91±0,01
	40	100	0,89±0,03
		110	0,87±0,03
		120	0,85±0,03
		130	0,83±0,03
		140	0,81±0,03
		150	0,79±0,03
	101,325	100	0,81±0,01
		110	0,79±0,01
		120	0,77±0,01
		130	0,75±0,01
		140	0,73±0,01
		150	0,72±0,01

Fonte: Produção do próprio autor

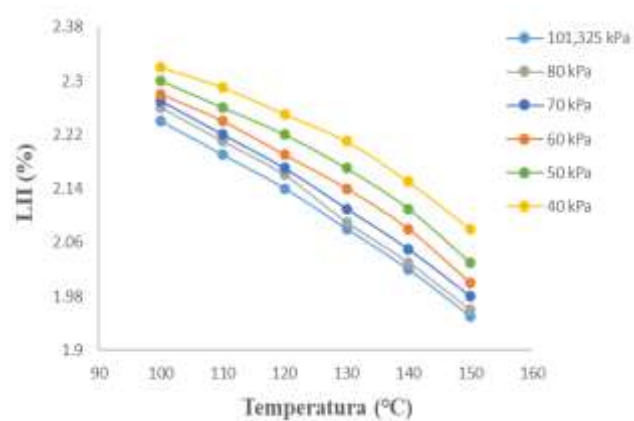
Com base nos resultados experimentais da Tabela 47, são apresentadas as Figuras 55 – 61. É observado que, o comportamento da concentração de combustível no ponto de inertização (*IP*) é semelhante dos LIIs sem gás inerte, isto é, a concentração de combustível diminui à medida que aumenta a temperatura, sendo independente da pressão inicial, como mostrado nas Figuras 55 e 56. No entanto, a presença de nitrogênio na mistura combustível – ar, incrementa a quantidade de combustível inserido e, em consequência, incrementa a concentração de combustível no ponto de inertização. Por outro lado, a adição de nitrogênio depende em maior medida da pressão inicial que da temperatura inicial, como mostrado nas Figuras 60 e 61. Na Figura 57, é observado que a relação de diluição (*DR*) depende da concentração de combustível no *IP*, isto é, se menor é a concentração de combustível no *IP*, maior será a *DR* e diminuirá com diminuição da pressão inicial. Finalmente, a cada 50°C a CLO varia levemente com a variação das condições iniciais de pressão e temperatura. Assim, CLO diminui com aumento tanto de temperatura quanto de pressão, como mostrado nas Figuras 58 e 59.

Figura 55 – Influência da temperatura sobre os IPs a pressões constantes em atmosferas enriquecidas com nitrogênio.

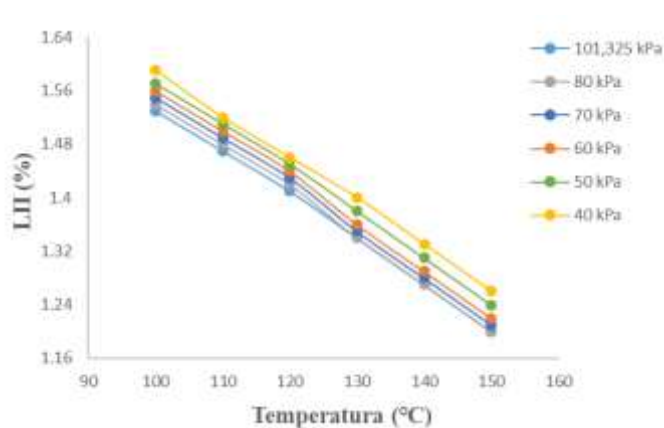
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



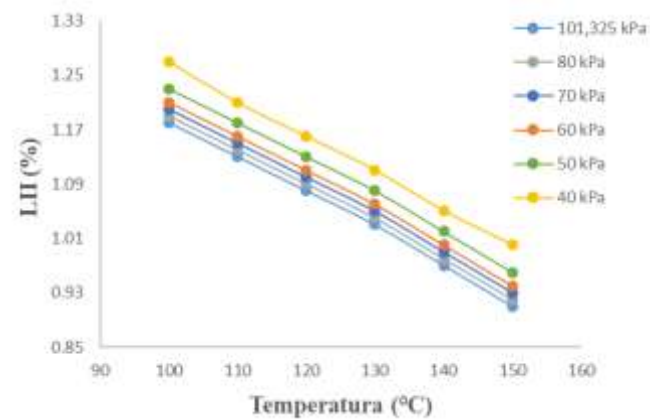
(a)



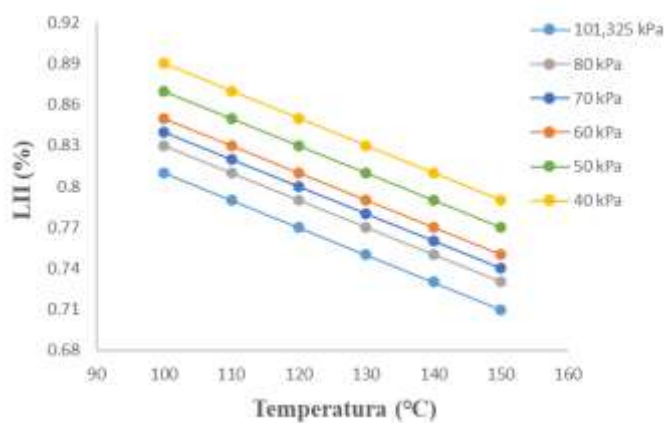
(b)



(c)



(d)

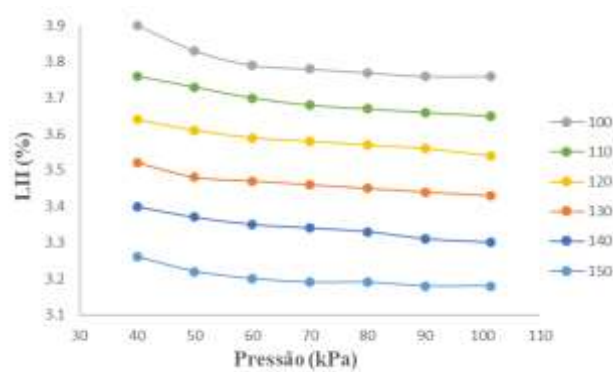


(e)

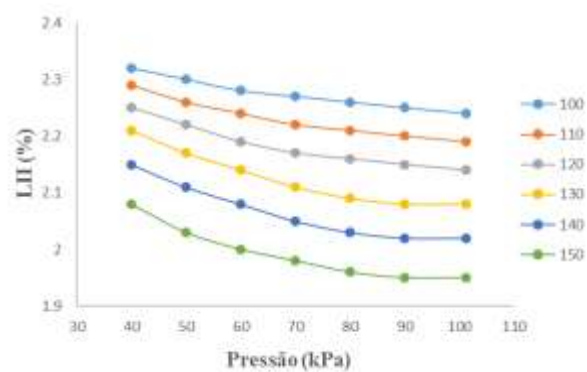
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 56 – Influência da pressão sobre os IPs a temperaturas constantes em atmosferas enriquecidas com nitrogênio.

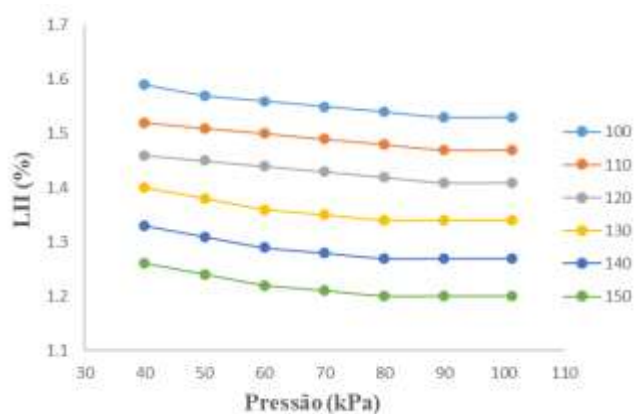
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



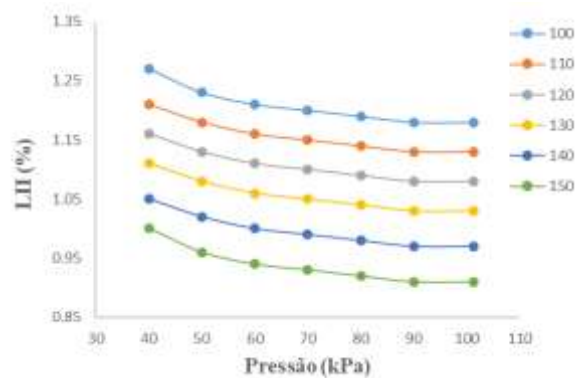
(a)



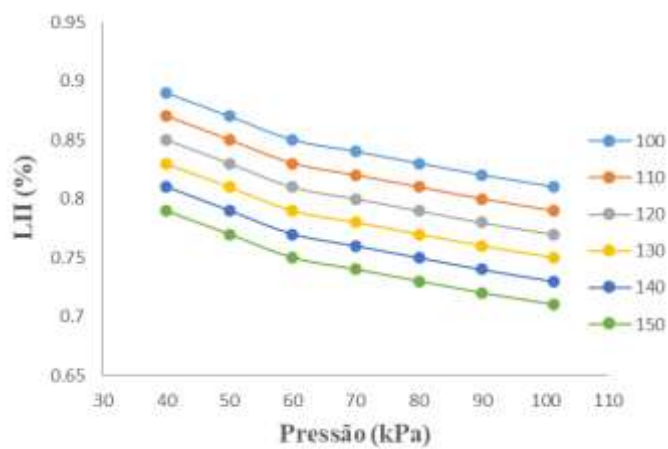
(b)



(c)



(d)

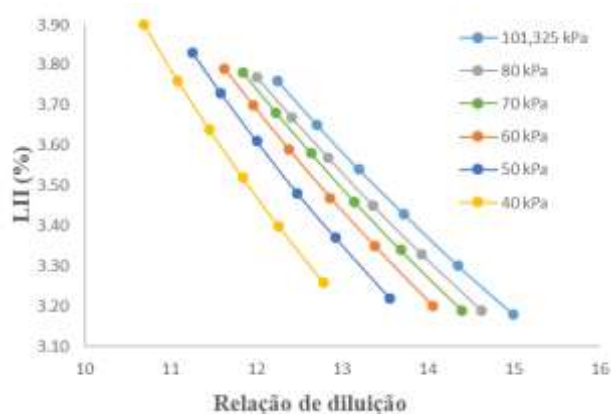


(e)

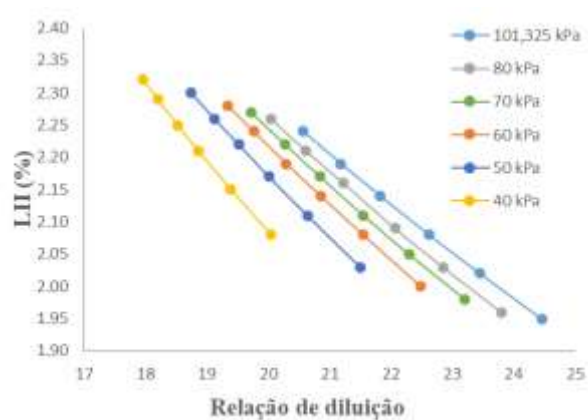
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 57 – Influência dos IPs sobre a relação de diluição (DR) a pressões constantes.

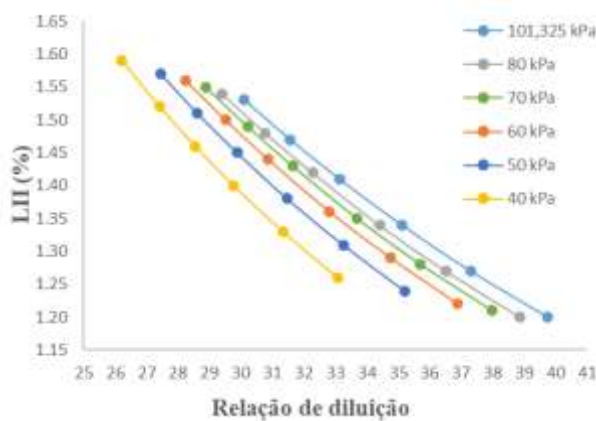
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



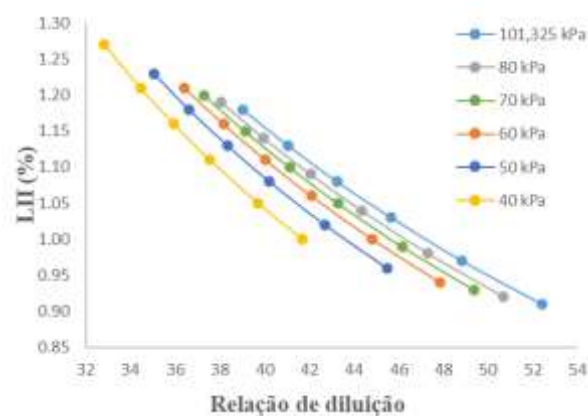
(a)



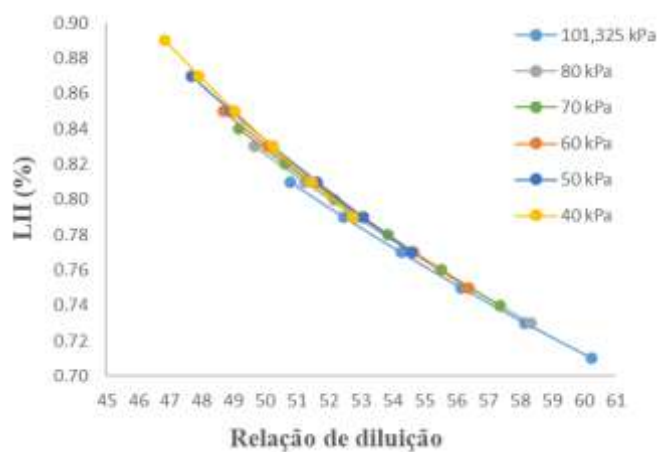
(b)



(c)



(d)

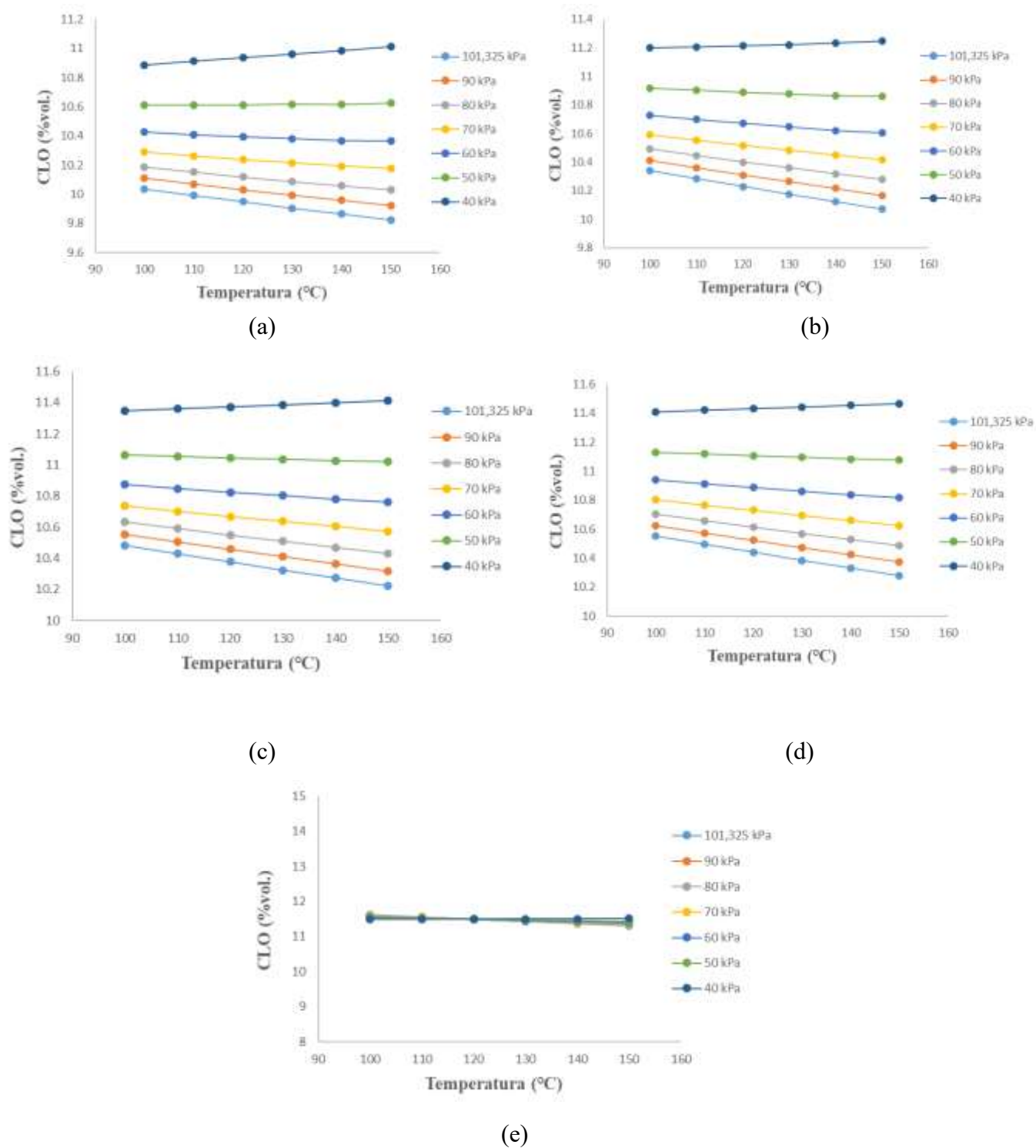


(e)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 58 – Influência da temperatura sobre a CLO a pressões constantes.

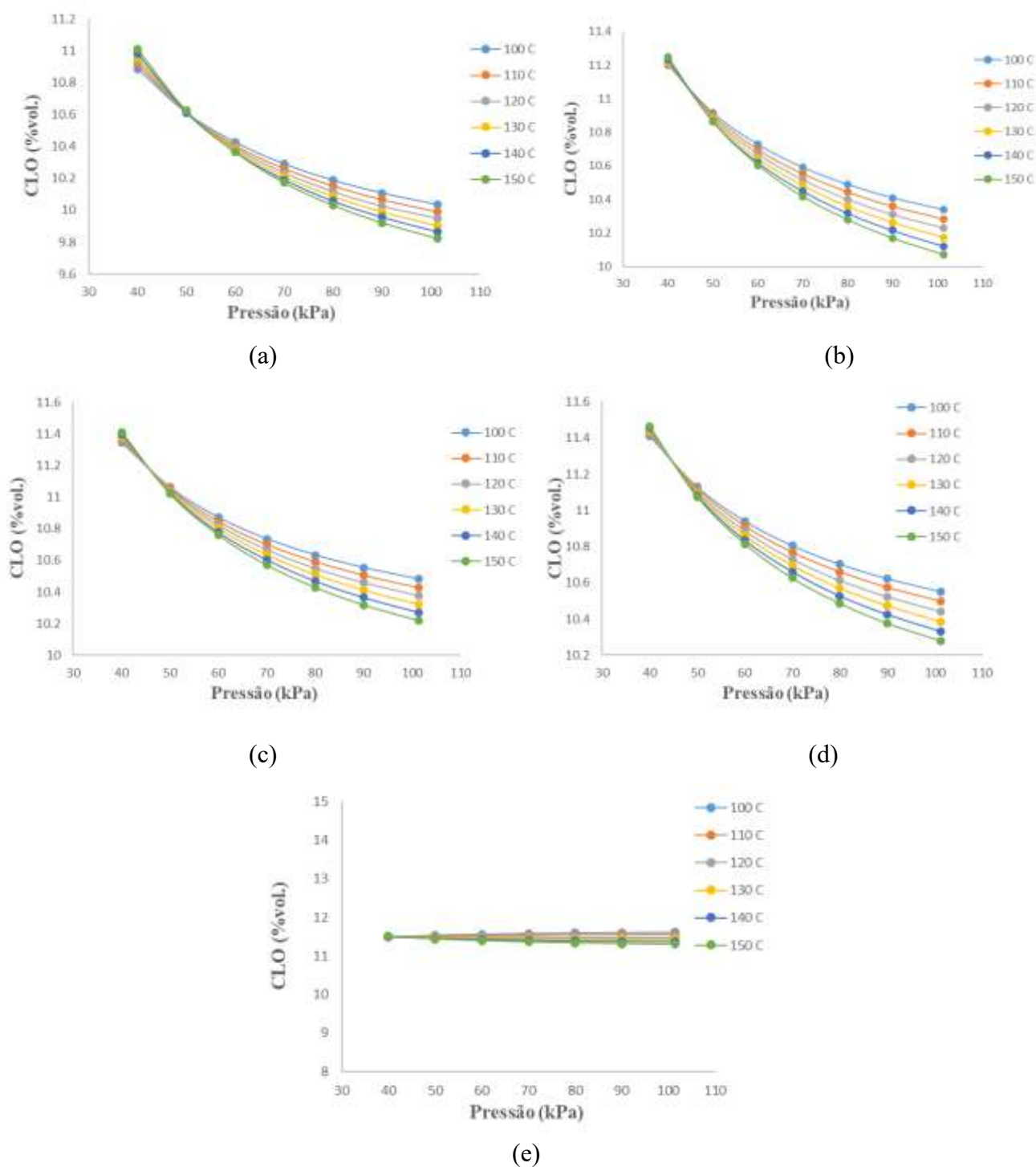
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 59 – Influência da pressão sobre a CLO a temperaturas constantes.

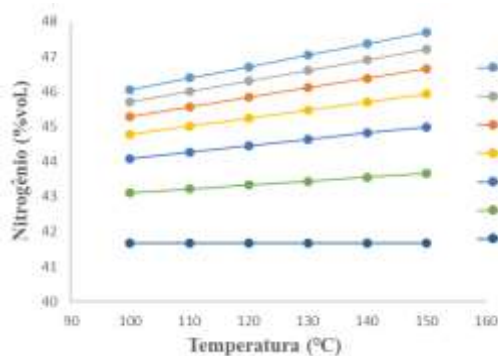
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



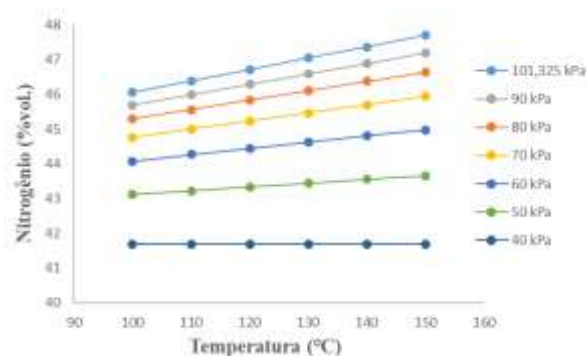
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 60 – Influência da temperatura sobre a concentração de nitrogênio a pressões constantes.

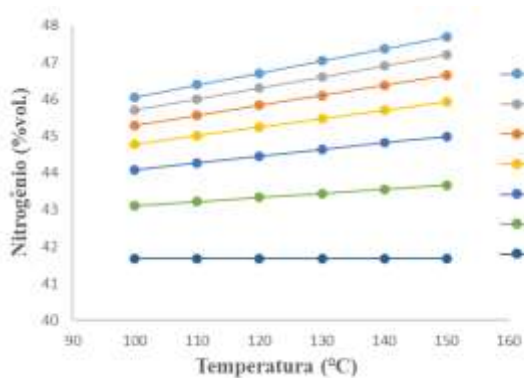
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



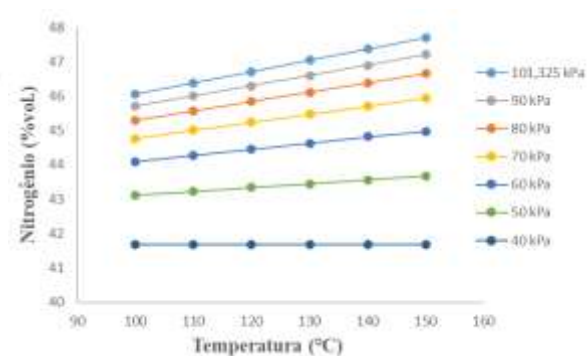
(a)



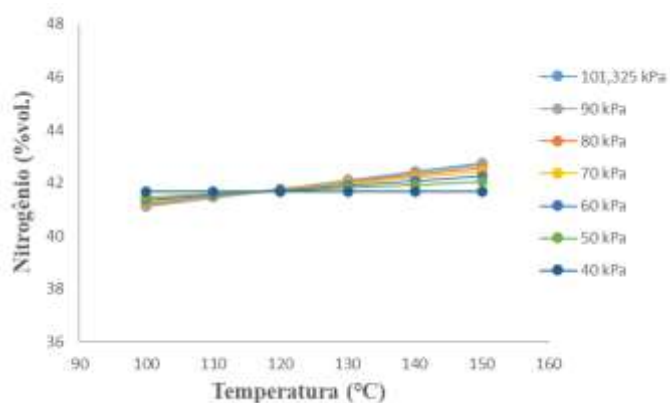
(b)



(c)



(d)

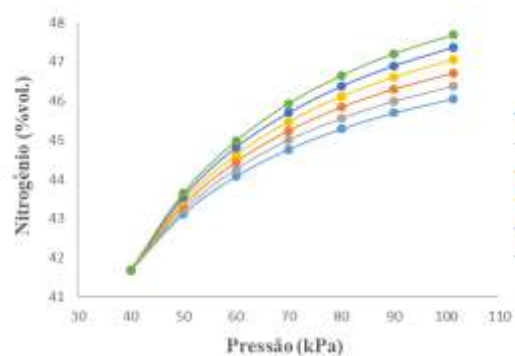


(e)

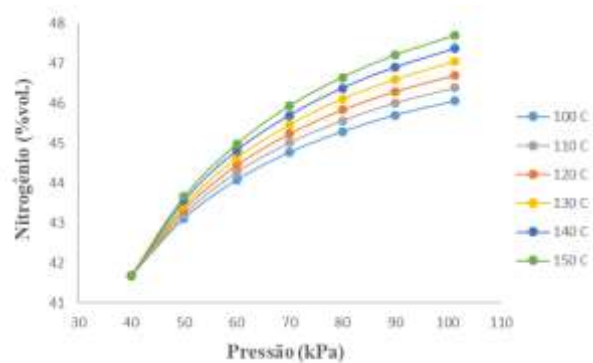
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 61 – Influência da pressão sobre a concentração de nitrogênio a temperaturas constantes.

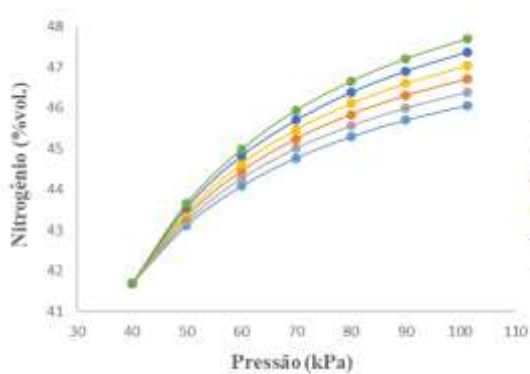
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



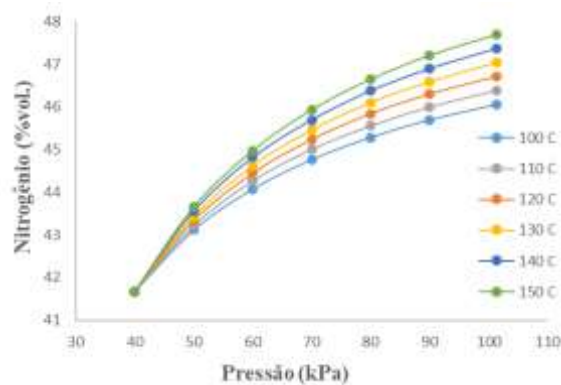
(a)



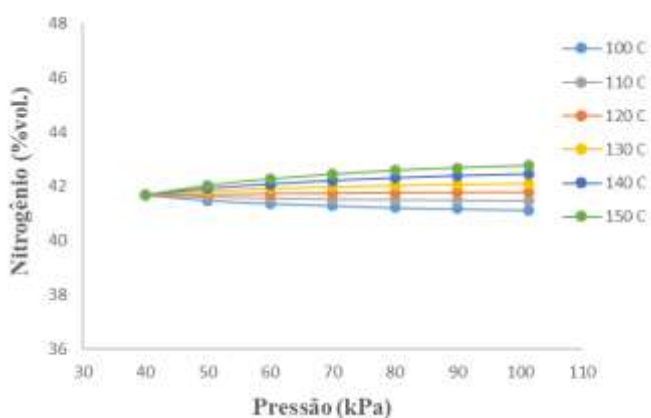
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Produção do próprio autor

A partir dos resultados experimentais, pode ser validada a modelagem matemática proposta na Equação (42). No entanto, é necessário adaptar o valor do $\overline{C}_{p_{mist.}}$, para um combustível específico. Isto é, a força centrífuga das moléculas do sistema (combustível – ar – nitrogênio) terão uma grande influência na ignição, já que através da interação delas, a mistura inflamável alcança uma posição de equilíbrio, próxima da fonte de ignição. Os limites de inflamabilidade são fronteiras de ignição, isto é, as distancias limites em que a mistura inflamável está próxima da fonte de ignição. Para evitar a ignição, precisa-se do aumento da leveza relativa (*prop. 2*) do combustível no LII e, aumentar a sua força centrífuga no LIS. Assim, a Tabela 48 mostra o mecanismo que influi no $\overline{C}_{p_{mist.}}$ de cada combustível.

Tabela 48. Mecanismos de maior influência no $\overline{C}_{p_{mist.}}$ de cada combustível

Combustível	Equação (44)	Mecanismo*
Jet – 0	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + x_{IG}\overline{C}_{P_{IG}}$	A; R
Jet – 25	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + x_{IG}\overline{C}_{P_{IG}}$	A; R
Jet – 50	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + x_{IG}\overline{C}_{P_{IG}} + (1 - x_{Jet-XX} - x_{IG})\overline{C}_{P_{ar}}$	T.E; A; R
Jet – 75	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + x_{IG}\overline{C}_{P_{IG}} + (1 - x_{Jet-XX} - x_{IG})\overline{C}_{P_{ar}}$	T.E; A; R
QAV – 1	$x_{Jet-XX}\overline{C}_{P_{Jet-XX}} + x_{IG}\overline{C}_{P_{IG}}$	A

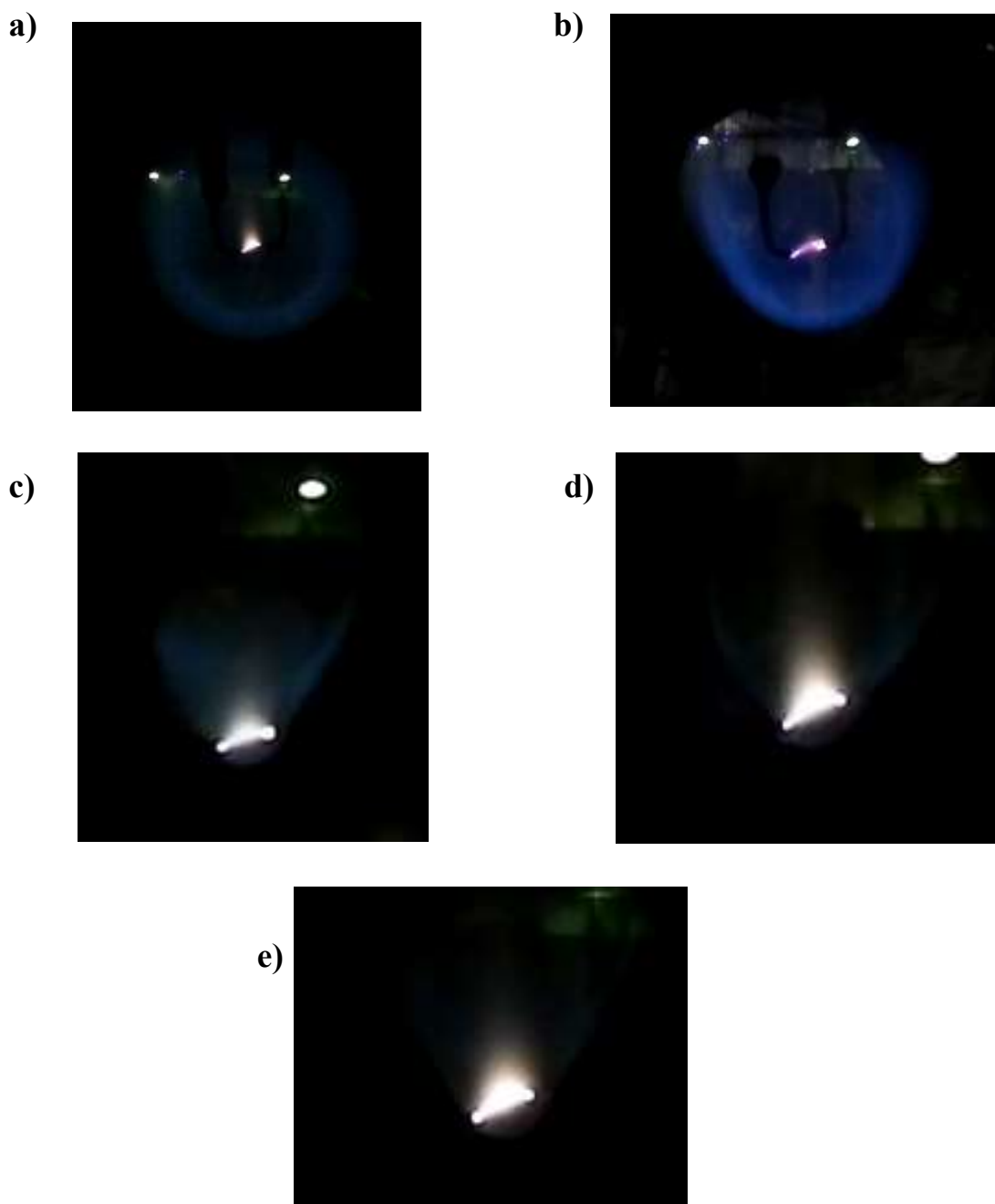
*TE: Transferência de Elétrons; A: Atrito; R: Ressonância.

Como mostrado na Tabela 48, o mecanismo comum para carregar as moléculas de combustível é o atrito. Por outro lado, combustíveis com conteúdo de álcool estão sujeitos à ressonância (*def. XVII*), devido ao seu radical *OH*, o qual possui uma ligação iônica parcial de 41% (*def. XVIII*), o que aumenta o poder de atração. Por esse motivo, o etanol anidro pode atrair à molécula de oxigênio ionizada (*prop. 29*), a uma maior distância da fonte de ignição. Além disso, para alcançar uma concentração inflamável o etanol anidro precisa de maior quantidade de combustível em comparação ao QAV – 1, isto aumentaria o peso da substancia (diminuição de leveza relativa) alcançando uma distância adequada da fonte de ignição. Em alguns casos, não foi considerado T.E porque a disponibilidade de elétrons é diminuída quando parte do ar é substituído por N_2 . Na Figura 62, é mostrada as diferentes distâncias em que a chama é formada com respeito à fonte de ignição. Nas Figuras 63 – 67, são mostrados os resultados da influência da temperatura sobre a concentração de combustível no ponto de inertização (*IP*).

Nas Tabelas 49 – 53, é mostrada a análise estatística do modelo da Equação (42) e os dados experimentais. Valores de $\chi^2 \approx 0$, significa que o modelo é adequado para o cálculo da concentração de combustível no ponto de inertização.

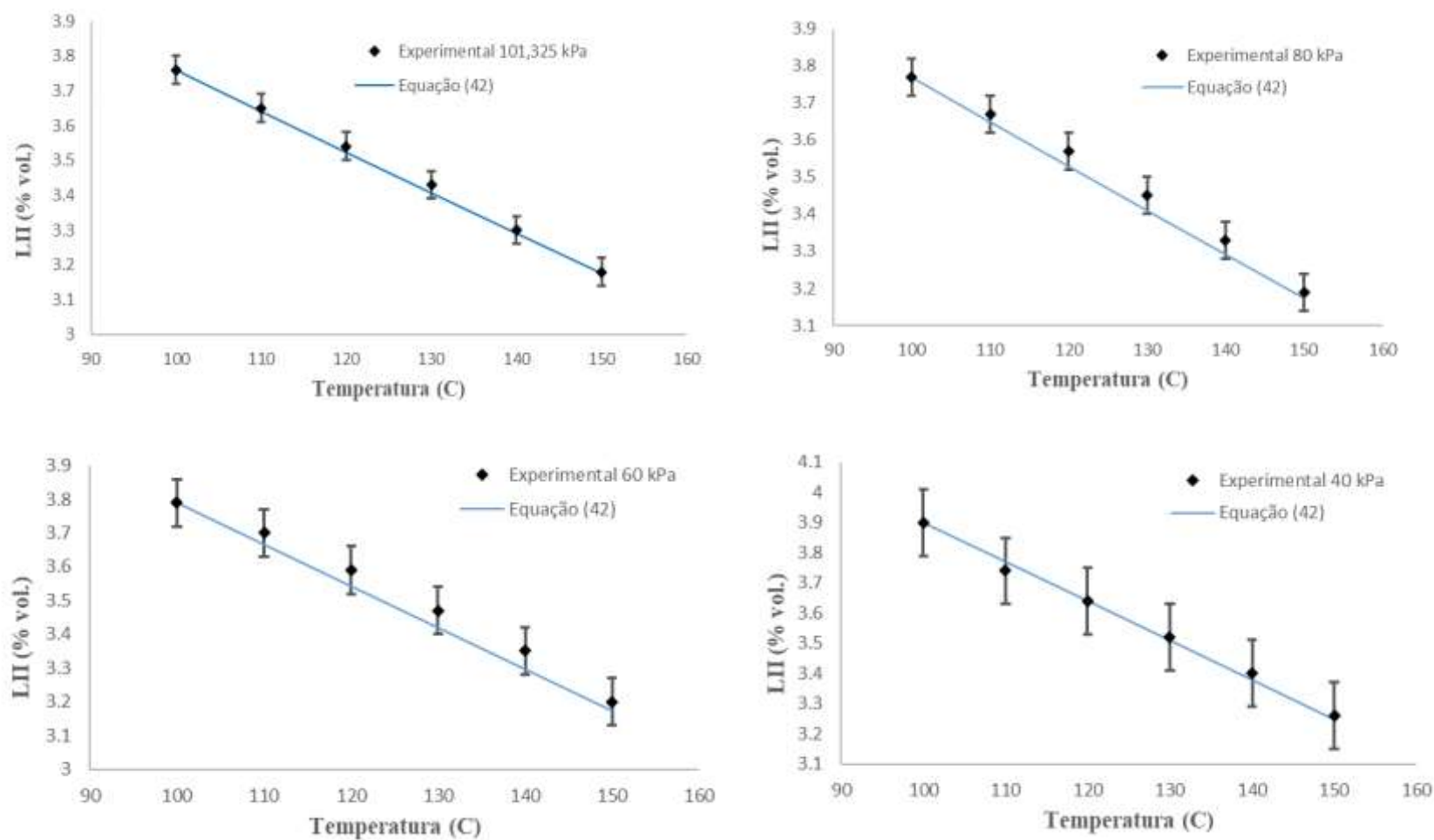
Figura 62 – Distancia das moléculas de combustível respeito da fonte de ignição:

a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) QAV – 1.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 63 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a pressões constantes para Jet – 0 (etanol anidro)



Fonte: Produção do próprio autor

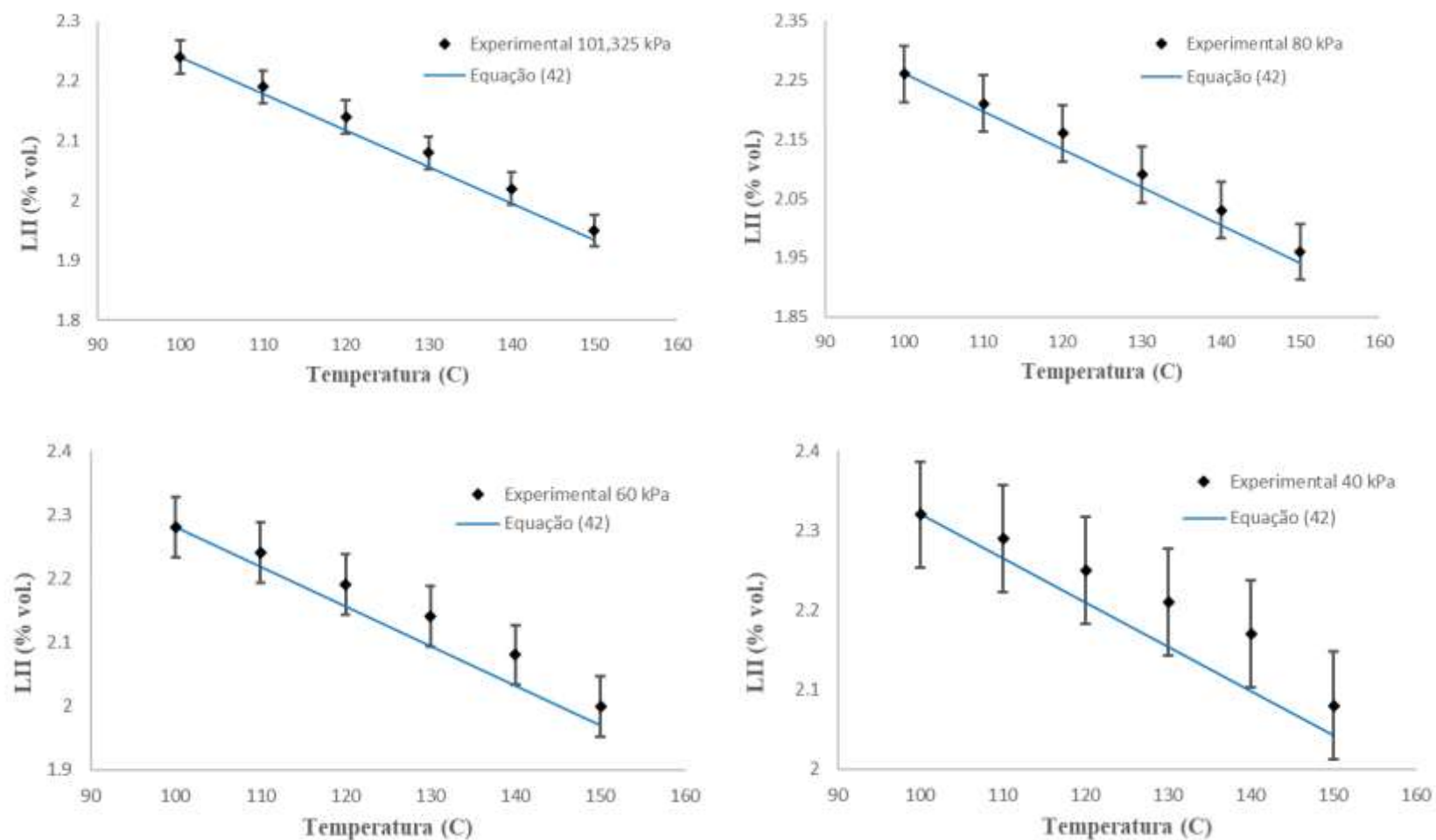
Tabela 49 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 0.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,117	0,673	0,295	0,999	0,008
80	0,504	1,149	0,749	0,995	0,019
60	0,807	1,574	1,007	0,991	0,035
40	0,002	0,811	0,368	0,998	0,053
$AARE_{media}$ (%)			0,605		
$\sum \chi^2$					0,115
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					94,43

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 64 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a pressões constantes para Jet – 25



Fonte: Produção do próprio autor

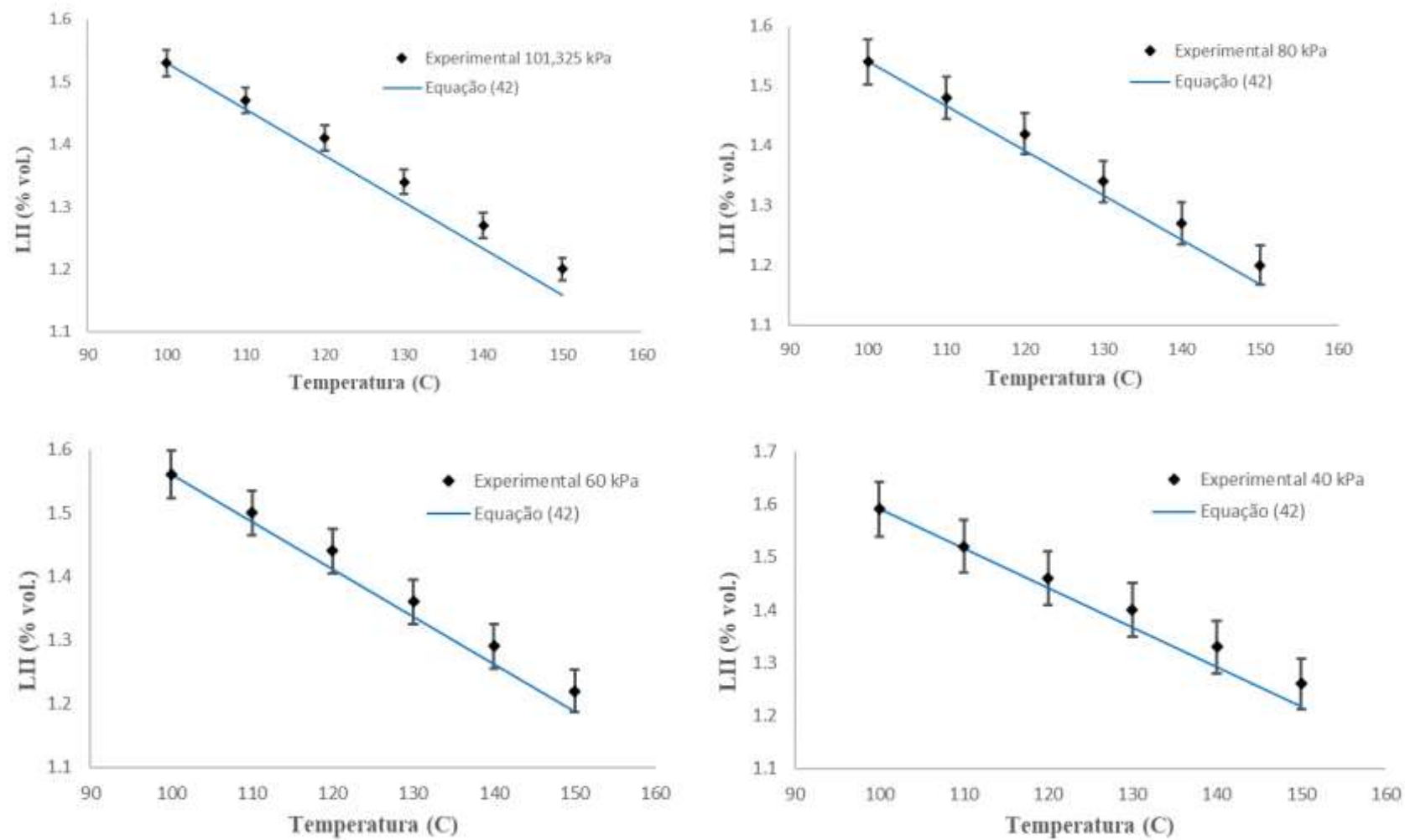
Tabela 50 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 25.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,513	1,233	0,793	0,992	0,012
80	0,623	1,275	0,852	0,990	0,012
60	0,987	1,562	1,428	0,973	0,035
40	1,113	3,316	1,768	0,954	0,062
$AARE_{media}$ (%)			1,210		
$\sum \chi^2$					0,121
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					94,15

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio

Figura 65 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a pressões constantes para Jet – 50



Fonte: Produção do próprio autor

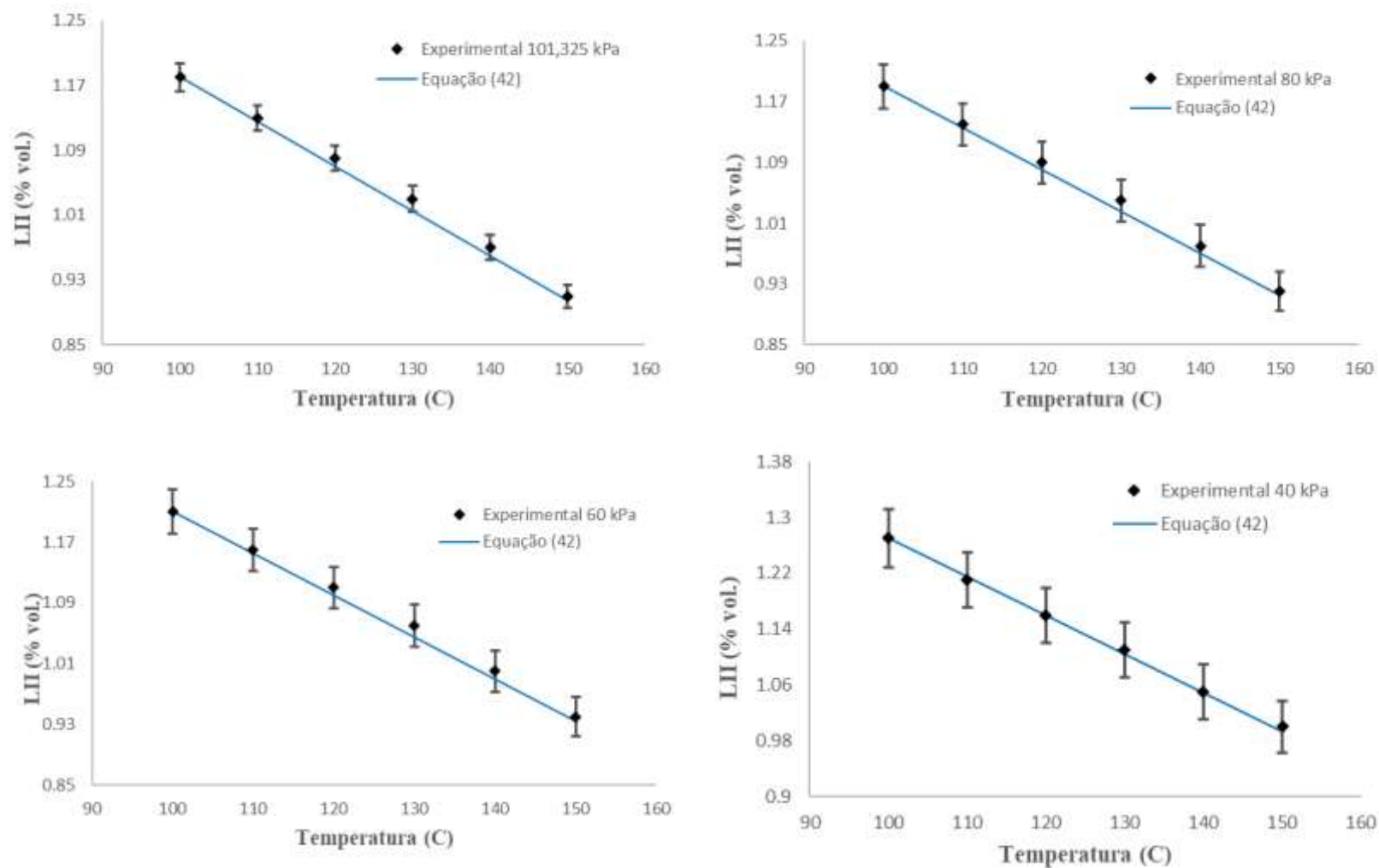
Tabela 51 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 50.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,970	3,440	1,965	0,984	0,025
80	0,963	2,608	1,568	0,990	0,017
60	0,957	2,603	1,562	0,990	0,023
40	0,298	3,387	1,710	0,985	0,046
$AARE_{media}$ (%)			1,701		
$\sum \chi^2$					0,111
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					94,65

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do autor

Figura 66 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a pressões constantes para Jet – 75



Fonte: Produção do próprio autor

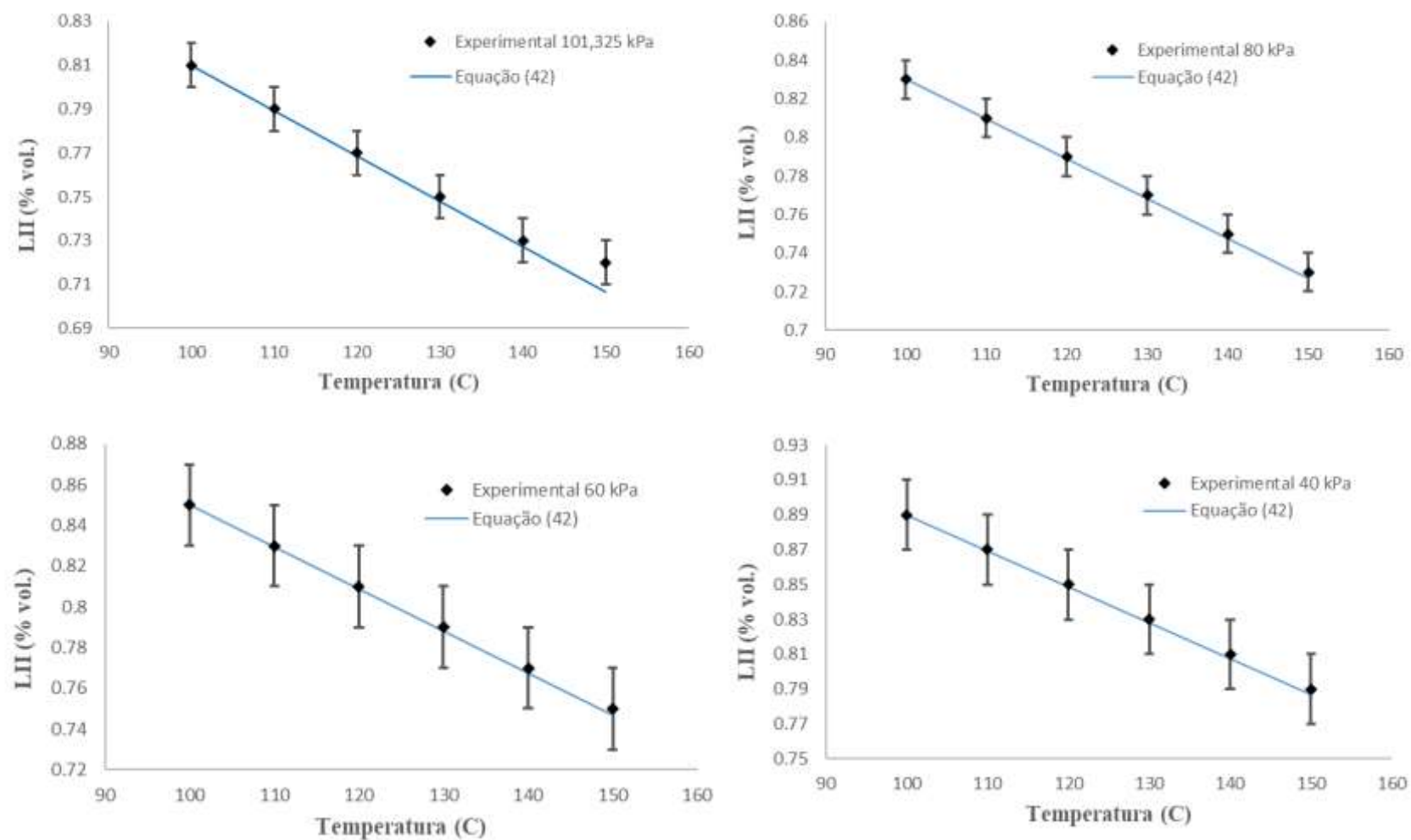
Tabela 52 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 75.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,442	1,454	0,732	0,999	0,004
80	0,440	1,448	0,732	0,999	0,008
60	0,441	1,447	0,741	0,999	0,015
40	0,066	0,691	0,306	0,999	0,022
$AARE_{media}$ (%)			0,628		
$\sum \chi^2$					0,049
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					97,58

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 67 – Efeitos da temperatura inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a pressões constantes para QAV – 1



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 53 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para QAV – 1.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
101,325	0,083	1,843	0,453	0,996	0,003
80	0,084	0,464	0,224	0,999	0,002
60	0,078	0,432	0,209	0,999	0,008
40	0,069	0,382	0,185	0,999	0,007
$AARE_{media}$ (%)			0,628		
$\sum \chi^2$					0,02
Graus de liberdade					2
Pr (%) *					98,98

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (42)

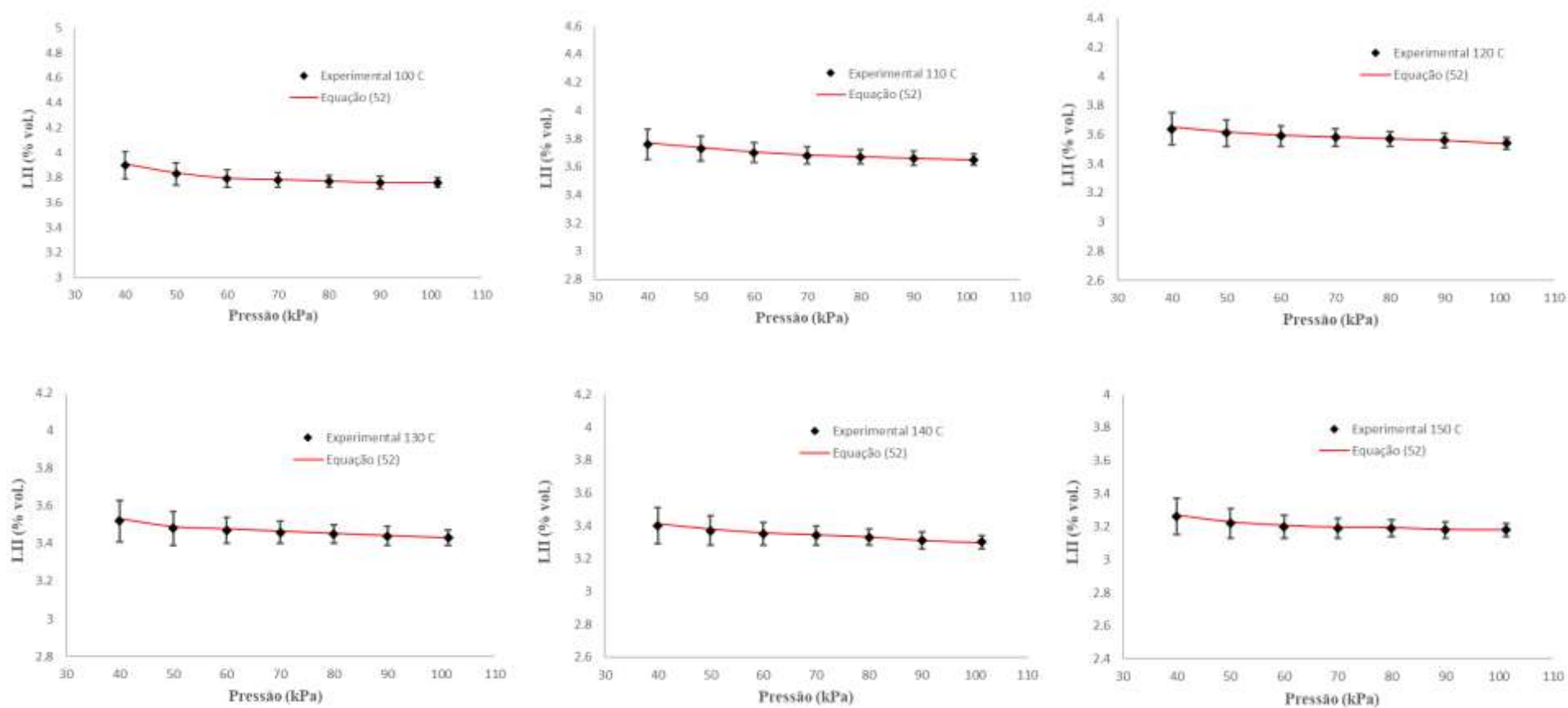
Fonte: Produção do próprio autor

O tratamento estatístico apresentado nas Tabelas 49 – 53, mostra uma adequada aproximação do valor calculado com o valor experimental, considerando o comportamento atribuído aos mecanismos de eletrificação da molécula combustível, apresentados na Tabela 48.

De igual forma que nos casos de misturas inflamáveis Jet – XX/ar, a variação da pressão inicial tem pouca influência sobre o ponto de inertização. Assim, a leve diminuição da concentração inflamável com o aumento da pressão, é devido a que há pouco aumento da quantidade de combustível comparado com a quantidade total de moles do sistema. Dessa forma, uma adequada aproximação da fonte de ignição é garantida. Este resultado é revelador, pois confirma o enunciado por Lavoisier (1789), que independente dos gases presentes em um sistema, é a condição do ar a que tem maior influência.

Nas Figuras 68 – 72 são mostrados os resultados da influência da pressão sobre o ponto de inertização de combustíveis tipo Jet – XX/N₂, calculados pela Equação (52). Nas Tabelas 54 – 58, $\chi^2 = 0$ significa que a Equação (52) estima adequadamente os LII experimentais. Em consequência, há uma alta probabilidade de que os LIIs sejam ajustados com a distribuição proposta na Equação (52). Desta forma, é confirmada a suposição feita na seção 5.5. Desta forma é confirmada a suposição feita na seção 5.5.

Figura 68 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a temperaturas constantes para Jet – 0



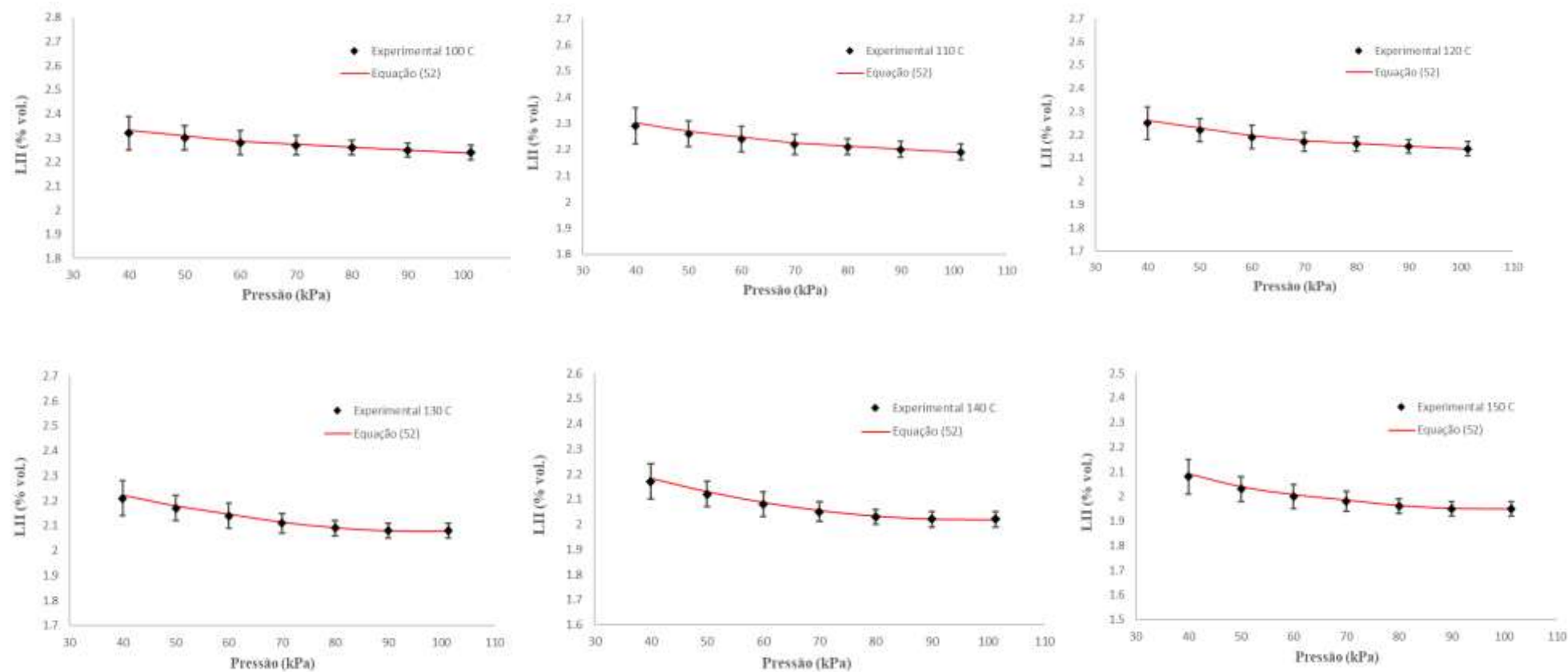
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 54 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 0

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,019	0,309	0,143	0,999	0
110	0,022	0,321	0,148	0,999	0
120	0,026	0,332	0,154	0,999	0
130	0,030	0,343	0,160	0,999	0
140	0,032	0,355	0,166	0,999	0
150	0,029	0,370	0,175	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,158		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 69 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a temperaturas constantes para Jet – 25



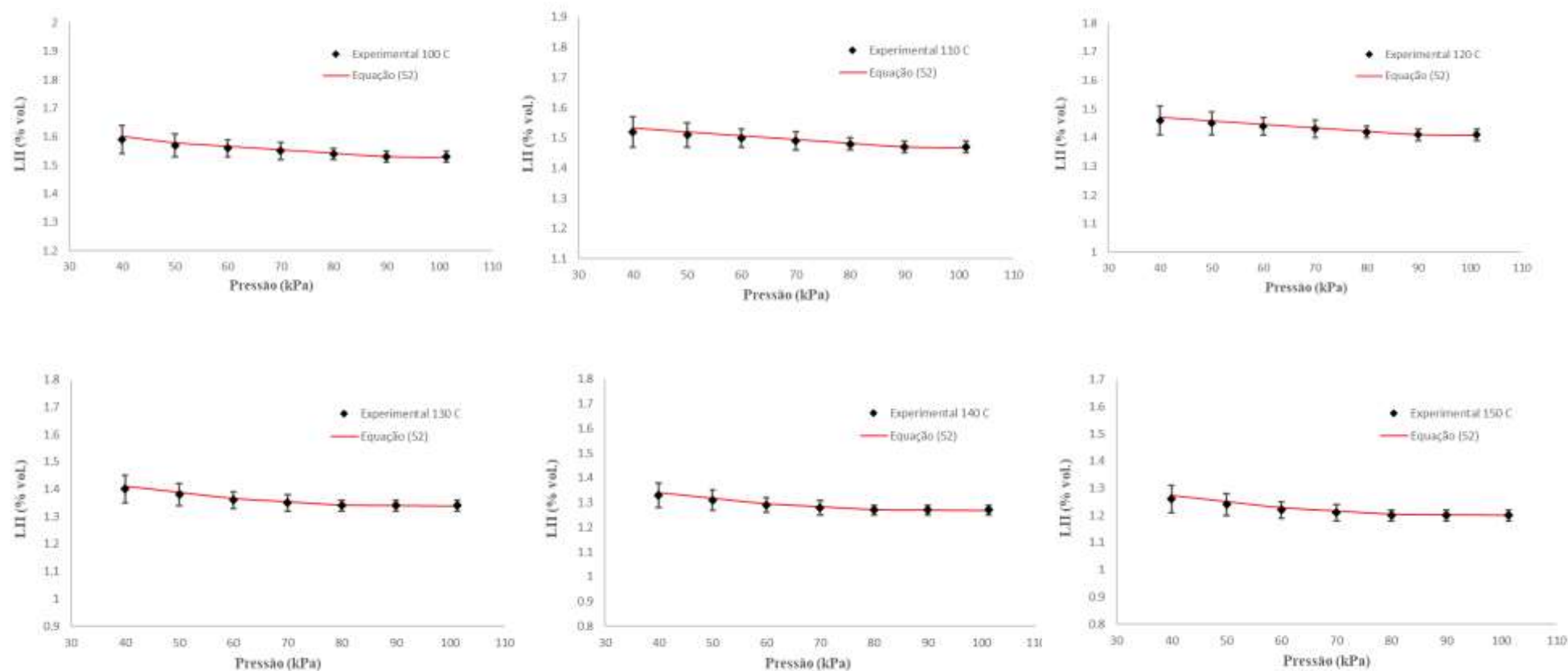
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 55 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 25

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,031	0,520	0,239	0,999	0
110	0,037	0,527	0,245	0,999	0
120	0,043	0,536	0,251	0,999	0
130	0,049	0,546	0,258	0,999	0
140	0,052	0,556	0,266	0,999	0
150	0,047	0,558	0,278	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,256		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 70 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a temperaturas constantes para Jet – 50



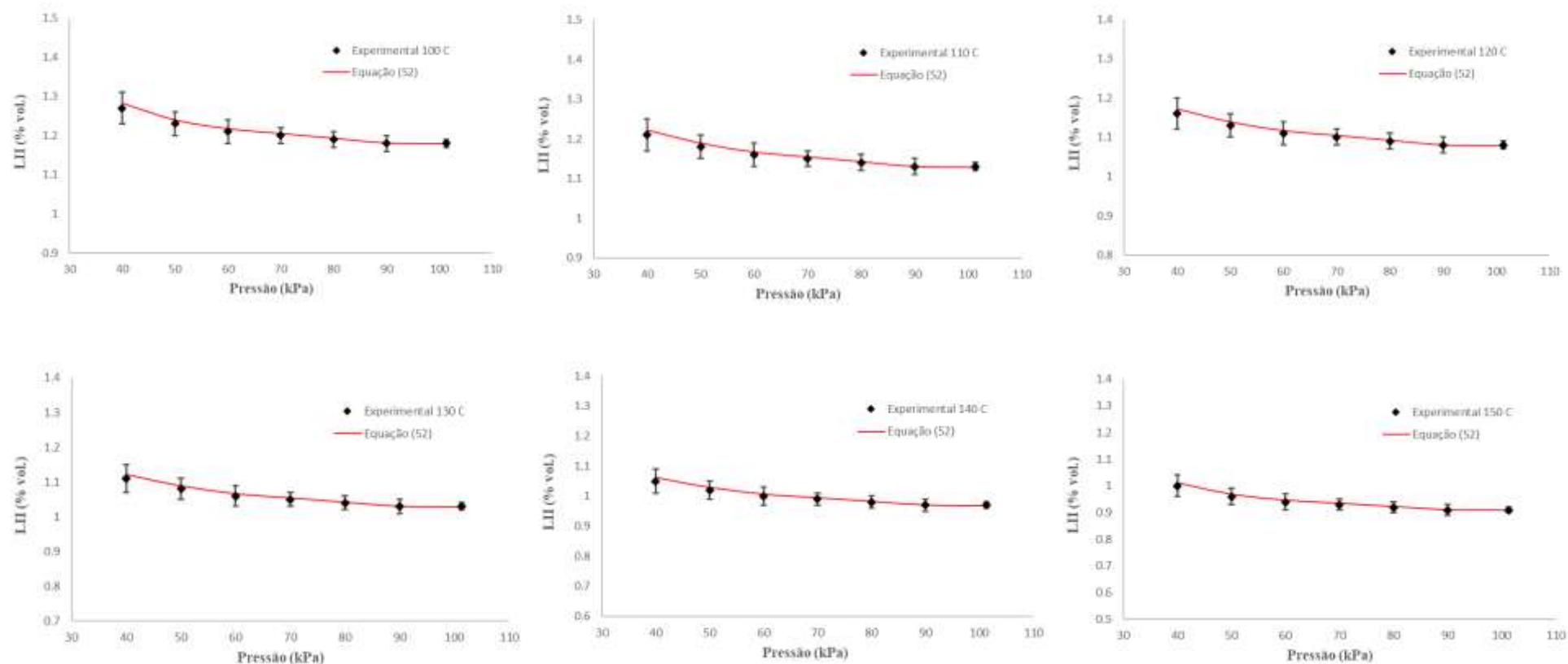
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 56 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 50

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,046	0,759	0,350	0,999	0
110	0,055	0,794	0,366	0,999	0
120	0,065	0,827	0,384	0,999	0
130	0,077	0,862	0,406	0,999	0
140	0,083	0,907	0,430	0,999	0
150	0,077	0,958	0,457	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,399		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 71 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a temperaturas constantes para Jet – 75



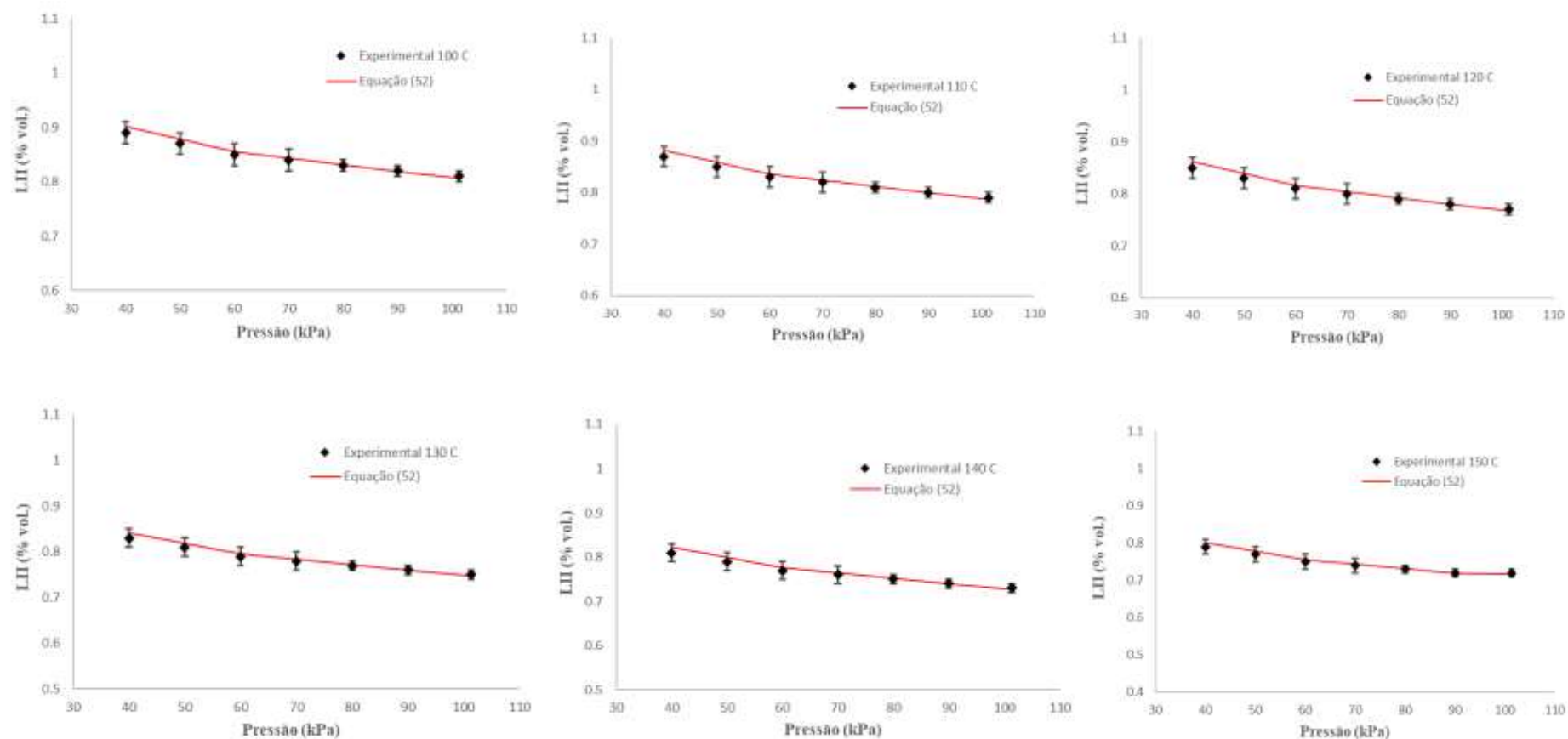
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 57 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para Jet – 75

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,060	0,950	0,446	0,999	0
110	0,072	0,997	0,469	0,999	0
120	0,085	1,040	0,492	0,999	0
130	0,100	1,087	0,518	0,999	0
140	0,108	1,149	0,552	0,999	0
150	0,101	1,207	0,588	0,999	0
$AARE_{media}$ (%)			0,511		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 72 – Efeitos da pressão inicial sobre a concentração de combustível no *IP* a temperaturas constantes para QAV – 1



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 58 – Análise estatística da concentração de combustível no *IP* para QAV – 1

Temperatura (°C)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	χ^2
100	0,110	1,356	0,617	0,996	0
110	0,100	1,387	0,631	0,996	0
120	0,088	1,420	0,646	0,996	0
130	0,076	1,454	0,662	0,996	0
140	0,064	1,490	0,668	0,996	0
150	0,051	1,528	0,695	0,996	0
$AARE_{media}$ (%)			0,655		
$\Sigma \chi^2$					0
Graus de liberdade					1

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 59, são mostrados os valores da CLO e DR incluindo as suas incertezas calculadas com a Equações 105 – 107, mostrando a dependência da temperatura a pressões constantes.

Tabela 59 – Efeitos da temperatura sobre a CLO e DR no ponto de inertização de misturas Jet – XX/ar/ N_2 .

Combustível	P (kPa)	T (°C)	CLO (%vol.)	DR
Jet – 0	40	100	$10,88 \pm 0,54$	$10,69 \pm 0,76$
		110	$10,91 \pm 0,54$	$11,09 \pm 0,79$
		120	$10,94 \pm 0,54$	$11,45 \pm 0,82$
		130	$10,96 \pm 0,54$	$11,84 \pm 0,85$
		140	$10,98 \pm 0,54$	$12,26 \pm 0,89$
		150	$11,01 \pm 0,54$	$12,79 \pm 0,94$
	101,325	100	$10,04 \pm 0,22$	$12,25 \pm 0,31$
		110	$9,99 \pm 0,22$	$12,71 \pm 0,33$
		120	$9,95 \pm 0,22$	$13,19 \pm 0,34$
		130	$9,90 \pm 0,22$	$13,72 \pm 0,36$
		140	$9,87 \pm 0,22$	$14,35 \pm 0,37$
		150	$9,82 \pm 0,22$	$15,00 \pm 0,39$
Jet – 25	40	100	$10,88 \pm 0,54$	$10,69 \pm 1,19$
		110	$10,91 \pm 0,54$	$11,09 \pm 1,24$
		120	$10,94 \pm 0,54$	$11,45 \pm 1,29$
		130	$10,96 \pm 0,54$	$11,84 \pm 1,35$
		140	$10,98 \pm 0,54$	$12,26 \pm 1,39$
		150	$11,01 \pm 0,54$	$12,79 \pm 1,47$
	101,325	100	$10,04 \pm 0,22$	$12,25 \pm 0,50$
		110	$9,99 \pm 0,22$	$12,71 \pm 0,53$
		120	$9,95 \pm 0,22$	$13,19 \pm 0,56$
		130	$9,90 \pm 0,22$	$13,72 \pm 0,59$
		140	$9,87 \pm 0,22$	$14,35 \pm 0,63$
		150	$9,82 \pm 0,22$	$15,00 \pm 0,68$

Combustível	P (kPa)	T (°C)	CLO (%vol.)	DR
Jet – 50	40	100	11,35±0,54	26,21±1,67
		110	11,36±0,54	27,42±1,71
		120	11,37±0,54	28,55±1,81
		130	11,38±0,54	29,77±1,92
		140	11,40±0,54	31,34±2,06
		150	11,41±0,54	33,08±2,21
	101,325	100	10,48±0,22	30,10±0,70
		110	10,43±0,22	31,56±0,74
		120	10,38±0,22	33,13±0,79
		130	10,32±0,22	35,11±0,84
		140	10,27±0,22	37,30±0,91
		150	10,22±0,22	39,75±1,01
	101,325	100	10,48±0,22	30,10±0,70
		110	10,43±0,22	31,56±0,74
		120	10,38±0,22	33,13±0,79
		130	10,32±0,22	35,11±0,84
		140	10,27±0,22	37,30±0,91
		150	10,22±0,22	39,75±1,01
Jet – 75	40	100	11,41±0,54	32,82±2,01
		110	11,42±0,54	34,45±2,11
		120	11,43±0,54	35,93±2,24
		130	11,44±0,54	37,55±2,39
		140	11,45±0,54	39,70±2,56
		150	11,46±0,54	41,68±2,79
	101,325	100	10,55±0,22	39,03±0,90
		110	10,50±0,22	41,05±0,94
		120	10,44±0,22	43,25±1,00
		130	10,38±0,22	45,68±1,05
		140	10,33±0,22	48,84±1,14
		150	10,28±0,22	52,42±1,24
	101,325	100	10,55±0,22	39,03±0,90
		110	10,50±0,22	41,05±0,94
		120	10,44±0,22	43,25±1,00
		130	10,38±0,22	45,68±1,05
		140	10,33±0,22	48,84±1,14
		150	10,28±0,22	52,42±1,24
Jet – A1	40	100	11,49±0,54	46,83±2,48
		110	11,49±0,54	47,91±2,61
		120	11,49±0,54	49,04±2,69
		130	11,50±0,54	50,22±2,80
		140	11,50±0,54	51,46±2,93
		150	11,51±0,54	52,76±3,10

101,325	100	$11,61 \pm 0,21$	$50,78 \pm 1,29$
	110	$11,55 \pm 0,21$	$51,47 \pm 1,34$
	120	$11,49 \pm 0,21$	$54,26 \pm 1,40$
	130	$11,43 \pm 0,21$	$56,15 \pm 1,47$
	140	$11,37 \pm 0,21$	$58,14 \pm 1,54$
	150	$11,31 \pm 0,21$	$60,23 \pm 1,65$

Fonte: Produção do próprio autor

É possível aplicar a teoria das forças atrativas e repulsivas para avaliar tanto DR quanto CLO. É observado que, as temperaturas de chama adiabática calculadas a partir dos dados experimentais de LII (Tabela 47) são elevadas, portanto, a estimativa da CLO, aplicando a equação (95), será superior que o valor real consequentemente, a estimativa da DR, aplicando a equação (94) será inferior que o valor real. Isto é devido, à sobre estimativa da concentração inflamável causada pelo tamanho da câmara de combustão, como já foi explicado anteriormente. No entanto, de acordo com a equação (32), a CLO depende em maior parte da concentração de gás inerte inserido no sistema. Portanto, é possível assumir concentrações de combustível inferiores às reais, com o intuito de aproximar os valores calculados de CLO e DR com os valores medidos. Assim, nas Figuras 73 – 86, é mostrado no lado direito as temperaturas de chama adiabáticas calculadas em base ao LII medido. Nas Figuras 76 – 87 se apresentam as seguintes nomenclaturas:

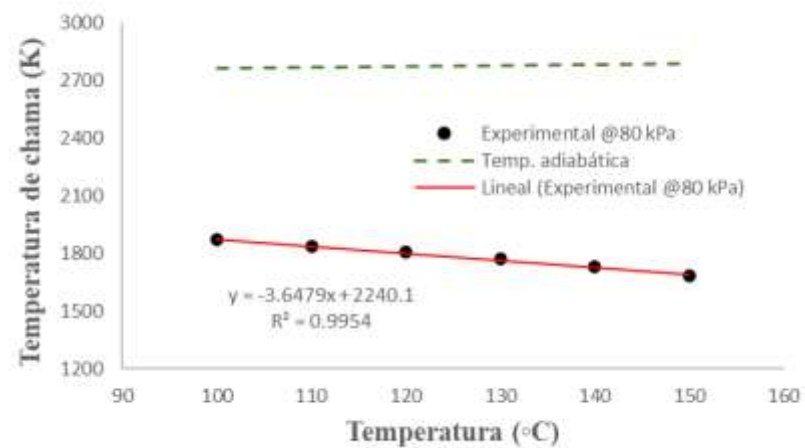
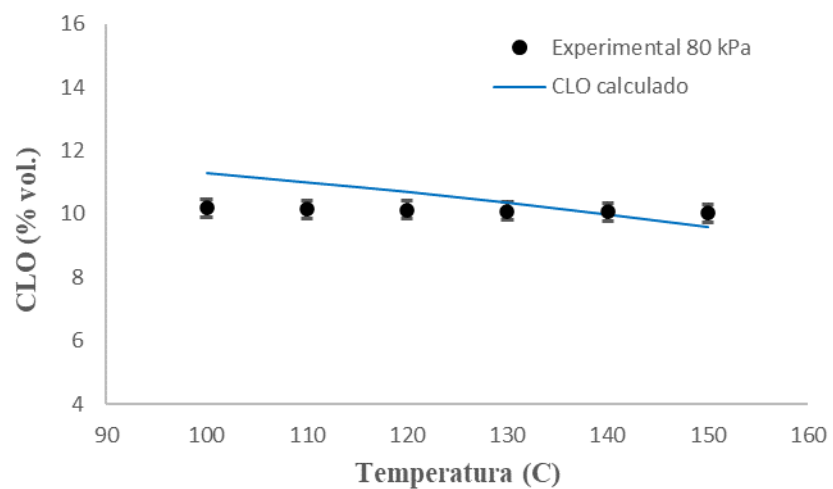
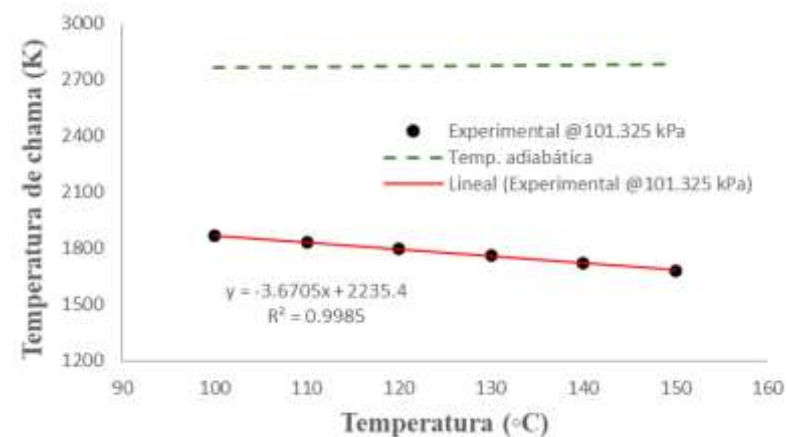
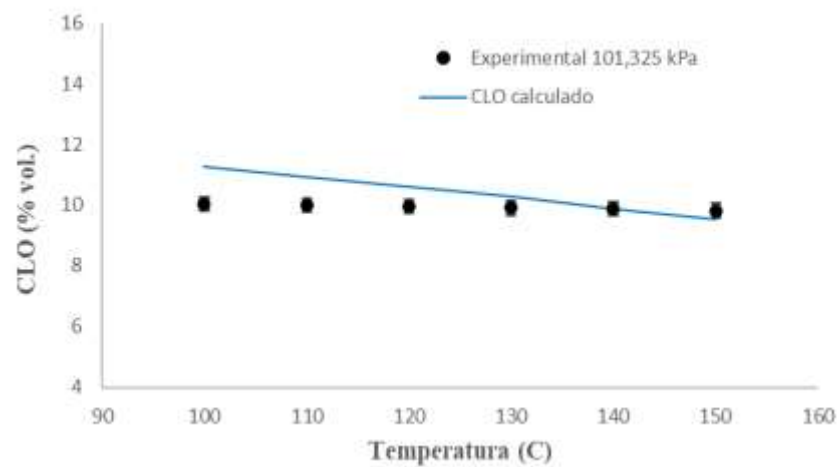
- CLO calculado 1 e DR calculado 1; são referidos aos *valores calculados* a partir dos dados experimentais de LII
- CLO calculado 2 e DR calculado 2, são referidos aos *valores corrigidos* a partir de assumir outro valor de LII experimental.

A diferença ($LII_{medido} - LII_{corrigido}$) pode ser considerada como a sobre estimativa do LII causada pelo tamanho da câmara de combustão. Este fato, também foi identificado por Zhao et al. (2010) chamando essa diferença de “perdas de calor”. A única exceção para este procedimento é o etanol anidro (Jet – 0), já que o modelo estima de forma adequada tanto a CLO quanto DR, isto é devido ao baixo calor de combustão do etanol, já que segundo Burgess e Wheeler (1911) (ver secção 2.1.1) este é o principal parâmetro a ser considerado em uma mistura inflamável.

As Tabelas 62 – 69, mostram a avaliação estatística do CLO e DR com respeito ao valor LII assumido. Não foram considerados os LII medidos experimentalmente porque apresentam $AARE > 30\%$. Além disso, são obtidos valores negativos para R^2 e χ^2 . Os elevados valores de $AARE$ para os dados experimentais é consequência de haver considerado um sistema adiabático (*def. XIII*) na formulação das equações (94) e (95), isto é, uma quantidade de combustível que seja suficiente para ignizar. No entanto, se a câmara de combustão é grande, a quantidade de combustível também aumenta, significando um elevado aumento nos valores da temperatura de chama adiabática, como já mostrado nas Figuras 49 – 53, o que poderia ser considerado como perdas de calor.

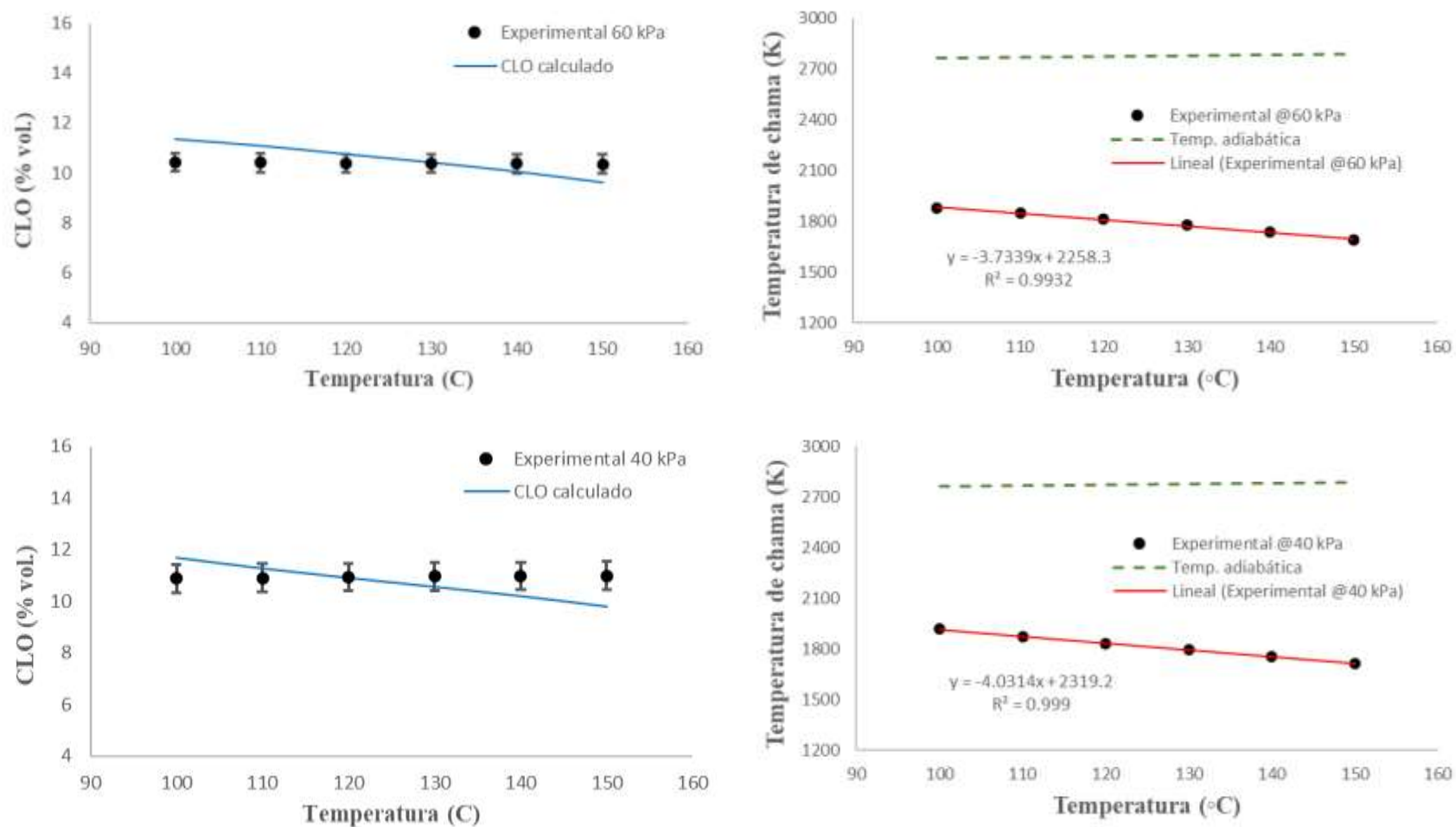
Com o objetivo de ter noção da diferença entre as quantidades de combustível assumidos (valores corrigidos) e as quantidades de combustível medidos experimentalmente (valores reais), no Apêndice K, são apresentados os valores dos IPs tanto em porcentagens (%) quanto em mililitros (ml) nas diferentes condições de pressão e temperatura para os 4 tipos de combustível: Jet – 25, Jet – 50, Jet – 75 e QAV – 1.

Figura 73 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 0/ N_2 .



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 74 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 0/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor

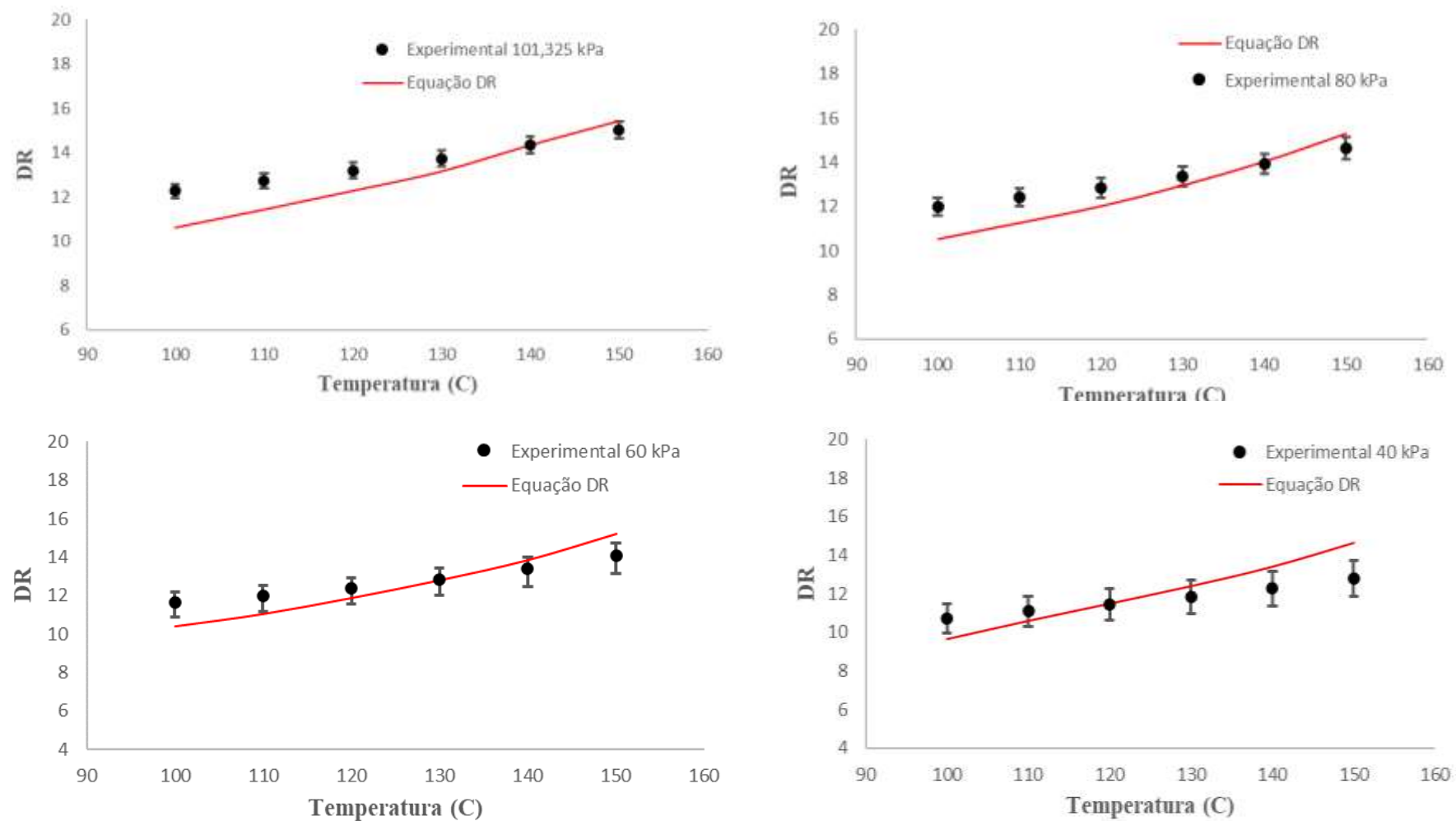
Tabela 60 – Análise estatística da CLO para Jet – 0/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	0,203	12,35	5,91	0,141	1,483	91,38
80	0,795	10,99	5,54	0,273	1,201	94,45
60	0,385	9,012	4,99	0,401	1,206	94,39
40	0,274	11,0	5,49	0,157	1,879	86,19
$AARE_{media}$ (%)			5,48			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (95)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 75 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 0/ N_2 .



Fonte: Produção do próprio autor.

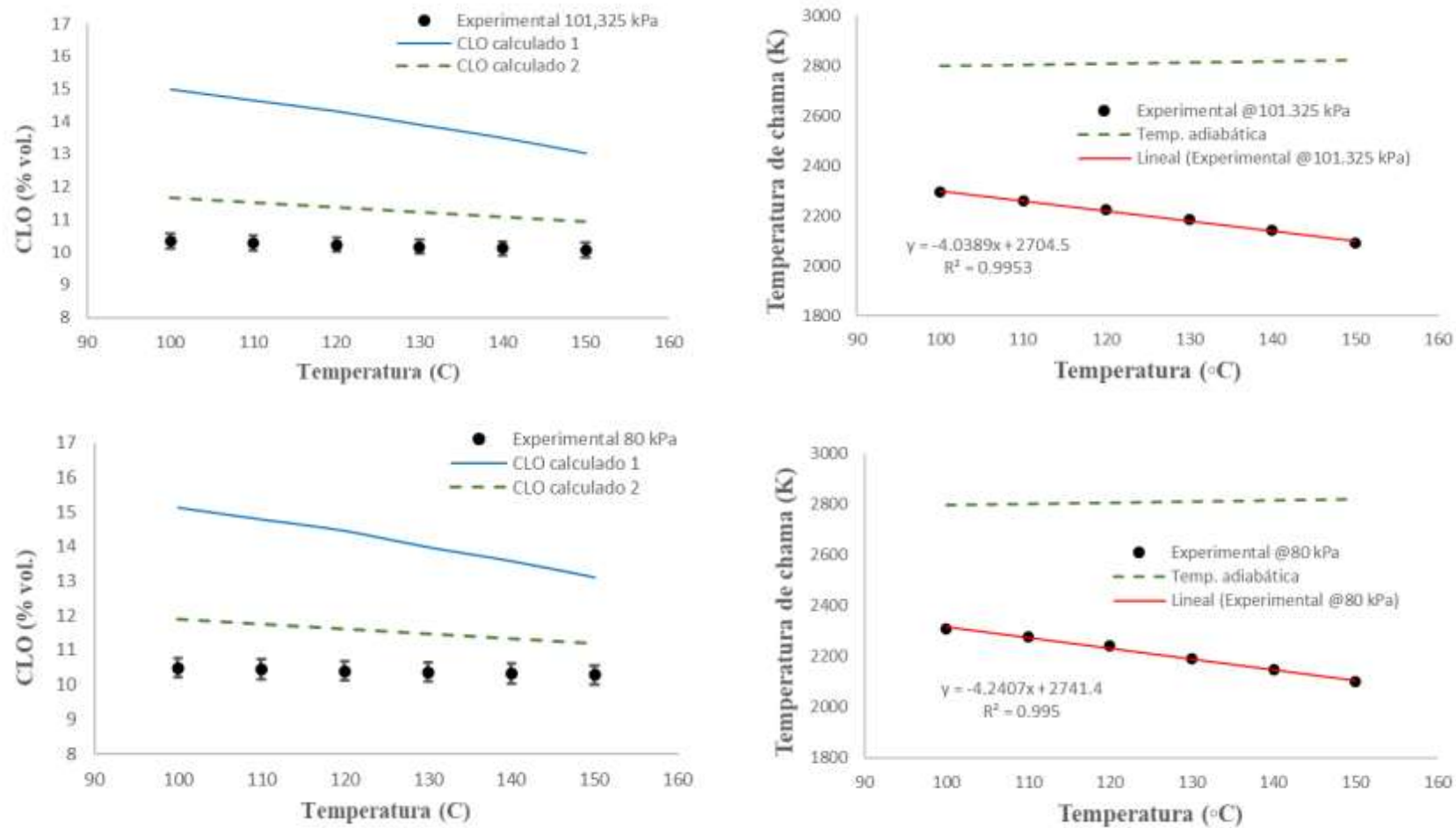
Tabela 61 – Análise estatística da DR para Jet – 0/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\Sigma \chi^2$	Pr (%) *
101,325	0,139	13,55	6,33	0,798	2,718	77,96
80	0,861	12,41	6,12	0,831	2,341	82,05
60	0,467	10,75	5,84	0,851	2,143	84,20
40	0,349	9,82	7,22	0,776	4,456	49,73
$AARE_{media}$ (%)			6,38			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (94)

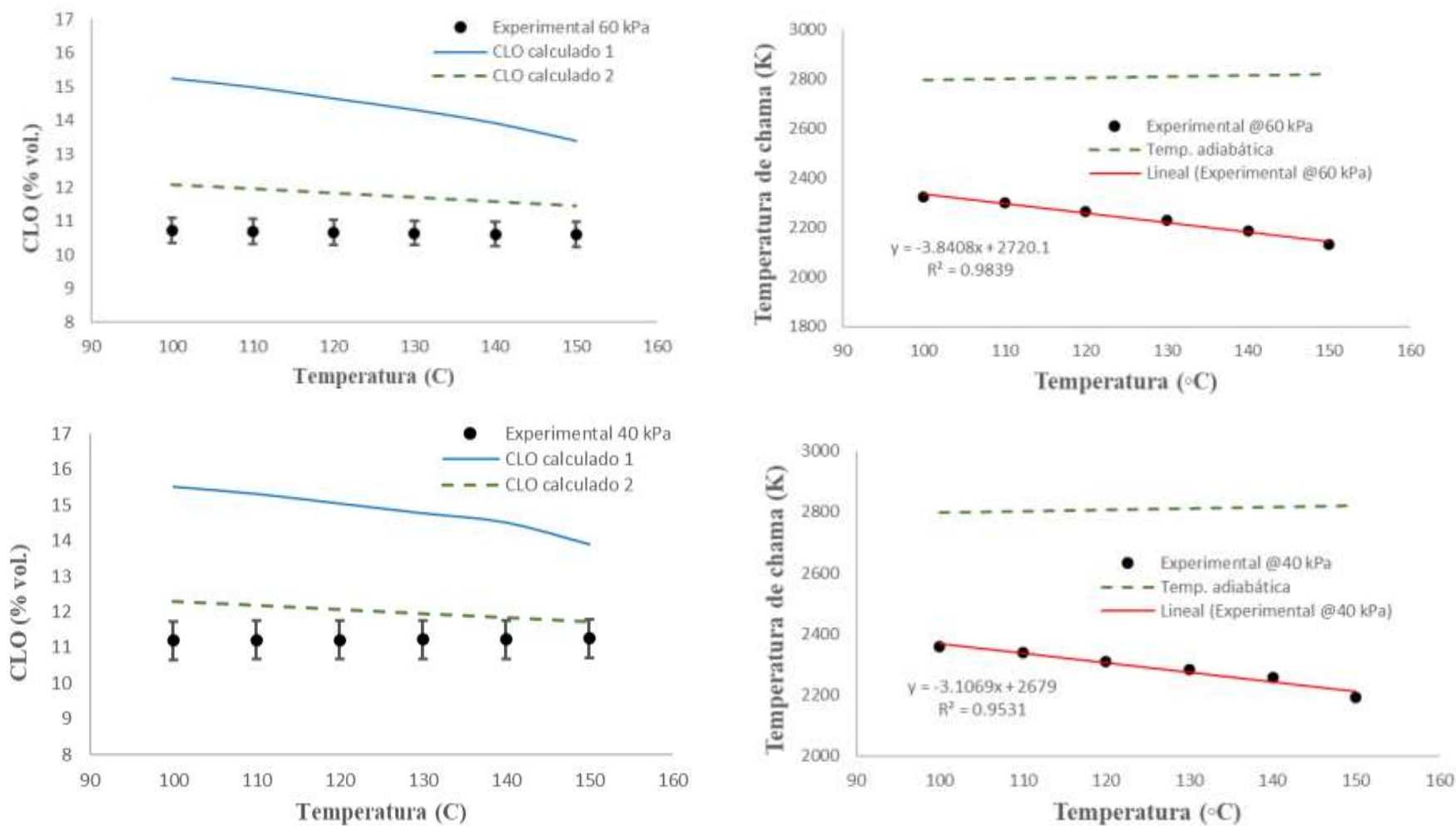
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 76 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 25/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 77 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 25/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor

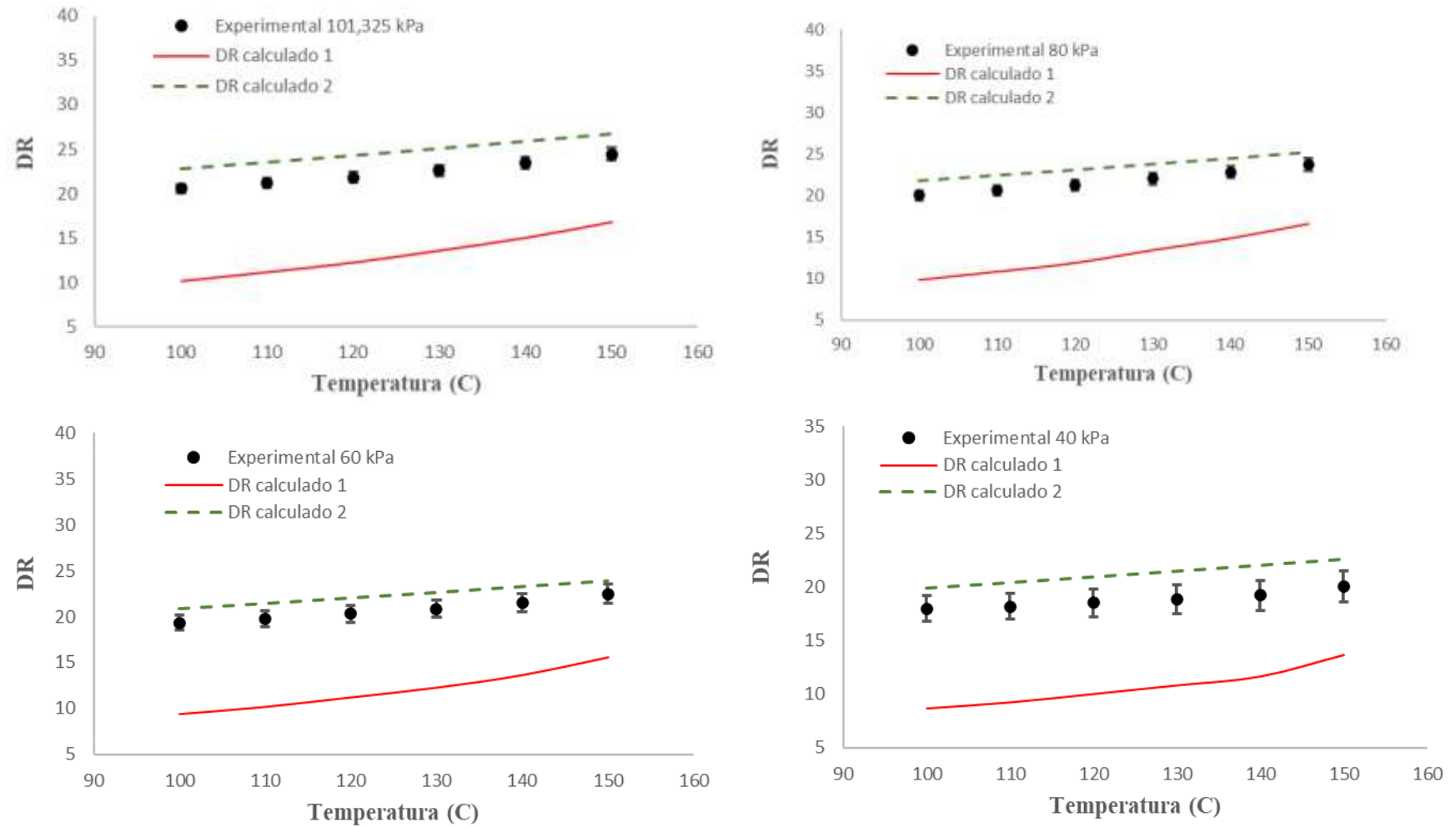
Tabela 62 – Análise estatística da CLO para Jet – 25/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	8,54	12,96	10,80	-	3,346	64,94
80	8,95	13,44	11,23	-	3,690	59,82
60	8,11	12,77	10,51	-	3,438	63,57
40	4,18	9,82	7,06	-	2,031	84,05
$AARE_{media}$ (%)			9,90			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (95)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 78 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 25/ N_2 .



Fonte: Produção do próprio autor.

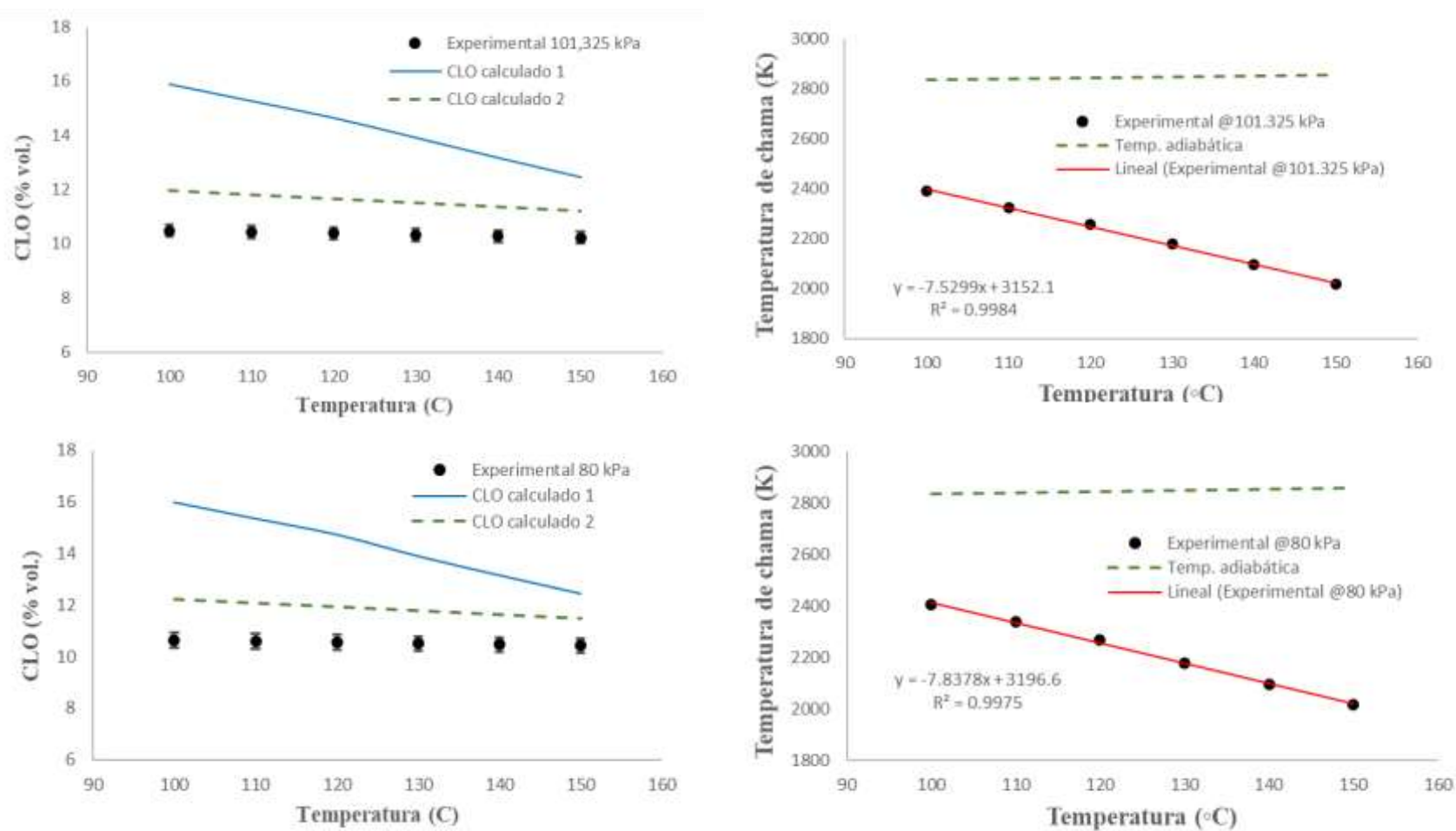
Tabela 63 – Análise estatística da DR para Jet – 25/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	9,48	11,41	10,78	0,531	7,173	21,88
80	6,22	8,92	8,01	0,756	4,111	53,55
60	6,40	8,52	7,92	0,782	4,076	54,08
40	10,91	14,89	13,09	0,501	9,635	7,73
$AARE_{media}$ (%)			9,95			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (94)

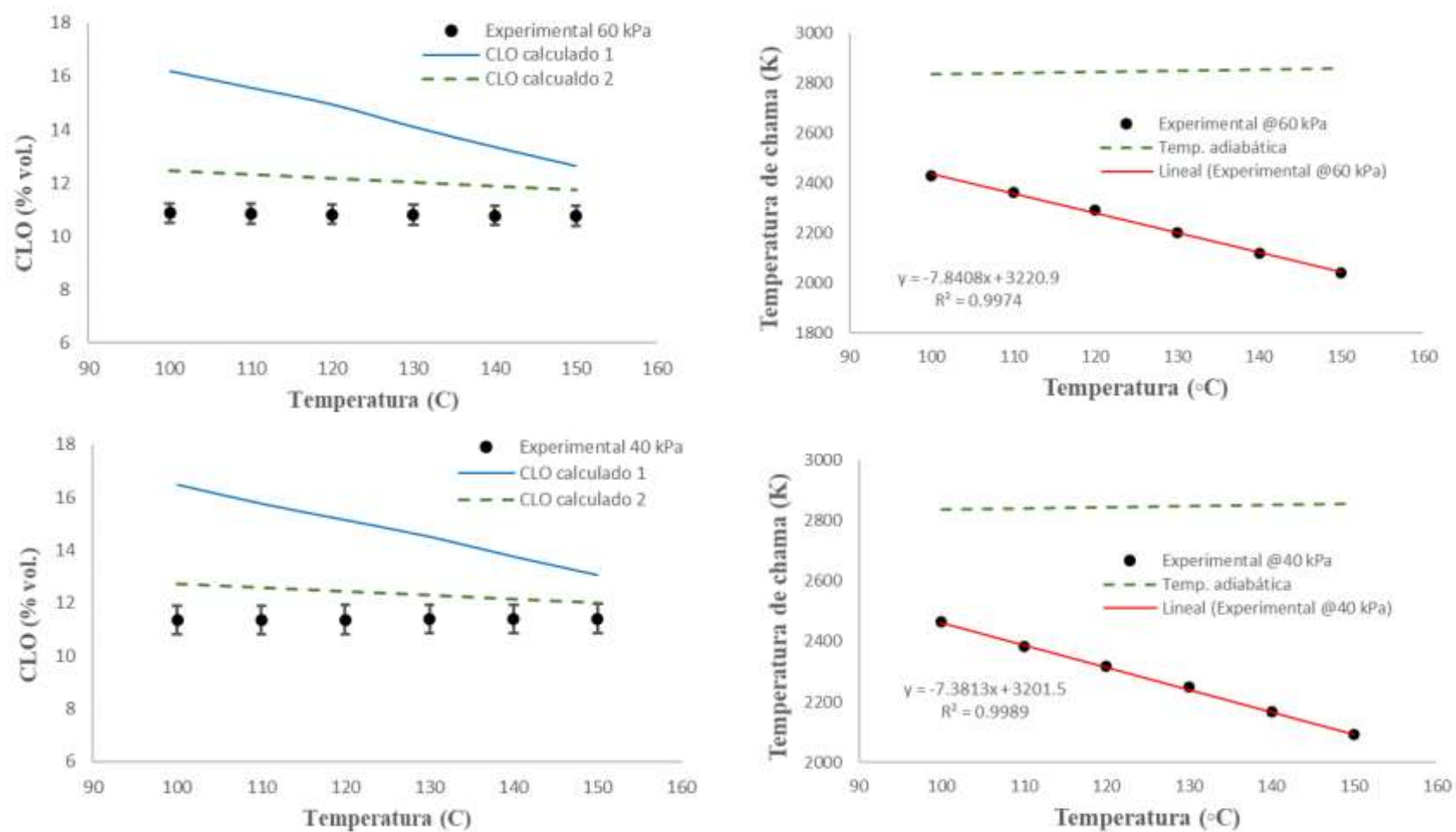
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 79 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 50/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 80 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 50/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor

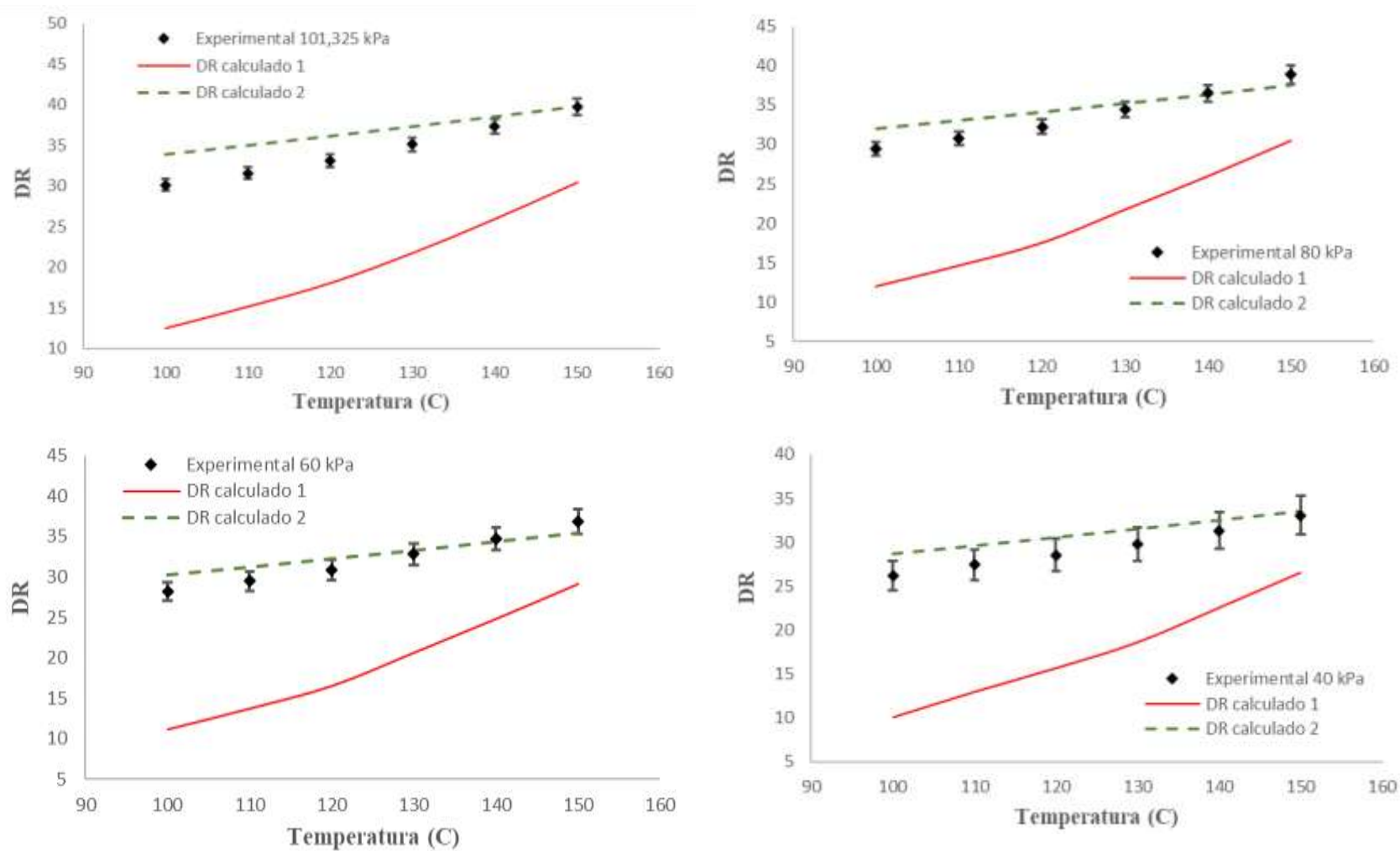
Tabela 64 – Análise estatística da CLO para Jet – 50/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	9,59	14,22	11,92	-	4,066	54,23
80	10,07	14,96	12,54	-	4,582	47,45
60	9,11	14,72	11,94	-	4,391	49,55
40	5,17	11,98	8,60	-	2,824	72,71
$AARE_{media}$ (%)			11,25			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (95)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 81 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 50/ N_2 .



Fonte: Produção do próprio autor.

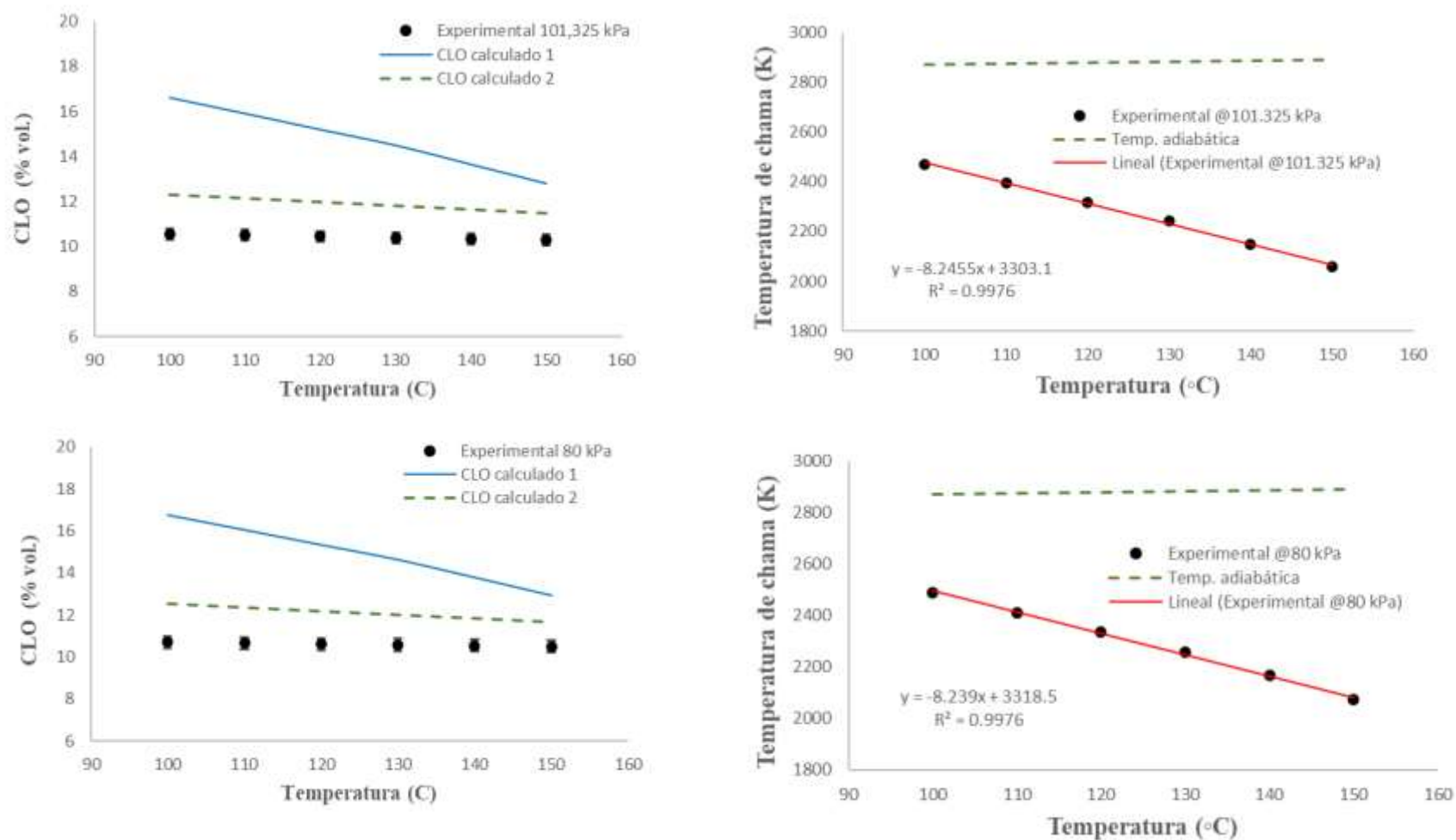
Tabela 65 – Análises estatístico da DR para Jet – 50/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\Sigma \chi^2$	Pr (%) *
101,325	0	12,39	6,90	0,869	5,916	32,83
80	0,52	8,84	4,73	0,942	3,00	70,09
60	0,86	7,25	4,00	0,962	2,411	78,86
40	1,54	9,61	6,07	0,933	4,759	45,51
$AARE_{media}$ (%)			4,42			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (94)

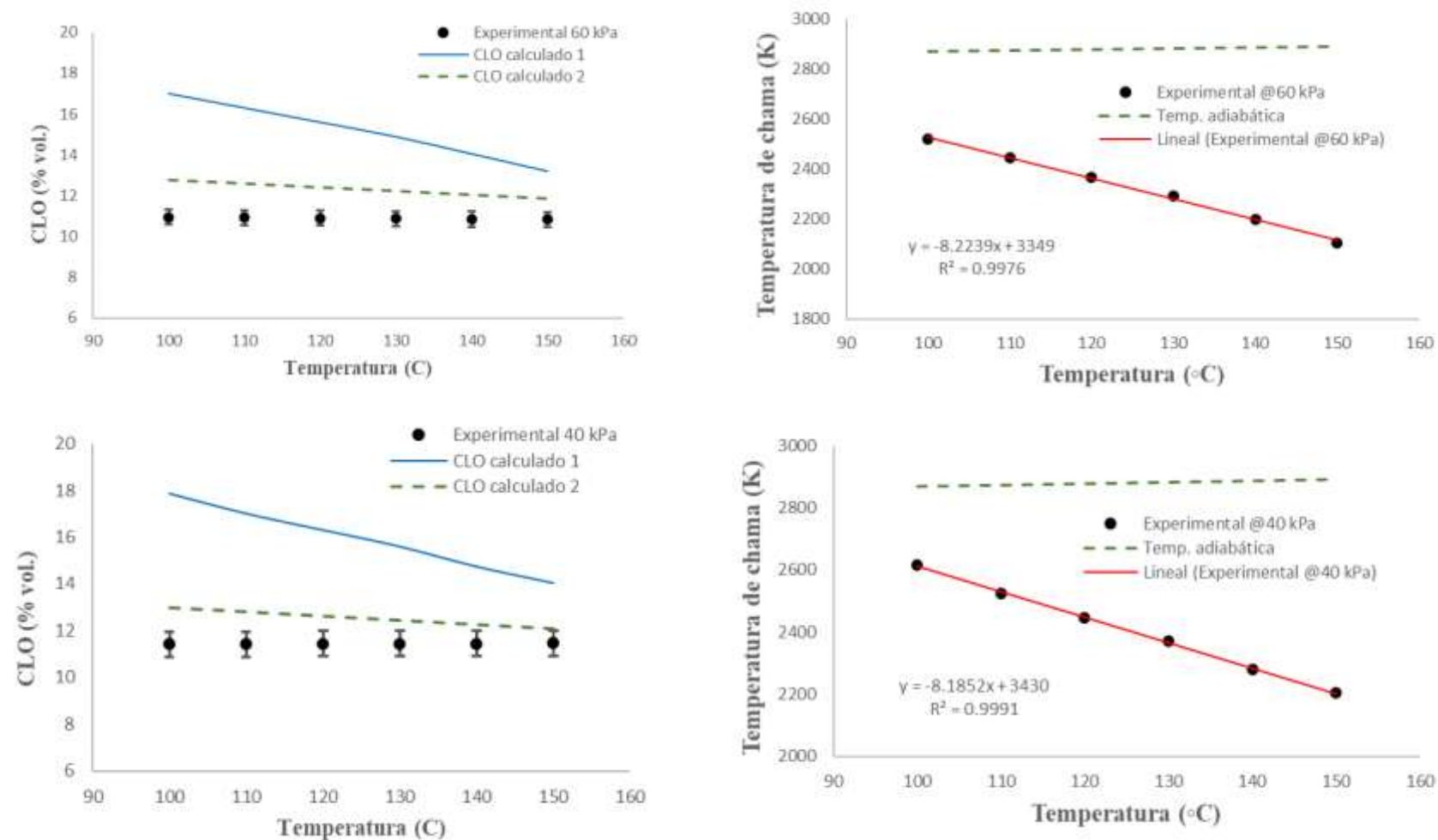
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 82 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para Jet – 75/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 83 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para Jet – 75/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor

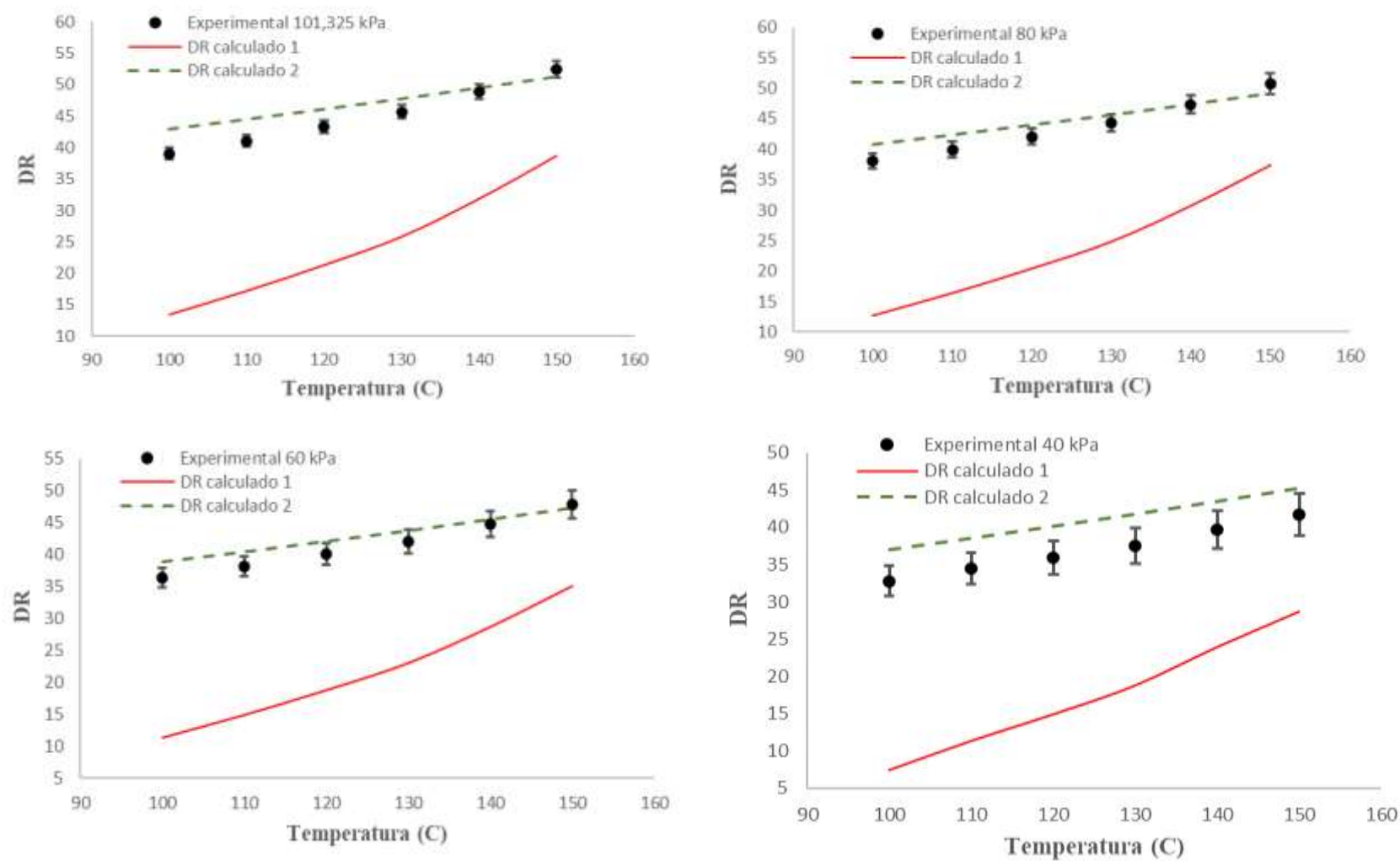
Tabela 66 – Análise estatística da CLO para Jet – 75/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	11,58	16,68	14,20	-	5,644	35,81
80	11,25	17,29	14,29	-	5,873	33,30
60	9,61	16,64	13,20	-	5,326	39,29
40	5,24	13,76	9,49	-	3,394	64,23
$AARE_{media}$ (%)			12,79			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (95)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 84 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para Jet – 75/ N_2 .



Fonte: Produção do próprio autor.

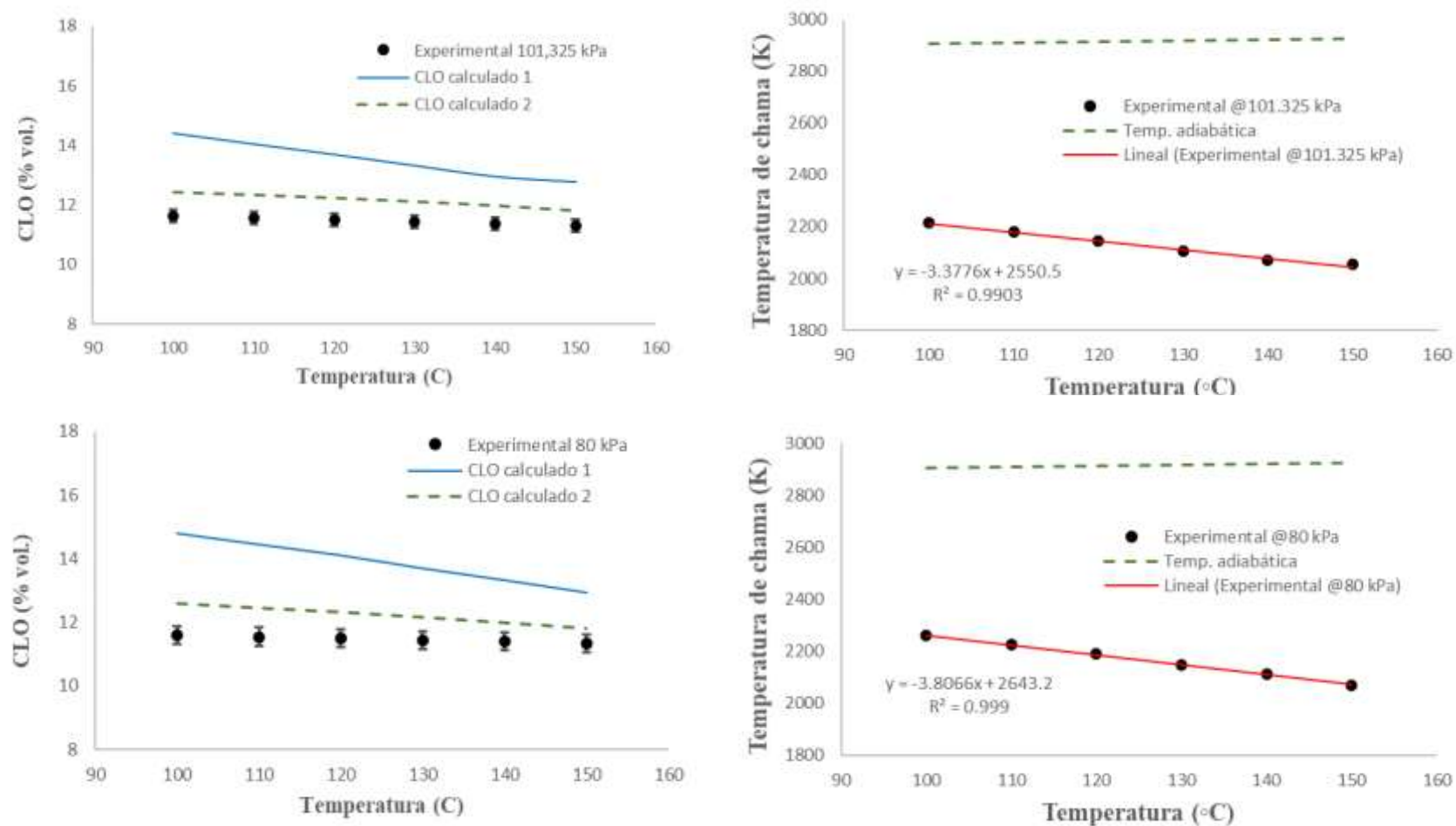
Tabela 67 – Análise estatística da DR para Jet – 75/ N_2 .

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	1,41	9,84	5,47	0,933	4,793	43,41
80	0,13	7,07	3,94	0,966	2,868	72,05
60	1,27	6,64	4,00	0,970	3,046	69,40
40	8,76	12,73	11,05	0,836	13,64	1,96
$AARE_{media}$ (%)			6,12			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (94)

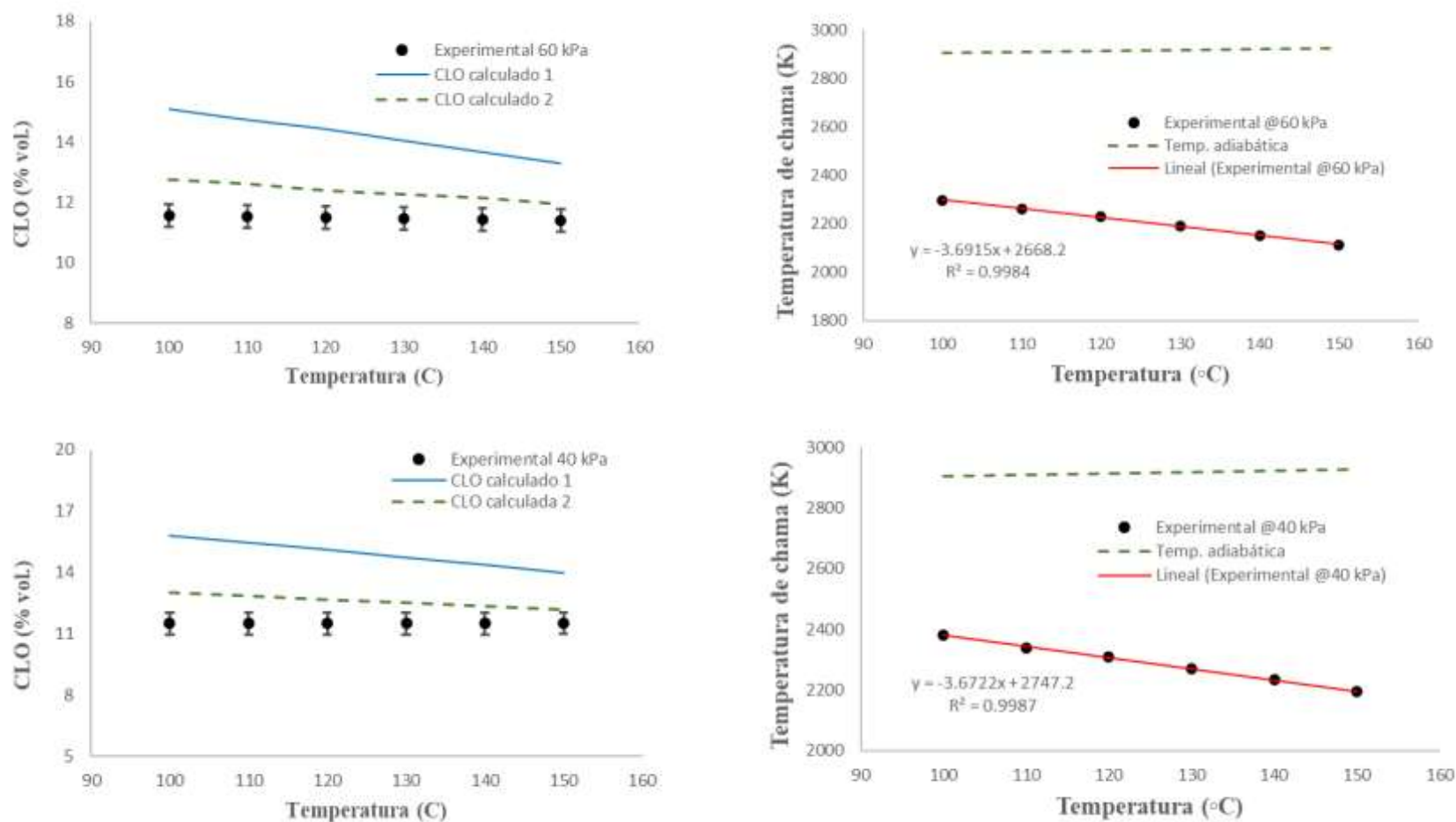
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 85 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 101,325 e 80 kPa para QAV – 1/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 86 – Efeitos da temperatura inicial sobre a CLO a 60 e 40 kPa para QAV – 1/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor

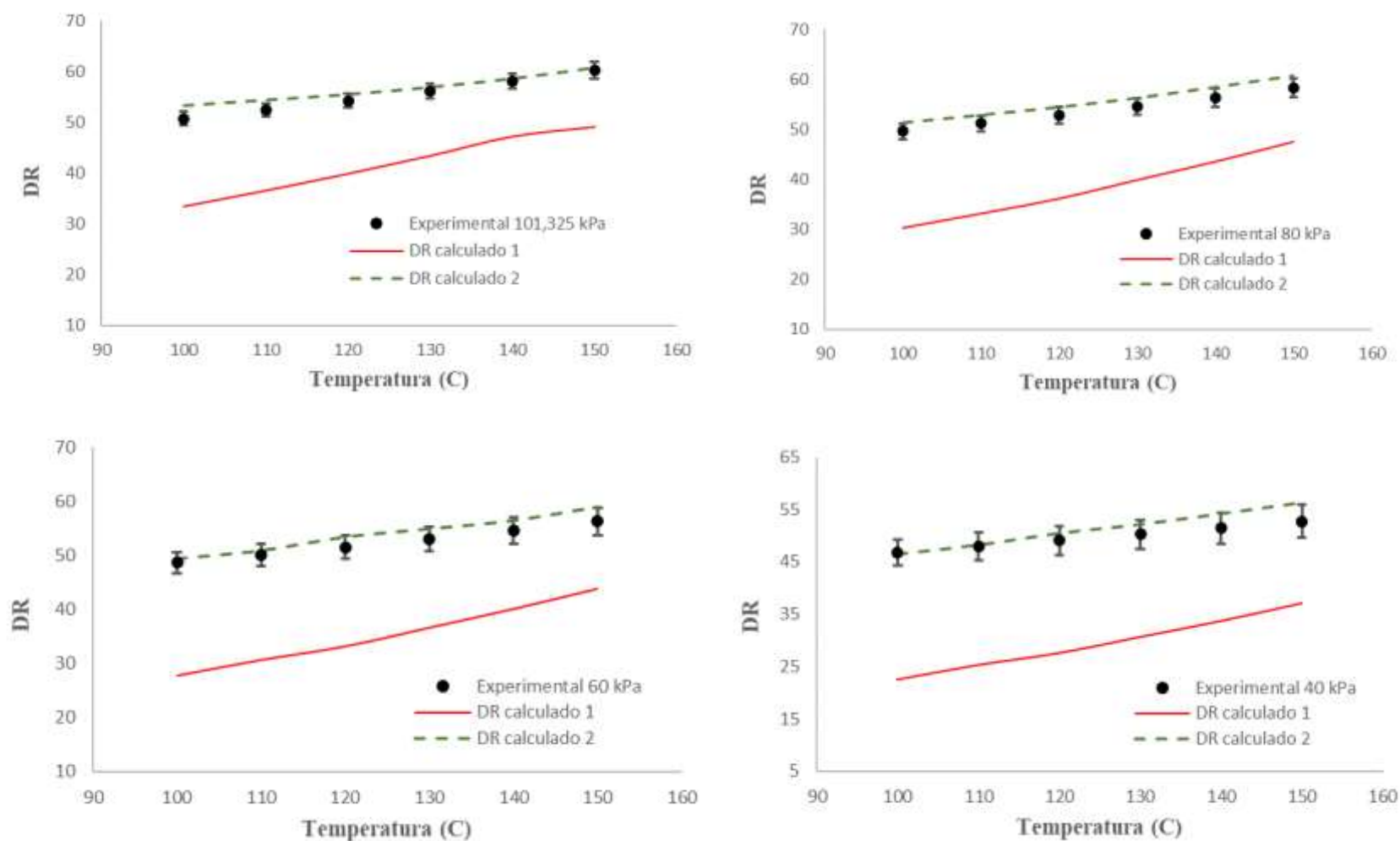
Tabela 68 – Análise estatística da CLO para QAV – 1/N₂.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	4,33	6,89	5,90	-	1,209	94,36
80	4,06	8,54	6,49	-	1,527	90,90
60	4,65	10,29	7,57	-	2,106	84,61
40	5,56	13,40	9,51	-	3,384	64,90
$AARE_{media}$ (%)			7,37			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (95)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 87 – Efeitos da temperatura inicial sobre a DR para QAV – 1/N₂.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 69 – Análise estatística da DR para QAV – $1/N_2$.

Pressão (kPa)	$ARE_{min.}$ (%)	$ARE_{max.}$ (%)	$AARE$ (%)	R^2	$\sum \chi^2$	Pr (%) *
101,325	0,74	4,88	2,26	0,958	1,558	90,56
80	3,05	4,08	3,44	0,926	2,525	80,05
60	1,73	3,70	3,19	0,931	2,870	76,30
40	0,69	6,73	3,38	0,909	4,198	53,38
$AARE_{media}$ (%)			3,05			
Graus de liberdade						5

* Probabilidade de ajuste com a distribuição proposta na Equação (94)

Fonte: Produção do próprio autor

7.2.2 Misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/dióxido de carbono

Tabela 70 – Codificação de níveis dos fatores para combustíveis tipo Jet – XX/CO₂

Fatores	Nível baixo* (-)	Nível alto* (+)
Pressão (kPa)	$\frac{40-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = -1$	$\frac{101,325-(101,325+40)/2}{ 101,325-40 /2} = +1$
Temperatura (°C)	$\frac{100-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = -1$	$\frac{150-(150+100)/2}{ 150-100 /2} = +1$

*Calculadas com a Equação (34)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 71 – Testes experimentais do Jet – 0/CO₂ (100% etanol anidro + 0% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml) (réplicas)	Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*					
3	-1	+1	0,48 0,46 0,48	1,42	0,47	3,41	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	1,14 1,16 1,14	3,44	1,15	3,29	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,54 1,54 1,52	4,60	1,53	3,86	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,62 0,62 0,60	1,84	0,61	3,90	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 72 – Testes experimentais do Jet – 25/ CO_2 (75% etanol anidro + 25% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)			(ml)			
3	-1	+1	0,48	0,46	0,48	1,42	0,47	2,17	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	1,12	1,12	1,14	3,38	1,13	2,06	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,44	1,42	1,44	4,30	1,43	2,30	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,60	0,58	0,58	1,76	0,59	2,40	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 73 – Testes experimentais do Jet – 50/ CO_2 (50% etanol anidro + 50% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_t^2)
	P*	T*	(réplicas)						
3	-1	+1	0,38	0,40	0,38	1,16	0,39	1,33	$13,33 \times 10^{-5}$
4	+1	+1	0,94	0,94	0,92	2,78	0,93	1,25	$13,33 \times 10^{-5}$
2	+1	-1	1,38	1,36	1,36	4,10	1,37	1,63	$13,33 \times 10^{-5}$
1	-1	-1	0,56	0,56	0,58	1,70	0,57	1,71	$13,33 \times 10^{-5}$

*pressão (kPa) e temperatura (°C)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 74 – Testes experimentais do Jet – 75/ CO_2 (25% etanol anidro + 75% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_i^2)
	P*	T*	(réplicas)						
3	-1	+1	0,40	0,38	0,40	1,18	0,39	1,06	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,90	0,88	0,90	2,68	0,89	0,95	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,36	1,34	1,34	4,04	1,35	1,27	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,56	0,58	0,56	1,70	0,57	1,36	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 75 – Testes experimentais do Jet – A1/ CO_2 (0% etanol anidro + 100% QAV – 1)

# teste	Tratamentos		Observações (ml)			Total (ml)	Média (ml)	Média (%)	Variância (S_t^2)
	P*	T*	(réplicas)						
3	-1	+1	0,38	0,40	0,40	1,18	0,39	0,88	13,33x10 ⁻⁵
4	+1	+1	0,86	0,84	0,84	2,54	0,85	0,76	13,33x10 ⁻⁵
2	+1	-1	1,12	1,10	1,10	3,52	1,11	0,87	13,33x10 ⁻⁵
1	-1	-1	0,48	0,46	0,46	1,40	0,47	0,93	13,33x10 ⁻⁵

*pressão (kPa) e temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Produção do próprio autor

A equação empírica dos LIIs de misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/dióxido de carbono é mostrada na Tabela 78. Também foram usados os efeitos (Tabela 76) e t_{cr} (Tabela 77) de cada fator.

Tabela 76 – Efeitos da pressão e temperatura sobre combustíveis do tipo Jet – XX/ CO_2 .

Combustível	E_P^*	E_T^{**}	E_{PT}^{***}	Média global
Jet – 0	0,80	-0,26	-0,12	0,942
Jet – 25	0,75	-0,21	-0,10	0,905
Jet – 50	0,67	-0,31	-0,13	0,812
Jet – 75	0,64	-0,31	-0,14	0,800
Jet – A1	0,55	-0,17	-0,09	0,703

*Efeito da pressão, **Efeito da temperatura, ***Efeito da interação pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 77 – $t_{calc.}$ para combustíveis do tipo Jet – XX/ CO_2 .

Combustível	$t_{calc.,P}^*$	$t_{calc.,T}^{**}$	$t_{calc.,PT}^{***}$
Jet – 0	68,99	22,81	10,68
Jet – 25	64,95	18,19	8,37
Jet – 50	58,02	26,85	11,26
Jet – 75	55,43	27,14	12,12
Jet – A1	47,34	14,43	8,08

* $t_{calc.}$ da pressão, ** $t_{calc.}$ da temperatura, *** $t_{calc.}$ da interação pressão e temperatura

Fonte: Produção do próprio autor

Considerando 95% de nível de confiança e 8 graus de liberdade se tem $t_{cr} = 2,306$. Portanto, os efeitos da temperatura, pressão e interação de ambas são significantes.

Tabela 78 – Equações empíricas de combustíveis tipo Jet – XX/CO₂.
$$LII_{P,T} = \beta_0 + \beta_P P + \beta_T T + \beta_{PT} PT *$$

Combustível	β_0	β_P	β_T	β_{PT}
Jet – 0	0,942	0,40	-0,13	-0,06
Jet – 25	0,905	0,38	-0,11	-0,05
Jet – 50	0,812	0,34	-0,16	-0,07
Jet – 75	0,800	0,32	-0,16	-0,07
Jet – A1	0,703	0,27	-0,08	-0,05

*a resposta esta em ml portanto tem que ser transformada a porcentagem.
P e T são valores codificados mostrados na Tabela (70).

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 79, são mostrados os valores experimentais da concentração de pseudo-combustível, incluindo as suas incertezas calculadas pela equação 104, mostrando a dependência da temperatura a pressões constantes.

Tabela 79– Efeitos da temperatura sobre a concentração de combustível no ponto de inertização (IP) dos combustíveis Jet – XX/ar/CO₂

Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – 0	40	100	3,90±0,12
		110	3,85±0,12
		120	3,77±0,12
		130	3,66±0,12
		140	3,54±0,12
		150	3,41±0,12
	101,325	100	3,86±0,05
		110	3,78±0,05
		120	3,67±0,05
		130	3,54±0,05
		140	3,41±0,05
		150	3,29±0,05

Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – 25	40	100	2,40±0,07
		110	2,36±0,07
		120	2,32±0,07
		130	2,28±0,07
		140	2,23±0,07
		150	2,17±0,07
	101,325	100	2,30±0,03
		110	2,25±0,03
		120	2,21±0,03
		130	2,17±0,03
		140	2,12±0,03
		150	2,06±0,03
Jet – 50	40	100	1,71±0,05
		110	1,64±0,05
		120	1,57±0,05
		130	1,49±0,05
		140	1,41±0,05
		150	1,33±0,05
	101,325	100	1,63±0,02
		110	1,56±0,02
		120	1,49±0,02
		130	1,41±0,02
		140	1,33±0,02
		150	1,25±0,02
Jet – 75	40	100	1,36±0,04
		110	1,30±0,04
		120	1,25±0,04
		130	1,19±0,04
		140	1,13±0,04
		150	1,06±0,04

Combustível	P (kPa)	T (°C)	IP (%vol.)
Jet – A1	101,325	100	1,27±0,02
		110	1,22±0,02
		120	1,16±0,02
		130	1,09±0,02
		140	1,02±0,02
		150	0,95±0,01
	40	100	0,93±0,03
		110	0,92±0,03
		120	0,91±0,03
		130	0,90±0,03
		140	0,89±0,03
		150	0,88±0,03
	101,325	100	0,87±0,01
		110	0,84±0,01
		120	0,82±0,01
		130	0,80±0,01
		140	0,78±0,01
		150	0,76±0,01

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 80, são mostrados os valores experimentais da Concentração Limite de Oxigênio (CLO) e Relação de Diluição (DR), incluído as suas incertezas calculadas pelas equações (105) – (107), mostrando a dependência da temperatura à pressão constante.

Tabela 80 – Efeitos da temperatura sobre a CLO e DR no ponto de inertização de misturas Jet – XX/ar/ CO_2 .

Combustível	P (kPa)	T (°C)	CLO (%vol.)	DR
Jet – 0	40	100	15,05±0,52	5,34±0,67
		110	14,73±0,52	5,84±0,69
		120	14,41±0,52	6,41±0,71
		130	14,10±0,52	7,06±0,74
		140	13,79±0,52	7,77±0,77
		150	13,48±0,52	8,56±0,81
	101,325	100	12,98±0,21	8,10±0,28
		110	12,80±0,21	8,53±0,29
		120	12,62±0,21	9,05±0,30
		130	12,45±0,21	9,67±0,31
		140	12,28±0,21	10,32±0,33
		150	12,10±0,21	11,00±0,35
Jet – 25	40	100	16,18±0,51	6,95±1,08
		110	16,03±0,51	7,42±1,10
		120	15,87±0,51	7,90±1,12
		130	15,71±0,51	8,41±1,15
		140	15,55±0,51	8,97±1,18
		150	15,40±0,51	9,60±1,22
	101,325	100	15,26±0,20	9,30±0,46
		110	15,08±0,20	9,94±0,47
		120	14,89±0,20	10,57±0,48
		130	14,70±0,20	11,22±0,49
		140	14,51±0,20	11,95±0,51
		150	14,32±0,20	12,78±0,53

Combustível	P (kPa)	T (°C)	CLO (%vol.)	DR
Jet – 50	40	100	16,32±0,51	9,75±1,51
		110	16,17±0,51	10,67±1,58
		120	16,02±0,51	11,68±1,66
		130	15,87±0,51	12,87±1,76
		140	15,72±0,51	14,18±1,88
		150	15,57±0,51	15,66±2,01
	101,325	100	15,40±0,21	13,12±0,64
		110	15,02±0,21	14,97±0,68
		120	14,64±0,21	17,00±0,72
		130	14,26±0,21	19,37±0,78
		140	13,88±0,21	22,02±0,84
		150	13,50±0,21	25,01±0,92
Jet – 75	40	100	16,39±0,51	12,26±1,90
		110	16,24±0,51	13,46±2,00
		120	16,08±0,51	14,66±2,09
		130	15,93±0,51	16,12±2,21
		140	15,77±0,51	17,70±2,34
		150	15,62±0,51	19,65±2,52
	101,325	100	15,47±0,21	39,03±0,90
		110	15,08±0,21	41,05±0,94
		120	14,70±0,21	43,25±1,00
		130	14,32±0,21	45,68±1,05
		140	13,94±0,21	48,84±1,14
		150	13,56±0,21	52,42±1,24
Jet – A1	40	100	16,48±0,51	17,94±2,75
		110	16,32±0,51	19,02±2,80
		120	16,15±0,51	20,14±2,83
		130	15,98±0,51	21,31±2,87
		140	15,82±0,51	22,47±2,91
		150	15,66±0,51	23,67±2,95

101,325	100	$15,55 \pm 0,21$	$24,59 \pm 1,19$
	110	$15,16 \pm 0,21$	$27,81 \pm 1,25$
	120	$14,77 \pm 0,21$	$30,89 \pm 1,30$
	130	$14,38 \pm 0,21$	$34,14 \pm 1,35$
	140	$13,99 \pm 0,21$	$37,54 \pm 1,40$
	150	$13,60 \pm 0,21$	$41,13 \pm 1,46$

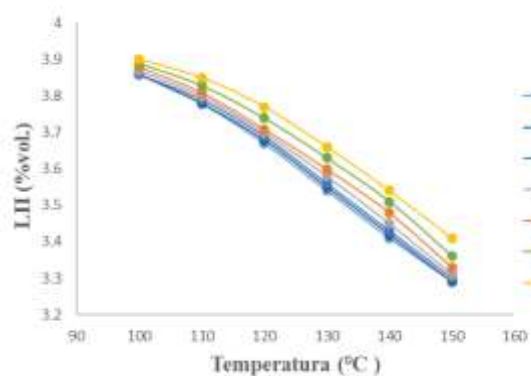
Fonte: Produção do próprio autor

Com base nos resultados experimentais das Tabelas 79 e 80, são obtidas as Figuras 88 – 94. É observado que, o comportamento da concentração de combustível no ponto de inertização (*IP*) é semelhante do pseudo-combustível Jet – XX/N₂, isto é, a concentração de combustível diminui à medida que aumenta a temperatura, sendo independente da pressão inicial, como mostrado nas Figuras 88 e 89.

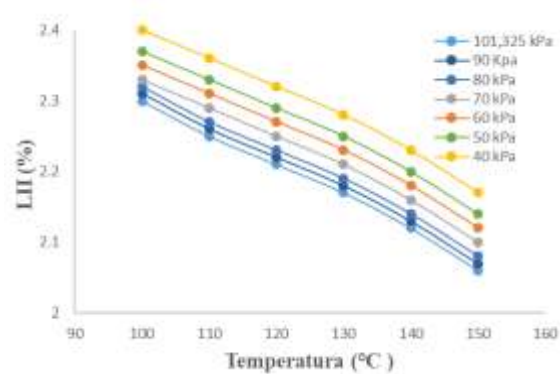
No entanto, a presença de dióxido de carbono na mistura combustível – ar, incrementa a concentração de combustível no ponto de inertização. Por outro lado, a adição de dióxido de carbono depende tanto da pressão quanto da temperatura inicial, como mostrado nas Figuras 93 e 94. Na Figura 90, é observado que a relação de diluição (*DR*) depende da concentração de combustível no *IP*, isto é, se menor é a concentração de combustível no *IP*, maior será a *DR* e diminuirá com diminuição da pressão inicial. Finalmente, a CLO diminui levemente com aumento da temperatura e pressão inicial como mostrado nas Figuras 91 e 92. Isto é lógico, já que foi demonstrado que a quantidade de combustível (e concentração) diminui levemente com aumento da temperatura, portanto, será necessária menor quantidade de oxigênio para a oxidação do combustível no ponto de inertização (*IP*).

Figura 88 – Influência da temperatura sobre os IPs a pressões constantes em atmosferas enriquecidas com dióxido de carbono.

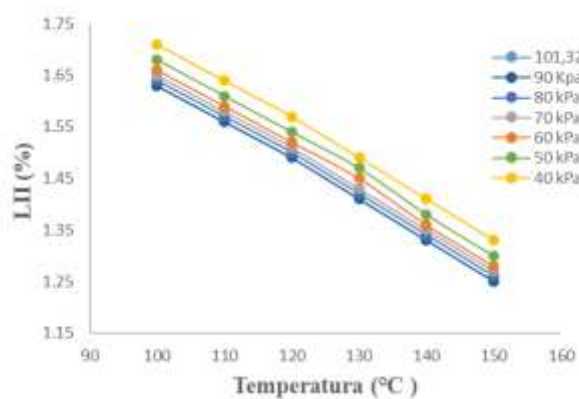
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



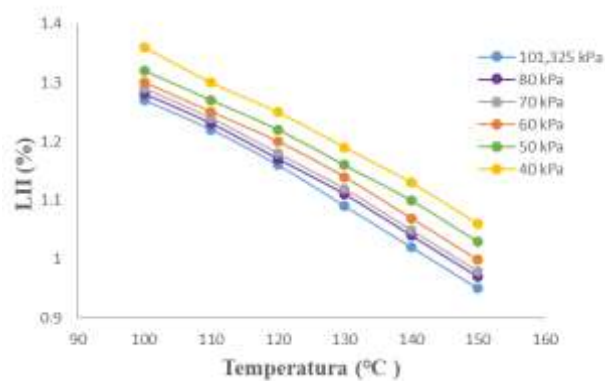
(a)



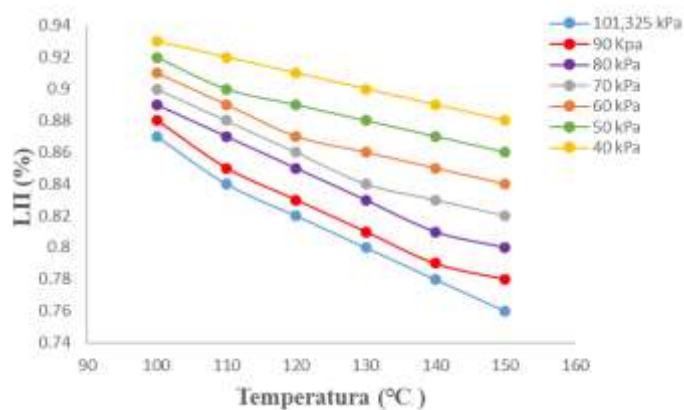
(b)



(c)



(d)

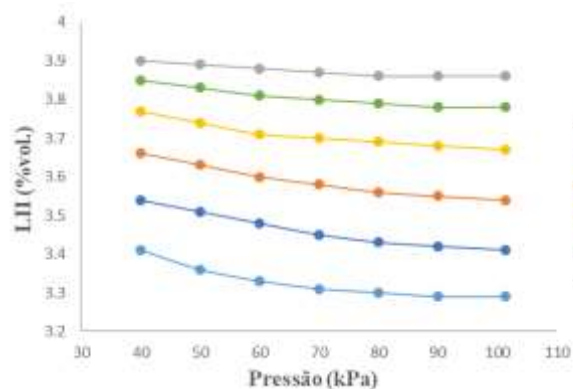


(e)

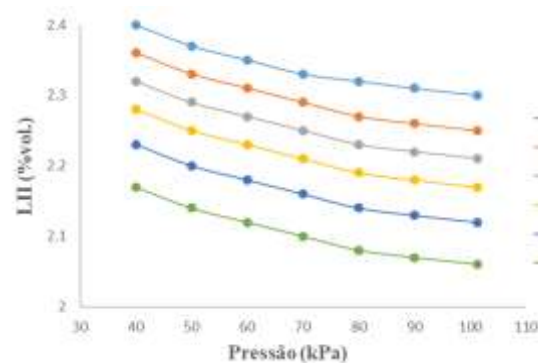
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 89 – Influência da pressão sobre os IPs a temperaturas constantes em atmosferas enriquecidas com dióxido de carbono.

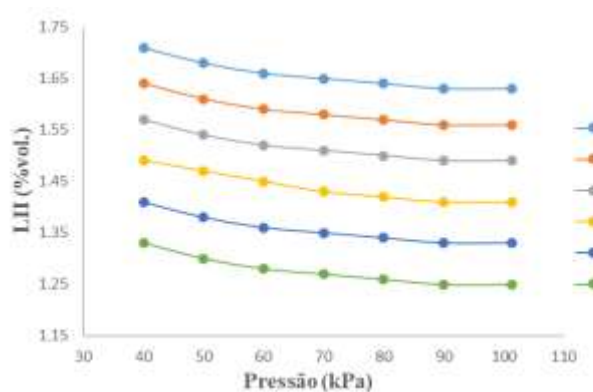
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



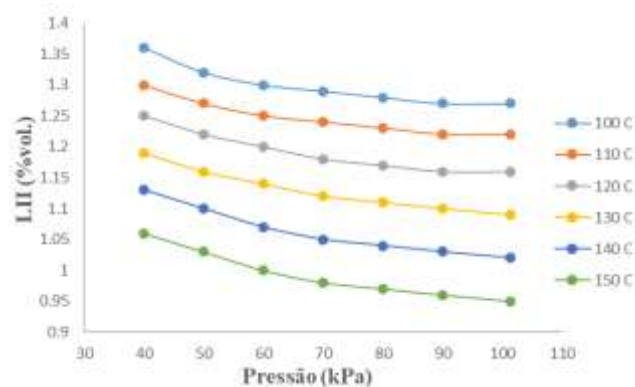
(a)



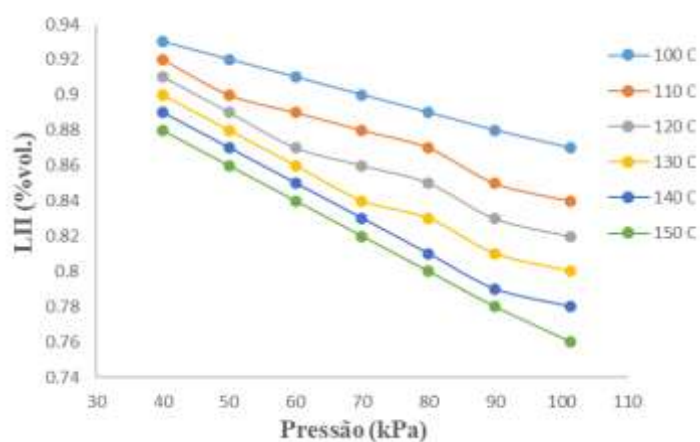
(b)



(c)



(d)

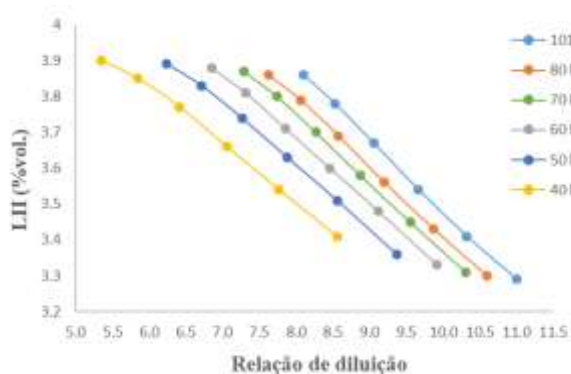


(e)

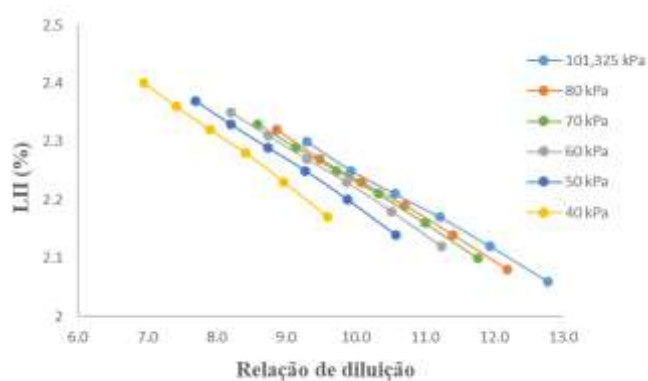
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 90 – Influência dos IPs sobre a relação de diluição (DR) a pressões constantes.

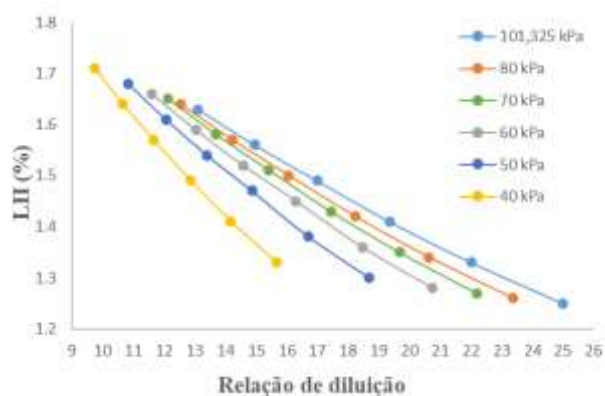
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



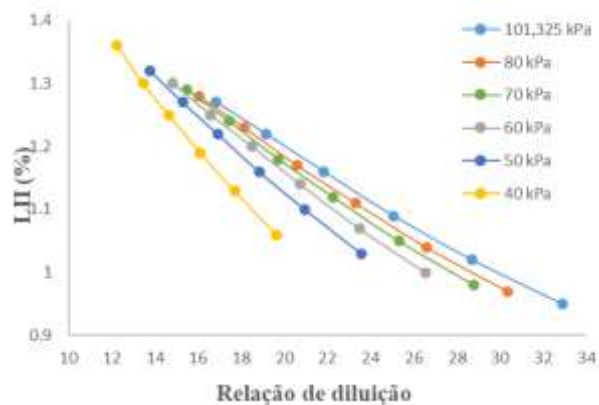
(a)



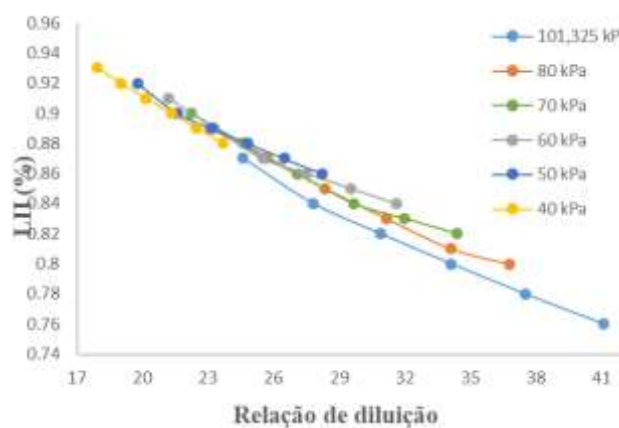
(b)



(c)



(d)

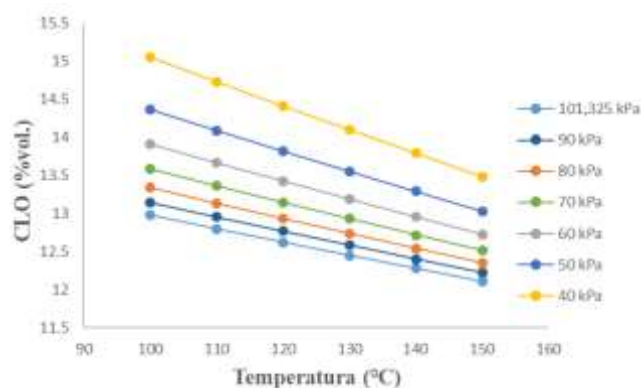


(e)

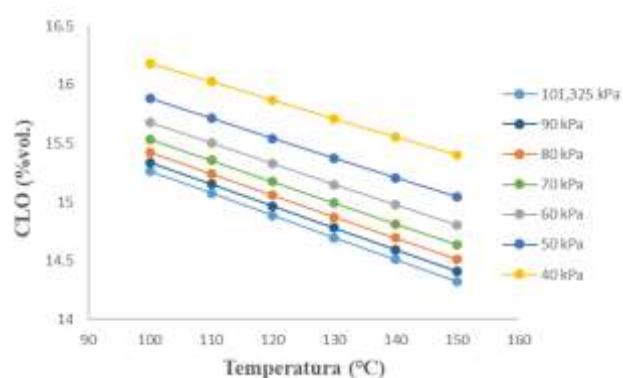
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 91 – Influência da temperatura sobre a CLO a pressões constantes.

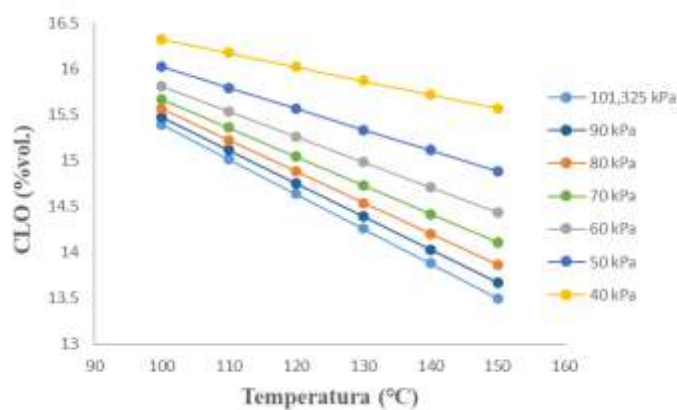
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



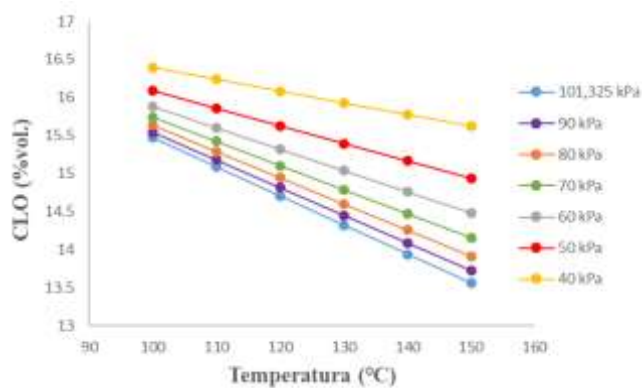
(a)



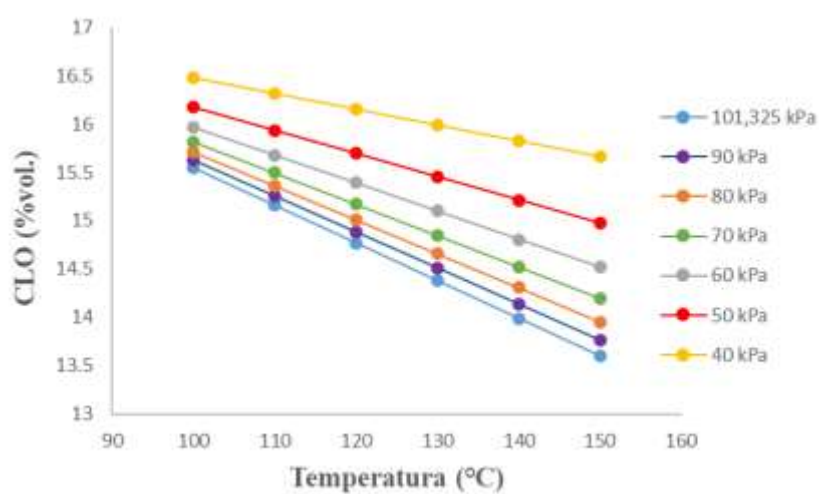
(b)



(c)



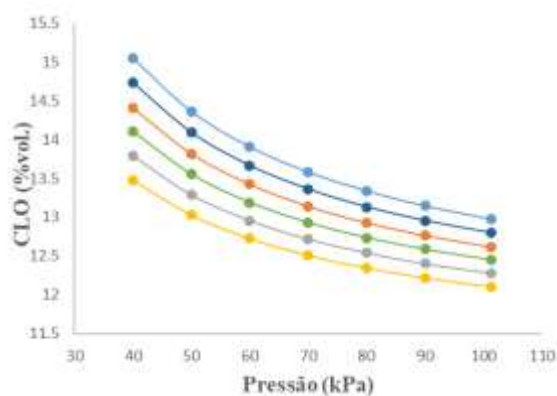
(d)



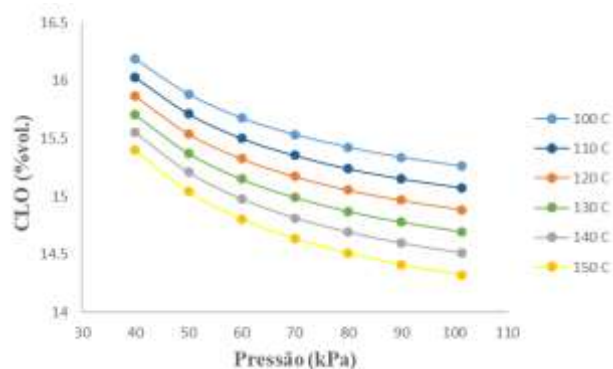
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 92 – Influência da pressão sobre a CLO a temperaturas constantes.

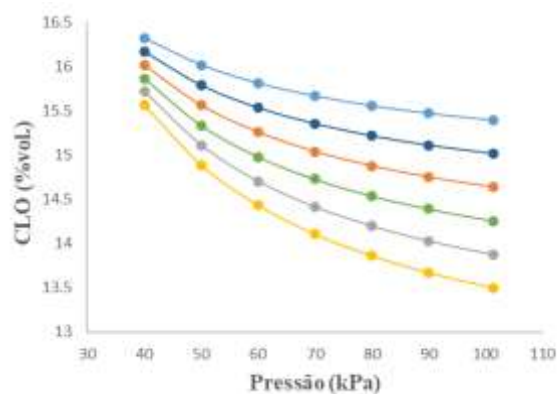
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



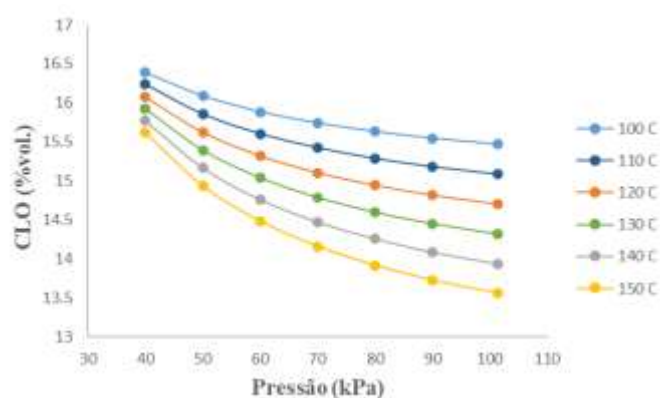
(a)



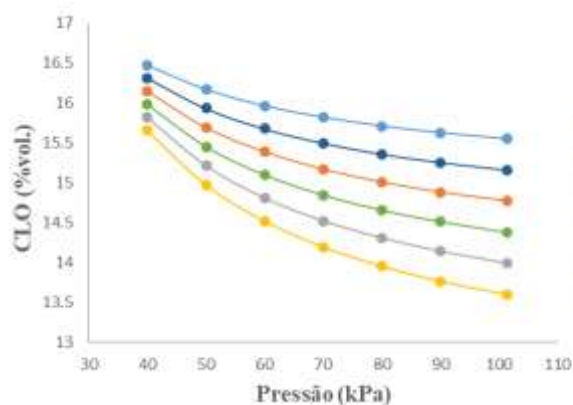
(b)



(c)



(d)

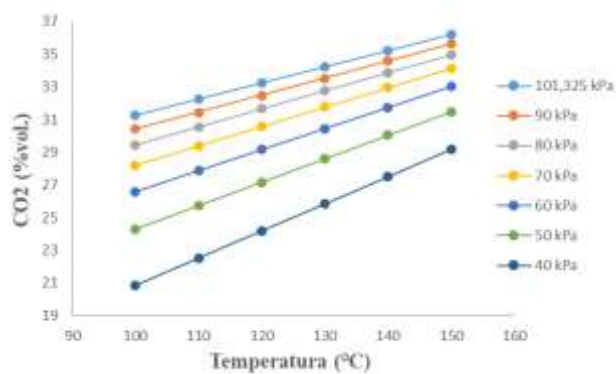


(e)

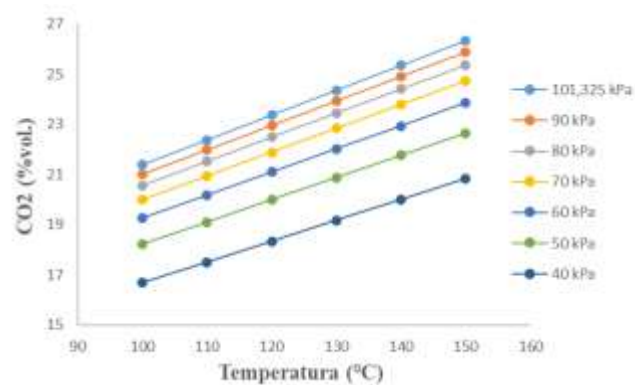
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 93 – Influência da temperatura sobre a concentração de dióxido de carbono a pressões constantes.

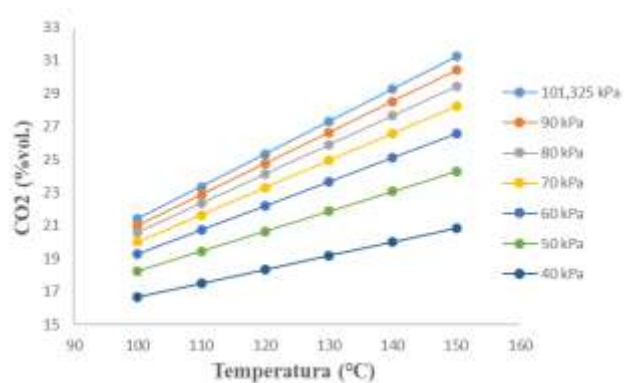
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



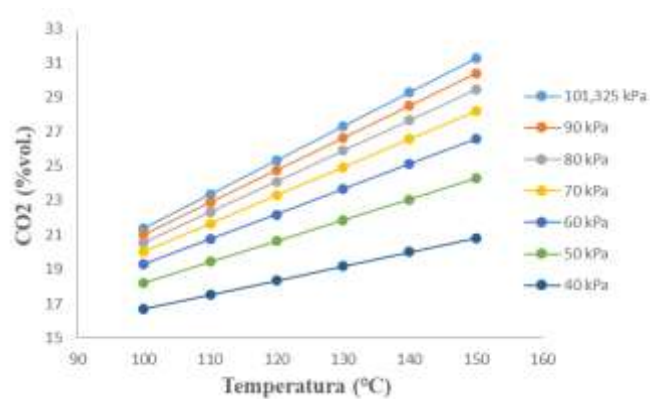
(a)



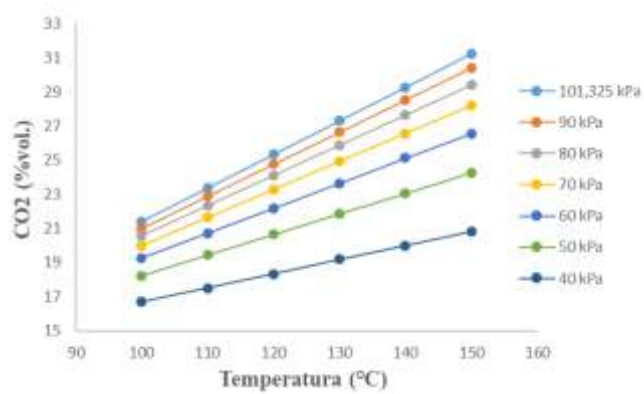
(b)



(c)



(d)

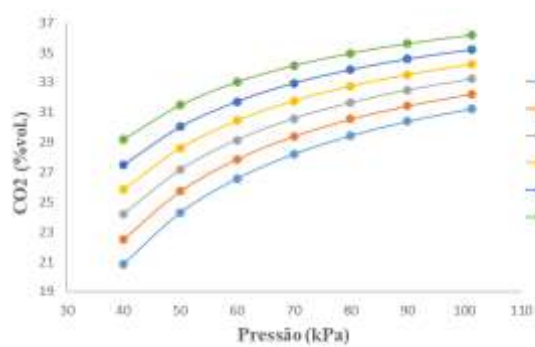


(e)

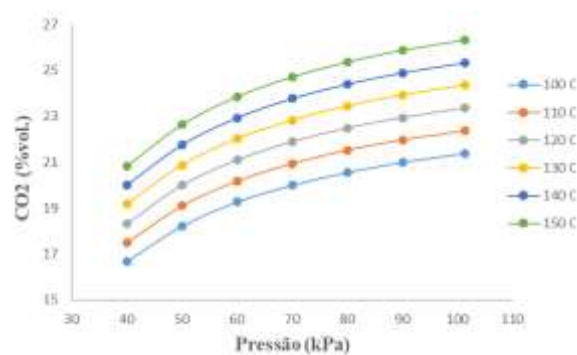
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 94 – Influência da pressão sobre a concentração de dióxido de carbono a temperaturas constantes.

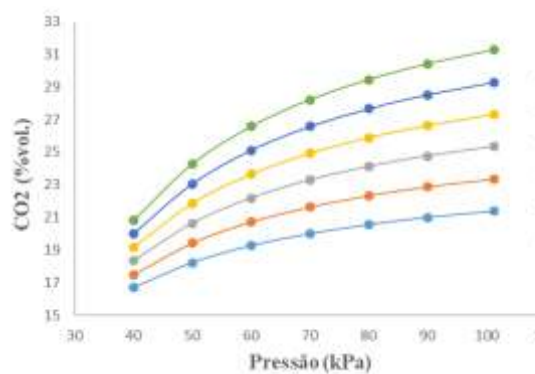
a) Jet – 0, b) Jet – 25, c) Jet – 50, d) Jet – 75, e) Jet – A1



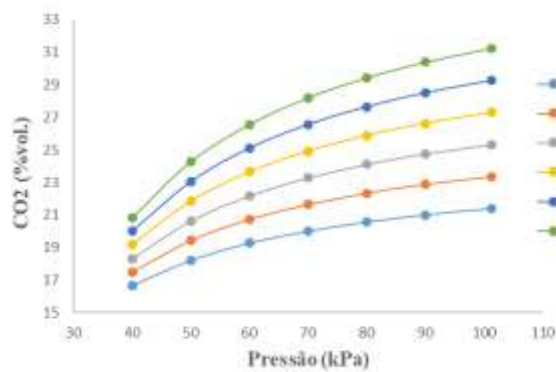
(a)



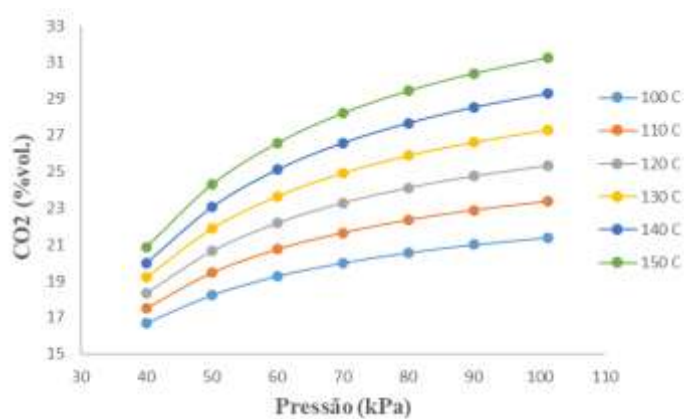
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Produção do próprio autor

Baseado nos resultados, pode ser concluído que os modelos matemáticos propostos nas equações (42), (52), (72), (73), (84), (93), (94) e (95), estimam adequadamente os valores limites de misturas Jet – XX/ar e de misturas Jet – XX/ar/gás inerte, no ponto de inertização. Em alguns casos R^2 não foi considerado já que apresentava valores negativos. No entanto, a probabilidade de ajuste baseado no teste Chi – quadrada foi usado em todos os casos. O baixo valor da probabilidade (Tabelas 63 e 67) não deve ser interpretado como baixa probabilidade de ajuste entre o valor real e o modelo matemático senão, a probabilidade que essa diferença seja causada por fatores externos. Nesse sentido, as medições com maiores incertezas resultaram em um menor valor de probabilidade de ajuste. No entanto, sendo o gás inerte adicionado em quantidades muito superiores que o combustível a aproximação entre os valores calculado e medido é aceitável.

De forma geral, independente da condição de pressão e temperatura, os limites de inflamabilidade terão o mesmo comportamento, isto é, oscilando entre aproximação e afastamento da fonte de ignição. Além disso, suas propriedades intrínsecas de peso (ou leveza relativa) e força ativa são as mais relevantes neste fenômeno. Assim, em um sistema combustível – ar, uma quantidade de combustível menor que a necessária para a ignição, resultará em um aumento de sua leveza relativa, portanto, as moléculas de combustível serão levantadas acima da fonte de ignição pelas moléculas de ar. Se é aumentada a quantidade de combustível, as suas moléculas descenderão até alcançar uma distância adequada para atrair a molécula de oxigênio ionizada pela fonte de ignição, sendo esta condição chamada de LII. Se a concentração continua aumentando, as moléculas de combustível ficarão a cada vez no centro de gravidade do sistema e próxima da fonte de ignição, sendo esta condição chamada de concentração inflamável estequiométrica. À medida que aumenta a concentração, o seu ímpetus e, portanto, sua força ativa também aumenta, resultando na precipitação e expansão das moléculas, com consequente afastamento da fonte de ignição. A concentração de combustível alcançada, antes desse fenômeno ocorrer é chamada de LIS.

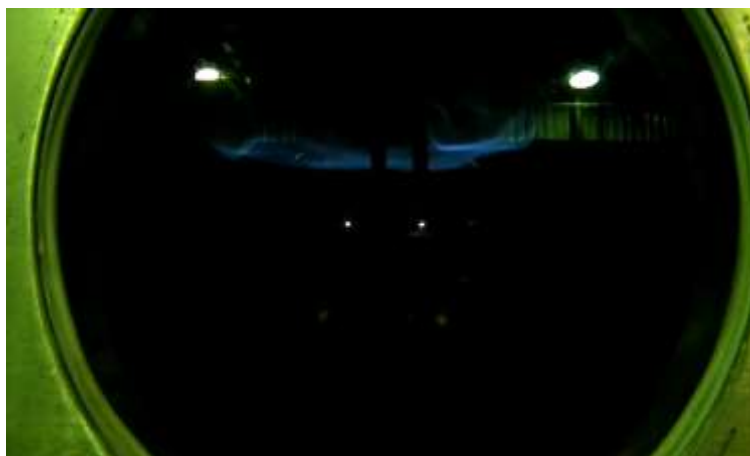
A certeza dessas suposições, é alcançada através da observação. No entanto, é difícil observar a dinâmica dos gases nessas condições. Entretanto, é possível apelar à *Lei III* da natureza, para ter um entendimento do que realmente está acontecendo. Assim, observando a sequência de propagação de chama de uma substância inflamável (Figura 95), o comportamento do fenômeno é revelado e, uma analogia com a Figura 96. pode ser feita.

Figura 95 – Sequência de propagação de chama em uma mistura inflamável no LII

1)



2)



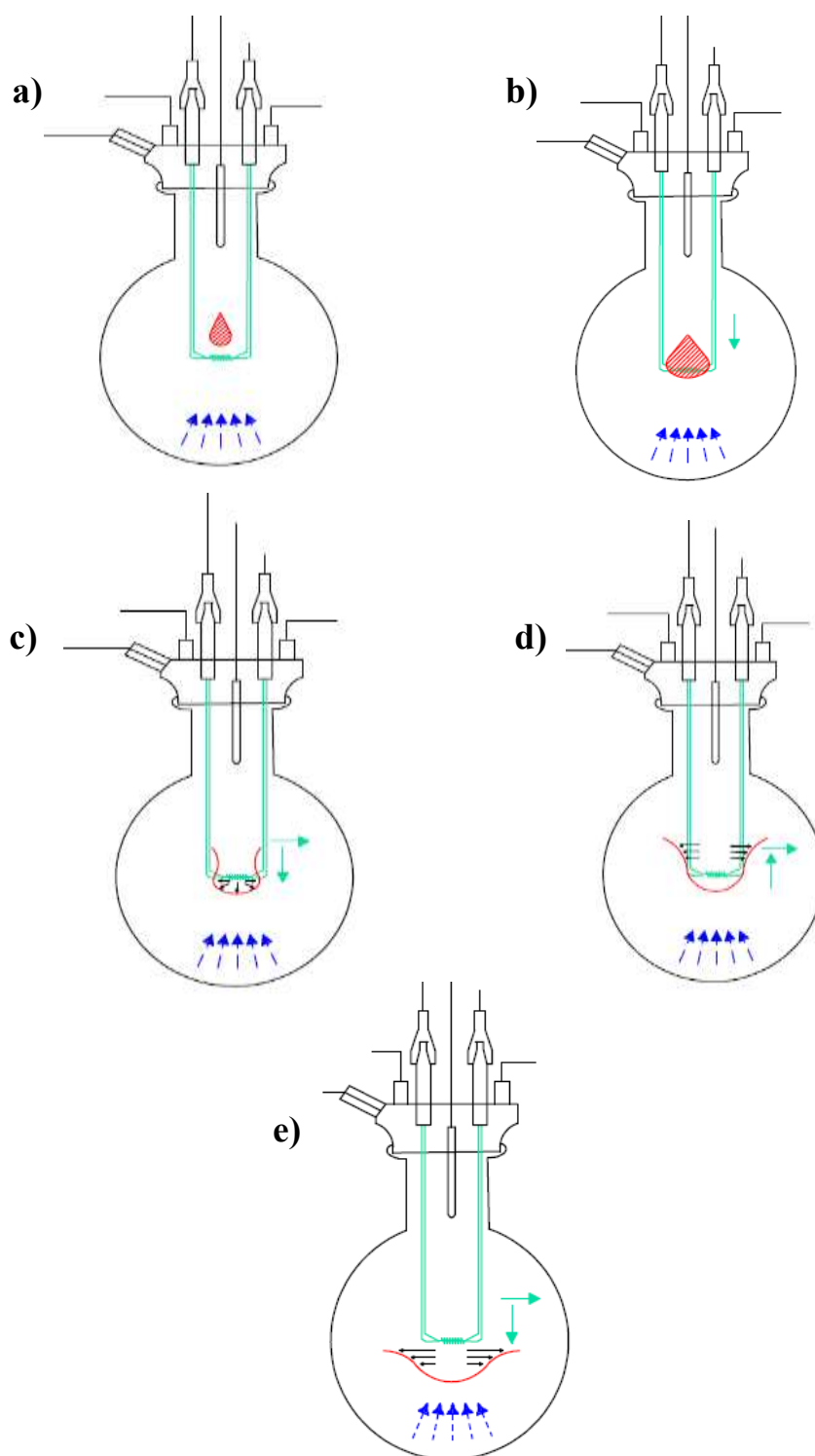
3)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 96 – Distribuição da quantidade de combustível no LII e LIS:

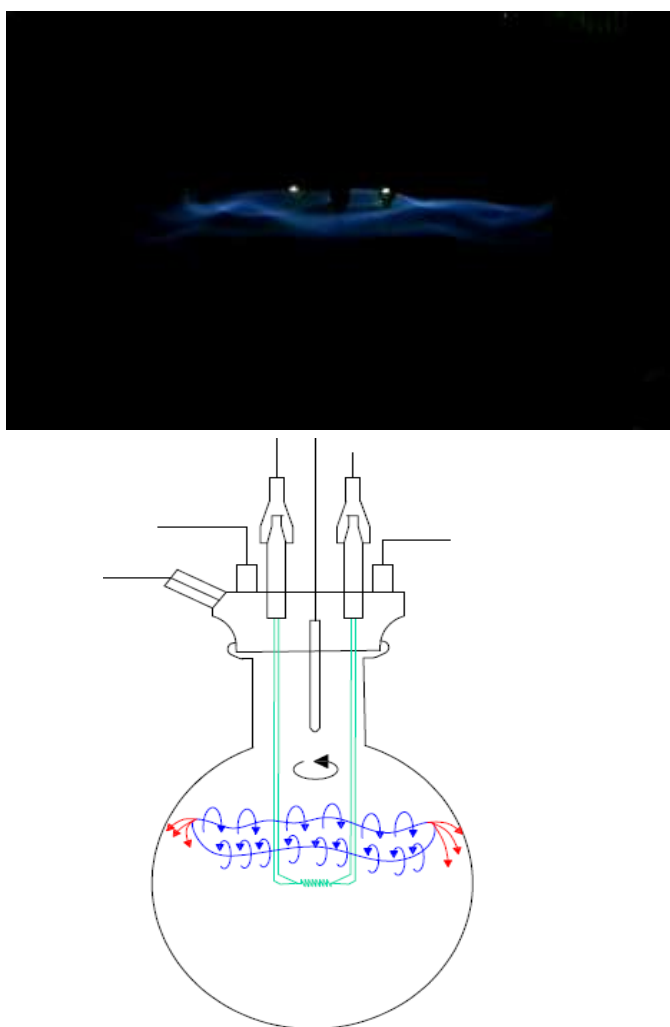
a) $LII <$; b) LII ; c) $> LII$; d) LIS ; e) $> LIS$



Fonte: Produção do próprio autor

A chama propagando-se em forma de disco, é devido ao movimento circular das moléculas dentro do sistema (*prop. 22*) e sucessiva transferência de elétrons. As potentes colisões das moléculas e radicais da chama com a paredes do vaso, sendo este um meio inelástico, são dirigidas para frente, isto é, para onde estão as moléculas de ar (*prop. 21*), já que não podem entrar na zona dos produtos de combustão devido a sua violenta agitação (elevada temperatura). Desta forma, o espaço deixado pelas moléculas de combustível, é rapidamente substituído pelas moléculas de ar gerando um movimento circular de abaixo para cima, como mostrado na Figura 97. Esse evento, é produzido em interação com as paredes do frasco (*prop. 20*). Assim, as moléculas de ar, entrando na zona dos gases de combustão elevam a pressão do sistema. Na Figura 97, as setas vermelhas indicam as moléculas de combustível em colisão com as paredes do frasco e, as setas azuis indicam as moléculas de ar indo de baixo para cima.

Figura 97 – Dinâmica do ar na propagação de chama nos limites de inflamabilidade.



Fonte: Produção do próprio autor

A adição de um gás inerte em um sistema inflamável, é gradual, desta forma a mudança de posição da mistura inflamável, será também gradual (*Lei IV*). Tanto nitrogênio quanto dióxido de carbono afetam da mesma forma a concentração inflamável no ponto de inertização, a diferença é, a quantidade usada para inertizar um sistema. Isto dependerá basicamente de duas propriedades dos gases inertes: a força ativa (ou calor específico) e tamanho das moléculas.

As massas específicas do ar, CO_2 e N_2 , se encontram na seguinte ordem: $\rho_{N_2} < \rho_{ar} < \rho_{CO_2}$, a que é mantida independente da variação da pressão ou temperatura do sistema. Quando é adicionado N_2 ao sistema Jet – XX/ar, as moléculas de N_2 não afundam e tendem para o centro como mostrado na Figura 98 a, desta forma a mistura inflamável é afastada (levantada) da fonte de ignição. Por outro lado, sendo a força ativa do N_2 levemente menor que do ar ($\overline{C_{p_{N_2}}} < \overline{C_{p_{ar}}}$), quando é substituído parte do ar por N_2 , a força ativa do sistema é diminuída, maior quantidade de N_2 acumulado no centro e, portanto, maior empurre (de baixo para cima) será oferecido pelo ar, em consequência haverá uma diminuição da leveidade relativa das moléculas de combustível. A concentração adequada de N_2 na mistura Jet – XX/ar, resulta na CLO (*def. XVI*) como mostrado na Figura 98 b. Uma adicional quantidade de combustível aumentara a sua força ativa alcançando uma expansão, como mostrado na Figura 98 c, sem risco de ignição.

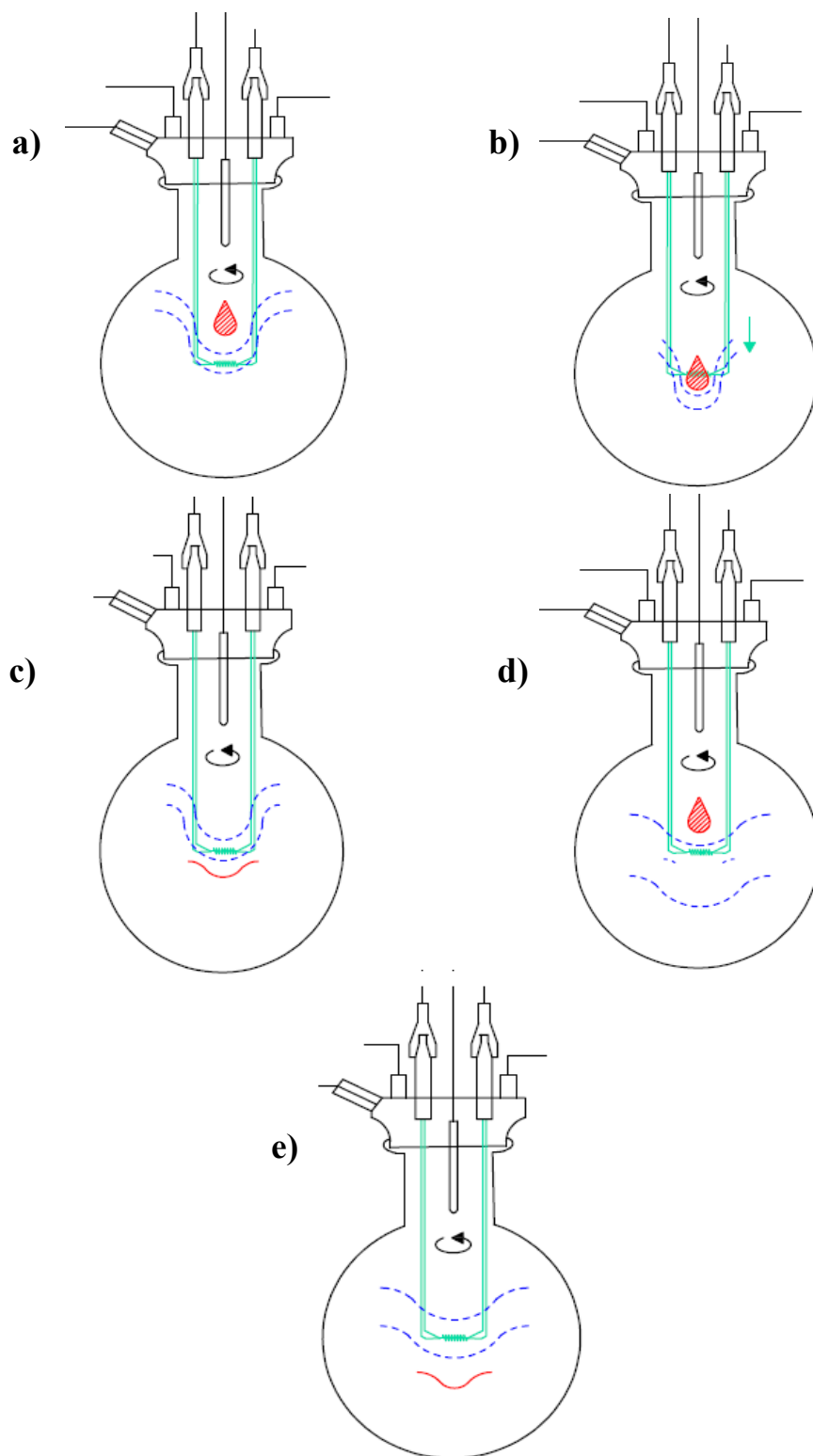
Quando é adicionado CO_2 ao sistema Jet – XX/ar, as moléculas de CO_2 afundam e se encontram em maior separação, como mostrado na Figura 98 d. A força ativa do CO_2 é maior que do ar ($\overline{C_{p_{CO_2}}} > \overline{C_{p_{ar}}}$), o que aumentaria a força ativa do sistema, além disso, o seu tamanho é maior (110 prótons) que das moléculas de ar (72 prótons)⁵⁰, consequentemente levantaria às moléculas de combustível com menor quantidade que com N_2 . Uma adicional quantidade de combustível aumentará a sua força ativa, juntando mais moléculas de gás inerte no centro do sistema. Assim, as moléculas de combustível seriam expandidas e afastadas da fonte de energia (Figura 98 e), evitando a ignição.

Na Figura 98, as linhas tracejadas azuis indicam presença de gás inerte. Assim, as Figuras 98 a, 98 b e 98 c indicam presença de N_2 . As Figuras 98 d, 98 e, indicam presença de CO_2 . As linhas vermelhas indicam a mistura inflamável.

⁵⁰ $1 \text{ mol ar} = 4 N_2 + 1 O_2 = 4 \times 14 + 1 \times 16 = 72 p^{+1}$
 $1 \text{ mol } CO_2 = 5 CO_2 = 5 \times (6 p^{+} + 16 p^{+}) = 110 p^{+1}$

Figura 98 – Distribuição da quantidade de combustível no LII e LIS
em presença de gases inertes:

- a) adição de N_2 ($> CLO$) ; b) CLO ; c) adição de combustível; d) adição de CO_2 ($> CLO$);
e) adição de combustível.

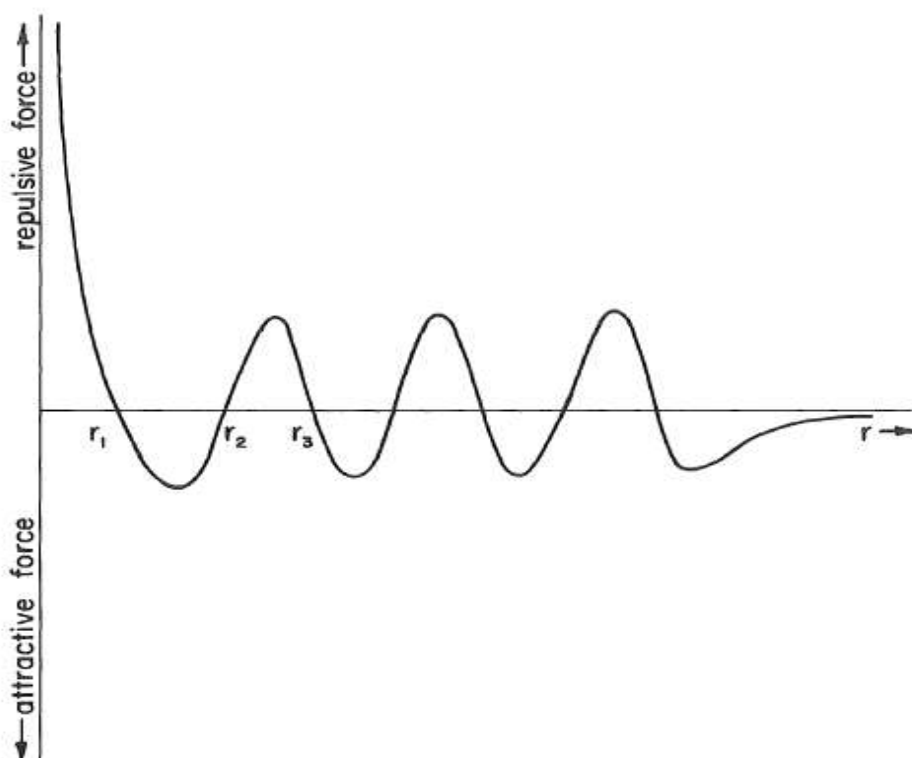


Fonte: Produção do próprio autor.

Finalmente, os argumentos enunciados na seção 5, usados para justificar e explicar os fenômenos observados no LII e CLO de misturas QAV – 1/etanol anidro/ar/gás inerte, foram extrapolados para analisar e explicar os resultados reportados na literatura sobre Limites de Inflamabilidade (Apêndice J), dando como resultado, uma maravilhosa coincidência com o fenômeno antecipado muitos anos atrás pelo científico jugoslavo Boscovish (1758) e logo depois por Van der Waals (1873), isto é, o comportamento ondulatório de substâncias em transformação de fase, o que é consequência da interação das forças atrativas e repulsivas intermoleculares em relação a centros pontuais de forças.

Segundo Boscovich (1758), toda substância líquida antes de ser transformada a gás, passa por uma série de estados, oscilando entre forças atrativas e repulsivas antes de coincidir com a lei de quadrado inverso da atração gravitacional a grandes distâncias. A impenetrabilidade da matéria foi preservada, chegando em uma força de repulsão infinita à medida que a distância entre átomos era próxima de zero (Brush e Hall, 2003), como mostrado na Figura 99.

Figura 99 – Interação entre forças atrativas e repulsivas segundo Boscovich (1758)



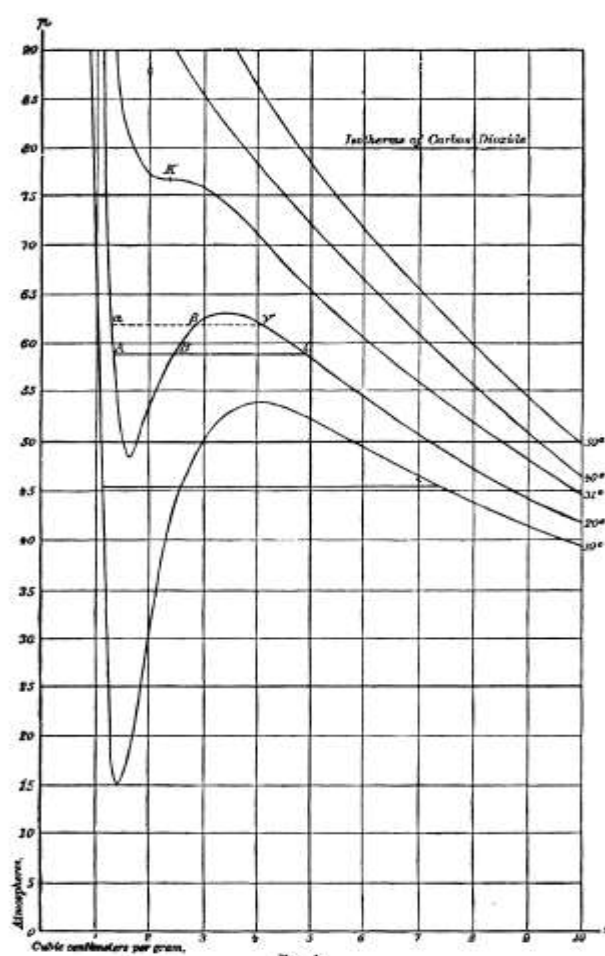
Fonte: (Brush e Hall, 2003)

Por outro lado, Van der Waals considerando ambas forças (repulsivas e atrativas) formulou a sua equação de estado para gases reais:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (115)$$

Notar que essa equação é cúbica em volume. Portanto, é possível encontrar três valores para V. Pode parecer uma desvantagem para uma equação que representa as propriedades físicas dos gases, mas esse curioso fato lhe atribui o seu grande sucesso (Planck e Ogg, 1928). Van der Waals, usando dados de CO_2 , substituiu na Equação 115, obtendo a Figura 100, coincidindo com as curvas obtidas em experiências por Thomas Andrews (Planck e Ogg, 1928).

Figura 100 – Diagrama P – v para dióxido de carbono segundo Van der Waals

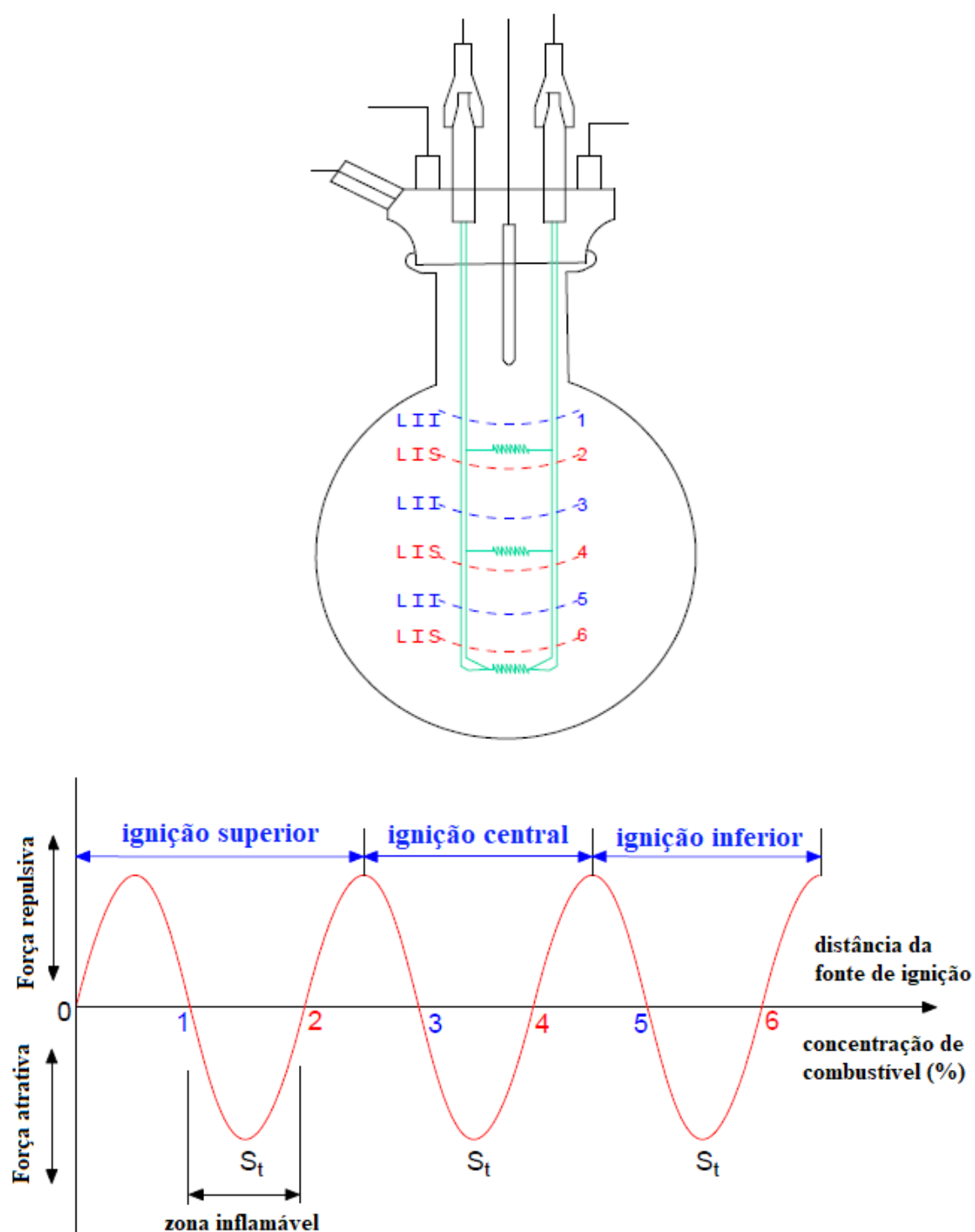


Fonte: Planck e Ogg (1928)

O comportamento dos pontos centrais (A, B, C) do diagrama $P - v$, é explicado por Maxwell (1902) como a *Teoria de intercâmbio*, isto é, quando um líquido está em contato com seu vapor, a razão de evaporação depende da temperatura do líquido e a razão de condensação depende da massa específica do vapor. Isto, é o mesmo que foi justificado para uma mistura inflamável, em que as forças atrativas e repulsivas respeito da fonte de ignição dependem basicamente da força ativa da molécula (ou calor específico) e da levidade relativa. Nesta forma, o comportamento do combustível em um sistema reativo teria a forma mostrada na Figura 101, sendo; LII : Limite Inferior de Inflamabilidade, LIS : Limite Superior de Inflamabilidade, S_t : Concentração estequiométrica. Assim, a inflamabilidade pode ser alcançada dependendo da posição da fonte de ignição.

De forma geral, o movimento ondulatório de uma substância combustível na inflamabilidade, é devido à manipulação das distâncias intermoleculares, sendo maiores no Limite de Inflamabilidade Inferior (LII) e menores no Limite de Inflamabilidade Superior (LIS), ambos são pontos estáveis de ignição sempre que, as condições de pressão e temperatura sejam mantidas. O mais claro exemplo deste fenômeno é observado na transformação líquido – vapor, onde as distâncias intermoleculares aumentam à medida que o líquido é convertido em vapor.

Figura 101 – Comportamento de uma mistura inflamável em um sistema reativo em condições de pressão e temperatura constantes.



Fonte: Produção do próprio autor

8. CONCLUSÕES

A avaliação dos Limites de Inflamabilidade Inferiores (LIIs) e Concentrações Limites de Oxigênio (CLOs) de misturas QAV – 1/etanol anidro em ar e atmosferas inertes foi desenvolvida. Desde o ponto de vista de matéria e movimento, foi explicada a influência da pressão, temperatura e presença de gases inertes sobre os LIIs e CLOs de uma mistura inflamável.

8.1. TECNOLÓGICAS

A câmara de inflamabilidade é muito importante na estimação dos limites de inflamabilidade. No entanto, o tamanho da câmara de combustão, poderia causar sobre estimações na concentração de combustível. A recomendação é mudar para frascos esféricos de menor capacidade; seja de 5 litros para combustíveis voláteis ou de 1 litro para combustíveis não voláteis. No caso de frascos tubulares são recomendadas capacidades de 12 e 5 litros para combustíveis voláteis e não voláteis, respectivamente.

Tanto os LIIs quanto a CLOs de misturas inflamáveis QAV – 1/etanol anidro são afetados levemente com a variação das condições atmosféricas. Assim, as concentrações no LIIs diminuem com incremento tanto da pressão quanto da temperatura. Por outro lado, na presença de gases inertes, a CLOs diminui com incremento da temperatura e pressão. Assim, os modelos matemáticos propostos neste trabalho, estimam adequadamente os LIIs, CLOs, DRs de misturas QAV – 1/etanol/ar/gás inerte às diferentes condições de pressão e temperatura. No entanto, é necessária uma adequada avaliação para um combustível específico.

O propósito de avaliar a influência da pressão e temperatura sobre os limites de inflamabilidade, não necessariamente é devido às condições ambientais (ou confinamento) em que poderia estar o combustível, senão devido às condições de combustão, já que à medida que o processo de combustão ocorre um aumento tanto de pressão quanto de temperatura tem lugar.

Para etanol anidro e QAV – 1, a CLO é aproximadamente de 10% e 12%, respectivamente, em presença de nitrogênio e, na presença de dióxido de carbono é de 13% e 16%, respectivamente, a pressão ambiente e 100°C. Isto indica que, o etanol anidro seria a substância combustível mais perigosa devido a sua alta volatilidade, facilitando a formação de uma mistura inflamável com menor concentração de oxigênio.

Comparado com dióxido de carbono (CO_2), a mesma fração volumétrica de nitrogênio (N_2) na mistura combustível – ar – gás inerte, é mais perigosa. Isto é, o dióxido de carbono é mais efetivo que o nitrogênio na prevenção da ignição e inertização de um sistema. Consequentemente, a CLO será maior em misturas contendo CO_2 que N_2 , independente das condições de operação do sistema.

A viscosidade de um combustível líquido é um indicativo da densidade eletrônica na molécula e, portanto, da disponibilidade de elétrons para uma reação oxido – redução. Desta forma, combustíveis líquidos com maior viscosidade, alcançarão seu estado inflamável com menor quantidade de matéria no LII.

Foi mostrado que o planejamento fatorial 2^k é uma ferramenta estatística muito importante, a que permite obter uma maior quantidade de informação a partir da seleção de níveis de fatores que têm maior influência sobre a resposta.

O estatístico R^2 indica qual é a variabilidade dos dados quando são usados os coeficientes de regressão considerados em uma determinada equação, em outras palavras que porcentagem dos dados pode ser estimado, usando o coeficiente considerado na equação. Na determinação da CLO foram obtidos valores negativos, já que todos os valores calculados eram diferentes dos valores medidos. Nesses casos, foi usado o teste Chi -quadrada (χ^2) para determinar a probabilidade de que essa diferença seja causada por fatores externos.

8.2. CIENTÍFICAS

Definições, proposições e leis de grande importância histórica na filosofia natural, foram usadas em um duplo método indutivo – dedutivo para o desenvolvimento da *Teoria de forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca* proposta neste trabalho. Assim a pressão, temperatura, quantidade de matéria, calor específico, força centrífuga, concentração de gás inerte e concentração de oxigênio foram relacionados adequadamente a partir de causas, seguindo uma ordenada sequência de eventos.

Parâmetros importantes no processo de ignição foram identificados e definidos. Assim, o calor específico de uma molécula foi definido como um tipo de força ativa (ou força centrífuga) interagindo com outras moléculas em um movimento circular; a CLO foi definida como uma medida do equilíbrio da proporção diluente/combustível em uma mistura inflamável. Desde este ponto de vista, ambas definições não foram reportadas na literatura ainda.

Foram identificados três possíveis mecanismos de ionização das moléculas de combustível (carga negativa) que poderiam causar a potente atração da molécula de oxigênio previamente ionizada (carga positiva) pelo fluxo de elétrons originados por uma diferença de potencial entre os eletrodos. A energia de ionização para este evento foi calculada.

Quatro hipóteses foram formuladas para a possível distribuição de moléculas de uma mistura ar/combustível em um sistema fechado. Todas apresentam uma relação lógica com o fenômeno da ignição e as observações experimentais. Foi observado na ignição que, nos LIIs as moléculas do QAV – 1 (combustível pesado), contidas em um recinto esférico, tendem para seu centro formando uma figura cônica invertida. Por outro lado, nos LIIs as moléculas do etanol anidro (combustível leve) contidas em um recinto esférico, tendem para seu centro formando uma figura esférica.

Para que haja ignição de uma mistura ar/combustível é não só necessária a presença dos três elementos do triângulo de combustão: combustível, oxidante e fonte de ignição, é também indispensável que estejam em uma posição de equilíbrio nas vizinhanças da fonte de ignição. Essas posições de equilíbrio são alcançadas com adequadas proporções de ar/combustível.

Uma vez que a mistura haja alcançado o estado inflamável, o oxigênio é o elemento de maior importância e influência tanto na ignição quanto na propagação de chama. O oxigênio contém 6 elétrons livres, os quais podem ser perdidos em uma potente colisão, já seja na combustão ou no passo de uma corrente elétrica. São esses elétrons arrancados, os que geram cargas positivas e negativas na mistura inflamável, em forma tal que a propagação da chama é uma reação de oxidação – redução, com potentes atrações entre cargas de diferente sinal.

A potente atração da molécula de oxigênio ionizada (carga positiva) para a substância combustível é devida a três mecanismos que carregam negativamente às moléculas combustível: captura dos elétrons perdidos pela molécula de oxigênio na ionização, eletrificação por contato entre moléculas de diferentes substâncias e ressonância da molécula combustível (eletronegatividade).

Conseguiu-se juntar duas hipóteses da mecânica corpuscular: a) hipóteses Newtoniana: considerando as moléculas de ar em movimento circular como sendo “estáticos” (estados momentâneos) e b) hipóteses Cinética: considerando que a transferência de movimento e força por unidade de área (pressão) é dada pelas colisões das moléculas de ar com as paredes do frasco esférico.

Foi encontrado que o combustível apresenta um comportamento ondulatório para uma possível ocorrência ou prevenção da ignição nos limites de inflamabilidade. Este comportamento, foi concebido pela primeira vez por Boscovich (1758) e, posteriormente formulado por Van der Waals para tentar explicar a mudança de fase de líquido a gás das substancias. Assim, é possível concluir que este comportamento na transição de fase de uma substancia, é semelhante em uma mistura combustível – ar. Isto, não é de surpreender, já que as moléculas da substancia combustível se encontram em maior separação à medida que é diminuída a sua concentração, o mesmo que ocorre quando uma substancia é transformada de líquido a gás.

A filosofia mecânica corpuscular, cujas primeiras ideias foram desenvolvidas desde o século XVI, é a chave para um adequado entendimento e interpretação da natureza. A aplicação à ciência, deste ponto de vista, deu como resultado propor uma nova teoria da ignição de combustíveis inflamáveis baseada nas forças de atração e repulsão a nível atômico e molecular. No entanto, isto é um primeiro passo na procura das forças presentes, neste fenômeno.

No presente trabalho se demonstrou que usando ambos métodos, tanto indutivo quando dedutivo, foi possível chegar em conclusões sólidas de alcance tecnológico e científico. Desta forma, não se trata de impor uma ideologia do que é correto ou errado, senão mostrar que esta forma de pensar e razoar, baseado no pensamento dos antigos filósofos naturais, ajudou para alcançar os objetivos propostos na presente pesquisa e resolver questões que não tinham sido resolvidas ainda. O risco é grande por mostrar uma forma diferente em que podem ser enfrentados outros problemas, mas se ninguém arriscar não temos o como inovar.

REFERÊNCIAS

- A AVIAÇÃO agrícola decola, mas voa baixo. São Paulo: Agrolink, 2011. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/noticias/a-aviacao-agricola-decola--mas-voa-baixo_134907.html. Acesso em: 15 mar. 2019.
- AIRCRAFT ACCIDENTS PREVENTION AND INVESTIGATION BRANCH. **A.A.P. & I.B.:** Aircraft accident report Thai Airways International Company limited, Boeing Company 737 – 400, HS – TDC. Thailand, 2005. Disponível em: https://reports.aviation-safety.net/2007/20070916-0_MD82_HS_OMG.pdf. Acesso em: 22 Mar. 2019
- ANSTEY, P.R. **The philosophy of Robert Boyle**. Routledge, London and New York, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.4324/9780203464779>. Acesso em: 12 Sept. 2020.
- ASKAR, E.; SCHRODER, V. The influence of strong ignition sources on the explosion and decomposition limits of gases. **Chemical Engineering Transactions**, v. 77, 127–132. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET19 77022>, 2019. Acesso em: 11 July 2019
- BACON, F. **The new organon**. New York: Cambridge University Press, 2000.
- BAUKAL E. B. **Oxygen: enhanced combustion**. New York: CRC Press LLC, 1998.
- BEYLER C. Flammability limits of premixed and diffusion flames. *In*: HURLEY, M. (ed). **SPFE Handbook of fire protection engineering**. Society of Fire Protection Engineers, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4939-2565-0>. Acesso em: 22 May 2019.
- BREDROSSIAN, N. S.; SPONG, M. W. Feedback linearization of robot manipulators and riemannian curvature. **Journal of Intelligent and Robotics Systems**, v. 12, n. 8, p. 541-552, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/rob.4620120804>. Acesso em: 01 Apr. 2019
- BROOKS M. R.; CROWL D. A. Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 20, p. 144 – 150, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.01.001>. Acesso em: 19 Jan. 2019
- BRUSH, S.G.; HALL, N.S. **Kinetic theory of gases: an anthology of classic papers with historical commentary**, 2003.
- BOYLE, R. **Select philosophical papers of Robert Boyle**. Indianapolis/Cambridge: Hackett Publishing Company, 1991.
- BURGESS, M.J.; WHEELER, R.V. CCXXVIII. The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air. **Journal of Chemical Society Transactions**, v. 99, p. 2013–2030, 1911. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/CT9119902013>. Acesso em: 27 Feb. 2019
- BURNS M. *et al.* **Flight: testing of the FAA onboard inert gas generation system on an Airbus A320**. Report No.: DOT/FAA/AR-03/58. Atlantic (NJ): Federal Aviation Administration, jun. 2004. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/03-58.pdf>. Acesso em: 18 Nov. 2018.

BURNS M.; CAVAGE W. M. Ground and flight: testing of o Boeing 737 center wing fuel tank inerted with nitrogen – enriched air. Report No.: DOT/FAA/AR-01/63. Atlantic (NJ): Federal Aviation Administration, ago. 2001. Disponível em: http://www.tc.faa.gov/its/worldpac/tech_rpt/ar01-63.pdf. Acesso em: 28 Nov. 2018.

CANTARELLA H. *et al.* Potential feedstock for renewable aviation fuel in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 52 – 63, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2015.05.004>. Acesso em: 18 Feb. 2019.

CAVAGE W. M. *et al.* Studying flammability in a commercial transport fuel tank with inerting. SAE International. In: GENERAL AVIATION TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXHIBITION, 2006, Wichita/Kansas. **Proceedings** [...]. Wichita/Kansas. p. 1 – 9, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.4271/2006-01-2447>. Acesso em: 05 Dec. 2018.

CAVAGE W. M. The effects of fuel on an inert ullage in a commercial transport airplane fuel tank. Report no.: DOT/FAA/AR-05/25. Atlantic (NJ): Federal Aviation Administration, 2005. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/05-25.pdf>. Acesso em: 11 May 2019.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. **Biocombustíveis Aeronáuticos**. Série de documentos Técnicos, v. 8, 55 p., 2010. Disponível em: https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/biocombustiveis_aeronauticos_24012011_9559.pdf/378f8f90-fa5c-4e0c-aad7-7adcbf607063?version=1.5. Acesso em: 18 nov. 2019.

CHALMERS, A. Viewing past science from the point of view of present science, thereby illuminating both: Philosophy versus experiment in the work of Robert Boyle. **Study in History and Philosophy of Science Part A**, v. 55, p. 27–35, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2015.08.005>. Acesso em: 11 June. 2020

CHALMERS, A. Intermediate causes and explanations: the key to understanding the scientific revolution. **Study in History and Philosophy of Science Part A**, v. 43, p. 551–562, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2012.06.005>. Acesso em: 14 June. 2020

CHALMERS, A. Experiment versus mechanical philosophy in the work of Robert Boyle: a reply to anstey and pyle. **Study in History and Philosophy of Science Part A**, v. 33, p. 187–193, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0039-3681\(01\)00036-x](https://doi.org/10.1016/s0039-3681(01)00036-x). Acesso em: 21 June. 2020.

CHALMERS, A.F. Boyle and the origins of modern chemistry: Newman tried in the fire. **Study in History and Philosophy of Science Part A**, v. 41, p. 1–10, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2009.12.001>. Acesso em: 28 June. 2020

CHATELIER, H. LE, BOUDOUARD, O. On the flammable limits of gas mixtures. **Process Safety Progress**, v. 24, p. 3–5, 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/prs.10062>. Acesso em: 15 July. 2020

CHEN C. *et al.* Nitrogen dilution effect on the flammability limits for hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 880 – 890, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.093>. Acesso em: 16 Apr. 2019.

CHEN C. C.; LIU S. H.; KANG X. Evaluating lower flammability limit of flammable mixtures using threshold temperature approach. **Chemical Engineering Science**, v. 185, p. 84 – 91, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.011>. Acesso em: 17 Aug. 2020.

CHERRY R.; WARREN K. A benefit analysis for nitrogen inerting of aircraft fuel tanks against ground fire explosion. Report no.: DOT/FAA/AR-99/73. Hertford: R.G.W. Cherry & Associates limited, 1999. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/99-73.pdf>. Acesso em: 23 July 2020.

CORONADO C. J. R. *et al.* Flammability limits: a review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241 – 242, p. 32 – 54, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.035>. Acesso em: 17 Feb. 2019

CORONADO C. J. R. *et al.* Flammability limits of hydrated and anhydrous ethanol at reduced pressures in aeronautical applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 174–184, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.063>. Acesso em: 26 Feb. 2019.

COSTA, A. A. S. **Caraterização de motor aeronáutico utilizando misturas de gasolina de aviação e etanol: aspectos fluidodinâmicos termodinâmicos e ecológicos**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/106415>. Acesso em: 28 mar. 2019

COWARD H. F.; JONES G. W. Limits of Flammability of Gases and Vapors. **U.S. Bureau of Mines Bulletin**, United State Government Printing Office, Washington, p. 503, 1952. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(27\)90111-2](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(27)90111-2). Acesso em: 15 June 2018.

CREMONEZ P. A. *et al.* Biofuels in brazilian aviation: current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1063 – 1072, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.097>. Acesso em: 29 June 2019.

DAVY S. H. On the fire: damp of coal mines, and on methods of lighting the mines so as to prevent its explosion. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 106, p. 1 – 26, 1816. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/pdf/107513.pdf?refreqid=excelsior%3A3cb45858284b4e2503b9100a3c27d92f>. Acesso em: 18 Mar. 2019

DESCARTES, R. **Discurso del método**. Madrid: Coléccion Austral-Espasa Calpe, 2010.

DESCARTES, R. **El mundo o tratado de la Luz**. México D.F: Universidad Nacional Autónoma de México, 1986.

ESCALANTE, E. S. R. **Estudo dos limites de inflamabilidade em misturas etanol-ar-diluyente**. 2016. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/143881>. Acesso em: 25 out. 2018.

GIUKHOV, I.S. *et al.* An investigation of flammability limits of gaseous mixtures at reduced pressures. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 66, 104195, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104195>. Acesso em: 23 Jan. 2021.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 79, p. 709–729, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>. Acesso em: 27 Jan. 2019.

HOLMAN, J.P. **Experimental methods for engineers**. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2012. Series in Mechanical Engineering.

HONG, T. D. *et al.* A study on developing aviation biofuel for the tropics: production process: experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene. **Chemical engineering and processing: process intensification**, v. 74, p. 124 – 130, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.09.013>. Acesso em: 03 Mar. 2019.

HU, J. *et al.* Experimental study on the spray characteristics of an air-assisted fuel injection system using kerosene and gasoline. **Fuel**, v. 235, p. 782 – 794, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.083>. Acesso em: 13 Apr. 2019.

JONES G. W. **Inflammation limits and their practical application in hazardous industrial operation**. Explosion division, Pittsburgh experimental station. U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh, Pennsylvania, jul. 1937. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1062-2888\(65\)80035-1](https://doi.org/10.1016/S1062-2888(65)80035-1). Acesso em: 07 Sept. 2018.

JOULE, J.P. On the mechanical equivalent of heat, as determined by the heat evolved by the friction of fluids . London, Edinburgh, Dublin Philos. **Magazine and Journal of Science**, v. 31, p. 173–176, 1847. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786444708645820>. Acesso em: 16 Oct. 2020.

KEATING E. L. **Applied combustion**. 2nd ed. New York: CRC Press, 2006.

KUMAR S.; SINGH N.; PRASAD R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1830 – 1844, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>. Acesso em: 05 May 2019

KUCHTA J. M. Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining and fuel related industries: a manual. **U.S. Bureau of Mines Bulletin**. United State Government Printing Office, Washington, p. 680, 1985. Disponível em: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc12822/m2/1/high_res_d/Bulletin0680.pdf. Acesso em: 08 Apr. 2018

LABSYNTH. **Alcool etílico absoluto**. Ficha informações segurança produtos químicos, 2017. Disponível em: <https://www.labsynth.com.br/fispq/FISPQ-%20Alcool%20Etílico%20Absoluto.pdf>. Acesso em: 08 set. 2019.

LAVOISIER, A.L. **Elements of chemistry**: in a new systematic order; containing all the modern discoveries. New York: Dover Publications, 1965.

LEIBNIZ, G.W. Specimen dynamicum. **Philosophical papers and letters**. p. 435–452. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-010-1426-7_47, 1989a. Acesso em: 12 Aug. 2020.

LEIBNIZ, G.W. The Monadology. **Philosophical papers and letters**. p. 643–653, 1989b. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-010-1426-7_68. Acesso em: 05 Nov. 2020.

LEIBNIZ, G.W. Discourse on metaphysics. **Philosophical papers and letters**, p. 303–330, 1989c. Disponível em: https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-010-1426-7_36. Acesso em: 25 Nov. 2020.

LAZA T.; BEREZKY A. Basic fuel properties of rapeseed oil: higher alcohols blends. **Fuel**, v. 90, p. 803 – 810, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.015>. Acesso em: 19 Sept. 2019.

LEICESTER, H.M. Germain Henri Hess and the foundations of thermochemistry. **Journal of Chemical Education**, p. 581–583, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed028p581>. Acesso em: 13 Oct. 2020.

LIAO S. Y. *et al.* Experimental study of flammability limits of natural gas: air mixture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 19, p. 81 – 84, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.031>. Acesso em: 14 Sept. 2018.

LISOCHKIN, Y.A.; POZNYAK, V.I. The influence of the ignition source energy on the experimental values of some halon's inerting concentrations. **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v. 40, p. 375 – 379, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000033558.37655.e6>. Acesso em: 02 Mar. 2021.

LIU, F.; AKRAM, M.Z.; WU, H. Hydrogen effect on lean flammability limits and burning characteristics of an isooctane–air mixture. **Fuel**, v. 266, 117144, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117144>. Acesso em: 17 Feb. 2021.

LI, A. *et al.* Lean flammability limits of alternative aviation fuels. **Fire Safety Journal**, v. 108, 102851, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2019.102851>. Acesso em: 17 Mar. 2021.

LI, P. *et al.* Experimental study on the flammability limits of natural gas/air mixtures at elevated pressures and temperatures. **Fuel**, v. 256, 115950, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115950>. Acesso em: 02 Aug. 2020.

LI Z. *et al.* Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures. **Energy**, v. 36, p. 5521 – 5524, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.023>. Acesso em: 20 Nov. 2020.

LYNES, J.W. Descartes' Theory of Elements: From Le Monde to the Principes. **Journal of the History of Ideas**, v. 43, 55 p., 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/2709160>. Acesso em: 18 Mar. 2020.

MA T.; WANG Q.; LARRAÑAGA M. D. Correlation for estimating flammability limits of pure fuels and fuel: inert mixtures. **Fire Safety Journal**, United State, v. 56, p. 9 – 19, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2012.10.020>. Acesso em: 17 Oct. 2019.

MA, T. **Ignitability and explosibility of gases and vapors**. United State: Springer, 2015, 213 p.

MANNAN, S. (ed.). Lee's loss prevention in the process industries: hazards identifications, assessment and control. *In*: MANNAN, S. (ed.). **Explosions**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. v. 2, cap. 17, p. 1367 – 1678. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-24104-3>. Acesso em: 16 Apr. 2019.

MAXWELL, J.C. **Theory of heat**. New york: Longmans, Green, and Co., 1902.

MAYER, J.R. XLVIII. Remarks on the forces of inorganic nature. **Philosophical Magazine Journal Sci.** London, v. 24, p. 371–377. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786446208643372>, 1862. Acesso em: 12 Oct. 2020.

MCBRIDE, B.J.; ZEHE, M.J.; GORDON, S. **NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species**. Cleveland-Ohio: Glenn Research Center at Lewis Field, 2002.

MENDIBURU A. Z.; CARVALHO J. A.; CORONADO C. R. Method for determination of flammability limits of gaseous compounds diluted with N_2 and CO_2 in air. **Fuel**, Brazil, v. 226, p. 65 – 80, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.181>. Acesso em: 19 Dec. 2020.

MENDIBURU A. Z.; CARVALHO J. A.; CORONADO C. J. Estimation of lower flammability limits of C – H compounds in air at atmospheric pressure, evaluation of temperature dependence and diluent effect. **Journal of Hazardous Materials**, Brazil, v. 285, p. 409 – 418, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.058>. Acesso em: 11 June 2018.

MONTGOMERY D. C. **Design and analysis of experiment**. 5. ed. U.S.A.: John Wiley & Sons, 2001.

MOUSSA, N. A. *et al.* **The potential of fuel tank fire and hydrodynamic ram from uncontained aircraft engine debris**: DOT/FAA/AR – 96 – 95, jan. 1997. Disponível em: <http://www.tc.faa.gov/its/worldpac/techrpt/ar96-95.pdf>. Acesso em: 17 Mar. 2019.

NASSIMI, A. M. *et al.* Constant of explosive limits. **Chemical Engineering Science**, v. 173, p. 384 – 389, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.011>. Acesso em: 21 Feb. 2019.

NESTOR L. J. **Investigation of turbine fuel flammability within aircraft fuel tanks**. Report No.: DS/67/7. Federal Aviation Administration / USA, 1987. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0669001.pdf>. Acesso em: 25 Nov. 2018.

BARROS N. B.; SPACINO S. I.; BRUNS R. E. **Como fazer experimentos**: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas – SP: Editora da Unicamp, 2001, 412 p.

NEWTON, I. **Principios matemáticos de la Filosofía natural**. Barcelona: Litografía Rosés S.A. 1687, 745 p.

PATRA J. *et al.* Studies of combustion characteristics of kerosene ethanol blends in an axisymmetric combustor. **Fuel**, v. 144, p. 205 – 213, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.036>. Acesso em: 02 Dec. 2018.

PAULING, L. **General chemistry**. 4th ed. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1970, 712 p.

PEREIRA, S. R. E. **Utilização de biodiesel animal em turbinas a gás**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/94430>. Acesso em: 17 jan. 2019.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de informação de segurança de produto químico: FISPQ BR0030, QAV – 1**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.br.com.br/wcm/connect/9a86f549-e60c-456b-9b23-890ed437736c/fispq-comb-quero-avi-qav-jet a1.pdf?MO D=AJPERES&CVID=mbv10g6>. Acesso em: 25 jun. 2017.

PLANCK, M.; OGG, A. **Treatise on thermodynamics**. Unites State: Project Gutenberg, 2016. *E – book*.

PYLE, A. Boyle on science and the mechanical philosophy: a reply to Chalmers. **Study in History and Philosophy of Science Part A**, v. 33, p. 171–186, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0039-3681\(01\)00035-8](https://doi.org/10.1016/s0039-3681(01)00035-8). Acesso em: 27 Aug. 2020.

QUINTIERE J. G.; RANGWALA A. S. A theory for flame extinction based on flame temperature. **Fire and Materials**, v. 28, p. 387 – 402, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fam.835>. Acesso em: 26 Feb. 2019.

RICHTER S. *et al.* Experimental and modeling study of farnesane. **Fuel**, v. 215, p. 22 – 29, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.117>. Acesso em: 03 Mar. 2019

RONOUARD-VALLET G. *et al.* Fuel cells for civil aircraft applications: on – board production of power, water and inert gas. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 3 – 10, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.07.016>. Acesso em: 11 July 2019.

ROWLEY, J.R.; ROWLEY, R.L.; WILDING, W. V. Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 551 – 557, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.039>. Acesso 19 Nov. 2018.

SHAO L. *et al.* Experimental comparison between aircraft fuel tank inerting process using NEA and MIG. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 31, n. 7, p. 1515 – 1524, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cja.2018.04.016>. Acesso 15 Dec. 2018.

SHEPHERD J. E.; KROK J. C.; LEE J. J. **Spark ignition energy measurement in Jet : A**. Report FM97 – 9. Explosion Dynamics Laboratory, jan. 2000. Disponível em: https://shepherd.caltech.edu/EDL/publications/reprints/galcit_fm97-9.pdf. Acesso 13 Sept. 2018.

SHEPHERD J. E.; KROK J. C.; LEE J. J. Jet a explosion experiments: laboratory testing. **Explosion Dynamics Laboratory**. Report FM97 – 5, 1997. Disponível em: <https://authors.library.caltech.edu/25828/1/FM97-5.pdf>. Acesso 09 Oct. 2018.

STAPLES, M. D. *et al.* Aviation CO_2 emissions reductions from the use of alternative jet fuels. **Energy Policy**, v. 114, p. 342 – 354, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.007>. Acesso em: 12 Mar. 2020.

STEWART, P. B.; STARKMAN, E. S. **Inerting conditions for aircraft fuel tanks**: Technical Report No. 55 – 418, WADC ago.1955. Disponível em: https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/systems/WADC_TR_55_418.pdf. Acesso em: 08 Mar. 2019.

SCHMIDT-ROHR, K. Why combustions are always exothermic, yielding about 418 kJ per mole of O_2 . **Journal of Chemical Education**, v. 92, p. 2094–2099, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchem.ed.5b00333>. Acesso em: 01 Oct. 2020.

SHEPHERD, J.E.; NUYT, C.D.; LEE, J.J. **Flash point and chemical composition of aviation kerosene (Jet A)**: Technical Report no. FM99 – 4, 2000. 38 p. Disponível em: https://authors.library.caltech.edu/25832/1/galcit_fm99-4.pdf. Acesso em: 28 Jan. 2019.

SOCHET, I.; GILLARD, P. Flammability of kerosene in civil and military aviation. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 15, p. 335 – 345, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(02\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(02)00031-1). Acesso em: 18 Mar. 2019.

SOCIETY, R.; TRANSACTIONS, P. New experiments concerning the relation between light and air (in shining wood and fish;) made by the honourable Robert Boyle, and by him addressed from Oxford to the publisher, and so communicated to the Royal Society. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London** 2, p. 581–600, 1666. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rstl.1666.0060>. Acesso em: 15 Nov. 2020.

SONG, L. *et al.* Experimental study on spray characteristics of ethanol-aviation kerosene blended fuel with a high-pressure common rail injection system. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, p. 203 – 213, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.12.004>. Acesso em: 11 Apr. 2019.

SUMMER S. M. **Limiting oxygen concentration required to inert jet fuel vapors existing at reduced fuel tank pressures**: DOT/FAA/AR – TN02/79, ago. 2003. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/04-8.pdf>. Acesso em: 29 Apr. 2019.

TECNOLOGIA flex para aviões a pistão promete reduzir custos e emissões de CO_2 . São Paulo: UNICA, 2011. Disponível em: <https://www.unica.com.br/noticia/38706557920338419546/tecnologia-flex-para-avioes-a-pistao-promete-reduzir-custos-e-emissoes-de-co2/>. Acesso em: 27 fev. 2019.

TURN S. R. **An introduction to combustion**: concepts and applications. New York: McGraw – Hill, 2000. 700 p.

VAN DEN SCHOOR, F.; NORMAN, F.; VERPLAETSEN, F. Influence of the ignition source location on the determination of the explosion pressure at elevated initial pressures. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 19, p. 459–462, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.11.005>. Acesso em: 02 Mar. 2021.

VIDAL, M. *et al.* Evaluation of lower flammability limits of fuel – air – diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 130, p. 21 – 27, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.080>. Acesso em: 27 Nov. 2019.

XU, C. *et al.* Raising the working temperature of a triboelectric nanogenerator by quenching down electron thermionic emission in contact-electrification. **Advanced Materials**, v. 30, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201803968>. Acesso em: 11 Apr. 2019.

YAN, C. *et al.* Experimental study of an aircraft fuel tank inerting system. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 28, n. 8, p. 394 – 402, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cja.2015.02.002>. Acesso em: 13 Mar. 2019.

YILMAZ, N.; ATMANLI, A. Sustainable alternative fuels in aviation. **Energy**, v. 140, p. 1378–1386, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.077>. Acesso em: 22 Apr. 2019.

ZABETAKIS M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. **U.S. Bureau of Mines Bulletin**, United State Government Printing Office, Washington, p. 627, 1965. Disponível em: <https://doi.org/AD 701 576>, 1965. Acesso em: 17 Aug. 2018.

ZHANG Q.; LIU X.; MA Q. Critical concentration of helium making hydrogen: oxygen with various fractions nonflammable. **Hydrogen Energy**, v. 39, p. 11818 – 11824, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.160>. Acesso em: 13 Mar. 2019.

ZHAO F.; ROGERS W. J.; MANNAN M. S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 94 – 104, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.06.003>. Acesso em: 23 Oct. 2018.

ZHAO, F.; ROGERS, W.J.; MANNAN, M.S. Calculated flame temperature (CFT) modeling of fuel mixture lower flammability limits. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 416–423, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.069>. Acesso em: 07 Dec. 2018.

ZINN, J. R. **Inerted fuel tank oxygen concentration requirements**: FAA – RD – 71 – 42. 1971. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/rd7142.pdf>. Acesso em: 19 Apr. 2018.

APÊNDICE A – Publicações científicas em Limites de inflamabilidade

Figura A.1 – Publicações em limites de inflamabilidade por país (1925 – 2021)

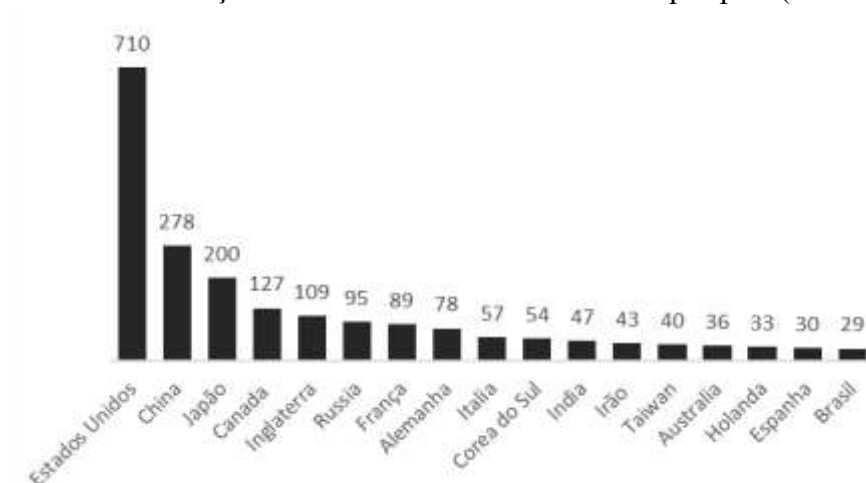
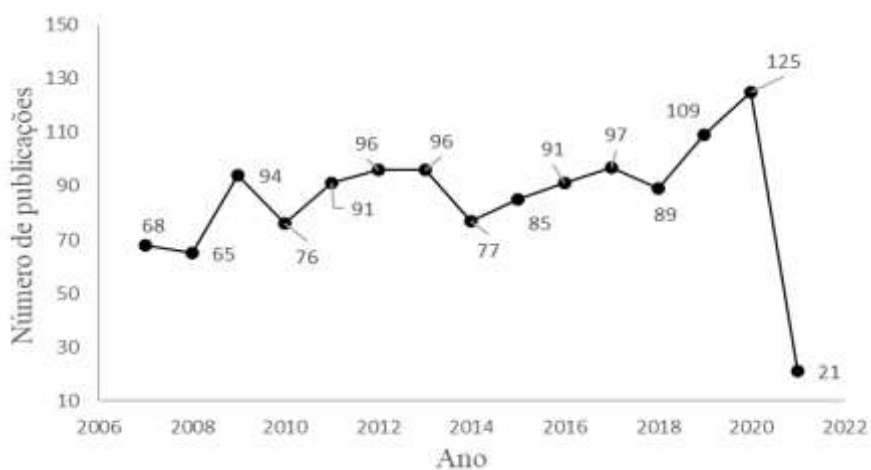
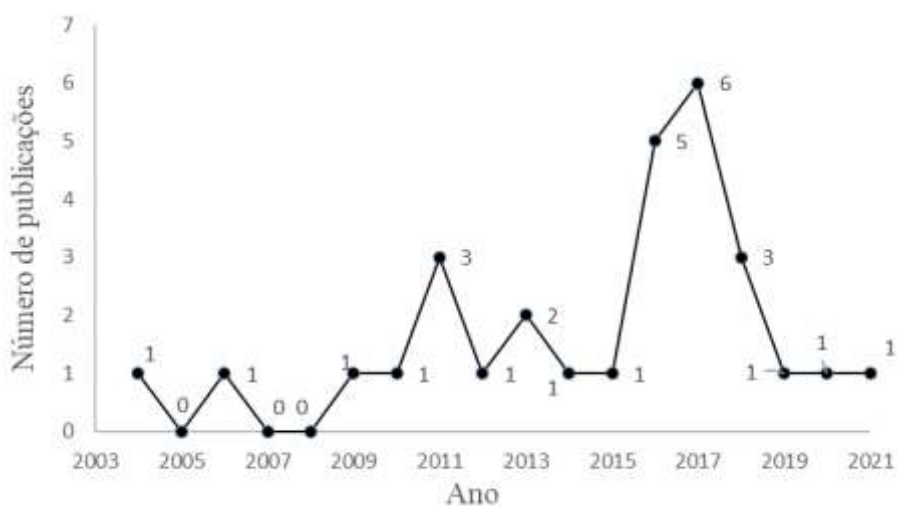


Figura A.2 – Publicações em limites de inflamabilidade no mundo (2007 – 2021)



Fonte: Produção do próprio autor a partir do SCOPUS (2021)

Figura A.3 – Publicações em limites de inflamabilidade no Brasil



Fonte: Produção do próprio autor a partir do SCOPUS (2021)

Tabela A.1 – Publicações no mundo sobre limites de inflamabilidade na indústria aeronáutica

Palavras chave	No de publicações no mundo (ano)	País	No de publicações
-Limites de Inflamabilidade	3530 (1925 – 2021)	U.S.A	710
		China	278
		Japão	200
		Canadá	127
		Inglaterra	109
		Outros	721
-Limites de Inflamabilidade (LI)	426 (1925 – 2021)	U.S.A	132
		China	84
		Japão	34
		Inglaterra	24
		Alemanha	18
		Outros	134
-Limite de Inflamabilidade Inferior (LII)	9 (1983 – 2020)	U.S.A	4
		Rússia	2
		Brasil	1
		Outros	2
-Tanque de combustível	10 (1975 – 2020)	Inglaterra	3
		U.S.A	3
		França	2
		Israel	1
		Itália	1
-Inflamabilidade do etanol	2 (2012 – 2014)	Brasil	2
-Aviação			
-Inflamabilidade do Querosene	7 (2002)	U.S.A	5
		França	2
-Tanque de combustível			
-Mistura de Querosene/etanol	1 (2015)	Índia	1
-Aviação			
-Concentração Limite de oxigênio	2 (2009 - 2015)	România	1
		Taiwan	1
-LII			
-Hidrocarbonetos			
-LI			

Fonte: Produção do próprio autor a partir do SCOPUS (2021)

APÊNDICE B – Exemplo de cálculo do Limite de Inflamabilidade Inferior (LII)

A continuação, é mostrado um exemplo de cálculo para determinar o volume necessário de etanol anidro necessário para uma possível ignição ocorrer a pressão de 101,325 kPa e temperatura de 100°C. Primeiro, tem-se que calcular o total de moléculas (ou moles) de gás que caberiam no frasco de vidro de 20,716 litros, então é usada a Equação (26) de estado de gás ideal.

$$P_t V_f = n_T \bar{R} T_t \quad (26)$$

Sendo:

P_t : pressão de teste (kPa)

V_f : volume do frasco de combustão (litros)

n_T : número total de moles

$\bar{R}$: constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T_t : temperatura de teste (K)

Por tanto, se tem:

$$n_T = \frac{P_t V_f}{\bar{R} T_t} = \frac{101,325(20,716)}{8,3144(373,15)} = 0,6766 \text{ moles}$$

Segundo, devido que os limites de inflamabilidade são expressados em uma relação de proporção entre os números de moles no LII (n_{LII}) e total (n_T), como indicado na Equação (27) e assumido como valor inicial o LII do combustível em condições de pressão e temperatura padrão. Como neste exemplo estar se considerando o etanol anidro então se tem 3,3%vol, já especificado na Tabela 7.

$$LII = \frac{n_{LII}}{n_T} \quad (27)$$

$$n_{LII} = 0,6766(0,033) = 0,02233 \text{ moles}$$

Terceiro, são usadas as Equações (28) e (29) para calcular a massa (m_{LII}) e volume (V_{LII}) do combustível, respectivamente, para iniciar os testes. Da Tabela 9 é conhecido o peso molecular do etanol anidro 46,07 gmol^{-1} e também a sua densidade 0,7864 gml^{-1}

$$m_{LII} = n_{LII} \overline{PM}_{comb.} \quad (28)$$

$$m_{LII} = 0,02233(46,07) = 1,0286 \text{ gramas}$$

$$m_{LII} = \rho_{comb.} V_{LII} \quad (29)$$

$$V_{LII} = \frac{1,0286}{0,7864} = 1,31 \text{ ml}$$

A partir deste ponto inicial os testes são realizados até a combustão ocorrer. Neste caso, a quantidade de etanol anidro encontrado por ser inflamável no teste em condições de 101,321 kPa e 100°C foi de 1,35 ml.

Quarto, uma vez encontrado o volume real do LII do combustível, o valor é substituído na Equação (28) com o intuito de calcular o número de moles que estariam presentes nessa amostra (n_{LII}) encontrada por ser inflamável. A massa da amostra (m_{LII}) é calculada usando a Equação (29) e com prévio conhecimento da densidade do líquido combustível ($\rho_{comb.}$). Em outras palavras é realizado o processo inverso para encontrar a concentração de combustível em porcentagem em volume, no caso do etanol anidro foi de 3,41%vol.

Para o cálculo das incertezas do QAV – 1, é derivada a Equação (24) na forma indicada pela Equação (100). Assim, é obtida a Equação (101).

$$\omega_{\rho} = \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \omega_m \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \omega_V \right)^2 \right]^{1/2} \quad (101)$$

Considerando as médias do volume e massa para QAV – 1 apresentadas na Tabela 8, as derivadas parciais tomam os seguintes valores:

$$\frac{\partial \rho}{\partial m} = \frac{1}{V} = \frac{1}{30} = 0,0333 \text{ ml}^{-1}$$

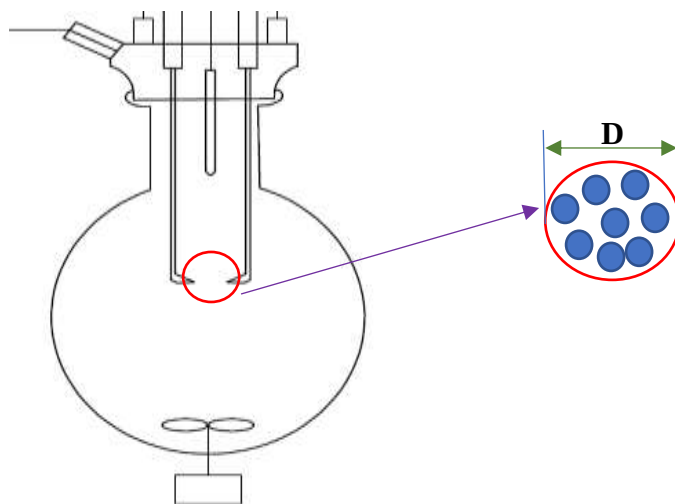
$$\frac{\partial \rho}{\partial V} = -\frac{m}{V^2} = -0,0270 \text{ g.ml}^{-2}$$

$$\omega_m = 0,02 \text{ g}$$

$$\omega_V = 0,02 \text{ ml}$$

Substituindo esses valores na Equação (38) é obtida uma incerteza de 0,0008574 g.ml⁻¹ ou 0,8574 kg.m⁻³ na avaliação da densidade do QAV – 1 (ou Jet – A1). As incertezas sempre são iniciadas com o símbolo $\pm$ do lado do valor nominal (ou real) da resposta. Um procedimento similar é realizado para os outros quatro combustíveis.

APÊNDICE C: Cálculo do número de moles de oxigênio entre os eletrodos da fonte de ignição.



Considerando que, no espaço entre eletrodos haja só moléculas de ar, cuja massa específica dependerá da temperatura do sistema, a quantidade de matéria na esfera de diâmetro “D” seria calculada pela Equação (C.1):

$$m_{ar} = \rho_{ar} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (C.1)$$

Sabendo que

$$m_{ar} = n_{ar} \overline{PM}_{ar} \quad (C.2)$$

Substituindo a Equação (C.2) na Equação (C.1), resulta a Equação (C.3):

$$\begin{aligned} n_{ar} \overline{PM}_{ar} &= \rho_{ar} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \\ n_{ar} &= \frac{4}{3} \rho_{ar} (\pi r^3) (\overline{PM}_{ar})^{-1} \end{aligned} \quad (C.3)$$

O ar sintético está composto por 20% O_2 e 80% N_2 , isto é, $n_{O_2} = 0,20 n_{ar}$ e, $D = 2r = 6,4 \text{ mm}$. Portanto, substituindo essas expressões na Equação (C.3), resulta a Equação (36):

$$n_{O_2} = 0.20 \left(\frac{1}{6} \rho_{ar} \pi D^3 \right) (\overline{PM}_{ar})^{-1} \quad (36)$$

O cálculo das energias de ignição foi realizado considerando o peso molecular do ar de $28,8 \text{ kg kmol}^{-1}$ e, os dados da Tabela C.1 para a massa específica do ar:

Tabela C.1 – Massa específica do ar em diferentes condições de pressão e temperatura

Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	massa específica (kg m^{-3})
40	100	0,37343
	150	0,32931
101,325	100	0,94596
	150	0,83418

Os resultados das energias de ignição são mostrados na Tabela C.2. Como é observado a energia usada neste trabalho foi de 90 J, a que é superior aos valores apresentados.

Tabela C.2 – Energia de ignição mínimas e máximas em diferentes condições de pressão e temperatura.

Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Energia mínima (J)	Energia máxima (J)
40	100	0,47	29,93
	150	0,41	26,39
101,325	100	1,18	75,81
	150	1,04	66,85

Esses valores estão na faixa considerada por Shepherd et al. (2000) na página 69.

APÊNDICE D: Influencia da temperatura sobre os Limites Inferiores de Inflamabilidade (LIIs)

A partir da Eq. (37):

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + \Delta Q = k \quad (37)$$

Sendo k constante:

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + \Delta Q_1 = n_{LII_{T_2}} \Delta H_c + \Delta Q_2 \quad (D.1)$$

O força externa (ΔQ) usada no aquecimento é conservada dentro do sistema transformando-a em efeito mecânico. Isto é, um aumento (ΔT) na força centrífuga ($C_{p_{mist.}}$) das quantidades de matéria ($m_{mist.}$) contidas no sistema. Portanto, $\Delta Q = m_{mist.} C_{p_{mist.}} \Delta T$. Substituindo essa expressão na Eq. (D.1) se tem:

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + m_{mist.} C_{p_{mist.}} (T_1 - T_0) = n_{LII_{T_2}} \Delta H_c + m_{mist.} C_{p_{mist.}} (T_2 - T_0) \quad (D.2)$$

Pela lei de Avogadro o número de moles e volume de um sistema possuem uma relação diretamente proporcional. Além disso, a massa específica de uma substância dependerá do peso molecular dessa substância. Assim, a quantidade matéria (*def. 1*) surgindo da distribuição das partículas em um espaço seria: $m = n \overline{PM}$

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + n_{mist.} \overline{PM}_{mist.} C_{p_{mist.}} (T_1 - T_0) = n_{LII_{T_2}} \Delta H_c + n_{mist.} \overline{PM}_{mist.} C_{p_{mist.}} (T_2 - T_0) \quad (D.3)$$

Substituindo a expressão: $\overline{C_{p_{mist.}}} = \overline{PM}_{mist.} C_{p_{mist.}}$

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c + n_{mist.} \overline{C_{p_{mist.}}} (T_1 - T_0) = n_{LII_{T_2}} \Delta H_c + n_{mist.} \overline{C_{p_{mist.}}} (T_2 - T_0) \quad (D.4)$$

Reorganizando:

$$n_{LII_{T_1}} \Delta H_c - n_{LII_{T_2}} \Delta H_c = n_{mist.} \bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_0) - n_{mist.} \bar{C}_{p_{mist.}} (T_1 - T_0) \quad (D.5)$$

$$(n_{LII_{T_1}} - n_{LII_{T_2}}) \Delta H_c = n_{mist.} \bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_1) \quad (D.6)$$

Sendo $n_{mist.} = n_{total}$:

$$\left(\frac{n_{LII_{T_1}}}{n_{total}} - \frac{n_{LII_{T_2}}}{n_{total}} \right) = \frac{\bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_1)}{\Delta H_c} \quad (D.7)$$

Multiplicando por 100, para obter porcentagens:

$$\left(\frac{n_{LII_{T_1}}}{n_{total}} \times 100 - \frac{n_{LII_{T_2}}}{n_{total}} \times 100 \right) = \frac{100 \bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_1)}{\Delta H_c} \quad (D.8)$$

Substituindo $(n_{LII_T}/n_{total}) \times 100 = LII (\%)$:

$$LII_{T_1} - LII_{T_2} = \frac{100 \bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_1)}{\Delta H_c} \quad (D.9)$$

Finalmente, é obtida a Eq. (38):

$$LII_{T_2} = LII_{T_1} - \frac{100 \bar{C}_{p_{mist.}} (T_2 - T_1)}{\Delta H_c} \quad (38)$$

APÊNDICE E: Lei de Hess e calor específico de uma substância combustível

De acordo com a lei de Hess (*Lei XI*), o calor de combustão de uma substância combustível é calculado pela Eq. (43):

$$(\Delta H_c)_{Jet-XX} = x_{QAV-1}(\Delta H_c)_{QAV-1} + x_{etanol}(\Delta H_c)_{etanol} \quad (43)$$

A entalpia é uma magnitude de estado tanto específica ($kJ\ kg^{-1}$) quanto extensiva (kJ), isto significa que:

$$\Delta H = \Delta(mh) = m\Delta h = m(C_p\Delta T) = n\overline{PM}(C_p\Delta T) = n(\overline{PM}C_p)\Delta T = n\overline{C}_p\Delta T$$

Por tanto:

$$\Delta H = n\overline{C}_p\Delta T \quad (E.1)$$

$$(\Delta H/n) = \overline{C}_p\Delta T \quad (E.2)$$

$$\Delta H_c = \overline{C}_p\Delta T \quad (E.3)$$

Substituindo a Eq. (E.3) na Eq. (43):

$$(\overline{C}_p\Delta T)_{Jet-XX} = x_{QAV-1}(\overline{C}_p\Delta T)_{QAV-1} + x_{etanol}(\overline{C}_p\Delta T)_{etanol}$$

A lei de Hess estabelece que as condições de pressão e temperatura são conservadas na reação química (*Lei XI*), portanto: $(\Delta T)_{Jet-XX} = (\Delta T)_{QAV-1} = (\Delta T)_{etanol}$. Finalmente, a Eq. (45) é obtida:

$$\overline{C}_{p\,Jet-XX} = x_{QAV-1}\overline{C}_{p\,QAV-1} + x_{etanol}\overline{C}_{p\,etanol} \quad (45)$$

APÊNDICE F: Influencia da pressão sobre os Limites Inferiores de Inflamabilidade (LIIs)

Usando a Equação (50):

$$x_{inerte}(x)_{comb./ar} = F(x)_{comb./ar/inerte} \quad (50)$$

$$\left(\frac{n_{inerte}}{n_{total}}\right)\left(\frac{n_{LII}}{n_{mist.}}\right) = F(x)_{comb./ar/inerte}$$

Sendo; $n_{mist.}$: número de moles totais na mistura combustível – ar, n_{total} : número de moles totais da mistura combustível – ar – gás inerte.

$$\left(\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}}\right)\left(\frac{n_{LII}}{n_{total}}\right) = F(x)_{comb./ar/inerte}$$

$$\left(\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}}\right)(x)_{comb./ar/inerte} = F(x)_{comb./ar/inerte}$$

Finalmente:

$$F = \frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} \quad (F.1)$$

Sabendo que, $n_{inerte} = n_{total} - n_{mist.}$. Substituindo na Equação (F.1):

$$\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} = \frac{n_{total} - n_{mist.}}{n_{mist.}} \left(\frac{n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}} \Delta T}{n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}} \Delta T} \right)$$

$$\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} = \frac{n_{total} n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}} \Delta T - n_{mist.} n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}} \Delta T}{n_{mist.} n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}} \Delta T}$$

$$\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} = \frac{n_{total}}{n_{mist.}} - \frac{n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}}}{n_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}}} \quad (F.2)$$

A partir da equação de gases ideais $PV = n\bar{R}T$ se tem $n = PV/\bar{R}T$. Substituindo esta expressão na Equação (F.2):

$$\frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} = \frac{P_{total}}{P_{mist.}} - \frac{\left(\frac{n_{inerte}}{n_{total}}\right) \bar{C}_{p_{inerte}}}{\left(\frac{n_{inerte}}{n_{total}}\right) \bar{C}_{p_{inerte}}} \quad (F.3)$$

N_2 é o gás inerte de maior abundancia no ar, portanto, este será usado como padrão com respeito a outros gases inertes. Além disso, $P_{mist.} = P_{teste} - P_{inerte}$ e $P_{total} = P_0 = 101,325 \text{ kPa}$. Baseado nessas considerações a Equação (F.3) torna-se a Equação (F.4):

$$F = \frac{n_{inerte}}{n_{mist.}} = \frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}}}{x_{N_2} \bar{C}_{p_{N_2}}} \quad (F.4)$$

Usando a Equação (51):

$$\Delta_P(x_{IG}x_{comb/ar}) \approx 0 \quad (51)$$

$$\Delta_P[(IG)(LII_{comb/ar})] \approx 0$$

$$F \left\{ \frac{\Delta_P[(IG)(LII_{comb/ar})]}{\Delta P} \right\} = \frac{\Delta_P F}{\Delta P} \quad (F.5)$$

Aplicando o limite, a Equação (F.5) é obtida:

$$\lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left[F \left\{ \frac{\Delta_P[(IG)(LII_{comb/ar})]}{\Delta P} \right\} \right] = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta_P F}{\Delta P} \right)$$

$$d_P \{ F[(IG)(LII_{comb/ar})] \} = d_P(F)$$

$$F d_P[(IG)(LII_{comb/ar})] + [(IG)(LII_{comb/ar})] d_P F = d_P F$$

$$F d_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = d_P F - [(IG)(LII_{comb/ar})] d_P F$$

$$Fd_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = [1 - (IG)(LII_{comb/ar})]d_P F \quad (F.6)$$

Desde o ponto de vista numérico, $(LII_{comb/ar})$ e (IG) são uma ou várias centésimas de uma quantidade. Portanto, a Equação (F.7) é obtida:

$$1 - (IG)(LII_{comb/ar}) \approx 1 \quad (F.7)$$

Substituindo a Equação (F.7) na Equação (F.6), é obtida a Equação (F.8):

$$Fd_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = d_P F \quad (F.8)$$

$$d_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = \frac{d_P F}{F}$$

Integrando:

$$\int d_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = \int \frac{d_P F}{F}$$

$$\Delta_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = (\ln F)_P \quad (F.9)$$

Substituindo a Equação (F.4) na Equação (F.9) é obtida a Equação (F.10):

$$\Delta_P[(IG)(LII_{comb/ar})] = \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \bar{C}_{p_{inerte}}}{x_{N_2} \bar{C}_{p_{N_2}}} \right] \quad (F.10)$$

No entanto, no equilíbrio (de pesos) se tem:

$$(x_{IG})(x_{comb/ar}) = x_{comb/ar/inerte} \quad (F.11)$$

Transformando para porcentagens se tem:

$$(IG)(LII_{comb/ar}) = 100(LII)_{comb/ar/inerte} \quad (F.12)$$

$$\Delta_P [100(LII)_{comb/ar/inerte}] = \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \overline{C_{p_{inerte}}}}{x_{N_2} \overline{C_{p_{N_2}}}} \right]$$

Portanto, a variação dos LIIs com a variação da pressão inicial é calculada pela Equação (52):

$$\begin{aligned} 100[(LII)_{comb./ar/inerte}]_P \\ = 100[(LII)_{comb./ar/inerte}]_{P_0} + \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \overline{C_{p_{inerte}}}}{x_{N_2} \overline{C_{p_{N_2}}}} \right] \end{aligned}$$

Simplificando a expressão se tem:

$$(LII)_P = (LII)_{P_0} + \frac{1}{100} \ln \left[\frac{P_0}{(P_{teste} - P_{inerte})} - \frac{x_{inerte} \overline{C_{p_{inerte}}}}{x_{N_2} \overline{C_{p_{N_2}}}} \right] \quad (52)$$

APÊNDICE G: Desenvolvimento das equações de LII e LIS da teoria das forças atrativas e repulsivas na ignição por faísca.

A derivação de x_{LII} , é feita a partir da Eq. (57):

$$x_{LII} R_{UR} + (1 - x_{LII}) = x_{LII} R_{CA} \quad (57)$$

Substituindo a Eq. (71) na Eq. (57), é obtido a Eq. (G.1):

$$x_{LII} R_{UR} + (1 - x_{LII}) = x_{LII} C_{st,O_2} [(R_{CA})_{O_2}] \quad (G.1)$$

Reorganizando a Eq. (G.1), se tem a Eq. (G.2):

$$x_{LII} - x_{LII} R_{UR} + x_{LII} C_{st,O_2} [(R_{CA})_{O_2}] = 1 \quad (G.2)$$

Extraindo x_{LII} da Eq. (G.2), é obtida a Eq. (G.3):

$$x_{LII} \{1 - R_{UR} + C_{st,O_2} [(R_{CA})_{O_2}]\} = 1 \quad (G.3)$$

Finalmente, é obtida a Eq. (72)

$$x_{LII} = \frac{1}{1 + C_{st,O_2} [(R_{CA})_{O_2}] - R_{UR}} \quad (72)$$

A derivação de x_{LIS} , é feita a partir da Eq. (61):

$$x_{LIS} R_{UR} + (1 - x_{LIS}) = x_{O_2} (1 - x_{LIS}) (R_{CA})_{O_2} \quad (61)$$

Multiplicando ordenadamente é obtida a Eq. (73):

$$x_{LIS} R_{UR} + 1 - x_{LIS} = x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - x_{LIS} x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} \quad (G.4)$$

$$x_{LIS} R_{UR} - x_{LIS} + x_{LIS} x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} = x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1 \quad (G.5)$$

$$x_{LIS} [R_{UR} - 1 + x_{O_2}(R_{CA})_{O_2}] = x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1 \quad (G.6)$$

$$x_{LIS} = \frac{x_{O_2} [(R_{CA})_{O_2}] - 1}{x_{O_2} [(R_{CA})_{O_2}] - 1 + R_{UR}} \quad (73)$$

APÊNDICE H: Derivação das concentrações de combustível e gás inerte como função da Relação de Diluição (R).

A partir da Eq. (74):

$$x_P = x_f + x_{IG} \quad (74)$$

Reorganizando, se tem a Eq. (H.1):

$$1 = \frac{1}{x_f}(x_P - x_{IG}) \quad (H.1)$$

x_{IG} é obtida, multiplicando por x_{IG} ambos lados da Eq. (H.1):

$$x_{IG} = \frac{x_{IG}}{x_f}(x_P - x_{IG}) \quad (H.2)$$

Considerando a Eq. (75) se tem a Eq. (H.3):

$$x_{IG} = DR(x_P - x_{IG}) \quad (H.3)$$

Multiplicando cada termo, é obtida a Eq. (H.4):

$$x_{IG} = DRx_P - DRx_{IG}$$

$$x_{IG} + DRx_{IG} = DRx_P$$

$$x_{IG} = \frac{DRx_P}{1 + DR} \quad (H.4)$$

x_f é obtida, multiplicando a Eq. (74) por x_f/x_f :

$$x_P = x_f + x_f \left(\frac{x_{IG}}{x_f} \right) \quad (H.5)$$

Considerando a Eq. (75) se tem a Eq. (H.6):

$$x_p = x_f + x_f DR \quad (\text{H.6})$$

Multiplicando cada termo, é obtida a Eq. (H.7):

$$x_f = \frac{x_p}{1 + DR} \quad (\text{H.7})$$

APÊNDICE I: Derivação da Relação de Diluição (R) no ponto de inertização.

A partir da Eq. (76):

$$x_{P,LII} = x_{P,LIS} \quad (76)$$

Substituindo as Eqs (84) e (93) na Eq. (76):

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{R_{CA}}{1+R} - \frac{R_{UR}}{1+R} - \frac{R_{IGR} R}{1+R} \right)} = \frac{[x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1]}{[x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1] + \left(\frac{R_{UR}}{1+R} + \frac{R R_{IGR}}{1+R} \right)}$$

Substituindo:

$$\frac{R_{UR}}{1+R} + \frac{R_{IGR} R}{1+R} = \emptyset ; x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1 = \beta$$

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{R_{CA}}{1+R} - \emptyset \right)} = \frac{\beta}{\beta + \emptyset} \quad (I.1)$$

$$\beta + \emptyset = \beta + \beta \left(\frac{R_{CA}}{1+R} \right) - \beta \emptyset \quad (I.2)$$

$$\emptyset(\beta + 1)(1 + R) = \beta R_{CA} \quad (I.3)$$

$$\left(\frac{R_{UR}}{1+R} + \frac{R_{IGR} R}{1+R} \right) (\beta + 1)(1 + R) = \beta R_{CA} \quad (I.4)$$

$$(R_{UR} + R_{IGR} R)(\beta + 1) = \beta R_{CA} \quad (I.5)$$

$$(R_{UR} + R_{IGR} R)[x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1 + 1] = [x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - 1]R_{CA} \quad (I.6)$$

$$R_{IP} = \frac{R_{CA} x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - R_{UR} x_{O_2}(R_{CA})_{O_2} - R_{CA}}{x_{O_2} R_{IGR} (R_{CA})_{O_2}} \quad (I.7)$$

$$R_{IP} = \frac{R_{CA} x_{O_2} - R_{UR} x_{O_2} - [R_{CA}/(R_{CA})_{O_2}]}{x_{O_2} R_{IGR}} \quad (I.8)$$

Substituindo a Eq. (71) na Eq. (I.8), é obtida a Eq. (94):

$$R_{IP} = \frac{R_{CA} x_{O_2} - R_{UR} x_{O_2} - C_{st,O_2}}{x_{O_2} R_{IGR}} \quad (94)$$

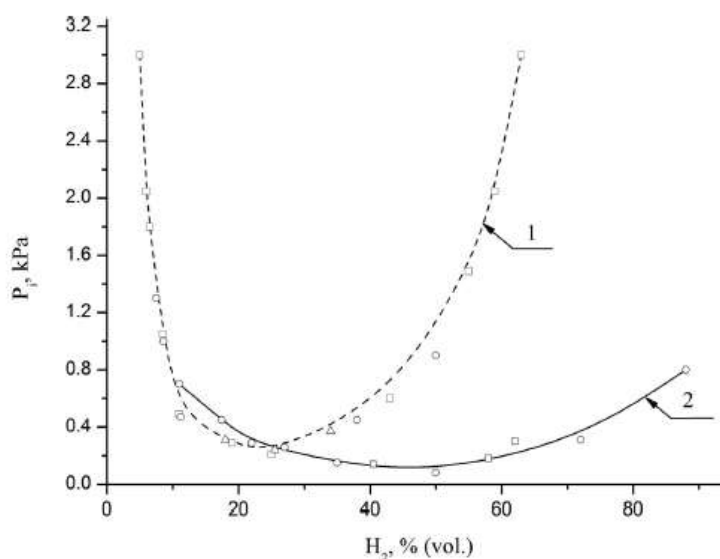
APÊNDICE J: Implicações da mecânica corpuscular nos fenômenos de inflamabilidade.

Com base na mecânica corpuscular, esta parte está dedicada à explicação de alguns resultados encontrados na literatura sobre o estudo dos limites de inflamabilidade.

1. (Glukhov et al., 2020)

Como é observado na Fig. J.1.1, a linha tracejada 1 indica que, a concentração inflamável de hidrogênio (%vol.) aumenta levemente com a diminuição da pressão em misturas H_2 /ar, isto significa que a quantidade de matéria de H_2 diminui (ou é mantida constante) à medida que a quantidade de matéria de ar diminui. Uma vez alcançado a mínima pressão ($\sim 0,3$ kPa) e $\sim 21\%$ vol. de H_2 , é necessária uma maior quantidade de H_2 para produzir uma mistura inflamável. É notado que a partir deste ponto a pressão gerada pela mistura H_2 /ar é devida à quantidade de H_2 inserida no sistema.

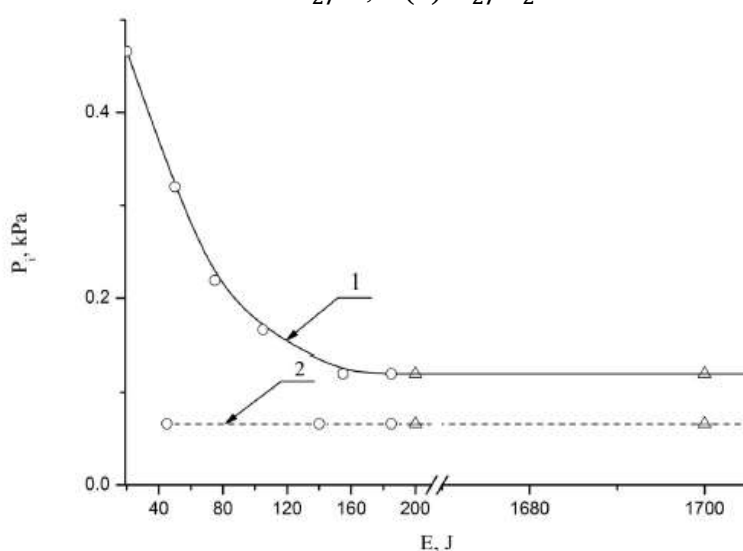
Figura J.1.1 – Área de concentração inflamável para misturas (1) H_2 /ar, e (2) H_2 / O_2 .



De acordo com a mecânica corpuscular, em condições de baixa pressão, existirá uma maior liberdade de movimento (em algum grau circular) pelo que, as moléculas de combustível estarão afastadas da fonte de ignição. Portanto, para aproximar essas moléculas é necessário preencher esses espaços com algum tipo de matéria e assim, limitar mais um pouco o seu movimento. Devido que, o tamanho das moléculas de ar é maior que das moléculas de H_2 , uma maior quantidade de H_2 será necessária para ocupar maiores espaços e garantir uma adequada aproximação das moléculas de H_2 à fonte de ignição. Assim, uma combustão incompleta será evidente, isto é ressaltado pelo autor.

À diferença da linha 1, a linha 2 indica que, a concentração inflamável de hidrogênio (%vol.) aumenta de forma mais perceptível com uma leve diminuição da pressão em misturas inflamáveis H_2/O_2 , isto significa que a quantidade de matéria de H_2 aumenta à medida que a quantidade de matéria de O_2 diminui. Devido que, o tamanho das moléculas de O_2 (80 prótons) é maior que das moléculas de ar (72 prótons), então uma menor quantidade de moléculas de O_2 produzirão a mesma pressão que as moléculas de ar. Portanto, uma maior quantidade de H_2 (maior que da mistura H_2 /ar) será necessária para ocupar maiores espaços e garantir uma adequada aproximação das moléculas de H_2 à fonte de ignição.

Figura J.1.2 – Dependência da pressão mínima sobre a energia de ignição para misturas (1) H_2 /ar, e (2) H_2/O_2 .



Na Fig. J.1.2, é observado que a energia (ou intensidade) da fonte de ignição está em relação inversa com a pressão da mistura H_2 /ar. Isto é lógico, já que uma diminuição na pressão produz tanto maior liberdade de movimento das moléculas quanto diminuição da concentração de O_2 (espécie essencial na combustão) por tanto para garantir a ionização do O_2 é necessária uma maior distância entre eletrodos, com o intuito de abrigar a maior quantidade de moléculas O_2 , porém a energia de ionização também aumentará como mostrado no Apêndice C. Em misturas H_2/O_2 a energia de ignição é independente da pressão. Devido que, a mistura não possui N_2 , então o O_2 puro estaria localizado próximo das vizinhanças da fonte de ignição sem nenhuma obstrução.

2. (Liu et al., 2020)

O centro de gravidade do sistema é de grande importância na avaliação dos limites de inflamabilidade. Todas as moléculas contidas em um sistema sempre tendem ao centro de gravidade desse sistema, como mostrado na Figura J.2.1. Em uma mistura inflamável ar/combustível há maior quantidade de ar que combustível, por esse motivo um aumento na pressão tende a juntar às moléculas de combustível no centro de gravidade. No entanto, se a leveza do combustível é aumentada (baixa densidade) as moléculas de combustível serão afastadas para acima da fonte de ignição (força repulsiva). Dessa forma, seria necessária maior quantidade de combustível para aumentar a sua inércia e se aproximar da fonte de ignição (força atrativa). Assim, se o sistema possui forma esférica a fonte de ignição deve estar localizada na parte central do sistema. Por outro lado, se o sistema possui forma cilíndrica cumprida ($L \leq 150 \text{ cm}$)⁵¹, a fonte de ignição deve estar localizada na parte inferior do sistema, desta forma é garantido que o peso das moléculas de ar, que tendem para centro de gravidade, empurrem às moléculas de combustível ao fundo do sistema próximo à fonte de ignição⁵². No caso do sistema que possui forma cilíndrica curta ($L \leq 20 \text{ cm}$)⁵³, a fonte de ignição pode estar localizada na parte superior do sistema, desta forma é garantido o efeito da elasticidade das moléculas de ar que se encontram no fundo do sistema, já que elas empurram às moléculas de combustível para acima localizando-as próximas da fonte de ignição.

3. (A. Li et al., 2019)

Os combustíveis com maior peso molecular podem produzir dois tipos de efeitos: 1) maior atrito e 2) maior atração dos elétrons perdidos pelas moléculas de oxigênio ionizadas. Desta forma, menor quantidade de combustível será necessária para alcançar o LII. Na Figura J.3.1, é mostrado que, substâncias com maior peso molecular precisam de menor quantidade de combustível para produzir uma mistura inflamável. Assim, os pesos moleculares de combustíveis alternativos de aviação se encontram na seguinte ordem: $\overline{PM}_{SIP} > \overline{PM}_{HEFA-50} > \overline{PM}_{Jet-A1} > \overline{PM}_{FT-SPK}$, sendo; $\overline{PM}_{SIP}$: 212 g mol^{-1} , $\overline{PM}_{HEFA-50}$: 168 g mol^{-1} , $\overline{PM}_{Jet-A}$: 167 g mol^{-1} , $\overline{PM}_{FT-SPK}$: 154 g mol^{-1}

⁵¹ Esses dispositivos são usados na avaliação dos limites de inflamabilidade com propagação de chama para acima. Assim recomendado por Zabetakis (1965), Coward e Jones (1952), Kuchta (1985).

⁵² As moléculas de combustível empurradas ao fundo também serão empurradas por algumas moléculas de ar que se encontram na parte inferior, isto devido à sua elasticidade.

⁵³ Esses dispositivos são usados na avaliação dos limites de inflamabilidade com propagação de chama para abaixo. Assim recomendado por Chatelier e Boudouard (1898). Uma sobre dimensão desses dispositivos levaria para uma sobre estimativa dos limites de inflamabilidade.

Figura J.2.1: Efeitos da adição de hidr g nio sobre os LII de mistura isooctano-ar

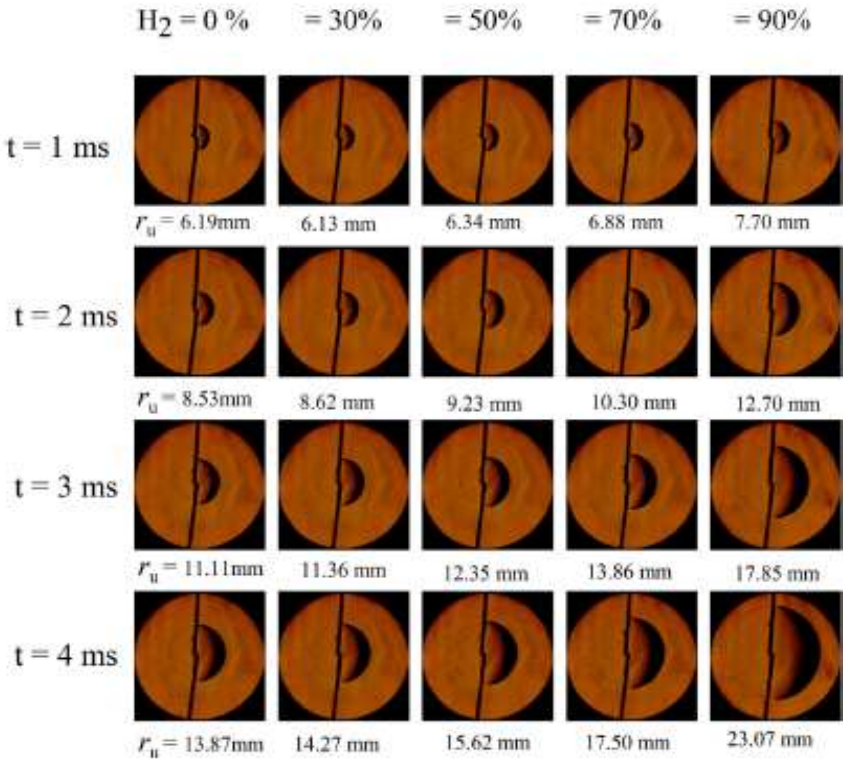
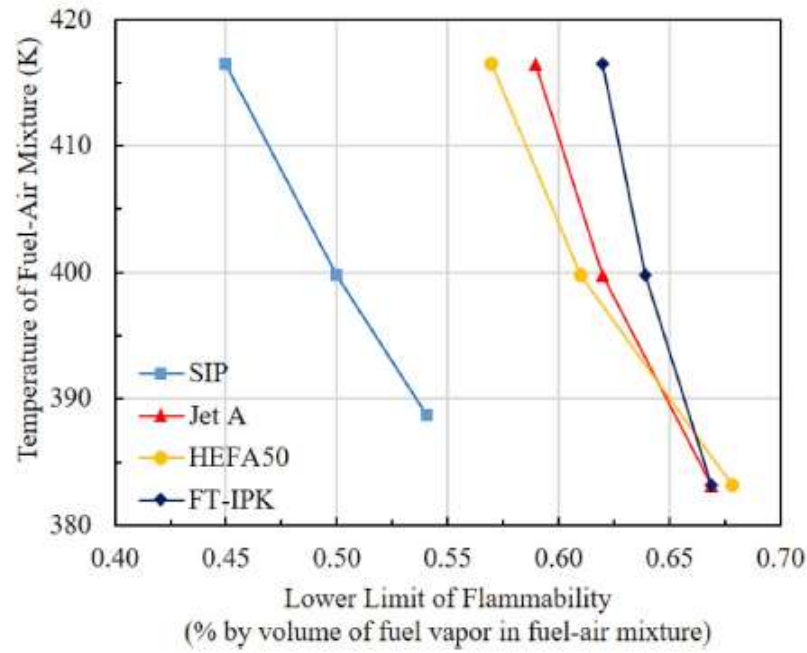


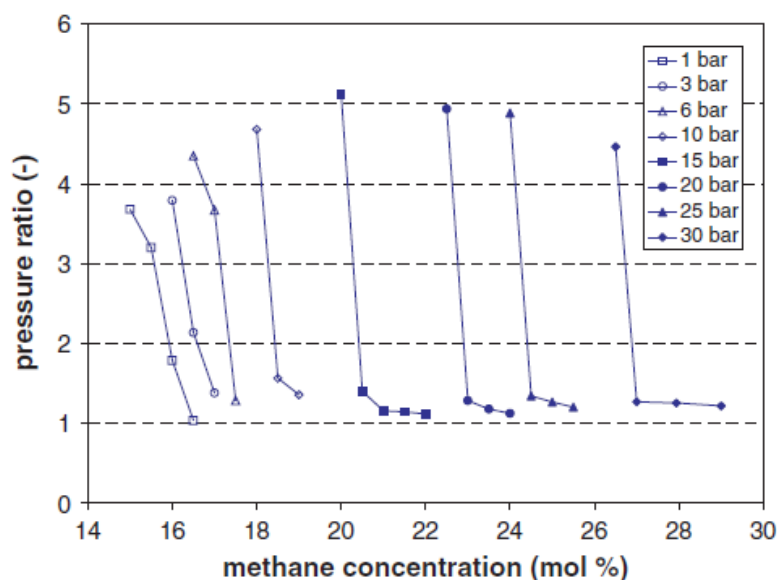
Figura J.3.1: Efeitos da temperatura inicial sobre os LII de biocombustíveis de avia o a 1 atm.



4. (Van den Schoor et al., 2006)

O comportamento ondulatório de uma substância inflamável pode ser evidenciado mudando a posição da fonte de ignição. Neste trabalho foram usadas 4 posições da fonte de ignição, isto é, 1, 6, 11 e 18 cm medidos desde o fundo de um recipiente cuja capacidade é de 4 litros. No caso de ignição central (11 cm), são apresentados os resultados mostrados na Figura J.4.1:

Figura J.4.1 – Relação de pressão de explosão ($P_{max.}/P_{inicial}$) para a mistura metano – ar a elevada pressão e temperatura ambiente.



A intensidade do movimento circular (e o atrito) dentro do sistema é manipulada de duas formas; 1) aumentando a pressão ou 2) aumentando a temperatura. É observado que, à medida que aumenta a pressão inicial, a concentração de metano no LIS, também aumenta. Isto é porque, a maior quantidade de moléculas de ar, resultaria no aumento de sua força ativa e, na consequente aproximação da mistura inflamável à fonte de ignição. Para evitar essa aproximação, é necessário aumentar a força ativa da substância combustível, o que é conseguido aumentando a quantidade de matéria, resultando no aumento da concentração de combustível (Equação 27).

Na Figura J.4.1, por exemplo, para 1 bar de pressão inicial, a concentração de 16,5 mol% não produzirá uma mistura inflamável, no entanto, se é aumentado a pressão (3 bar), a quantidade de combustível também aumentará e, conseqüentemente a sua força ativa (devido às moléculas de ar no centro) a qual vence a elasticidade do ar, resultando em um leve afastamento da fonte de ignição, por esse motivo, um pouco perceptível aumento de pressão de $\sim 2,1$ vezes da pressão inicial é observado. Se é aumentado a mais a pressão (6 bar), a elasticidade do ar vence à força ativa da substância combustível resultando, em uma maior aproximação da mistura inflamável à fonte de ignição em consequência, um considerável aumento de pressão de $\sim 4,5$ vezes da pressão inicial é observado.

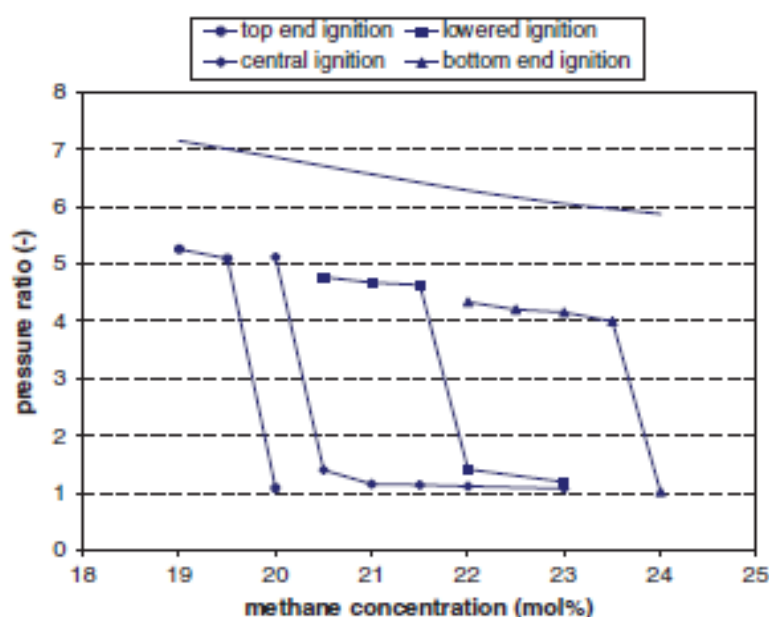
A partir de 10 bar (1 MPa), a queda na relação de pressão é mais repentina com um pequeno aumento na concentração de metano. Este fenômeno é explicado apelando à força ativa e elasticidade do ar devido à elevada pressão, já que no momento da ignição as primeiras colisões geram a suficiente força sobre as moléculas de ar circundantes, resultando no empurre (*Lei VIII*) para acima das moléculas de combustível de forma tal que a continua propagação da chama é evitada. Este fenômeno também é conhecido como *correntes convectivas*, cujo efeito incrementa se a mistura inflamável é formada embaixo da fonte de ignição e, diminui se a mistura é formada acima da fonte de ignição. Por esse motivo, na Figura J.4.1 é observado que para todas as pressões há um leve incremento da pressão já que $P_{max.}/P_{inicial} > 1$, significando que há ignição, no entanto, as correntes convectivas, é o fenômeno de maior influência para pressões maiores de 1 MPa.

Por outro lado, a pressão influi de forma significativa na quantidade de combustível a ser inserido no sistema, isto é, se a concentração de combustível é inferior à desejada então, um aumento da pressão levantará as moléculas de combustível, já que a sua leveza relativa aumenta em comparação à quantidade de ar. Se a concentração de combustível é superior à desejada então, o impetus e, portanto, a sua força ativa aumentará em consequência, haverá maior quantidade de ar no centro do sistema e, as moléculas de combustível ficarão próximas das paredes. Neste caso, seria necessário aumentar a elasticidade do sistema para que as moléculas de ar, que se encontrarem colidindo com as paredes, empurrem às moléculas vizinhas para centro (*def. VIII*) com maior violência. Na Figura J.4.1, por exemplo, para 20 bar de pressão inicial, a concentração de 24 mol% não produzirá uma mistura inflamável, no entanto, se é aumentada a elasticidade do sistema (*prop. 18*) para 25 bar, essa mesma concentração produzirá uma mistura inflamável, resultando em um aumento de pressão de $\sim 4,9$ vezes da pressão inicial.

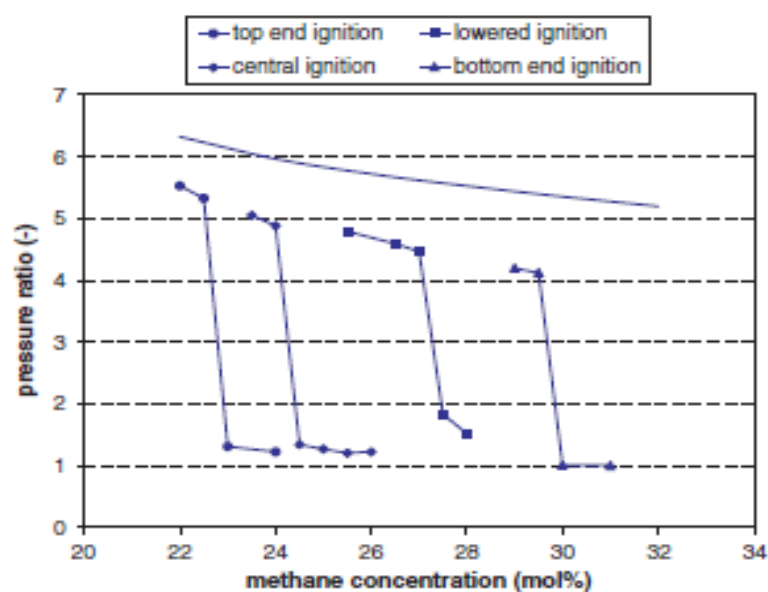
Todo o anteriormente exposto, será melhor entendido com mais um exemplo. Na Figura J.4.2, é apresentada a influência da posição da fonte de ignição sobre a reação de uma substância combustível. Para a pressão de 15 bar, dependendo da posição da fonte de ignição, as concentrações inflamáveis de metano estão na faixa de 19 – 24 mol%. Assim, a concentração de 19 mol% é não inflamável com ignição central a 10 bar (Figura J.4.1), no entanto, aumentando a pressão a 15 bar (elasticidade), a mesma concentração é inflamável com ignição no extremo superior (Figura J.4.2a), o que significa que o aumento de pressão incrementou a levidade relativa do combustível. Um aumento na concentração de metano de 22 mol% resultará inflamável com ignição no extremo inferior, o que significa que sua força ativa tem aumentado, colocando mais moléculas de ar no centro e empurrando às moléculas de combustível para o fundo, próximas da fonte de ignição. Entretanto, se aumentada a elasticidade do ar até 25 bar (Figura J.4.2b), a concentração de 22 mol% é levada para a parte superior do sistema, aumentando a sua levidade e, provocando a ignição no extremo superior. Se é mantida a pressão de 25 bar e, é aumentada a concentração de metano até 29 mol%, a sua força ativa também aumentará, repetindo o processo anterior, portanto, a concentração de metano ficará próxima da fonte de ignição inferior. Finalmente, concentrações maiores a 29 mol% estarão mais afastadas da fonte de ignição por causa de sua força ativa, portanto, não haverá ignição.

Figura J.4.2: Relação de pressão de explosão ($P_{max}/P_{inicial}$) para a mistura metano – ar a temperatura ambiente e: a) 15 bar, b) 25 bar.

a)



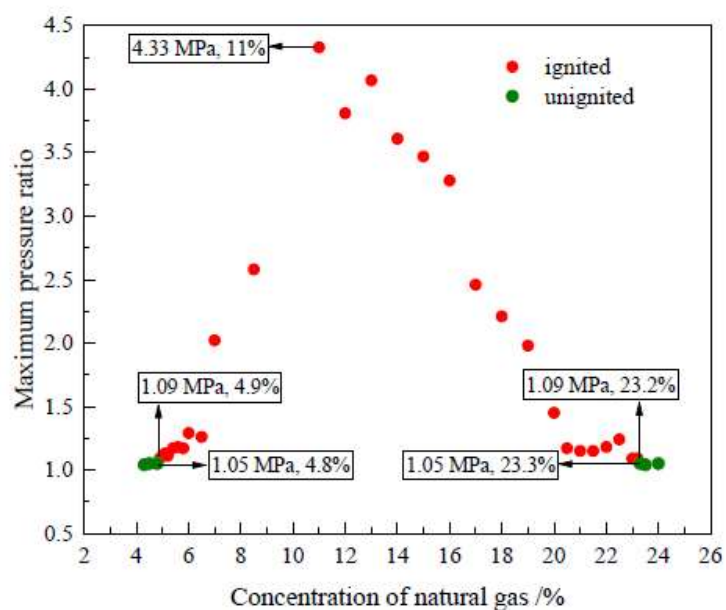
b)



5. (P. Li et al., 2019)

Neste estudo é avaliada a inflamabilidade do gás natural a elevadas pressões (1 – 15 MPa) e temperaturas (40 - 120°C). Na Figura J.5.1, mas uma vez é observado o comportamento ondulatório de uma mistura inflamável quando são variadas as suas concentrações.

Figura J.5.1: Máxima relação de pressão de explosão de misturas gás natural/ar a 40°C e 1 MPa.

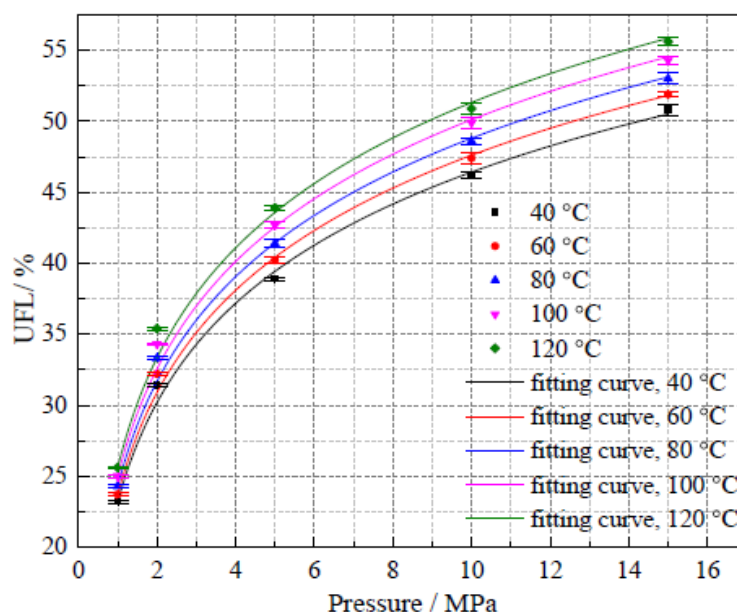


É observado que a 4.9% vol., a mistura inflamável consegue se colocar nas vizinhanças da fonte de ignição diminuindo a sua levidade relativa. À medida que aumenta a concentração de gás natural a mistura inflamável é localizada a cada vez mais próxima da fonte de ignição, chegando em uma concentração máxima de 11% vol., e gerando uma pressão de explosão de 4,33 vezes a pressão inicial. Depois disso, com aumento da concentração, a força centrífuga das moléculas de combustível começa ser perceptível, sendo empurradas pelas moléculas de ar que estiverem no centro do sistema, afastando-as da fonte de ignição. Este processo é repetido no subsequente aumento de concentração chegando em 23,2% vol., onde a força ativa das moléculas de combustível é a suficiente para afastar-se da fonte de ignição. Após disso, um aumento excessivo de gás natural resultará na precipitação das moléculas combustível dentro do reator.

Na Figura J.5.2, é observado que, independentemente da temperatura os LIS aumentam exponencialmente com o aumento da pressão. Sendo o ar a substância de maior quantidade no sistema a sua elasticidade é de grande influência quando modificadas as condições de pressão e temperatura. O fenômeno já foi descrito na parte anterior, portanto, será aplicado um exemplo para explicar o comportamento dos LIS. Para a temperatura de 40°C e 5 MPa, uma concentração de ~38% vol., de gás natural é inflamável, localizando a mistura próxima da fonte de ignição (embaixo). Se é aumentada a concentração de gás natural, maior força ativa será gerada, portanto, maior quantidade de moléculas de ar estarão no centro do sistema e, a mistura de gás natural será afastada mais para embaixo da fonte de ignição. Assim a ignição e propagação da chama é evitada. No entanto, se é mantida ~38% vol., de gás natural e, é aumentada a pressão até 8 MPa, a elasticidade do ar tende a empurrar as moléculas combustível mais para o centro (abraçando-as), resultando na aproximação da mistura à fonte de ignição. Assim, é garantida a ignição e consequente propagação da chama.

Por outro lado, se a temperatura é aumentada até 80°C e são mantidas as condições de pressão e concentração (5 MPa e ~38% vol.), a força centrífuga das moléculas de combustível aumentará, no entanto, a sua força ativa diminuirá e, menor quantidade de moléculas de ar estarão no centro do sistema, portanto, a mistura que estava embaixo, será aproximada à fonte de ignição, sendo altamente inflamável. Se é aumentada a concentração de gás natural até 45%vol., a sua força ativa aumentará, de forma tal que maior quantidade de ar estaria localizada no centro do sistema, afastando as moléculas de combustível da fonte de ignição evitando a ignição.

Figura J.5.2: Efeitos da pressão sobre os LIS às diferentes temperaturas.

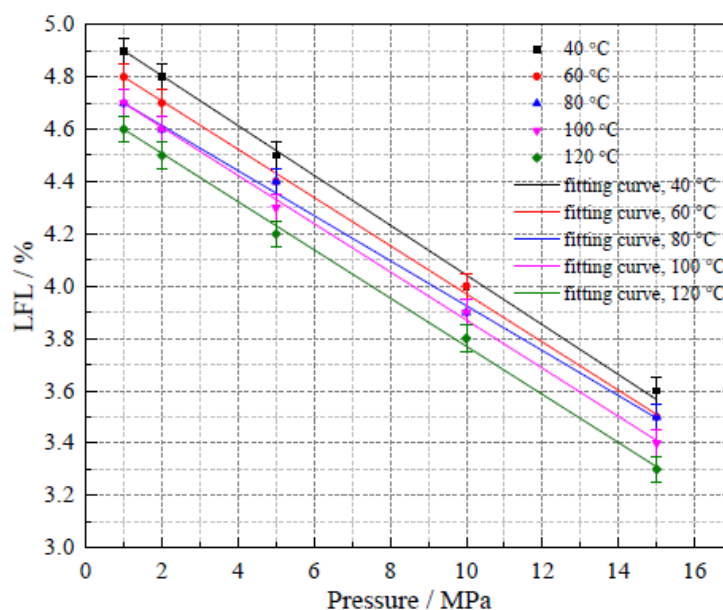


Deve ser ressaltado que, aumentando a pressão, tanto a quantidade de combustível quanto a quantidade total de moles no sistema aumentam. Portanto, no LII, o aumento da quantidade de combustível é menor que o aumento da quantidade total de moles (Equação 27), resultando na diminuição da concentração de combustível com aumento da pressão. No LIS, o aumento da quantidade de combustível é maior que o aumento da quantidade total de moles, resultando no aumento da concentração de combustível com aumento da pressão.

Aumentando a temperatura, tanto a quantidade de combustível quanto a quantidade total de moles no sistema diminuem. Portanto, no LII a diminuição da quantidade de combustível é maior que a diminuição da quantidade total de moles (Equação 27), resultando na diminuição da concentração de combustível com aumento da temperatura. No LIS a diminuição da quantidade de combustível é menor que a diminuição da quantidade total de moles, resultando no aumento da concentração de combustível com aumento da temperatura.

Na Figura J.5.3, é observado que, para 4 MPa e 40°C há uma concentração não inflamável de ~4,4% de gás natural, no entanto, se a pressão é aumentada até 8 MPa, resulta em uma concentração inflamável. Isto é porque, a leveza relativa da substancia combustível é diminuída já que, para manter concentração é necessário aumentar a quantidade de combustível na mesma proporção que o aumento do número total de moles.

Figura J.5.2: Efeitos da pressão sobre os LII às diferentes temperaturas

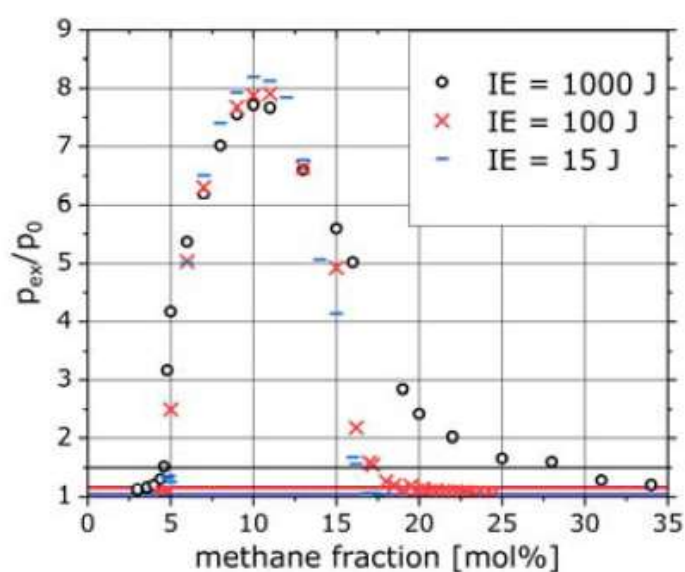


6. (Askar e Schröder, 2019)

A intensidade da fonte de ignição também influi na estimaco dos limites de inflamabilidade. Na Figura J.6.1,  observado que os LII são pouco afetados com a variação da energia de ignição. Por exemplo, para 1000 J, 100 J e 15 J, a concentração de metano inflamável  ~4%vol., ~4,8% vol., e ~5%vol., respectivamente. Isto evidencia que, a ionização (*def. XII*)  um processo que tende empurrar mais longe os elétrons arrancados da molécula de oxigênio sendo, esses elétrons livres, capturados pela substância combustível adquirindo carga negativa. Por exemplo, 5%vol.,  a típica concentração no LII do metano em condições padrão usando a energia de ignição de 15 J. Se  diminuída a concentração para 4%vol., a leveza relativa da mistura inflamável aumentaria, afastando-se para acima da fonte de ignição. No entanto, se  aumentada a energia de ignição para 1000 J, os elétrons arrancados seriam empurrados mais longe alcançando  mistura inflamável e, atraindo  molécula de oxigênio ionizada, garantindo a ignição e conseqüente propagação da chama.

O LIS é mais afetado pela intensidade da energia de ignição. Isto é porque, há maior quantidade de combustível em comparação do LII e, portanto, maior quantidade de moléculas disponíveis para capturar os elétrons arrancados das moléculas de oxigênio (*prop 3*). Tanto a quantidade de elétrons livres quanto a distância empurrada dependerão da intensidade da fonte de ignição. Assim, com energias de ignição 1000 J, 100 J e 15 J, a concentração de metano inflamável é 32%vol., 18%vol., 16%vol., respectivamente. Por exemplo, 16%vol., é a típica concentração no LIS do metano em condições padrão usando a energia de ignição de 15 J. Se é aumentada a concentração para 32%vol., a força ativa da mistura inflamável aumentaria, afastando-se para embaixo da fonte de ignição. No entanto, se é aumentada a energia de ignição para 1000 J, os elétrons arrancados seriam empurrados mais longe e capturados pela mistura inflamável para logo depois atrair à molécula de oxigênio ionizada.

Figura J.6.1: Influência da energia de ignição sobre a concentração de metano e pressão de explosão.

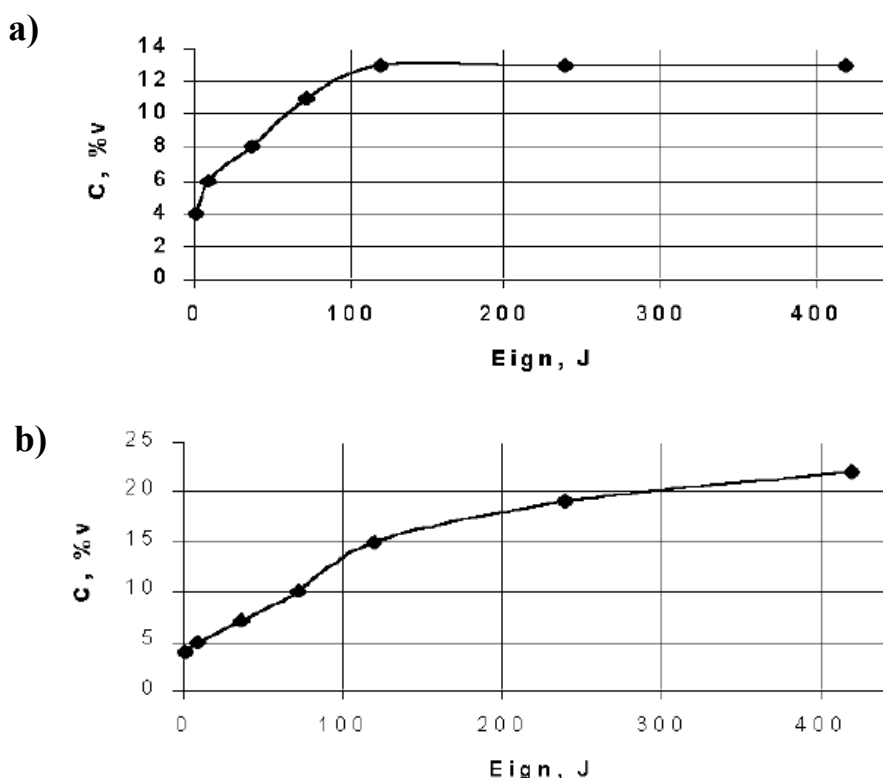


7. (Lisochkin e Poznyak, 2003)

Por outro lado, a adição de gás inerte tende afastar às moléculas de combustível longe da fonte de ignição. Dependendo da quantidade de combustível e gás inerte inseridos no sistema, as moléculas de combustível são afastadas para cima ou embaixo da fonte de energia, sendo prevenida a ignição da mistura combustível – ar. No entanto, se a intensidade da fonte de energia é aumentada, os elétrons seriam arrancados com maior força, podendo alcançar à mistura e em consequência, carregando-a negativamente.

Assim, na Figura J.6.2a, é observado que, a maior concentração de gás inerte resulta no aumento da energia de ignição. No entanto, há uma distância máxima em que a concentração de gás inerte pode afastar a mistura inflamável de forma tal que sem importar a intensidade da fonte energia, não haverá ignição da mistura (Figura J.6.2b). Isto ocorre porque as moléculas de oxigênio atraem os seus elétrons perdidos antes que sejam capturados pela substância combustível. Deve ser ressaltado que, a corrente elétrica sendo uma força imprimida (*def. VII*) atua momentaneamente, no entanto, a força atrativa atua em todo momento. A distância máxima é alcançada por $C_2F_4Br_2$ com menor concentração que CF_3Br , por causa do seu maior tamanho. Este fator, está relacionado com a adição de gases inertes em misturas inflamáveis como já foi demonstrado e explicado para N_2 e CO_2 .

Figura J.6.2: Influência da concentração de gás inerte sobre energia de ignição em misturas: a) metano – ar – $C_2F_4Br_2$; b) metano – ar – CF_3Br



APÊNDICE K: Diferenças entre as quantidades de combustível experimentais e assumidas

Jet – 25/N₂

P_{teste} (kPa)	T (°C)	$IP_{real}(\%)$	$IP_{assum.}(\%)$	$IP_{real}(ml)$	$IP_{assum.}(ml)$	$\Delta IP(\%)$	$\Delta IP(ml)$
101,325	100	2,24	1,75	1,39	1,09	0,49	0,30
	110	2,19	1,72	1,33	1,04	0,47	0,29
	120	2,14	1,70	1,26	1,00	0,44	0,26
	130	2,08	1,68	1,20	0,97	0,40	0,23
	140	2,02	1,66	1,13	0,93	0,36	0,20
	150	1,95	1,63	1,07	0,90	0,32	0,17
80	100	2,26	1,78	1,11	0,88	0,48	0,23
	110	2,21	1,76	1,06	0,84	0,45	0,22
	120	2,16	1,74	1,01	0,81	0,42	0,20
	130	2,09	1,72	0,96	0,78	0,37	0,18
	140	2,03	1,70	0,90	0,75	0,33	0,15
	150	1,96	1,67	0,85	0,72	0,29	0,13
60	100	2,28	1,81	0,84	0,67	0,47	0,17
	110	2,24	1,79	0,80	0,64	0,45	0,16
	120	2,19	1,77	0,77	0,62	0,42	0,15
	130	2,14	1,75	0,73	0,60	0,39	0,13
	140	2,08	1,73	0,69	0,58	0,35	0,11
	150	2,00	1,71	0,65	0,56	0,29	0,09
40	100	2,32	1,84	0,57	0,45	0,48	0,12
	110	2,29	1,82	0,55	0,43	0,47	0,12
	120	2,25	1,80	0,53	0,42	0,45	0,11
	130	2,21	1,79	0,50	0,41	0,42	0,09
	140	2,17	1,77	0,48	0,39	0,40	0,09
	150	2,08	1,75	0,45	0,38	0,33	0,07

Jet – 50/N₂

P_{teste} (kPa)	T (°C)	$IP_{real}(\%)$	$IP_{assum.}(\%)$	$IP_{real}(ml)$	$IP_{assum.}(ml)$	$\Delta IP(\%)$	$\Delta IP(ml)$
101,325	100	1,53	1,15	1,29	0,97	0,38	0,32
	110	1,47	1,14	1,21	0,94	0,33	0,27
	120	1,41	1,12	1,13	0,90	0,29	0,23
	130	1,34	1,11	1,05	0,87	0,23	0,18
	140	1,27	1,09	0,98	0,83	0,18	0,15
	150	1,20	1,08	0,89	0,80	0,12	0,09
80	100	1,54	1,18	1,02	0,79	0,36	0,23
	110	1,48	1,16	0,96	0,75	0,32	0,21
	120	1,42	1,15	0,90	0,73	0,27	0,17
	130	1,34	1,13	0,83	0,70	0,21	0,13
	140	1,27	1,12	0,77	0,68	0,15	0,09
	150	1,20	1,11	0,71	0,65	0,09	0,06
60	100	1,56	1,20	0,77	0,60	0,36	0,17
	110	1,50	1,19	0,73	0,58	0,31	0,15
	120	1,44	1,17	0,68	0,55	0,27	0,13
	130	1,36	1,16	0,63	0,53	0,20	0,10
	140	1,29	1,15	0,58	0,52	0,14	0,06
	150	1,22	1,13	0,54	0,50	0,09	0,04
40	100	1,59	1,23	0,53	0,41	0,36	0,12
	110	1,52	1,21	0,49	0,39	0,31	0,10
	120	1,46	1,20	0,46	0,38	0,26	0,08
	130	1,40	1,18	0,43	0,36	0,22	0,07
	140	1,33	1,17	0,40	0,35	0,16	0,05
	150	1,26	1,16	0,37	0,34	0,10	0,03

Jet – 75/N₂

P_{teste} (kPa)	T (°C)	$IP_{real}(\%)$	$IP_{assum.}(\%)$	$IP_{real}(ml)$	$IP_{assum.}(ml)$	$\Delta IP(\%)$	$\Delta IP(ml)$
101,325	100	1,18	0,88	1,25	0,93	0,30	0,32
	110	1,13	0,86	1,17	0,89	0,27	0,28
	120	1,08	0,85	1,09	0,86	0,23	0,23
	130	1,03	0,84	1,01	0,83	0,19	0,18
	140	0,97	0,83	0,93	0,80	0,14	0,13
	150	0,91	0,82	0,85	0,77	0,09	0,08
80	100	1,19	0,89	1,00	0,75	0,30	0,25
	110	1,14	0,88	0,93	0,72	0,26	0,21
	120	1,09	0,87	0,87	0,69	0,22	0,18
	130	1,04	0,86	0,81	0,67	0,18	0,14
	140	0,98	0,84	0,74	0,64	0,14	0,10
	150	0,92	0,83	0,68	0,61	0,09	0,07
60	100	1,21	0,91	0,76	0,57	0,30	0,19
	110	1,16	0,90	0,71	0,55	0,26	0,16
	120	1,11	0,88	0,67	0,53	0,23	0,14
	130	1,06	0,87	0,62	0,51	0,19	0,11
	140	1,00	0,86	0,57	0,49	0,14	0,08
	150	0,94	0,84	0,52	0,47	0,10	0,05
40	100	1,27	0,92	0,53	0,39	0,35	0,14
	110	1,21	0,91	0,49	0,37	0,30	0,12
	120	1,16	0,90	0,46	0,36	0,26	0,10
	130	1,11	0,88	0,43	0,34	0,23	0,09
	140	1,05	0,87	0,40	0,33	0,18	0,07
	150	1,00	0,86	0,37	0,32	0,14	0,05

QAV – 1/N₂

P_{teste} (kPa)	T (°C)	$IP_{real}(\%)$	$IP_{assum.}(\%)$	$IP_{real}(ml)$	$IP_{assum.}(ml)$	$\Delta IP(\%)$	$\Delta IP(ml)$
101,325	100	0,81	0,70	1,03	0,89	0,11	0,14
	110	0,79	0,70	0,98	0,87	0,09	0,11
	120	0,77	0,69	0,94	0,84	0,08	0,10
	130	0,75	0,68	0,89	0,80	0,07	0,09
	140	0,73	0,67	0,85	0,77	0,06	0,08
	150	0,71	0,66	0,81	0,74	0,05	0,07
80	100	0,83	0,71	0,82	0,72	0,12	0,10
	110	0,81	0,70	0,80	0,69	0,11	0,11
	120	0,79	0,69	0,75	0,66	0,10	0,09
	130	0,77	0,68	0,72	0,63	0,09	0,09
	140	0,75	0,67	0,68	0,61	0,08	0,07
	150	0,73	0,66	0,65	0,59	0,07	0,06
60	100	0,85	0,72	0,64	0,54	0,13	0,10
	110	0,83	0,71	0,61	0,52	0,12	0,09
	120	0,81	0,70	0,58	0,50	0,11	0,08
	130	0,79	0,69	0,56	0,48	0,10	0,08
	140	0,77	0,68	0,53	0,46	0,09	0,07
	150	0,75	0,67	0,50	0,44	0,08	0,06
40	100	0,89	0,73	0,45	0,37	0,16	0,08
	110	0,87	0,72	0,43	0,35	0,15	0,08
	120	0,85	0,71	0,41	0,34	0,14	0,07
	130	0,83	0,70	0,39	0,33	0,13	0,06
	140	0,81	0,69	0,37	0,31	0,12	0,06
	150	0,79	0,68	0,35	0,30	0,11	0,05