

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

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

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

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

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

Guaratinguetá

2016

Z63e	Zevallos, Andrés Armando Mendiburu Estudo dos limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos e álcoois em misturas combustível-ar e combustível-diluyente-ar / Andrés Armando Mendiburu Zevallos. – Guaratinguetá, 2016. 272 f. : il. Bibliografia : f. 212-224 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr Coorientador: Dr. Christian Jeremi Coronado Rodríguez 1. Combustão 2. Etanol 3. Biocombustíveis 4. Hidrocarbonetos I. Título CDU 662.611 (043)
------	---

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

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

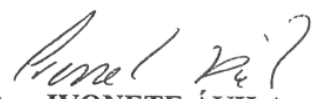
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

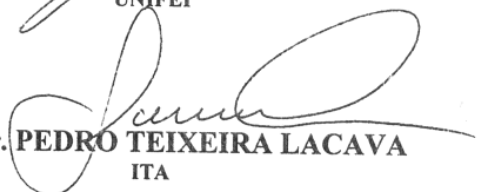
BANCA EXAMINADORA:


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


Profa. Dra. IVONETE ÁVILA
UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE MATELLI
UNESP/FEG


Prof. Dr. MARCO ANTONIO ROSA DO NASCIMENTO
UNIFEI


Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAVAL
ITA

Julho de 2016

DADOS CURRICULARES

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

George Bernard Shaw

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

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

KEYWORDS: Flammability Limits, Diluents, Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1.1.	30
Figura 2.1.	33
Figura 2.2.	34
Figura 2.3.	38
Figura 2.4.	40
Figura 2.5.	64
Figura 2.6.	68
Figura 2.7.	77
Figura 2.8.	85
Figura 4.1.	112
Figura 5.1.	117
Figura 6.1.	130
Figura 6.2.	142
Figura 6.3.	143
Figura 6.4.	144
Figura 6.5.	145
Figura 6.6.	146
Figura 6.7.	148

Figura 6.8.	Fotos do teste 564 do limite superior de inflamabilidade do etanol hidratado na pressão de 40 kPa e na temperatura de 28°C	149
Figura 7.1.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C–H	159
Figura 7.2.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C–H–O	160
Figura 7.3.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C–H	163
Figura 7.4.	Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C–H–O	164
Figura 7.5.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Éter dimetílico (C_2H_6O) e (b) Formato de Metilo ($C_2H_4O_2$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	170
Figura 7.6.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	171
Figura 7.7.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	172
Figura 7.8.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	173
Figura 7.9.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C_3H_8) e (b) isoButano (C_4H_{10}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	174
Figura 7.10.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C_3H_8) e (b) Etano (C_2H_6) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	175
Figura 7.11.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propileno (C_3H_6) e (b) Butano (C_4H_{10}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	175
Figura 7.12.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Etileno (C_2H_4) e (b) Propileno (C_3H_6) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	176
Figura 7.13.	Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Etileno (C_2H_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica	177

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

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

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS

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

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

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

Letras gregas

ρ	Massa específica, kg/m ³
θ_{LII}	Quociente T_{stq} / T_{LII}
θ_{LSI}	Quociente T_{stq} / T_{LSI}
ϕ	Razão de equivalência
ϕ_{LII}	Razão de equivalência no limite inferior de inflamabilidade
ϕ_{LSI}	Razão de equivalência no limite superior de inflamabilidade
δ	Espessura da chama, m
σ	Desvio padrão
ω_{x_i}	Incerteza experimental da variável x_i

Lista de subscritos

ar	Ar
F	Combustível
P	Produtos
R	Reagentes

SUMÁRIO

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

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

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

1 INTRODUÇÃO

1.1. OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE E SUA IMPORTÂNCIA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O seguinte objetivo geral é formulado.

Objetivos Geral

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

Os seguintes objetivos específicos são formulados:

Objetivos específicos

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

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

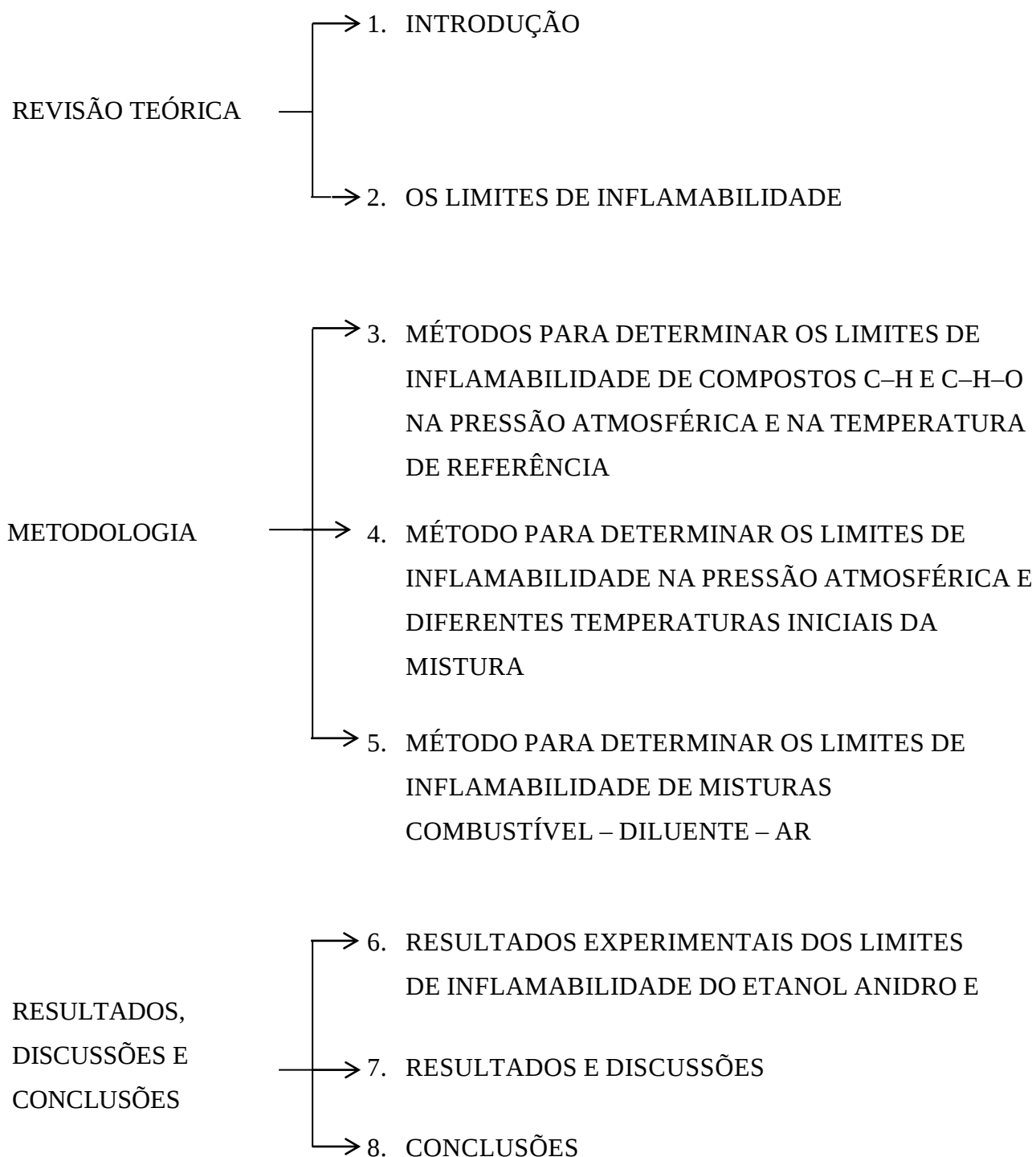
1.3. DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

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

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

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

Figura 1. Conteúdos do trabalho



Fonte: Produção do próprio autor

2 OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

2.1. DEFINIÇÃO

É interessante começar o estudo dos limites de inflamabilidade adotando uma definição para uma mistura inflamável. Lovachev et al. (1973) fazem referência à seguinte definição de mistura inflamável dada por Coward e Brinsley:

“Propomos definir uma mistura como inflamável per se, em condições determinadas de pressão e temperatura, se e apenas se, for possível que uma chama se propague indefinidamente; sendo que a parte não queimada da mistura é mantida nas condições iniciais de pressão e temperatura.”

Adotando a definição anterior, os limites de inflamabilidade, de uma mistura formada por um gás inflamável e um gás oxidante, podem ser definidos da seguinte forma:

Os limites de inflamabilidade de uma mistura inflamável são definidos como as composições, com teor mínimo ou máximo do gás inflamável, para as quais a mistura pode ser considerada inflamável.

Como exemplo considera-se a mistura homogênea estequiométrica de metano e ar a determinadas condições de pressão e temperatura. A fração volumétrica de metano na mistura estequiométrica é 9,50% sendo a fração volumétrica de ar 90,5%. Na presença de uma fonte de ignição a mistura estequiométrica irá reagir produzindo-se a propagação de chama, se a fonte de ignição for removida a chama continua se propagando na mistura metano-ar. Se a fração volumétrica de metano for diminuída de forma sequencial, nas mesmas condições de pressão e temperatura, e utilizando a mesma fonte de ignição, ela alcançará um valor mínimo abaixo do qual a propagação de chama não acontece quando a fonte de ignição for removida. Essa fração volumétrica mínima é definida como o limite inferior de inflamabilidade (LII). Se a fração volumétrica de metano for aumentada de forma sequencial, ainda nas mesmas condições de pressão e temperatura, e com a mesma fonte de ignição; a fração volumétrica alcançará um valor máximo acima do qual a propagação de chama não acontece quando a fonte de ignição for removida. Essa fração volumétrica máxima é definida como o limite superior de inflamabilidade (LSI).

O principal fator que determina os limites de inflamabilidade é a competição entre a taxa de geração de calor, na reação de combustão, e a taxa de perda de calor da chama (GLASSMAN; YETTER, 2008). Em condições ideais a chama perderá calor somente para a mistura de reagentes que ainda não reagiu no processo, os reagentes absorvem calor da chama até atingir sua temperatura de autoignição e iniciar a reação de combustão. Uma mistura combustível-ar que apresenta um teor de combustível dentro dos limites de inflamabilidade terá uma taxa de geração de calor maior que a taxa de perda de calor da chama, o contrário acontece se o teor de combustível estiver fora dos limites de inflamabilidade.

O LII é geralmente expresso como porcentagem, para um mol de combustível existem v_{ar}^{LII} número de mols de oxigênio na composição dos reagentes e o LII é determinado pela Eq. (2.1). O LSI é também expresso como porcentagem, para um mol de combustível existem v_{ar}^{LSI} número de mols de oxigênio e o LSI é determinado pela Eq. (2.2).

$$LII = \frac{1}{1 + 4,76v_{ar}^{LII}} 100\% \quad (2.1)$$

$$LSI = \frac{1}{1 + 4,76v_{ar}^{LSI}} 100\% \quad (2.2)$$

A razão de equivalência é definida como o quociente entre o número de mols de oxigênio presente na reação de combustão estequiométrica do composto e o número de mols de oxigênio presente na reação de combustão em particular, como mostrado na Eq. (2.3). O intervalo de inflamabilidade (II) de um gás inflamável é definido em termos das razões de equivalência no limite inferior de inflamabilidade (ϕ_{LII}) e no limite superior de inflamabilidade (ϕ_{LSI}), como mostrado na Eq. (2.4).

$$\phi = \frac{v_{ar}^s}{v_{ar}} \quad (2.3)$$

$$II = [\phi_{LII}, \phi_{LSI}] = \left[\frac{v_{ar}^s}{v_{ar}^{LII}}, \frac{v_{ar}^s}{v_{ar}^{LSI}} \right] \quad (2.4)$$

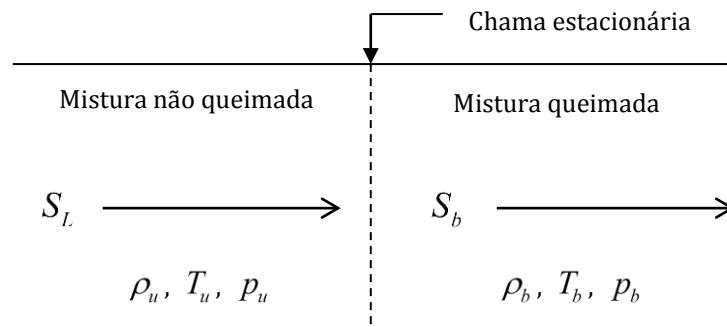
2.2. EXISTÊNCIA DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE: INTERPRETAÇÃO SIMPLIFICADA

Para obter uma interpretação da existência dos LI considera-se a formulação de Shavb – Zeldovich em uma dimensão. A dedução da Eq. (2.5) é apresentada por Turns (2000) e Date (2011), entre outros. A análise desenvolvida nesta seção aproveita a ideia geral da dedução de uma expressão para a velocidade de chama laminar apresentada por Turns (2000).

$$\dot{m}_s \frac{d}{dx} \left(\int c_p dT \right) + \frac{d}{dx} \left[-\rho D \frac{d}{dx} \left(\int c_p dT \right) \right] = -\sum h_{f,i}^0 \dot{m}_{R,i} \quad (2.5)$$

Considera-se um conduto de área constante e grande comprimento no qual existe uma mistura inflamável. O sistema de referência acompanha a chama no seu movimento; por outro lado, as misturas queimada e não queimada se movimentam respeito ao sistema de referência. Essa configuração é apresentada na Figura 2.1, na qual, os subscritos *u* e *b* fazem referência à mistura não queimada e queimada, respectivamente.

Figura 2.1. Esquema de propagação de chama em uma dimensão



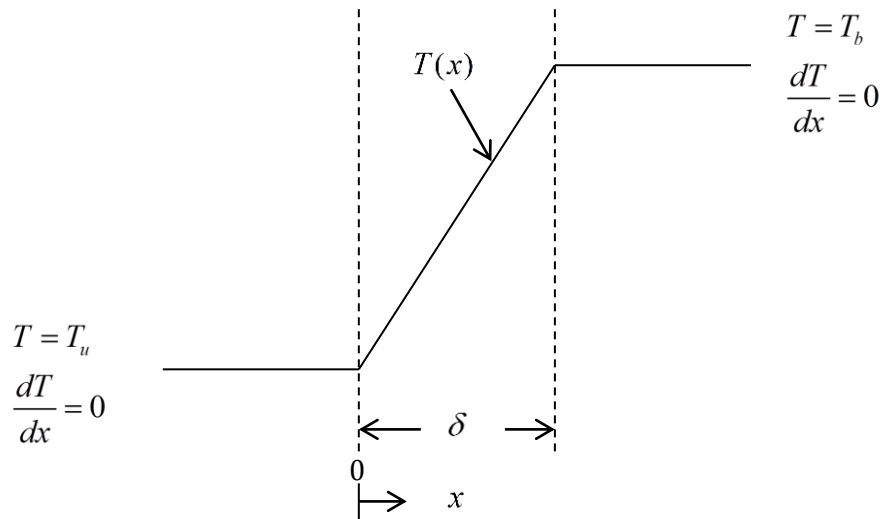
Fonte: Produção do próprio autor

As seguintes simplificações são adotadas:

- i. A capacidade calorífica da mistura (c_p) e a condutividade térmica (k_t) são independentes da temperatura e da composição,
- ii. O número de Lewis é unitário,
- iii. A reação de combustão é representada por uma reação cinética global,

- iv. As perdas de calor por radiação e por condução (para as paredes) são representadas por um único termo (L),
- v. O perfil de temperatura é linear como mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2. Perfil de temperatura ao longo da chama

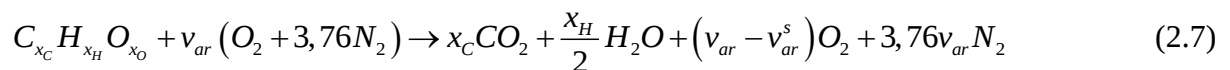


Fonte: (TURNS, 2000)

Aplicando as considerações i – iv à Eq. (2.5),

$$\dot{m}_s \frac{dT}{dx} - \frac{k_t}{c_p} \frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{1}{c_p} \sum h_{f,i}^0 \dot{m}_{R,i} + \frac{L}{c_p} \quad (2.6)$$

A mistura pode ser pobre ou rica, sendo que o primeiro termo da direita na Eq. (2.6) será diferente para cada caso. A reação de combustão completa de 1 mol de combustível, numa mistura pobre, é apresentada na Eq. (2.7).



Utilizando a reação anterior é possível relacionar as diferentes taxas de produção líquida das espécies químicas ($\dot{m}_{R,i}$) e escrever o primeiro termo da direita na Eq. (2.6) em função da taxa líquida de produção (no caso consumo) do composto inflamável ($\dot{m}_{R,F}$).

$$-\sum h_{f,i}^0 \dot{m}_{R,i} = -\dot{m}_{R,F} \left[h_{f,F}^0 - x_C \frac{M_{CO_2}}{M_F} h_{f,CO_2}^0 - \frac{x_H}{2} \frac{M_{H_2O}}{M_F} h_{f,H_2O}^0 \right] = -\dot{m}_{R,F} H_C \quad (2.8)$$

As condições de contorno adotadas são as seguintes:

$$T(x \rightarrow -\infty) = T_u \quad (2.9)$$

$$\frac{dT}{dx}(x \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.10)$$

$$T(x = \delta / 2) = \frac{T_b + T_u}{2} \quad (2.11)$$

$$\frac{dT}{dx}(x = \delta / 2) = \frac{T_b - T_u}{\delta} \quad (2.12)$$

Separando variáveis para realizar a integração e fazendo a mudança de variável mostrada na Eq. (2.13) aparece a definição do valor médio de uma função tanto para $\dot{m}_{R,F}$ como para L, ambas no intervalo desde T_u até $(T_b + T_u)/2$. Rearranjando será obtido o resultado apresentado na Eq. (2.15).

$$dx = \frac{\delta}{T_b - T_u} dT = \frac{\delta / 2}{\frac{T_b + T_u}{2} - T_u} dT \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\bar{L}}{c_p} - \frac{H_C}{2c_p} \bar{\dot{m}}_{R,F} \right) \delta^2 - \frac{\dot{m}_S}{2} (T_b - T_u) \delta + \frac{k_t}{c_p} (T_b - T_u) = 0 \quad (2.14)$$

A Eq. (2.14) é uma equação quadrática, na qual, a solução em números reais existe somente se o discriminante for maior ou igual que zero.

$$c_p (T_b - T_u) (\dot{m}_S)^2 - 8k_t \left(\frac{\bar{L}}{c_p} - \frac{H_C}{2c_p} \bar{\dot{m}}_{R,F} \right) \geq 0 \quad (2.15)$$

O primeiro termo do lado esquerdo está relacionado ao transporte de energia pelo escoamento e o segundo termo envolve a diferença entre a taxa de calor perdido e a taxa de

geração de calor. A Eq. (2.16) é obtida aproveitando a relação da velocidade de chama (S_L) com o fluxo mássico do escoamento ($\dot{m}_s = \rho_u S_L$).

$$S_L \geq \frac{1}{\rho_u} \sqrt{\frac{8k}{c_p (T_b - T_u)} \left(\frac{\bar{L}}{c_p} - \frac{H_C}{2c_p} \bar{m}_F^m \right)} \quad (2.16)$$

A condição de igualdade na Eq. (2.16) estabelece o valor da velocidade de propagação de chama laminar no LII, devido a que na dedução foi considerada uma mistura pobre.

Na Eq. (2.6) o termo $-\sum h_{f,i}^0 \dot{m}_{R,i}$ poderia ser obtido para uma mistura rica considerando uma reação de combustão incompleta. No caso mais simples tal reação envolve a produção de CO_2 , CO , H_2O e H_2 ; porém, a estequiometria não pode ser representada de forma simples como no caso da combustão completa.

Uma proposta teórica sobre os LI foi apresentada por Spalding (1957), a mesma que foi reproduzida nos trabalhos de Williams (1985) e Kuo (2005). Law e Egolfopoulos (1990) estudaram a influência do sistema C-H-O na determinação dos LI, postularam que a existência dos LI esta relacionada à competição entre as reações de ramificação de cadeia e as reações finalizadoras de cadeia. Posteriormente os mesmos autores apresentaram uma teoria fundamental dos LI (LAW; EGOLFOPOULOS, 1992). Ambas as teorias ainda devem ser validadas com uma quantidade maior de dados experimentais.

2.3. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Os limites de inflamabilidade, de uma mistura de gases, dependem da pressão, temperatura, sentido da propagação de chama, do campo gravitacional e do meio circundante (ZABETAKIS, 1965). Segundo Turns (2000) as perdas de calor por condução são mínimas, porém as perdas de calor por radiação podem induzir à ocorrência da extinção da chama.

Os valores experimentais dos LI, de diferentes substâncias, na temperatura de referência (25°C) e na pressão atmosférica (1 atm) são apresentados em diferentes bases de dados. Devido à quantidade de substâncias apresentadas, a referência mais importante é a base de dados do *Desing Institute for Physical Properties* (DIPPR 801).

Existem diferentes métodos experimentais (padronizados) para determinar os LI, entre esses métodos estão o DIN 51649-1 (*German institute for standardization*), o EN 1839(T) e o

EN 1839(B) (*European norms*); analisados por Coronado et al. (2012) no seu trabalho. Kondo et al. (2013) utilizaram o método recomendado pela ASHRAE (*American society of heating, refrigeration and air conditioning engineers*). Schöder e Molnarne (2005) compararam quatro métodos experimentais: norma Europeia EN 1839(B), norma Europeia EN 1839(T), norma Americana ASTM E681-01, e norma Alemã DIN 51641-1. Os métodos foram aplicados para determinar os LI do hidrogênio, metano, etileno e amoníaco, os valores obtidos com os métodos EN 1839(T), ASTM E681-01 e DIN 51641-1 foram aproximados. Na Figura 2.3 é apresentada de forma esquemática a bancada de testes segundo a norma ASTM E681-04.

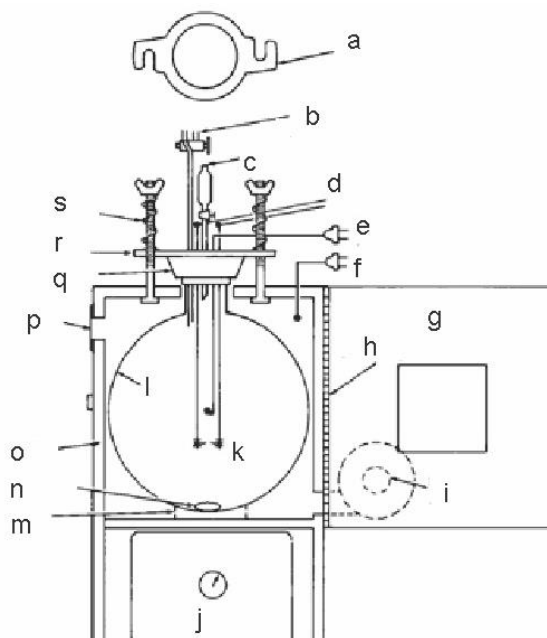
Os LI podem ser determinados em tubos cilíndricos ou em vasos esféricos; os primeiros foram muito utilizados durante o início do século XX. A fonte de ignição era localizada no topo, na base, ou no meio do tubo. Se o tubo for colocado verticalmente, em concordância com a localização da fonte de ignição, a chama poderia se propagar para acima (*upward*), para abaixo (*downward*), ou em ambos os sentidos. O tubo também poderia ser colocado horizontalmente para observar a propagação da chama. Embora na atualidade os procedimentos para os testes estejam padronizados é interessante considerar os diferentes valores dos limites de inflamabilidade do metano apresentados na Tabela 2.1. Os limites de inflamabilidade com propagação de chama para abaixo apresentam o menor intervalo de inflamabilidade, e os limites de inflamabilidade com propagação de chama para acima apresentam o maior intervalo de inflamabilidade. Portanto, os limites de inflamabilidade dependem da sentido de propagação da chama. Na Tabela 2.1 também pode ser observado que existe dependência dos LI respeito ao diâmetro e do comprimento do tubo.

Outro fator importante é o critério aplicado para concluir se uma mistura é inflamável ou não. Britton (2002a) analisa diferentes normas e critérios experimentais que são utilizados para determinar os LI. O autor conclui que embora os LI que produzem intervalos de inflamabilidade mais amplos sejam considerados mais “conservadores” não é o trabalho de um laboratório incluir fatores de segurança no método de teste já que tais fatores de segurança poderiam ser adotados nas aplicações e não durante as medições.

Lovachev et al. (1973) remarcam a confusão existente enquanto à determinação científica dos limites de inflamabilidade e à determinação de margens de segurança contra possíveis explosões. Segundo a definição de mistura inflamável, dada por Coward e Brinsley (LOVACHEV et al., 1973), a conclusão direta seria que nos limites de inflamabilidade a propagação da chama em ambas as direções é ainda possível, a propagação para acima é unidirecional e não poderia ser considerada como infinita. A composição do gás produto da combustão de uma mistura nos LI não é determinada na maioria dos testes experimentais

(MAČEK, 1979), limitando o desenvolvimento de modelos teóricos para estimar os limites de inflamabilidade.

Figura 2.3. Bancada de testes segundo a norma ASTM E681-04 (2010)



- | | | | |
|----|-----------------------------------|----|--|
| a: | Tampa braçadeiraira | k: | Eletrodos |
| b: | Entrada de ar, medição de pressão | l: | Vaso de vidro |
| c: | Entrada da amostra | m: | Separador |
| d: | Fonte de ignição | n: | Barra de agitação (agitador magnético) |
| e: | Medidor de temperatura interior | o: | Câmara isolada |
| f: | Medidor de temperatura exterior | p: | Saída de ar com amortecedor |
| g: | Porta com vidro de segurança | q: | Tampa de borracha |
| h: | Dobradiça | r: | Tampa braçadeiraira |
| i: | Fonte de ar quente | s: | Molas para a tampa |
| j: | Agitador magnético | | |

Fonte: Adaptado de (ASTM E-681, 2010)

A existência de diferentes valores para os LI de alguns compostos inflamáveis pode ser atribuída ao equipamento utilizado e ao critério de inflamabilidade aplicado. É possível que os limites superiores de inflamabilidade, determinados em vasos esféricos, aplicando um critério que considere uma mistura como inflamável quando a chama se propaga em ambas as direções, sejam menores que aqueles determinados aplicando o critério de propagação somente em uma sentido.

Segundo a norma ASTM E681-04 a fonte de ignição se encontra localizada no centro do vaso esférico e o critério visual estabelece que uma mistura é inflamável se a chama se propaga para acima e na direção das paredes laterais do vaso formando um ângulo maior de

90° medido desde a fonte de ignição até as paredes laterais do vaso esférico, como mostrado na Figura 2.4. No trabalho de Coronado et al. (2012) é apresentado também o critério de pressão o qual estabelece que uma mistura é inflamável se há um aumento de pressão de 5% (EN 1839B) ou de 7% (ASTM E2019) respeito à pressão inicial da mistura.

Tabela 2.1. Limites de inflamabilidade do metano em ar para diferentes configurações experimentais

Dimensões		Sentido de propagação da Chama					
		Para acima		Para abaixo		Horizontal	
		(Upward)		(Downward)		(Horizontal)	
Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)	LII (%)	LSI (%)	LII (%)	LSI (%)	LII (%)	LSI (%)
6,0	200	5,40	14,80	6,00	13,40	5,40	14,30
4,0	100	5,50	14,10	6,10	13,30	5,60	13,90
5,0	50	-	15,11	5,80	13,38	5,39	14,28

Fonte: Adaptado de (COWARD; JONES, 1952)

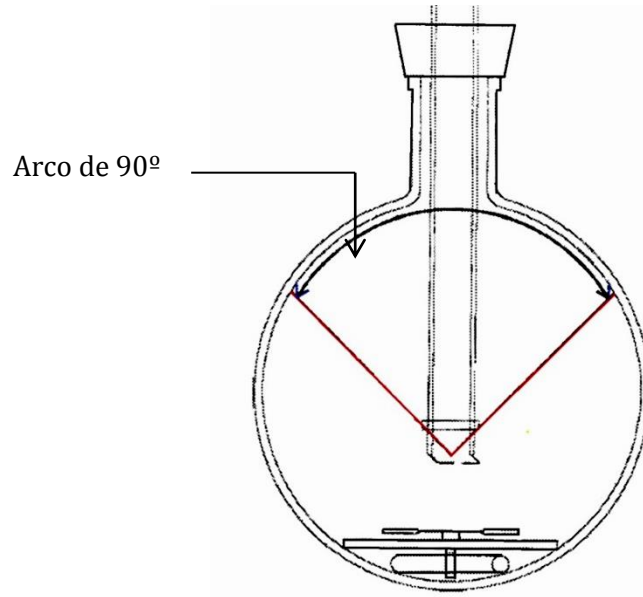
Os LI são determinados conhecendo o número de mols de combustível (n_F) e o número de mols totais da mistura (n_T), que devem ser determinados a partir dos dados da bancada utilizada para os testes. Quando um volume de combustível (V_F) é inserido num vaso esférico, são conhecidas a massa específica (ρ_F) e a massa molar (M_F) do mesmo. Logo, o número de mols de combustível é determinado pela Eq. (2.17).

$$n_F = \frac{V_F \rho_F}{M_F} \quad (2.17)$$

A mistura dentro do vaso esférico apresenta uma pressão inicial (p) e uma temperatura inicial (T), sendo o seu volume igual ao volume do vaso esférico (V_r). Para 1 mol de gás perfeito se tem um volume igual a $V_0 = 22,4$ l, em condições normais de pressão e temperatura (101,325 kPa e 0°C). Logo, o número de mols total da mistura é determinado pela Eq. (2.18).

$$n_T = \frac{p}{p_0} \frac{V_r}{V_0} \frac{T_0}{T} \quad (2.18)$$

Figura 2.4. Critério visual para propagação de chama no vaso esférico



Fonte: (ASTM E-681, 2010)

Na Tabela 2.2 apresenta-se um listado de referências bibliográficas que fornecem valores experimentais dos LI. Algumas destas referências estudam aspectos dos LI como a dependência respeito à temperatura inicial da mistura ou respeito à pressão inicial da mesma. Também há listadas referências que apresentam os LI de misturas de dois ou mais gases inflamáveis, de misturas combustível–diluinte–ar, e os LI em atmosferas diferentes ao ar. Os dados fornecidos nas referências listadas foram utilizados para validar e desenvolver os métodos apresentados neste trabalho.

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continua)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
1	(ALE; BRUNING; KOENDERS, 1981)	LII LSI		LII LSI	N ₂	CH ₄ , H ₂ , NH ₃	CH ₄ /H ₂ , CH ₄ /H ₂ /NH ₃
2	(BAUKAL, 2001)	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
3	(BURGESS; WHEELER, 1911)	LII				CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , C ₅ H ₁₂	
4	(BURGOYNE; WILLIAMS-LEIR, 1948)	LII LSI			CH ₃ Br, CCl ₂ F ₂ , CCl ₄	CH ₄ , n-C ₆ H ₁₄ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₁₂ , C ₆ H ₆ , CO, H ₂ , gás de carvão	
5	(BOLSHOVA et al., 2012)	LII	LII			CH ₄ , CH ₄ O, CH ₂ O, H ₂	
6	(CARSON; MUMFORD, 2002)	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
7	(CHANG et al., 2006)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		C ₆ H ₆ , CH ₄ O	C ₆ H ₆ /CH ₄ O
8	(CHEN et al., 2015)	LII LSI			R134	C ₂ H ₆ O ^a	
9	(CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006)	LII LSI	LII LSI		N ₂	H ₂ , NH ₃	H ₂ /NH ₃
10	(CORONADO et al., 2014)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		C ₂ H ₆ O ^f , C ₂ H ₆ O–H ₂ O ^f	
11	(COWARD; JONES, 1952) ^g	LII LSI	LII LSI	LII LSI	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O, He, Ar	C–H, C–H–O, entre outros	Várias misturas binárias
12	(CRAVEN; FOSTER, 1966)	LII LSI	LII LSI	LII LSI	N ₂	C ₂ H ₄	
13	(CRESCITELLI; RUSSO; TUFANO, 1979) ^k	LSI	LSI	LSI	Ar	C ₂ H ₄	
14	(CROWL; LOUVAR, 2002)	LII LSI				C–H e C–H–O entre outros	
15	(CUI et al., 2016)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		CH ₄	

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
16	(GHARAGHEIZI, 2009a) ^b	LII				C-H, C-H-O, entre outros	
17	(GHARAGHEIZI, 2009b) ^b	LSI				C-H, C-H-O, entre outros	
18	(JONES; KENNEDY, 1943)	LII LSI			N ₂ , CO ₂	C ₄ H ₆	
19	(JONES; KENNEDY, 1938)	LII LSI			N ₂ , CO ₂	C ₃ H ₆	
20	(JONES; BEATTIE, 1934)	LII LSI				C ₄ H ₆ O, C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₆ O/C ₂ H ₆ O
21	(JONES; MILLER; SEAMAN, 1933)	LII LSI				C ₂ H ₄ O ₂	
22	(JONES; KENNEDY, 1930)	LII LSI			N ₂ , CO ₂	C ₂ H ₄	
23	(FLASINSKA; FRACZAK; PIOTROWSKI, 2012)	LII LSI				C ₆ H ₁₂ , C ₇ H ₁₆	
24	(FURNO; MARTINDILL; ZABETAKIS, 1962) ^k	LII				H ₄ N ₂ , C ₇ H ₁₆ , C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , C ₈ H ₁₀ , C ₉ H ₁₂	
25	(GLASSMAN; YETTER, 2008)	LII LSI				C-H, C-H-O, entre outros	
26	(GOETHALS et al., 1999)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		C ₇ H ₈	
27	(GRUNE et al., 2015)	LII LSI	LII LSI		N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	CO, H ₂	CO/H ₂
28	(HOLMSTEDT, 1971) ^k	LSI		LSI	He, Ne, Ar	H ₂	
29	(HU et al., 2014) ^k	LII LSI			CO ₂	CH ₄	
30	(HUSTAD; SONJU, 1988)	LII	LII		N ₂	CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , H ₂ e CO	CO/H ₂ , CO/H ₂ /CH ₄ , CO/C ₄ H ₁₀ .

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
31	(KARIM; WIERZBA; BOON, 1985)	LII			N ₂ , CO ₂	CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂	H ₂ / vários ^c , Outras misturas dos compostos listados.
32	(KARIM; WIERZBA; BOON, 1984)	LII	LII			CH ₄ , H ₂ e CO	
33	(KONDO; TAKIZAWA; TOKUHASHI, 2013)	LII LSI			HFC-134a, HFC-125	NH ₃	NH ₃ /HFO-1234yf, NH ₃ /HFO-1234ze.
34	(KONDO; TAKIZAWA; TOKUHASHI, 2012)	LII LSI	LII LSI			NH ₃ , C–H–F.	
35	(KONDO et al., 2011a)	LII LSI	LII LSI			CH ₄ , C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₆ O ^a , C ₂ H ₄ O ₂ , HFC-152a, CO, NH ₃	
36	(KONDO et al., 2011b)	LII LSI		LII LSI		CH ₄ , HFO-1234yf, HFC-32	
37	(KONDO et al., 2009)	LII LSI				C–H–F	
38	(KONDO; TAKIZAWA; TOKUHASHI, 2013)	LII LSI			HFC-125	CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₄ O ₂	
39	(KONDO et al., 2008)	LII LSI				CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₆ O ^a , C ₂ H ₄ O ₂ , C ₂ H ₄ F ₂ , CO, NH ₃	Varias misturas dos compostos listados.
40	(KONDO et al., 2007)	LII LSI			N ₂ , CO ₂ , CHCl ₃ , HFC-125	C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈ /i-C ₄ H ₁₀
41	(KONDO et al., 2006b)	LII LSI			N ₂	CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₆ O ^a , C ₂ H ₄ O ₂ , C ₂ H ₄ F ₂ , NH ₃	

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
42	(KONDO et al., 2006c)	LII LSI			CO ₂	CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₆ O, C ₂ H ₄ O ₂ , C ₂ H ₄ F ₂ , NH ₃	
43	(KONDO et al., 2006a)	LII LSI				C–H–F, C–H–Cl, entre outros	
44	(KONDO et al., 2004)	LII LSI				C–H–F, C–H–Cl, entre outros.	
45	(KONDO; TAKAHASHI; TOKUHASHI, 2003)	LII LSI				C–H, C–H–O, C–H– N, C–H–N–O	
46	(KUCHTA, 1985) ^d	LII LSI			N ₂ , CO ₂	C–H, C–H–F, entre outros	
47	(LAZZÚS, 2011) ^b	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
48	(LEWIS; VON ELBE, 1961)	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
49	(LI et al., 2011a)	LII LSI	LII LSI		N ₂	CH ₄	
50	(LI et al., 2011b)	LII LSI			C ₂ H ₂ F ₄	R-290, R-152a (refrigerantes)	
51	(LIAO et al., 2005a)	LII LSI			EGR	GN	
52	(LIAO et al., 2005b)	LII LSI			N ₂ , CO ₂	GN	
53	(LIDE, 2003)	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
54	(LIU; ZHANG, 2014)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		H ₂	
55	(MARMENTINI VIVAS; ZANOELO, 2011)	LII LSI				GLP, gasolina, diesel, bioetanol, biodiesel	Gasolina/bioetanol, Diesel/biodiesel.

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
56	(MCALLISTER; CHEN; FERNANDEZ-PELLO, 2011)	LII LSI				C-H, C-H-O, entre outros	
57	(MIAO; LU; HUANG, 2011)	LII LSI				GN, CH ₄ , H ₂	GN/H ₂ , CH ₄ /H ₂
58	(MISHRA; RAHMAN, 2003)	LII LSI			N ₂	GLP	
59	(MUTH, 1963)	LII LSI		LII LSI		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , C ₅ H ₁₂ , C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆	
60	(NAEGELI; WEATHERFORD, 1989)	LII LSI	LII LSI	LII LSI		C-H e C-H-O	
61	(KUBIAS; MICHAELS, 1994)	LII LSI				C-H, C-H-O, entre outros	
62	(OHTANI, 2004a)	LII LSI			N ₂	C ₂ F ₆ , C ₄ F ₁₀ , C ₆ F ₁₄ , C ₈ F ₁₈	Misturas binárias com SiH ₄ .
63	(OHTANI, 2004b) ^k	LII LSI			N ₂	C ₂ F ₆ , C ₄ F ₁₀ , C ₆ H ₁₄ , C ₈ F ₁₈	
64	(OHTANI et al., 1989)	LII LSI			N ₂	AsH ₃ , H ₃ P	
65	(PAN et al., 2009a) ^b	LII				C-H, C-H-O, entre outros	
66	(PFAHL et al., 2000) ^k	LII LSI			N ₂	CH ₄ , NH ₃ , H ₂	Varias misturas dos compostos listados.
67	(RARATA GRZEGORZ, SZYMCSYK JACEK, 2009) ^k	LSI	LII LSI	LII LSI		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀	
68	(ROLINGSON et al., 1960)	LSI	LSI			CH ₄ , NH ₃	
69	(ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2010)	LII	LII.			C-H e C-H-O	
70	(SCOTT et al., 1965)	LII LSI		LII LSI	N ₂ , CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₂
71	(SHOSHIN; GOEY, 2010) ^g	LII				CH ₄	CH ₄ /H ₂

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
72	(TAKAHASHI et al., 2003) ^g	LII LSI				CH ₄ , C ₃ H ₈ ,	
73	(TERPSTRA, 2012) ^g	LII LSI	LII LSI		N ₂ , CO ₂ , He, Ar	H ₂	
74	(URBEN, 2007)	LII LSI				C–H, C–H–O, entre outros	
75	(VAN DEN SCHOOR et al., 2009) ^d	LII LSI	LII LSI		N ₂	CO, H ₂	CO/H ₂
76	(VAN DEN SCHOOR et al., 2008)	LII LSI				CH ₄ , H ₂	CH ₄ /H ₂ .
77	(VAN DEN SCHOOR, 2007)	LSI	LSI	LSI		C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	
78	(VAN DEN SCHOOR; VERPLAETSEN; BERGHMANS, 2007)	LSI	LSI	LSI		C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	
79	(VAN DEN SCHOOR et al., 2007) ^l	LII LSI			N ₂	C ₂ H ₄ , H ₂	C ₂ H ₄ /H ₂
80	(VAN DEN SCHOOR; VERPLAETSEN, 2007)	LSI	LSI	LSI		CH ₄ , H ₂	CH ₄ /H ₂
81	Van den Schoor e Verplaetsen (2006).	LSI	LSI	LSI		C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	
82	(VANDERSTRAETEN et al., 1997)	LSI	LSI	LSI		CH ₄	
83	(WEN et al., 2001)	LII LSI		LII LSI		C ₈ H ₁₀	
84	(WHITE, 1925a)	LII LSI	LII LSI			CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , n-C ₅ H ₁₂ , CO, H ₂	
85	(WHITE, 1925b)	LII LSI				CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂ S, NH ₃ , H ₂	CH ₄ / vários ^c , H ₂ / vários ^c .
86	(WHITE, 1922a)	LII LSI				C ₄ H ₁₀ O, C ₃ H ₆ O, C ₆ H ₆	
87	(WHITE, 1922b)	LII LSI	LII LSI			NH ₃	

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (continuação)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
88	(WHITE; PRICE, 1919)	LII LSI				C ₄ H ₁₀ O, C ₂ H ₆ O, C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O/C ₂ H ₆ O
89	(WIERZBA; WANG, 2006)	LII LSI	LII LSI			CH ₄ , CO, H ₂	CH ₄ /CO/H ₂
90	(WIERZBA; KILCHYK, 2001)	LII LSI	LII LSI		H ₂ O	CO, H ₂	CO/H ₂ .
91	(WIERZBA; ALE, 2000)	LSI	LSI			CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , H ₂	H ₂ / vários ^c
92	(WIERZBA; ALE, 1998) ^j	LII LSI	LII LSI			H ₂	
93	(WIERZBA; HARRIS; KARIM, 1992)	LSI	LSI			CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , H ₂	H ₂ /CH ₄ , H ₂ /C ₂ H ₄ , H ₂ /C ₃ H ₈ .
94	(WU et al., 2013)	LII LSI	LII LSI		H ₂ O ^e	R1150 (C ₂ H ₄)	
95	(YANG; WU; TIAN, 2015)	LII LSI			R1234ze	R161, R152a	
96	(ZABETAKIS, 1965)	LII LSI	LII LSI		N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	C–H e C–H–O entre outros	
97	(ZABETAKIS; SCOTT; JONES, 1951)	LII	LII			C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , n- C ₈ H ₁₈ , i-C ₈ H ₁₈ , C ₉ H ₂₀ , C ₁₀ H ₂₂	
98	(ZHANG; MENG; WU, 2014)	LII LSI			N ₂ , CO ₂ , HCFC-22, HFC-134 ^a , HFC-227ea	C ₂ H ₆ O ^a	
99	(ZHAO, 2011)	LII LSI			N ₂	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , n- C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	CH ₄ /C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ , CH ₄ /C ₂ H ₄ , C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆ .
100	(ZHAO; ROGERS; MANNAN, 2010)	LII				CH ₄ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂	CH ₄ / vários ^c , C ₂ H ₄ / vários ^c .
101	(ZHAO; ROGERS; SAM MANNAN, 2009)	LII LSI				CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₂	CH ₄ /vários ^c , C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆ , C ₂ H ₄ /C ₂ H ₂ .

Tabela 2.2. Listado de referências que apresentam dados experimentais de limites de inflamabilidade (conclusão)

Nº	Referência	Limites de inflamabilidade	Efeito da Temperatura	Efeito da Pressão	Efeito de diluentes	Compostos	Misturas
102	(ZHAO, 2008)	LII LSI				CH ₄ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂	CH ₄ / vários ^c C ₂ H ₄ / vários ^c
103	(ZLOCHOWER; GREEN, 2009) ^d	LII LSI				CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂	CH ₄ / vários ^c .
LII: Limite inferior de inflamabilidade LSI: Limite superior de inflamabilidade GN: Gás natural EGR: Gás de exaustão. GLP: Gás liquefeito de petróleo.			^a Éter metílico. ^b Dados são apresentados no material complementar. ^c Mistura binaria com diferentes compostos. ^d Dados de concentração limite de oxigênio. ^e Ar umidificado.		ⁱ Etanol anidro e hidratado, respectivamente. ^g Diferentes configurações. ^h Diferentes geometrias da câmara de combustão. ^j O efeito do tempo de residência foi avaliado. ^k Oxigênio (ou algum outro gás) foi o meio reagente. ^l Limites determinados a 2,5 bar.		

Fonte: Produção do próprio autor

2.4. MÉTODOS PARA ESTIMAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Existem diversos métodos desenvolvidos com o propósito de realizar estimativas dos LI. Há um maior número de métodos para calcular o LII que aqueles disponíveis para calcular o LSI. Todos os métodos estudados nesta seção precisaram de uma quantidade de dados experimentais para determinar os valores empíricos que permitem o cálculo dos LI.

2.4.1. Métodos para determinar o limite inferior de inflamabilidade

Os métodos para determinar o LII podem ser agrupados em dois tipos:

- a) Métodos que utilizam contribuições de grupos moleculares, propriedades quantitativas moleculares e redes neurais: Utilizam dados da estrutura molecular do composto como variáveis de entrada e aplicam técnicas de regressão para determinar o LII a partir dessas variáveis de entrada. O processo de combustão não é estudado.
- b) Métodos que utilizam uma temperatura de chama adiabática calculada: Aplicam conceitos básicos da teoria de combustão para determinar o LII. Supõe-se que a temperatura de chama adiabática no LII é conhecida de alguma forma.

Seaton (1991) desenvolveu um método baseado na contribuição de grupos moleculares de segunda ordem (*second order group contribution method*). As variáveis de entrada foram 38 grupos moleculares, considerando 150 compostos inflamáveis.

Kondo et al. (2001) desenvolveram um método para determinar o LII (e LSI) com uma correlação que utiliza 17 coeficientes determinados utilizando dados experimentais. No total foram considerados 238 compostos inflamáveis.

Gharagheizi (2008) desenvolveu um método baseado em propriedades quantitativas moleculares, considerando 1056 compostos inflamáveis. As propriedades devem ser determinadas por cálculos prévios, ou procuradas no site do grupo de pesquisa *Milano Chemometrics and QSAR research group* (http://michem.disat.unimib.it/mole_db/). A correlação, apresentada na Eq. (2.19), determina os LII em porcentagem.

$$LII = 0,76022(\pm 0,02376) - 3,57754(\pm 0,11093)PW5 - 1,47971(\pm 0,02774)AAC + 8,57528(\pm 0,08999)SIC0 - 0,01981(\pm 0,000227)MLOGP \quad (2.19)$$

Pan et al. (2009) também utilizaram propriedades quantitativas moleculares para desenvolver um método que permite estimar os LII. As propriedades relevantes foram a PW5, a AAC, a SIC0 e a GATS1v. As três primeiras propriedades foram também relevantes para Gharagheizi (2008). O número total de compostos foi 1038.

Gharagheizi (2009a) apresenta um método baseado em contribuições de grupos moleculares e redes neurais. O modelo inclui um conjunto de 105 grupos moleculares e foi desenvolvido utilizando a ferramenta de redes neurais do software MATLAB. Esse tipo de modelo não fornece uma única correlação, o autor do mencionado trabalho disponibiliza o arquivo com a rede neural obtida via correio eletrônico. O número total de compostos foi 1057.

Lazzús (2011) e Albahri (2013) desenvolveram métodos baseados em redes neurais utilizando contribuições de grupos moleculares. O primeiro utilizou 42 e o segundo 30 grupos moleculares. Em ambos trabalhos foram desenvolvidas redes neurais no software MATLAB. Lazzús (2011) considerou 418 compostos inflamáveis e Albahri (2013) 472 compostos. Num estudo prévio Albahri (2003) desenvolveu um método para determinar o LII a partir de contribuições de grupos moleculares, considerou 454 compostos e 19 grupos moleculares para determinar uma correlação.

Bagheri et al. (2012) obtiveram a correlação apresentada na Eq. (2.20) para determinar o LII em função de três propriedades quantitativas moleculares ($VEv2$, Me^7 , $BIC0^4$).

$$LFL = \frac{-1,857(\pm 0,028) + 5,279(\pm 0,063)VEv2}{+1,226(\pm 0,017)Me^7 + 18,648(\pm 2,241)BIC0^4} \quad (2.20)$$

Os métodos que utilizam a temperatura de chama adiabática calculada consideram uma reação de combustão completa, como aquela apresentada na Eq. (2.7). Se a combustão for adiabática, e a temperatura de chama adiabática for conhecida, então, é possível resolver a equação de conservação da energia para determinar o número de mols de oxigênio nos reagentes (v_{ar}^{LII}). Uma vez que o valor de v_{ar}^{LII} for determinado, este é utilizado para determinar o valor do LII. Os autores que aplicaram este método geralmente utilizam um valor médio da temperatura de chama adiabática, o mesmo que é determinado utilizando os valores experimentais do LII de diferentes compostos.

Vidal et al. (2006) determinaram um valor de 1590,29 K para os alcanos (C_nH_{2n+2}) e 1610,50 K para os alquenos (C_nH_{2n}) e alquinos (C_nH_{2n-2}). Os compostos considerados foram 24 alcanos, 8 alquenos e 2 alquinos.

O conceito dos limites de inflamabilidade “adiabáticos” foi proposto por Di Benedetto (2013). Segundo este conceito os limites devem ser calculados considerando as perdas de calor. Porém, no mencionado trabalho não foi apresentado um procedimento para estimar ditas perdas e assumido que as temperaturas de chama nos limites de inflamabilidade eram conhecidas. Rowley et al. (2011) desenvolveram uma correlação, baseada em contribuições de grupos moleculares, para determinar a temperatura de chama adiabática no limite inferior de inflamabilidade.

Os coeficientes de correlação elevados ao quadrado (R^2) e as médias do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) obtidos com os métodos para estimar o LII são apresentados na Tabela 2.3. Maiores detalhes sobre o R^2 e o MVAER são apresentados no item 7 do presente trabalho.

Tabela 2.3. Valores de R^2 e de MVAER obtidos com os métodos para determinar os LII

Referência	Compostos	R^2	MVAER(%)
(SEATON, 1991)	150	0,9904	5,13
(KONDO et al., 2001)	238	0,8665	18,06
(ALBAHRI, 2003)	472	0,93	4,10
(GHARAGHEIZI, 2008)	1056	0,9698	7,68
(GHARAGHEIZI, 2009b)	1057	0,9860	4,62
(PAN et al., 2009a)	1038	0,9787	5,60
(ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2011)	509	-	10,67
(LAZZÚS, 2011)	418	0,9876 e 0,9819 ^a	8,60 e 8,50 ^a
(BAGHERI et al., 2012)	1615	0,9295	15,29
(ALBAHRI, 2013)	543	0,9998	2,28

a) Valores correspondem aos conjuntos de correlação e de teste, respectivamente.

Fonte: Produção do próprio autor

2.4.2. Métodos para determinar o limite superior de inflamabilidade

Seaton (1991), cujo trabalho foi citado no caso dos LII, também desenvolveu um método para determinar o LSI, utilizando 38 grupos moleculares e considerando 139 compostos inflamáveis.

Lazzús (2011) desenvolveu uma rede neural que permite determinar o LSI, as variáveis de entrada foram 42 grupos moleculares e o número de compostos inflamáveis considerados foi de 418.

Albahri (2003) e Kondo et al. (2001) também desenvolveram métodos que permitem a determinação dos LSI. Albahri (2003) utilizou redes neurais e contribuições de grupos moleculares e considerou 477 compostos inflamáveis; por outro lado, Kondo et al. (2001) desenvolveram uma correlação e consideraram 238 compostos inflamáveis.

Gharagheizi (2009b) utilizou propriedades quantitativas moleculares para determinar o LSI, as propriedades podem ser obtidas no site do grupo de pesquisa *Milano Chemometrics and QSAR research group* (http://michem.disat.unimib.it/mole_db/). A correlação é apresentada na Eq. (2.21) e determina o LSI em porcentagem.

$$LSI = \frac{10,35415(\pm 0,31456) - 1,35486(\pm 0,08144) Jhetv}{-42,28779(\pm 0,144928) PW5 + 18,59571(\pm 0,62369) SIC0 + 0,98203(\pm 0,0703) MATS4m - 0,68363(\pm 0,03235) MLOGP} \quad (2.21)$$

Pan et al. (2009b) obtiveram duas correlações para calcular os LSI utilizando propriedades quantitativas moleculares. Originalmente o artigo apresentava estimativas para nove compostos com valores do LSI entre 100% a 55%, devido que as correlações apresentavam os maiores erros para esses compostos, na avaliação do modelo de Pan et al. (2009b) estes foram desconsiderados.

Vidal et al. (2004) apresentam um conjunto de métodos simples para determinar os limites de inflamabilidade; devido a que tais métodos não foram validados extensivamente eles não são apresentados no presente trabalho. Tong et al. (2009) também apresentam um método simplificado para estimar os limites de inflamabilidade; o método não foi validado com dados experimentais. Alguns desses métodos simplificados são também analisados por Coronado et al. (2012). Ma (2011) propôs uma teoria térmica para interpretar os LI. Na sua teoria, no limite de inflamabilidade (superior ou inferior), o calor absorvido pela mistura dos reagentes é igual ao calor liberado pelo combustível assumindo combustão completa no LII e

que todo o oxigênio é consumido formando produtos de combustão completa no LSI. Num trabalho posterior Ma et al. (2013) obtiveram correlações para determinar os LI aproveitando a teoria desenvolvida previamente; porém, a validação do método não foi realizada no referido trabalho.

Os coeficientes de correlação elevados ao quadrado (R^2) e as médias do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) obtidos com os métodos para estimar o LSI são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Valores de R^2 e de MVAER obtidos com os métodos para determinar os LSI

Referência	Compostos	R^2	MVAER(%)
(SEATON, 1991)	139	0,8862	9,72
(KONDO et al., 2001)	238	0,4197	19,14
(ALBAHRI, 2003)	477	0,96	11,8
(GHARAGHEIZI, 2009b)	865	0,9209	9,70
(PAN et al., 2009b)	579	0,7540	19,23
(LAZZÚS, 2011)	418	0,9780 e 0,9771 ^a	7,00 e 7,50 ^a

a) Valores correspondem aos conjuntos de correlação e de teste, respectivamente.

Fonte: Produção do próprio autor

2.5. LEI DE LE CHATELIER: LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE UMA MISTURA DE GASES INFLAMÁVEIS

A lei de Le Chatelier serve para determinar os LI de uma mistura de gases inflamáveis a partir do conhecimento dos LI individuais de cada gás. Carvalho e McQuay (2007) deduzem a Lei de Le Chatelier partindo do suposto de que se dois gases inflamáveis formam misturas com ar no LII e tais misturas fossem adicionadas, a mistura resultante se encontraria também no LII. Mashuga e Crowl (2000) apresentam uma dedução da Lei de Le Chatelier na qual é assumido que o número de mols dos reagentes e dos produtos são iguais. A consideração de Mashuga e Crowl (2000) não é necessária como será mostrado na presente seção.

Para deduzir a Lei de Le Chatelier considera-se a mistura de 1 mol do combustível A e $4,76v_{ar,A}^{LI}$ mols de ar na proporção do limite de inflamabilidade (inferior ou superior), as condições de pressão e temperatura consideram-se conhecidas.

Assumindo um processo de combustão adiabático a pressão constante, a equação de conservação da energia para a reação de combustão pode ser escrita como mostrado na Eq.

(2.22), na qual, o nitrogênio e oxigênio em excesso são inertes que foram separados do restante das espécies nos produtos (n_j) . O número de mols de oxigênio em excesso é representado por $v_{ar,A}^*$ e define-se o fator de reação do oxigênio (α) como um parâmetro que toma o valor de zero ou um. O α vale zero no LSI, dado que todo o oxigênio irá reagir, e vale um no LII, dado que haverá oxigênio em excesso. Isolando o número de mols de oxigênio $(v_{ar,A}^{LI})$ na Eq. (2.22) é obtida a Eq. (2.23).

$$\bar{h}_A + v_{ar,A}^{LI} (\bar{h}_{O_2} + 3,76\bar{h}_{N_2}) = \sum_A n_j \bar{h}_j + 3,76v_{ar,A}^{LI} \bar{h}_{N_{2,A}} + \alpha v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_{2,A}} \quad (2.22)$$

$$v_{ar,A}^{LI} = \frac{\bar{h}_A - \sum_A n_j \bar{h}_j - \alpha v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_{2,A}}}{3,76\bar{h}_{N_{2,A}} - (\bar{h}_{O_{2,R}} + 3,76\bar{h}_{N_{2,R}})} \quad (2.23)$$

Em geral as entalpias absolutas podem ser substituídas pela soma da entalpia sensível $(\Delta \bar{h}_i)$ e da entalpia de formação $(\bar{h}_{f,i}^0)$, no caso dos elementos as entalpias absolutas são iguais às entalpias sensíveis. Se os reagentes se encontram na temperatura T_0 é possível escolher uma temperatura de referência igual a T_0 . Para manter o caráter geral da dedução, as entalpias de formação são determinadas nessa temperatura, de forma que as entalpias sensíveis dos reagentes valem zero.

Determina-se o LI substituindo a Eq. (2.23) na Eq. (2.1) sem utilizar porcentagens; logo, invertendo ambos os lados e multiplicando vezes y_A a Eq. (2.24) é obtida.

$$\frac{y_A}{LI_A} = y_A + 4,76y_A \left(\frac{H_{C,A} - \left[\sum_A n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_{2,A}} \right]}{3,76\bar{h}_{N_{2,A}}} \right) \quad (2.24)$$

Na Eq. (2.24) aparece o calor liberado na combustão $(H_{C,A})$:

$$H_{C,A} = \bar{h}_{f,A}^0 - \sum_A n_j \bar{h}_{f,j}^0 \quad (2.25)$$

O mesmo resultado pode ser obtido para um gás inflamável B nas mesmas condições e com as mesmas considerações. Somando tal resultado com a Eq. (2.24):

$$\frac{y_A}{LI_A} + \frac{y_B}{LI_B} = y_A + y_B + 4,76 \left[y_A \frac{H_{C,A} - \left[\sum_A n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_2,A} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,A}} + y_B \frac{H_{C,B} - \left[\sum_B n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,B}^* \bar{h}_{O_2,B} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,B}} \right] \quad (2.26)$$

Considera-se agora que o gás C é uma mistura formada pelos gases A e B, e que y_A e y_B são as frações molares respectivas. Aplicando ao gás C o mesmo procedimento mostrado para o gás A, o seguinte resultado é obtido:

$$\frac{1}{LI_C} = 1 + 4,76 \left(\frac{H_{C,C} - \left[\sum_C n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,C}^* \bar{h}_{O_2,C} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,C}} \right) \quad (2.27)$$

Em condições adiabáticas o termo entre parêntesis determina o número de mols de oxigênio (v_{ar}^{LI}). O mesmo que é a razão entre duas energias:

$H_{C,C} - \left[\sum_C n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,C}^* \bar{h}_{O_2,C} \right]$	:	Parcela do calor liberado que não foi utilizada para aumentar a entalpia das espécies produzidas na reação de combustão ou o oxigênio em excesso.
$3,76 \bar{h}_{N_2,C}$	:	Parcela do calor liberado que foi utilizada para aumentar a entalpia de 3,76 mols de nitrogênio.

A condição necessária para que a Lei de Le Chatelier se cumpra, pode ser formulada observando que os termos entre parêntesis das Eqs. (2.24) e (2.27) são iguais ao número de mols de oxigênio no LI:

Dois gases inflamáveis A e B apresentam $v_{ar,A}^{LI}$ e $v_{ar,B}^{LI}$ número de mols de oxigênio no limite de inflamabilidade, respectivamente e estes são misturados formando o gás C, com frações molares y_A e y_B , respectivamente; logo, nas mesmas condições de pressão e temperatura, o gás C apresentará $v_{ar,C}^{LI} = y_A v_{ar,A}^{LI} + y_B v_{ar,B}^{LI}$ número de mols de oxigênio no limite de inflamabilidade.

Aplicando a consideração anterior a Eq. (2.28) é obtida.

$$\frac{H_{C,C} - \left[\sum_C n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,C}^* \bar{h}_{O_2,C} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,C}} = y_A \left(\frac{H_{C,A} - \left[\sum_A n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_2,A} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,A}} \right) + y_B \left(\frac{H_{C,B} - \left[\sum_B n_j \Delta \bar{h}_j + \alpha v_{ar,B}^* \bar{h}_{O_2,B} \right]}{3,76 \bar{h}_{N_2,B}} \right) \quad (2.28)$$

A Eq. (2.28) estabelece a condição implícita na Lei de Le Chatelier para uma mistura binária de gases inflamáveis. Substituindo a Eq. (2.28) na Eq. (2.26), comparando com a Eq. (2.27) e rearranjando:

$$LI_C = \frac{1}{\frac{y_A}{LI_A} + \frac{y_B}{LI_B}} \quad (2.29)$$

O procedimento anterior estabelece a Lei de Le Chatelier para uma mistura binária de gases inflamáveis. Le Chatelier obteve empiricamente o resultado estabelecido pela Eq. (2.29) a partir da determinação experimental dos LII de misturas de metano com outros hidrocarbonetos (MASHUGA; CROWL, 2000).

É possível repetir o procedimento anterior com qualquer número de gases inflamáveis formando uma mistura, para tal caso é obtida a forma geral da Lei de Le Chatelier que estabelece o seguinte:

Um conjunto de N gases inflamáveis apresentam $v_{ar,i}^{LI}$ número de mols de oxigênio no limite de inflamabilidade, respectivamente e estes são misturados formando o gás C , com frações molares y_i , respectivamente; logo, nas mesmas condições de pressão e temperatura, o gás C apresentará $v_{ar,C}^{LI} = \sum y_i v_{ar,i}^{LI}$ número de mols de oxigênio no limite de inflamabilidade.

A forma geral da Lei de Le Chatelier é mostrada na Eq. (2.30). Equivalentemente, a forma geral da Lei de Le Chatelier pode ser apresentada em termos do número de mols de oxigênio como mostrado na Eq. (2.31).

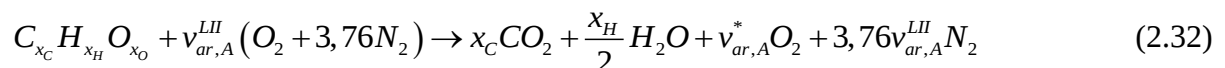
$$LI_{mis} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{LI_i}} \quad (2.30)$$

$$v_{ar,mis}^{LI} = \sum_{i=1}^N y_i v_{ar,i}^{LI} \quad (2.31)$$

A Lei de Le Chatelier, além de determinar os limites de inflamabilidade de uma mistura, poderia ter uma importância ainda maior já que se ela se cumpre é possível afirmar que os limites de inflamabilidade são propriedades fundamentais dos gases inflamáveis. Para esclarecer melhor tal afirmação a Lei de Le Chatelier será analisada separadamente para o LII e para o LSI.

2.5.1. A Lei de Le Chatelier aplicada ao LII

A dedução geral da Lei de Le Chatelier foi dada no início desta seção e serve para ambos os limites de inflamabilidade. Agora será apresentada uma dedução particular para o LII. Dado que no LII há oxigênio suficiente para a combustão completa do combustível, a reação dada na Eq. (2.32) representará o processo de combustão.



Aplicando a Eq. (2.23) á reação dada na Eq. (2.32), o seguinte resultado é obtido:

$$v_{ar,A}^{LII} = \frac{H_{C,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - x_{C,A} \frac{\Delta\bar{h}_{CO_2,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - \frac{x_{H,A}}{2} \frac{\Delta\bar{h}_{H_2O,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - \frac{v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_2,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} \quad (2.33)$$

Considerando a mistura C dos gases inflamáveis A e B, a Lei de Le Chatelier estabelece a proporcionalidade do número de mols de oxigênio como foi mostrado na Eq. (2.28). Escrevendo a Eq. (2.33) para os gases A, B e a mistura C, o resultado apresentado na Eq. (2.34) será obtido.

$$\begin{aligned} \frac{H_{C,C}}{3,76\bar{h}_{N_2,C}} - x_{C,C} \frac{\Delta\bar{h}_{CO_2,C}}{3,76\bar{h}_{N_2,C}} - \frac{x_{H,C}}{2} \frac{\Delta\bar{h}_{H_2O,C}}{3,76\bar{h}_{N_2,C}} - \frac{v_{ar,C}^* \bar{h}_{O_2,C}}{3,76\bar{h}_{N_2,C}} = \\ y_A \left(\frac{H_{C,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - x_{C,A} \frac{\Delta\bar{h}_{CO_2,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - \frac{x_{H,A}}{2} \frac{\Delta\bar{h}_{H_2O,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} - \frac{v_{ar,A}^* \bar{h}_{O_2,A}}{3,76\bar{h}_{N_2,A}} \right) \\ + y_B \left(\frac{H_{C,B}}{3,76\bar{h}_{N_2,B}} - x_{C,B} \frac{\Delta\bar{h}_{CO_2,B}}{3,76\bar{h}_{N_2,B}} - \frac{x_{H,B}}{2} \frac{\Delta\bar{h}_{H_2O,B}}{3,76\bar{h}_{N_2,B}} - \frac{v_{ar,B}^* \bar{h}_{O_2,B}}{3,76\bar{h}_{N_2,B}} \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Para aprofundar na aplicação da condição da Lei de Le Chatelier considera-se uma mistura de 50% de CH₄ com 50% de C₂H₄. Os LII experimentais foram de 3,55%, 4,90% e 2,74% para a mistura, o CH₄ e o C₂H₄, respectivamente (KONDO et al., 2008). Aplicando a Lei de Le Chatelier o LII da mistura é 3,51, sendo o erro relativo de apenas 0,99%. As temperaturas de chama adiabática e outros parâmetros importantes são apresentados na Tabela 2.5, na qual, se verificam as seguintes observações:

- i. As temperaturas de chama adiabática nos LII se distribuem proporcionalmente, sendo os fatores de proporcionalidade as frações molares.

$$T_{LII,C} \cong y_A T_{LII,A} + y_B T_{LII,B} \quad (2.35)$$

- ii. Como consequência da relação mostrada na Eq. (2.35) se verifica a igualdade da Eq. (2.34).

Tabela 2.5. Parâmetros para verificar a Lei de Le Chatelier no LII

Parâmetro		Metano	Etileno	0,5CH ₄ +0,5C ₂ H ₄
T_{LII}	K	1462	1385	1423
H_C	kJ/mol	802,29	1323,14	1062,73
$\Delta \bar{h}_{CO_2}$	kJ/mol	59,507	55,046	57,242
$\Delta \bar{h}_{H_2O}$	kJ/mol	46,417	42,837	44,594
h_{O_2}	kJ/mol	39,227	36,428	37,807
h_{N_2}	kJ/mol	37,082	34,419	35,731
v_{ar}^*	mol	2,078	4,458	3,208
$\frac{H_C}{3,76h_{N_2}}$	-	5,644	10,223	7,910
$\frac{\Delta \bar{h}_{CO_2}}{3,76h_{N_2}}$	-	0,427	0,426	0,427
$\frac{\Delta \bar{h}_{H_2O}}{3,76h_{N_2}}$	-	0,332	0,331	0,331
$\frac{v_{ar,A}^* h_{O_2}}{3,76h_{N_2}}$	-	0,584	1,254	0,902

Fonte: Produção do próprio autor

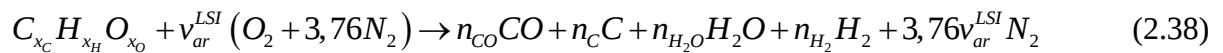
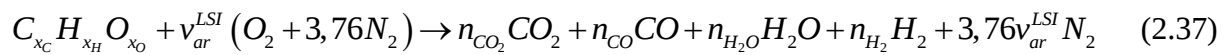
Na sua demonstração Mashuga e Crowl (2000) assumem que as temperaturas de chama adiabática são iguais; porém, essa consideração não se verifica na prática. O resultado apresentado na Eq. (2.35) pode ser estendido a um número N de gases inflamáveis que formam uma mistura, como mostrado na Eq. (2.36).

$$T_{LII, \text{mis}} \cong \sum y_i T_{LII, i} \quad (2.36)$$

A condição apresentada na Eq. (2.36) representa uma particularidade do LII, tal condição não se verifica no LSI, como será mostrado na seguinte seção. A condição geral da Lei de Le Chatelier é aquela apresentada na Eq. (2.31), que estabelece uma relação de proporcionalidade entre o número de mols de oxigênio no LI.

2.5.2. A Lei de Le Chatelier aplicada ao LSI

Para representar a combustão de um gás inflamável no LSI diferentes reações podem ser assumidas. Isso devido à falta de oxigênio para a combustão completa. Por exemplo, no caso do metano o LSI é 15% (ZABETAKIS, 1965) e a reação mostrada na Eq. (2.37) representa o processo de combustão no equilíbrio termodinâmico; por outro lado, no caso do etileno o LSI é 36% (ZABETAKIS, 1965) e a Eq. (2.38) representa o processo de combustão no equilíbrio termodinâmico.



As discrepâncias mais significativas entre a Lei de Le Chatelier e os dados experimentais aparecem para o caso do LSI, serão mostrados dois casos: um primeiro caso no qual a condição estabelecida na Eq. (2.31) é satisfeita, e um segundo caso no qual tal condição não é satisfeita.

- a) Para a mistura binária de 62,5% de C_2H_4 e 37,5% de C_3H_6 Zhao et al. (2009) obterem os valores de 17,31, 30,61% e 10,25% para os LSI da mistura, do C_2H_4 e do C_3H_6 , respectivamente. Aplicando a Lei de Le Chatelier um LSI de 17,54% é obtido, sendo o erro relativo de 1,31%. Depois de aplicar a equação de conservação da energia e a condição de equilíbrio termodinâmico, nos respectivos LSI experimentais, as temperaturas de chama adiabática obtidas foram 1258,4 K para C_2H_4 ; 1550,2 K para C_3H_6 ; e 1307,8 K para a mistura. Embora a Lei de Le Chatelier determine o LSI com exatidão, a Eq. (2.36) não se verifica. Por outro lado, verifica-se a condição apresentada na Eq. (2.31).

$$v_{ar,mis}^{LSI} \cong 0,625v_{ar,C_2H_4}^{LSI} + 0,375v_{ar,C_3H_6}^{LSI}$$

- b) Para a mistura binária de 50% de CH_4 e 50% de C_2H_2 Zhao et al. (2009) obterem os valores de 46,07%, 15,80% e 77,31% para os LSI da mistura, do CH_4 e do C_2H_2 , respectivamente. Aplicando a Lei de Le Chatelier um LSI de 26,24% é obtido, neste caso o erro relativo é 43,04%. Depois de aplicar a equação de conservação da energia e a

condição de equilíbrio termodinâmico, nos respectivos LSI experimentais, as temperaturas de chama adiabática obtidas foram 1701,6 K para CH₄; 3033,2 K para C₂H₂; e 1482,6 K para a mistura. As condições apresentadas nas Eqs. (2.31) e (2.36) não se verificam.

$$v_{ar,mis}^{LSI} < 0,5v_{ar,CH_4}^{LSI} + 0,5v_{ar,C_2H_2}^{LSI}$$

É importante lembrar o dito na seção 2.3 referente à possibilidade de determinar os limites de inflamabilidade com propagação de chama para acima (*upward*) ou para abaixo (*downward*), pois essa configuração experimental irá afetar o desempenho da Lei de Le Chatelier no LSI. Na Tabela 2.6 são apresentados os valores do LSI de misturas de metano–acetileno e hidrogênio–etileno determinados considerando propagação de chama para acima e para abaixo.

Tabela 2.6. LSI de misturas metano–acetileno e hidrogênio–etileno

Mistura		Propagação de chama para acima (<i>upward</i>)		Propagação de chama para abaixo (<i>downward</i>)	
CH ₄	C ₂ H ₂	$LSI_{exp} (%)$	$LSI_{calc} (%)^*$	$LSI_{exp} (%)$	$LSI_{calc} (%)^*$
100	0	14,25	-	13,25	-
75	25	23,40	17,91	15,70	16,52
50	50	47,00	24,10	20,40	21,93
25	75	58,00	36,82	31,20	32,60
0	100	78,00	-	63,50	-
H ₂	C ₂ H ₄	$LSI_{exp} (%)$	$LSI_{calc} (%)^*$	$LSI_{exp} (%)$	$LSI_{calc} (%)^*$
100	0	74,50	-	74,00	-
75	25	42,00	56,90	34,00	37,77
50	50	36,50	46,03	23,50	25,36
25	75	33,50	38,64	18,90	19,08
0	100	33,30	-	15,30	-

*Calculado utilizando a Lei de Le Chatelier.

Fonte: Adaptado de (WHITE, 1925b)

Os dados apresentados na Tabela 2.6 mostram que a Lei de Le Chatelier determina com precisão os LSI determinados com propagação de chama para abaixo. Deve ser observada a diferença existente entre os LSI do acetileno e do etileno para ambos os sentidos

de propagação de chama. No caso do acetileno o LSI – *upward* é quase 15% maior do que o LSI – *downward*, no caso do etileno o LSI – *upward* é quase o dobro do LSI – *downward*.

2.5.3. A Lei de Le Chatelier validada com dados experimentais

Para avaliar o desempenho da Lei de Le Chatelier foram considerados os dados experimentais disponíveis em diferentes referências. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.7 em forma resumida, nas Tabelas A.1 e A.2 do apêndice se apresentam os resultados para todas as misturas consideradas. A maior parte dos dados experimentais disponíveis corresponde a misturas binárias. No caso do LII houve 23 dados que correspondem a misturas de três gases inflamáveis; para o LSI houve 14 dados que correspondem a misturas de três gases inflamáveis. Não foram achados dados experimentais de misturas de mais de três gases inflamáveis. Na Tabela 2.7 são apresentadas duas avaliações para o limite superior de inflamabilidade, na primeira avaliação (LSI) foram considerados todos os dados experimentais disponíveis; na segunda avaliação (LSI*) foram desconsiderados os dados correspondentes às seguintes misturas:

- Éter dimetílico–amoníaco, éter dimetílico–monóxido de carbono, éter dimetílico–etileno–monóxido de carbono (KONDO et al., 2008); Hidrogênio–etileno, metano–acetileno, metano–sulfeto de hidrogênio, hidrogênio–sulfeto de hidrogênio, todos com propagação de chama para acima (WHITE, 1925b); Metano–acetileno (ZHAO; ROGERS; SAM MANNAN, 2009).

Os maiores erros foram obtidos para essas misturas, aparentemente alguns compostos são mais sensíveis ao critério de inflamabilidade adotado, ou ao sentido de propagação da chama. Os casos do acetileno e do etileno foram apresentados na Tabela 2.6. O éter dimetílico e o sulfeto de hidrogênio também são sensíveis ao sentido de propagação da chama.

Tabela 2.7. Validação da Lei de Le Chatelier com dados experimentais

Limite	Dados	MVAER(%)	R ²
LII	272	2,76	0,9870
LSI	217	8,28	0,8649
LSI*	167	5,00	0,9765

Fonte: Produção do próprio autor

Dos resultados apresentados na Tabela 2.7 conclui-se que a Lei de Le Chatelier apresenta boa precisão para determinar os LII de misturas binárias, sendo o MVAER igual a 2,76% e o R^2 igual a 0,9870.

No caso do LSI a Lei de Le Chatelier apresentou um melhor desempenho quando os compostos mais sensíveis ao sentido da propagação da chama foram removidos do conjunto de dados, alguns desses compostos são: acetileno, etileno, éter dimetílico e sulfeto hidrogênio. Não é possível descartar a existência de mais compostos que apresentem esta característica. Quando o critério visual e a propagação de chama para acima são adotados, é mais provável que a Lei de Le Chatelier apresente um pobre desempenho.

Para o LII a Lei de Le Chatelier apresenta um bom desempenho sem importar o critério de inflamabilidade ou o sentido de propagação da chama. Isso pode ser explicado a partir dos experimentos para determinar os LI do etanol, realizados no presente trabalho. No item 6.8 são apresentadas as sequências de imagens correspondentes aos testes para determinar o LII e o LSI do etanol. No LII é observado que a chama se propaga em ambas as direções, para acima e para abaixo, formando uma esfera que se expande até alcançar as paredes do vaso esférico. No LSI é observado que a chama se propaga somente para acima, formando um hemisfério que se expande até alcançar as paredes do vaso esférico.

Existem diferentes métodos empíricos e semi-empíricos para determinar os LI de misturas de gases inflamáveis, como aqueles desenvolvidos por Zhao et al. (2010) e por Kondo et al. (2008). Porém, a Lei de Le Chatelier é fiável para determinar o LII e pode ser aplicada para determinar o LSI de misturas inflamáveis sempre que estas não apresentem na sua composição um composto inflamável que seja muito sensível ao sentido de propagação da chama.

2.6. EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO INICIAIS SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

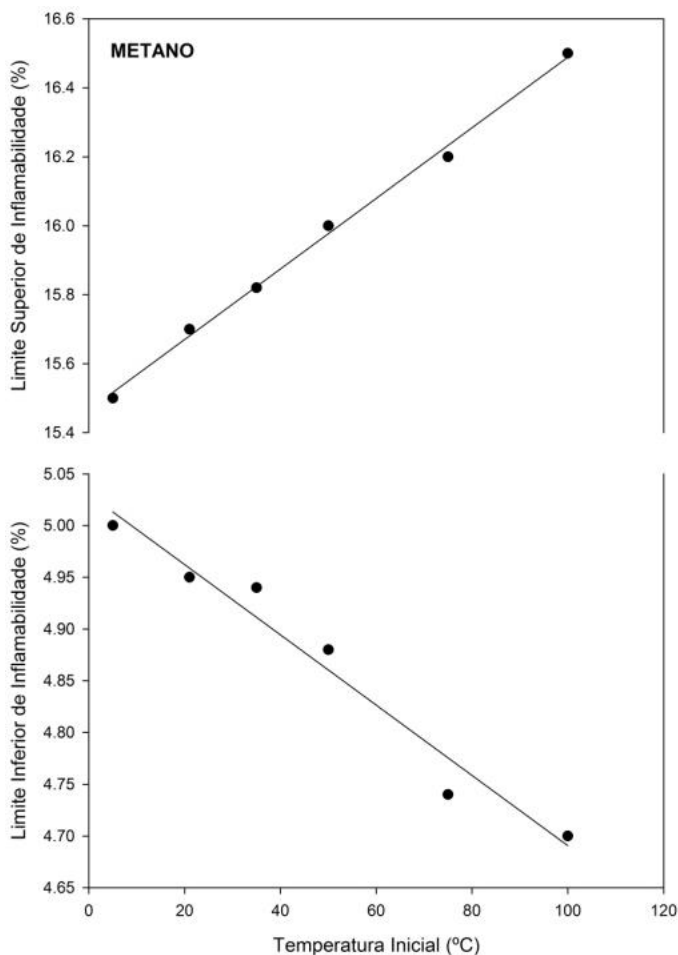
A pressão e a temperatura iniciais da mistura inflamável afetam o valor dos limites de inflamabilidade. Na presente seção serão discutidos esses efeitos.

2.6.1. Efeito da temperatura inicial da mistura sobre os limites de inflamabilidade

Se a pressão inicial for mantida constante os LI de um composto inflamável variam com a temperatura inicial. A variação dos limites com a temperatura inicial foi estudada por

Zabetakis (1965), Kondo et al. (2011a) e Coronado et al. (2014), entre outros. Na Figura 2.5 são apresentados os limites de inflamabilidade de metano em ar, na pressão atmosférica e para diferentes temperaturas iniciais da mistura.

Figura 2.5. Limites de inflamabilidade de metano em ar a diferentes temperaturas e 1 atm



Fonte: Adaptado de (KONDO et al., 2011a)

As seguintes observações são verificadas:

Observação 1: Os limites inferiores de inflamabilidade diminuem com o aumento da temperatura inicial da mistura. Na composição dos LII a mistura é pobre e em tais condições a suposição de combustão completa é razoável. Se a quantidade de ar em excesso for considerada como inerte, no LII há uma proporção suficiente do composto inflamável para manter a propagação da chama perante as perdas de calor. Portanto, quanto maior a temperatura inicial da mistura, menor será a proporção do composto inflamável necessária

para manter a propagação da chama dado que a entalpia dos reagentes e a taxa de geração de calor serão maiores.

Observação 2: Os limites superiores de inflamabilidade aumentam com o aumento da temperatura inicial da mistura. Na composição dos LSI a mistura é rica e há composto inflamável em excesso, sendo a combustão incompleta. Para manter a propagação da chama é necessário que a taxa de geração de calor seja o suficientemente alta para vencer as perdas de calor. Se houver uma maior proporção de composto inflamável haverá também uma maior proporção de produtos de combustão incompleta, o calor liberado tende a ser menor quando a proporção do composto inflamável aumenta. Aumentar a temperatura inicial da mistura implica que a quantidade do composto inflamável pode também aumentar já que a taxa de geração de calor aumenta.

2.6.2. A Lei de Burgess – Weeler modificada: efeito da temperatura inicial

Na Figura 2.5 é observado que os LI apresentam uma dependência linear com a temperatura. Isso é também observado para outros compostos inflamáveis (ver itens 7.4 e 7.5). A modificação da Lei de Burgess – Weeler foi proposta por Zabetakis et al. (1958) e estabelece o seguinte:

Para um determinado combustível a soma do calor liberado no limite inferior de inflamabilidade e da energia adicionada para aumentar a temperatura da mistura de reagentes, desde a temperatura de referência até a temperatura do teste, é um valor constante.

Logo, a Lei de Burgess – Weeler, aplicada ao LII pode ser escrita como mostrado na Eq. (2.39), onde K_{LII} é uma constante, T_i é a temperatura inicial da mistura, LII_i é o limite inferior de inflamabilidade determinado na temperatura inicial T_i , a diferença de temperatura é $\Delta T_i = T_i - T_r$ e o calor liberado na combustão é obtido da Eq. (2.40).

$$\frac{LII_i}{100} H_C + \left[\frac{LII_i}{100} \bar{c}_{P,F} + \left(1 - \frac{LII_i}{100} \right) \bar{c}_{P,ar} \right] \Delta T_i = K_{LII} \quad (2.39)$$

$$H_C = \bar{h}_{f,F}^0 - x_C \bar{h}_{f,\text{CO}_2}^0 - \frac{x_H}{2} \bar{h}_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (2.40)$$

Consideram-se as temperaturas iniciais T_0 e T_T , para as quais os limites são LII_0 e LII_T , respectivamente. Escrevendo a Eq. (2.39) para essas temperaturas, isolando o quociente LII_T / LII_0 e adotando a simplificação $\bar{c}_{P,F} \cong \bar{c}_{P,ar}$, a Eq. (2.41) é obtida.

$$\frac{LII_T}{LII_0} = 1 - \frac{\bar{c}_{P,ar}}{(LII_0 / 100) H_C} (T_T - T_0) = 1 - m_{LII} (T_T - T_0) \quad (2.41)$$

Agora a Lei de Burgess – Weeler modificada será estendida ao caso dos limites superiores de inflamabilidade. A soma do calor liberado no LSI (H_{LSI}) e a entalpia sensível será uma constante, como mostrado na Eq. (2.42).

$$\frac{LSI_i}{100} H_{LSI,i} + \left[\frac{LSI_i}{100} \bar{c}_{P,F} + \left(1 - \frac{LSI_i}{100} \right) \bar{c}_{P,ar} \right] \Delta T_i = K_{LSI} \quad (2.42)$$

Consideram-se as temperaturas T_0 e T_T , se a primeira for menor que a ultima, o calor liberado em T_0 será maior que o calor liberado em T_T . Escrevendo a Eq. (2.42) para essas temperaturas, isolando o quociente LSI_T / LSI_0 e adotando a simplificação $\bar{c}_{P,F} \cong \bar{c}_{P,ar}$, a Eq. (2.43) é obtida.

$$\frac{LSI_T}{LSI_0} = \frac{H_{LSI,0}}{H_{LSI,T}} - \frac{\bar{c}_{P,ar}}{(LSI_0 / 100) H_{LSI,T}} (T_T - T_0) \quad (2.43)$$

É possível obter um fator f que cumpra a relação apresentada na Eq. (2.44). Logo, substituindo a Eq. (2.44) na Eq. (2.43) e rearranjando, a Eq. (2.45) é obtida.

$$\frac{H_{LSI,0}}{H_{LSI,T}} = 1 + f \frac{H_{LSI,0}}{H_{LSI,T}} (T_T - T_0) \quad (2.44)$$

$$\frac{LSI_T}{LSI_0} = 1 + \left[f \frac{H_{LSI,0}}{H_{LSI,T}} - \frac{\bar{c}_{P,ar}}{(LSI_0/100)H_{LSI,T}} \right] (T_T - T_0) = 1 + m_{LSI} (T_T - T_0) \quad (2.45)$$

Zabetakis (1965) formulou duas expressões que permitem calcular os LI a diferentes temperaturas iniciais assumido que as inclinações das retas representadas pelas Eqs. (2.41) e (2.45) são iguais:

$$\frac{\bar{c}_{P,ar}}{(LII_0/100)H_C} = f \frac{H_{LSI,0}}{H_{LSI,T}} - \frac{\bar{c}_{P,ar}}{(LSI_0/100)H_{LSI,T}} \quad \text{ou} \quad m_{LII} = m_{LSI} \quad (2.46)$$

Zabetakis (1965) considerou o calor específico a pressão constante do ar ($\bar{c}_{P,ar}$), e o calor liberado no LII $[(LII_0/100)H_C]$, constantes e iguais a $0,0075 \text{ kcal/mol.K}$ e $10,4 \text{ kcal/mol}$, respectivamente. Com essas duas considerações as expressões mostradas nas Eqs. (2.47) e (2.48) foram obtidas.

$$\frac{LII_T}{LII_0} = 1 - 0,000721(T - T_0) \quad (2.47)$$

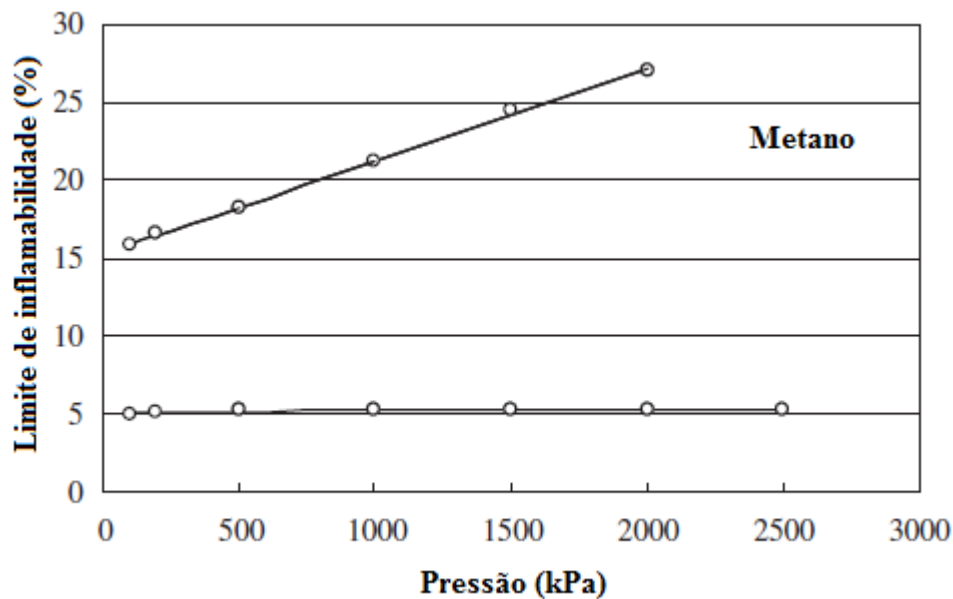
$$\frac{LSI_T}{LSI_0} = 1 + 0,000721(T - T_0) \quad (2.48)$$

Outra suposição comumente aplicada ao caso dos LII estabelece uma temperatura de chama adiabática constante. Zabetakis et al. (1958) conclui que no LII a temperatura de 1300°C representava corretamente aos alcanos. Essa temperatura foi assumida por Zabetakis (1965) para obter outra expressão que não é apresentada neste trabalho. Bolshova et al. (2012) estudaram a dependência do LII com a temperatura inicial da mistura e determinaram que a temperatura de 1300°C não representa os dados experimentais para metanol, butanol, formaldeído e hidrogênio. Zlochower (2012) assumiu que a temperatura de chama adiabática no LII é constante; logo, utilizando o software CEA-NASA (NASA, 2016) determinou satisfatoriamente os limites de metano, etileno, éter dimetílico e monóxido de carbono. Porém, tal consideração pode produzir resultados pouco aproximados com os valores experimentais

2.6.3. Efeito da pressão inicial da mistura sobre os limites de inflamabilidade

A pressão inicial da mistura também afeta os LI. Analogamente ao caso da temperatura inicial, o aumento da pressão aumenta o valor do LSI; por outro lado, o aumento da pressão não afeta significativamente o valor do LII. Essas duas afirmações podem ser observadas na Figura 2.6. No item anterior foi apresentada a Lei de Burgess – Weeler que permite representar a variação dos LI com a temperatura inicial da mistura, atualmente não há uma forma equivalente para analisar o efeito da pressão inicial da mistura sobre os limites de inflamabilidade. Algumas correlações empíricas que permitem determinar os LI, de alguns compostos, a diferentes pressões iniciais serão apresentadas no item seguinte.

Figura 2.6. Limites de inflamabilidade de metano em ar a diferentes pressões e temperatura ambiente



Fonte: (KONDO et al., 2011b)

2.6.4. Equações empíricas e correlações

Catoire e Naudet (2005) obtiveram uma correlação para determinar os LII a diferentes temperaturas e inclusive na temperatura de referência. Na correlação, apresentada na Eq. (2.49), a temperatura deve ser utilizada em Kelvin (K).

$$LII (\%) = 519,957 \left(1 + 5v_{ar}^s\right)^{-0,70936} (x_C)^{-0,197} (T)^{-0,51536} \quad (2.49)$$

A equação empírica foi testada com 200 compostos, somente 5 compostos apresentaram MVAER maiores ou iguais a 20%. Deve ser esclarecido que foram considerados somente 8 compostos a diferentes temperaturas iniciais. Os autores recomendaram utilizar correlação para um intervalo de temperatura inicial desde 25 até 400°C.

Rowley et al. (2011) desenvolveram um método no qual as Eqs. (2.50) – (2.52) são utilizadas para determinar os LII a diferentes temperaturas iniciais.

$$LII_T (\%) = LII_0 - \frac{(1-\gamma)\bar{c}_{p,F-ar}}{H_C}(T - T_0) \quad (2.50)$$

$$\bar{c}_{p,F-ar} = LII_0 \bar{c}_{p,F,T_0} + (100 - LII_0) \bar{c}_{p,ar,T_0} \quad (2.51)$$

$$\gamma = -0,0125(x_C)^2 - 0,779 \quad (2.52)$$

As correlações apresentadas nas Eq. (2.53) – (2.55) são utilizadas determinar a temperatura de chama adiabática em K. Nelas o H_C é utilizado em kcal/mol, e v_{ar}^s é o número de mols de oxigênio na composição estequiométrica. A temperatura assim obtida é utilizada na Eq. (2.56) para determinar o LII a diferentes temperaturas iniciais da mistura.

Hidrocarbonetos (BRITTON, 2002b)

$$T_{LII,0}(K) = 2181 - 7,4613 \left(\frac{H_C}{v_{ar}^s} \right) \quad (2.53)$$

Compostos C–H–O–N (BRITTON, 2002b)

$$T_{LII,0}(K) = 2290 - 7,6944 \left(\frac{H_C}{v_{ar}^s} \right) \quad (2.54)$$

Compostos C–H–O–Cl (BRITTON; FRURIP, 2003)

$$T_{LII,0}(K) = 2427 - 8,3846 \left(\frac{H_C}{v_{ar}^s} \right) \quad (2.55)$$

$$LII_{T1} = LII_0 \frac{T_{LII,0} - T_1}{T_{LII,0} - T_0} \quad (2.56)$$

Os métodos desenvolvidos por Catoire e Naudet (2005), Rowley et al. (2011), Britton (2002b), Britton e Frurip (2003), e por Zabetakis (1965) serão comparados no item 7 do presente trabalho.

Kondo et al. (2011a) e Kondo et al. (2012) realizaram estudos experimentais para determinar os LI a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica. O intervalo de temperatura estudado foi de 5 até 100°C e a Eq. (2.57) representou corretamente os valores experimentais.

$$LI_T = LI_{25^\circ C} \left[1 \mp \frac{100c_{p,25^\circ C}}{LII_{25^\circ C} H_C} (T - 25) \right] \quad (2.57)$$

O sinal negativo corresponde ao LII e o sinal positivo ao LSI, o cálculo utiliza o calor específico a pressão constante da mistura a 25°C ($\bar{c}_{p,25^\circ C}$), e o limite inferior de inflamabilidade a 25°C ($LII_{25^\circ C}$), entre outros parâmetros. Todos os parâmetros são apresentados na Tabela 2.8.

Goethals et al. (1999) apresentaram a correlação, dada na Eq. (2.58), para determinar o LII e o LSI do tolueno a diferentes temperaturas iniciais. Os experimentos foram realizados num tubo de vidro e também num vaso esférico. No tubo de vidro a pressão foi atmosférica e o intervalo de temperatura foi de 50 até 250°C. No vaso esférico o intervalo de pressão foi de 100 até 500 kPa e o intervalo de temperatura de 60 até 225°C. Foi observado que o LII do tolueno não varia significativamente para as pressões entre 100 e 500 kPa; por outro lado o LSI apresentou variações significativas. Os parâmetros para determinar os LII e os LSI com a Eq. (2.58) são apresentados na Tabela 2.9.

$$LI_T = LI_{20^\circ C} \left[1 + c \frac{T - 20}{100} \right] \quad (2.58)$$

Liu e Zhang (2014) determinaram os LI do hidrogênio para temperaturas entre 21 e 90°C e pressões entre 0,1 e 0,4 MPa. Os LI do hidrogênio não apresentaram uma dependência

linear com a temperatura inicial. A Eq. (2.59) representa corretamente os dados experimentais, e deve ser utilizada com os coeficientes apresentados na Tabela 2.10.

$$LI_p = LI_{p_0} \left[a - b \exp \left(-c \frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (2.59)$$

Tabela 2.8. Valores dos parâmetros para determinar os LI na pressão atmosférica e para temperaturas iniciais de 5 até 100°C [Eq. (2.57)]

Composto	Fórmula	H_C (kJ)	$\bar{c}_{p,25^\circ C}$ (J/mol)	LII (%)	LSI (%)
Metano	CH ₄	802	35,31	4,95	15,72
Propano	C ₃ H ₈	2043	73,51	2,04	9,79
iso-Butano	iso-C ₄ H ₁₀	2649	96,82	1,67	7,80
Etileno ^a	C ₂ H ₄	1323	43,56	2,73	30,63
Propileno	C ₃ H ₆	1926	63,89	2,18	10,30
Éter dimetílico ^a	C ₂ H ₆ O	1328	64,39	3,32	25,23
Formato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	920	67,74	5,27	22,81
1,1-difluoroetano	HFC-152a	1093	67,80	4,35	17,28
Amoníaco	NH ₃	317	35,06	15,45	29,71
Monóxido de carbono*	CO	283	29,14	12,33	72,74
Difluorometano	HFC-32	489	42,89	13,68	27,40
1,1,1-Trifluoroetano	HFC-143a	864	78,20	7,51	17,60
Ar	0,21O ₂ +0,79N ₂	-	29,17	-	-

a) Apresenta maior erro para o LSI.

Fonte: Adaptado de (KONDO et al., 2011a); (KONDO; TAKIZAWA; TOKUHASHI, 2012).

Recentemente Liaw e Chen (2016) desenvolveram um método para determinar os LI a diferentes temperaturas iniciais. Tal método considera as perdas de calor por radiação; porém, não houve uma diferença significativa entre os resultados obtidos para o caso adiabático e aqueles obtidos considerando perdas de calor. Liaw e Chen (2016) assumiram que, no LSI, todo o carbono no combustível reage formando CO. Essa consideração não é adequada para

todos os compostos, por exemplo, no caso do etileno não haverá suficiente oxigênio nos reagentes para que a totalidade do carbono forme CO.

Tabela 2.9. Valores dos coeficientes para determinar o LII e o LSI de tolueno a diferentes temperaturas iniciais [Eq. (2.58)]

Limites de Inflamabilidade	Tubo de vidro (50 – 250°C)		Vaso esférico (60 – 225°C)		Pressão (kPa)
	$LI_{20^{\circ}C}$ (%)	$c(1/K)$	$LI_{20^{\circ}C}$ (%)	$c(1/K)$	
LII	1,19	-0,13	1,42	-0,17	100
LSI	7,80	0,06	6,90	0,07	100
	-	-	6,70	0,13	300
	-	-	6,50	0,20	500

Fonte: Adaptado de (GOETHALS et al., 1999).

Tabela 2.10. Valores dos coeficientes para determinar os LI de hidrogênio, para pressões entre 0,1 e 0,4 MPa, e diferentes temperaturas iniciais [Eq. (2.59)]

Limites de Inflamabilidade	LI_{p_0}	a	b	c	T_i (°C)
LII	3,5	0,32	-2,34	1,24	21
	3,5	0,32	-8,14	2,48	40 – 90
LSI	76,0	90,39	47,74	12,05	21
	82,0	94,38	21,44	5,49	40
	84,0	96,05	19,05	4,59	60
	85,0	97,37	17,50	3,46	75
	86,0	94,00	16,00	6,94	90

Fonte: Adaptado de (LIU; ZHANG, 2014).

Kondo et al. (2011b) determinaram os LII do difluorometano; do metano; e, do 2,3,3,3-tetrafluorpropeno na temperatura ambiente e pressões entre 101,3 e 2500 kPa. Os LSI foram determinados na temperatura ambiente e pressões entre 101,3 e 2000 kPa. As variações dos LII com a pressão inicial não foram significativas. Por outro lado, o difluorometano apresentou um comportamento não convencional no LSI. Os limites de inflamabilidade desses compostos podem ser determinados pelas correlações dadas nas Eqs. (2.60) – (2.64).

2,3,3,3-tetrafluorpropeno [HFO-1234yf] (KONDO et al., 2011b)

$$LII_p = 5,35 - 0,55 \ln\left(\frac{p}{500}\right) \quad [101,3 - 2500 \text{ kPa}] \quad (2.60)$$

$$LSI_p = 16,5 + 3,2 \ln\left(\frac{p}{500}\right) \quad [101,3 - 2000 \text{ kPa}] \quad (2.61)$$

Difluorometano [HFC-32] (KONDO et al., 2011b)

$$LII_p = 11,7 - 1,3 \ln\left(\frac{p}{500}\right) \quad [101,3 - 2500 \text{ kPa}] \quad (2.62)$$

Metano [CH₄] (KONDO et al., 2011b)

$$LII_p = 5,09 + 0,000065p \quad [101,3 - 2500 \text{ kPa}] \quad (2.63)$$

$$LSI_p = 15,27 + 0,00596p \quad [101,3 - 2000 \text{ kPa}] \quad (2.64)$$

Vanderstraeten et al. (1997) determinaram os LSI do metano para pressões iniciais entre 100 e 5500 kPa, e para temperaturas iniciais entre 20 e 200°C. A dependência do LSI com a temperatura e a pressão é dada nas Eqs. (2.65) e (2.66), os coeficientes necessários são apresentados na Tabela 2.11.

$$LSI_T = LSI_{T_0} \left[1 + c \frac{T - T_0}{100} \right] \quad (2.65)$$

$$LSI_p = LSI_{p_0} \left[1 + a \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right) + b \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.66)$$

Van den Schoor (2007) estudou os LSI do etano, propano, n-butano, etileno e propileno. Os dados são representados pela correlação dada na Eq. (2.67), os valores dos coeficientes são apresentados na Tabela 2.12.

$$LSI_T = LSI_{T_0} [1 + c(T - T_0)] \quad (2.67)$$

Tabela 2.11. Coeficientes para determinar o LSI do metano [Eqs. (2.65) e (2.66)]

T_i (°C)	Dependência com a Pressão			Dependência com a temperatura		
	LSI_{p_0} (%)	a	b	P (kPa)	LSI_{T_0} (%)	c (1/K)
20	15,7	0,0466	-0,000269	100	15,7	0,0854
				300	16,1	0,1157
				600	16,6	0,1494
100	16,8	0,0552	-0,000357	1000	18,6	0,1530
				2000	25,6	0,1968
				3500	32,5	0,2033
200	18,1	0,0683	-0,000541	5500	37,8	0,1769

Fonte: Adaptad de (VANDERSTRAETEN et al., 1997)

Hustad e Sonju (1988) determinaram experimentalmente os LII do metano, butano comercial (74% butano puro e 26% propano puro), hidrogênio e monóxido de carbono. As temperaturas dos testes para os três primeiros gases ficaram no intervalo de 25°C até 450°C; no caso no monóxido de carbono o intervalo foi de 25°C até 350°C. As correlações apresentadas nas Eqs. (2.68) – (2.71) foram obtidas.

Metano

$$LII = 5,3[1 - 0,00085(T - 25)] \quad [25 - 450^\circ\text{C}] \quad (2.68)$$

Butano comercial (74% butano puro e 26% propano puro)

$$LII = 1,69[1 - 0,00085(T - 25)] \quad [25 - 450^\circ\text{C}] \quad (2.69)$$

Hidrogênio

$$LII = 5,0[1 - 0,00129(T - 25)] \quad [25 - 450^\circ\text{C}] \quad (2.70)$$

Monóxido de carbono

$$LII = 15,0[1 - 0,00095(T - 25)] \quad [25 - 450^\circ\text{C}] \quad (2.71)$$

Tabela 2.12. Coeficientes para determinar os LSI de etano, propano, n-butano, etileno e propileno [Eq. (2.67)]

Composto	p (<i>bar</i>)	LSI_{T_0} (%)	c (1° <i>C</i>)	T_i (° <i>C</i>)
Etano	1	15,3	0,115	20 - 250
	3	18,2	0,226	
	6	22,5	0,214	
	10	26,0	0,269	
	15	30,5	0,301	
	20	33,8	0,368	
	25	38,1	0,339	
	30	41,9	0,280	
Propano	1	10,4	0,138	20 – 250
	3	12,6	0,234	
	6	16,3	0,344	
	10	20,7	0,416	
n-Butano	1	9,6	0,113	20 – 250
	3	11,5	0,202	
Etileno	1	34,7	0,156	20 – 260
	3	43,5	0,138	20 – 260
	6	47,7	0,172	20 – 260
	10	52,7	0,186	20 – 260
	15	58,9	0,163	20 – 230
	20	61,4	0,128	20 – 230
	25	66,3	0,132	20 – 230
	30	68,2	0,118	20 – 200
Propileno	1	12,7	0,128	20 – 250
	3	13,7	0,191	20 – 250
	6	16,5	0,336	20 – 250
	10	22,3	0,263	20 – 200

Fonte: Adaptado de (VAN DEN SCHOOR, 2007).

Zabetakis (1965) apresenta as correlações dadas nas Eqs. (2.72) e (2.73) para determinar os LI do gás natural (85-95% de metano e 15-5% de etano) para pressões entre 1 e 680 atm. Nas Eqs. (2.72) e (2.73) a pressão deve ser utilizada em atm.

Gás Natural (85-95% de metano e 15-5% de etano) (ZABETAKIS, 1965)

$$LII_p = 4,9 - 0,71(\log p) \quad [1 - 680 \text{ atm}] \quad (2.72)$$

$$LSI_p = 14,1 + 20,4(\log p) \quad [1 - 680 \text{ atm}] \quad (2.73)$$

2.7. EFEITO DA ADIÇÃO DE DILUENTES SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

O termo diluente faz referência a um gás que é não inflamável como o nitrogênio, o dióxido de carbono e o vapor de água, entre outros. Quando o gás inflamável é misturado com um diluente o valor do LII aumenta levemente e o valor do LSI diminui. Para observar o efeito dos diluentes sobre os LI se apresenta o caso do metano na Figura 2.7. Fora da área encerrada pela curva a mistura metano–diluente–ar é não inflamável. Portanto, o uso de diluentes é uma forma de tornar não inflamável uma mistura. Ambos os LI serão iguais num ponto chamado limite de concentração de oxigênio (LCO), qualquer teor de diluente superior àquele do LCO torna a mistura não inflamável.

Os dados experimentais dos LI de misturas combustível–diluente–ar são geralmente apresentados em figuras similares à Figura 2.7. Nelas é possível ler a porcentagem de combustível (LI) e a porcentagem de diluente (P_d), a porcentagem de ar (P_{ar}) é determinada como a diferença entre 100% e a soma das outras duas porcentagens. O número de mols de oxigênio no LI pode ser determinado aplicando a Eq. (2.74).

$$v_{ar,d} = \frac{1}{4,76} \left(\frac{100}{LI + P_d} - 1 \right) \quad (2.74)$$

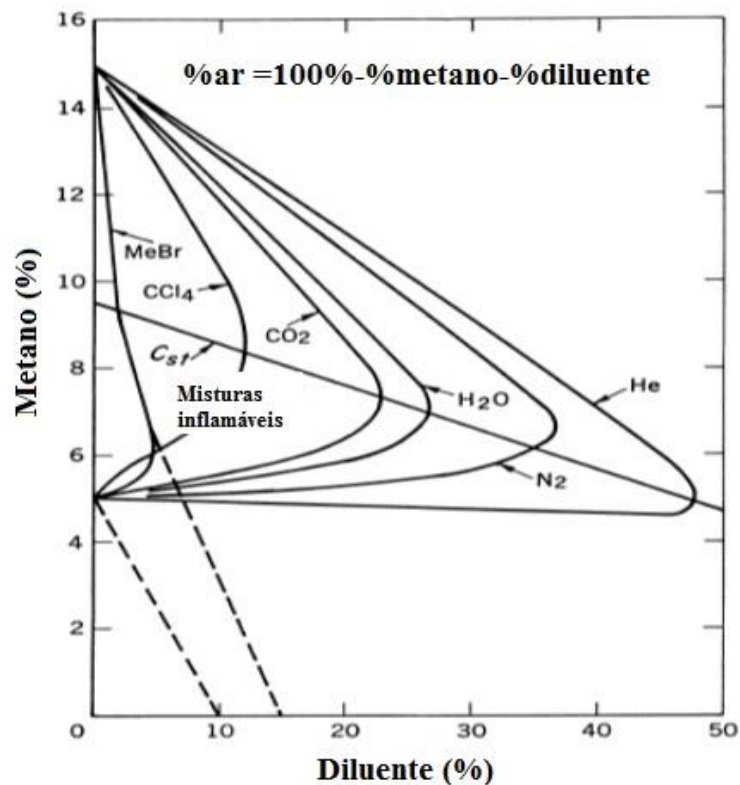
Geralmente é considerado que o combustível e o diluente formam uma mistura combustível–diluente antes de formar a mistura final combustível–diluente–ar. A fração molar do combustível (y_F), na mistura combustível–diluente, é dada pela Eq. (2.75). A fração

molar do diluente é simplesmente $y_d = 1 - y_F$. O limite de concentração de oxigênio é determinado utilizando a Eq. (2.76). Os dados da mistura metano–nitrogênio–ar foram tomados da Figura 2.7 e são apresentados na Tabela 2.13.

$$y_F = \frac{LI}{LI + P_d} \quad (2.75)$$

$$LCO = \frac{v_{ar}^{LCO}}{1 + 4,76v_{ar}^{LCO}} 100\% \quad (2.76)$$

Figura 2.7. Efeito de diferentes diluentes sobre os LI do metano em ar a 1 atm e 25°C



Fonte: (ZABETAKIS, 1965)

Na Tabela 2.13 observa-se que o número de mols de oxigênio diminui com o aumento do teor de nitrogênio na mistura. Ambos os LI são iguais a 6,64% para uma porcentagem de 36,73% de nitrogênio e um número de mols de oxigênio de 0,274. Se a porcentagem de nitrogênio na mistura for maior que 36,76% esta se torna não inflamável. O limite de concentração de oxigênio é igual a 11,89%.

Tabela 2.13. Limites de inflamabilidade de metano diluído com nitrogênio a 1 atm e 25°C

Limite Inferior de Inflamabilidade						Limite Superior de Inflamabilidade				
N_2 (%)	LII (%)	$LII + N_2$ (%)	$v_{ar,exp}$ (mol)	y_F	y_d	LSI (%)	$LSI + N_2$ (%)	$v_{ar,exp}$ (mol)	y_F	y_d
0,00	5,00	5,00	3,992	1,000	0,000	15,00	15,00	1,190	1,000	0,000
5,00	5,08	10,08	1,874	0,504	0,496	14,00	19,00	0,896	0,737	0,263
10,00	5,12	15,12	1,179	0,339	0,661	12,77	22,77	0,713	0,561	0,439
15,00	5,20	20,20	0,830	0,257	0,743	11,73	26,73	0,576	0,439	0,561
20,00	5,28	25,28	0,621	0,209	0,791	10,62	30,62	0,476	0,347	0,653
25,00	5,44	30,44	0,480	0,179	0,821	9,54	34,54	0,398	0,276	0,724
30,00	5,64	35,64	0,379	0,158	0,842	8,40	38,40	0,337	0,219	0,781
35,00	6,16	41,16	0,300	0,150	0,850	7,23	42,23	0,287	0,171	0,829
36,73	6,64	43,37	0,274	0,153	0,847	6,64	43,37	0,274	0,153	0,847

Fonte: Produção do próprio autor [dados experimentais de Zabetakis (1965)].

2.7.1. Métodos e correlações para os LI de misturas combustível–diluyente–ar

Chen et al. (2009a) e Chen et al. (2009b), no seu estudo dos limites de inflamabilidade de misturas combustível–nitrogênio–ar e combustível–dióxido de carbono–ar, aplicaram as seguintes considerações: (a) o oxigênio reage completamente nos LI, (b) a estequiometria da reação nos LI não muda com a adição de um diluyente, e, (c) a variação da temperatura é igual para todas as misturas nos LI. A consideração (b) equivale assumir uma temperatura de chama adiabática constante, as correlações obtidas têm a forma mostrada na Eq. (2.77). Na qual LI_d é o limite de inflamabilidade da mistura combustível–diluyente–ar, LI é o limite de inflamabilidade na mistura combustível–ar e Φ_{LI} é um coeficiente de correlação.

$$\frac{1}{LI_d / 100} = \frac{1}{LI / 100} + \Phi_{LI} \left(\frac{1}{y_F} - 1 \right) \quad (2.77)$$

Os autores [(CHEN et al., 2009a) e (CHEN et al., 2009b)] determinaram teoricamente os valores de Φ_{LI} no LII e no LSI. Porém, os resultados não foram satisfatórios, provavelmente devido à consideração (b). Embora os autores testaram diferentes temperaturas de chama adiabática (1000 – 1600K) o objetivo de determinar Φ_{LI} teoricamente não foi

conseguido. O etileno foi considerado entre os compostos estudados; porém, a reação de combustão assumida para o LSI não poderia representar a combustão de 31,50% de etileno em ar, valor obtido experimentalmente por Kondo et al. (2006b) e Kondo et al. (2006c). Shu et al. (2015) assumiram a mesma reação no LSI desconsiderando os casos nos quais a quantidade de oxigênio era baixa (como no caso do etileno). Determinaram os LI do metano, propano, iso-butano e propileno, diluídos com CO₂, considerando temperaturas de chama adiabática constantes. Os maiores erros relativos foram obtidos no LCO, provavelmente devido à consideração de temperaturas de chama adiabática constantes. No item 3 do presente trabalho será mostrado que para representar a combustão de alguns compostos no LSI, entre eles o etileno, é necessário considerar uma quantidade de carbono (C) nos produtos.

Wang et al. (2010) determinaram os valores de Φ_{LI} no LSI utilizando dados experimentais de 20 compostos inflamáveis diluídos com nitrogênio ou com dióxido de carbono. Tais valores são apresentados na Tabela 2.14.

Kondo et al. (2006b), Kondo et al. (2006c) e Kondo et al. (2007) determinaram os LI de diferentes gases inflamáveis diluídos com nitrogênio ou com dióxido de carbono. As correlações adotadas são apresentadas nas Eqs. (2.78) e (2.79), onde v_{ar}^{LSI} é o número de mols de oxigênio no LSI da mistura combustível–ar. Os valores dos coeficientes são apresentados na Tabela 2.15. Na mesma tabela são apresentados os intervalos do LI dentro dos quais se encontra o LCO. Os valores dos coeficientes para determinar os LI, do metano, propano, propileno, metil formato e HFC-152a diluídos com HFC-125 são apresentados no trabalho de Kondo et al. (2009).

$$\frac{y_F}{LII_d} = \frac{y_F}{LII} + py_d \quad (2.78)$$

$$\frac{y_F v_{ar}^{LSI}}{100 - LSI_d / y_F} = \frac{y_F v_{ar}^{LSI}}{100 - LSI} + qy_F + ry_F^2 + sy_F^3 \quad (2.79)$$

Correlações para determinar os LI de misturas metano–nitrogênio–ar a baixas temperaturas e na pressão atmosférica são apresentadas por Li et al. (2011a). No trabalho Li et al. (2011b) são apresentadas correlações para determinar os LI dos refrigerantes R-290 e R-152a diluídos com 1,1,2,2 tetrafluoroetano (C₂H₂F₄). Kondo et al. (2013) apresentam correlações para determinar os LI de amoníaco diluído com HFC-134a ou HFC-125. Zhang et

al. (2014) apresentaram correlações para determinar os LI do éter dimetílico diluído com cinco compostos diferentes. No presente trabalho não serão apresentadas tais correlações.

Tabela 2.14. Valores de Φ_{LI} no LSI para diferentes compostos diluídos com nitrogênio ou dióxido de carbono [Eq. (2.77)]

Composto	Nitrogênio			Dióxido de carbono		
	Φ_{LI}	$VAER_{\max}$	$MVAER$	Φ_{LI}	$VAER_{\max}$	$MVAER$
		(%)	(%)		(%)	(%)
Metano	1,6592	3,73	1,94	2,2836	4,40	2,18
Etano	1,6770	3,90	2,33	2,1999	3,92	2,38
Propano	1,6321	4,90	3,44	2,1741	5,47	3,52
n-Butano	1,6607	1,80	0,79	2,1370	1,21	0,38
n-Pentano	1,6271	2,24	1,00	2,1004	2,60	1,12
n-Hexano	1,6357	3,02	1,51	2,2172	2,06	0,57
Etileno	1,6767	16,08	7,49	2,1970	21,22	10,90
Propileno	1,6435	7,00	4,31	2,1300	10,74	4,37
1,3-Butadieno	1,6684	4,63	2,77	2,2361	6,90	3,84
iso-Butileno	1,6481	1,92	1,29	2,3028	2,78	0,99
1-Buteno	1,6197	2,90	1,40	2,2058	3,97	2,20
3-Metil-1-buteno	1,6589	1,04	0,33	2,2840	2,70	1,19
Metanol	1,7064	2,41	1,37	2,2358	3,09	1,93
Etanol	1,7145	4,64	2,67	2,3068	7,99	4,34
Acetona	1,6976	2,80	1,36	2,3634	3,21	1,80
Metil etil cetona	1,7209	1,36	0,70	2,1278	1,11	0,17
Éter dimetílico	1,7225	31,78	12,94	2,3840	32,12	14,11
Metil formato	1,5209	2,63	1,48	1,8847	2,93	1,78
isoButil formato	1,5688	3,13	1,30	2,0203	4,04	1,72
Metil acetato	1,5874	0,96	0,28	2,1654	2,49	1,42

Fonte: Adaptado de (WANG; CHEN; CHEN, 2010).

Liaw et al. (2012) e Liaw et al. (2016) desenvolveram modelos considerando temperaturas de chama constantes e perdas de calor por radiação. No primeiro desses trabalhos foi considerado um processo de combustão a pressão constante e no segundo um processo de combustão a volume constante. Em ambos os casos as estimativas considerando

perdas de calor por radiação não apresentaram diferenças significativas respeito às estimativas feitas considerando processos adiabáticos.

Tabela 2.15. Valores dos coeficientes para calcular os LI de alguns compostos diluídos com nitrogênio ou dióxido de carbono [Eqs. (2.78) e (2.79)]

Combustível	Dil.	LI no LCO (%)	LII		LSI	
			p	q	r	s
Metano (CH ₄)	N ₂	5,25-5,60	-0,00182	0,00144	0,00107	-0,00178
	CO ₂	6,47-6,90	-0,01259	0,00072	0,00220	-0,00258
Propano (C ₃ H ₈)	N ₂	2,40-2,55	-0,00382	0,00079	0,00353	-0,00357
	CO ₂	2,90-3,30	-0,01293	0,00093	0,00234	-0,00269
iso-Butano (iC ₄ H ₁₀)	N ₂	1,95-2,20	-0,00378	0,00112	0,00296	-0,00321
	CO ₂	2,30-2,78	-0,01275	0,00111	0,00262	-0,00308
Etileno (C ₂ H ₄)	N ₂	3,18-3,20	-0,00266	0,00050	0,00046	-0,00077
	CO ₂	4,00	-0,01042	-0,00083	0,00214	-0,00115
Propileno (C ₃ H ₆)	N ₂	2,60-2,85	-0,00425	0,00067	0,00344	-0,00338
	CO ₂	3,25-3,40	-0,01410	0,00048	0,00295	-0,00284
Éter dimetílico (C ₂ H ₆ O)	N ₂	3,78-4,00	-0,00254	-0,00117	0,00377	-0,00223
	CO ₂	4,68-5,10	-0,01129	-0,00275	0,00743	-0,00455
Metil formato (C ₂ H ₄ O ₂)	N ₂	5,60-5,90	-0,00095	0,00129	0,00146	-0,00221
	CO ₂	7,10-7,80	-0,00932	0,00091	0,00153	-0,00214
1,1 Difluoroetano (C ₂ H ₄ F ₂)	N ₂	5,00-5,60	-0,00302	0,00110	0,00258	-0,00310
	CO ₂	6,00-6,80	-0,01190	0,00092	0,00185	-0,00242
Amoníaco (NH ₃)	N ₂	17,2-17,6	-0,00585	0,00020	0,00454	-0,00692
	CO ₂	20,5-21,0	-0,04733	-0,00167	0,01367	-0,03618

Fonte: Adaptado de (KONDO et al., 2006b); (KONDO et al., 2006c); (KONDO et al., 2007).

Molnarne et al. (2005) estudaram a aplicação de um método que atribui a diferentes diluentes um coeficiente de equivalência respeito ao nitrogênio. Os coeficientes de equivalência foram determinados a partir de dados experimentais. Dessa forma é possível conhecer o efeito de outros diluentes a partir do efeito do nitrogênio. Os compostos inflamáveis considerados foram o CH₄, C₂H₆, C₃H₈, isoC₄H₁₀, nC₄H₁₀, CO e H₂. O método está baseado num trabalho prévio de Schröder e Molnarne (2005).

2.7.2. Métodos para determinar a LCO

Bade Shrestha et al. (2009) propõem a Eq. (2.80) para relacionar os LI de misturas combustível–diluyente–ar com o LI da mistura combustível–ar.

$$\frac{1}{LI_d / 100} = \frac{y_F}{LI / 100} + a_{LI} y_d \quad (2.80)$$

No LCO ambos os LI apresentam o mesmo valor e isso acontece para um valor máximo da fração molar do diluyente ($y_{d,max}$). Escrevendo a Eq. (2.80) para o LII e para o LSI e igualando, a Eq. (2.81) é obtida.

$$\frac{1}{y_{d,max}} = 1 + (a_{LII} - a_{LSI}) \left(\frac{1}{LSI / 100} + \frac{1}{LII / 100} \right)^{-1} \quad (2.81)$$

Os valores de a_{LII} e a_{LSI} foram determinados a partir dos dados experimentais e os resultados são apresentados na Tabela 2.16. Nela também são apresentados os LI das misturas combustível–ar. As frações molares experimentais do diluyente no LCO ($y_{d,max}^{exp}$) são comparadas com as frações molares calculadas do diluyente no LCO ($y_{d,max}^{calc}$). Em alguns casos os $y_{d,max}^{calc}$ são maiores que os $y_{d,max}^{exp}$, desde o ponto de vista da segurança isso não seria prejudicial. Também foram estudados os casos do metano, hidrogênio e monóxido de carbono diluídos com nitrogênio, dióxido de carbono e hélio. Nessa parte do estudo as temperaturas iniciais foram desde 17 até 400°C, foi observado que os valores do a_{LII} e do a_{LSI} não variam significativamente com a temperatura.

Shebeko et al. (2002) assumiram que somente CO, H₂O, N₂ e o diluyente estão presentes nos produtos da combustão. O limite de inflamabilidade no LCO (LI_{LCO}) é obtido aplicando a Eq. (2.82), na qual $v_{ar,CO}^s$ é o número de mols de oxigênio necessário para formar os mencionados produtos.

$$LI_{LCO} = \frac{100 - P_d}{1 + 4,76 v_{ar,CO}^s} \quad (2.82)$$

Utilizando os dados da Tabela 2.13 é possível aplicar a Eq. (2.82) à mistura metano–nitrogênio–ar para obter um valor do LI_{LCO} de 7,78%, sendo o valor experimental de 6,64%, o erro relativo é 17%. O método precisa do valor da porcentagem de diluente no LCO (P_d).

Tabela 2.16. Valores de a_{LII} e a_{LSI} para misturas combustível–diluente–ar a 1 atm e 23°C [Eq. (2.81)]

Composto	Puro		Nitrogênio				Dióxido de carbono			
	LII_0	LSI_0	$y_{d,max}^{exp}$	$y_{d,max}^{calc}$	a_{LII}	a_{LSI}	$y_{d,max}^{exp}$	$y_{d,max}^{calc}$	a_{LII}	a_{LSI}
	(%)	(%)	(%)	(%)	$\times 10^4$	$\times 10^2$	(%)	(%)	$\times 10^3$	$\times 10^2$
CH ₄	5,3	14,1	85,31	86,27	1,19	1,913	75,62	79,55	-5,86	2,482
C ₂ H ₄	3,0	28,4	93,49	93,36	1,20	2,019	89,75	89,82	-5,80	2,610
C ₂ H ₆	3,1	12,5	92,28	94,28	1,21	1,396	88,22	91,08	-5,93	1,629
C ₃ H ₈	2,4	9,4	93,40	95,55	1,19	1,356	88,48	93,04	-5,90	1,561
C ₄ H ₁₀	1,8	8,5	93,80	97,10	1,19	1,254	89,41	95,41	-5,98	1,396
H ₂	4,0	72,5	92,21	94,44	0,88	1,379	84,65	91,87	-4,56	1,600
CO	13,6	72,4	77,96	81,39	1,19	1,459	61,58	76,20	-58,8	1,736

Fonte: Adaptado de (BADE SHRESTHA; WIERZBA; KARIM, 2009).

Razus et al. (2004) e Razus et al. (2006) obterem correlações para determinar o valor da temperatura de chama adiabática no LCO ($T_{ad,LCO}$). Para aplicar o método é necessário considerar uma razão de equivalência média, a qual apresenta valores diferentes para nitrogênio, dióxido de carbono e vapor de água. O método apresenta erros da mesma ordem que a incerteza experimental na determinação do LCO. Giurcan et al. (2013) estenderam os resultados e melhoraram as correlações obtendo erros relativos entre -14% e 17%.

Hansen (2009) e Hansen e Crawl (2009) aplicaram a consideração da temperatura de chama adiabática constante supondo que no LSI o combustível em excesso aparece nos produtos sem reagir, impondo assim a produção de CO₂ e H₂O. Um modelo empírico ajustado com dados de 38 compostos diluídos com nitrogênio foi obtido. O coeficiente de correlação elevado ao quadrado foi de 0,672.

Van den Schoor et al. (2007) determinaram experimentalmente o LCO de misturas etileno–nitrogênio–ar, hidrogênio–nitrogênio–ar e etileno–hidrogênio–nitrogênio–ar o LCO foi calculado aplicando as seguintes considerações: (a) o LCO está localizado no vértice da área de inflamabilidade, (b) o LII não varia com a adição de nitrogênio, (c) No vértice da área

de inflamabilidade a composição é estequiométrica. Aplicando as considerações (a) – (c) foram determinados valores de 8,8%, 4,9% e 8,3% para o LCO de $C_2H_4/N_2/ar$, $H_2/N_2/ar$ e $C_2H_4/H_2/N_2/ar$, respectivamente; sendo os valores experimentais 8,1%, 2,3% e 7,3%, respectivamente. A consideração (b) não deve ser aplicada a outros diluentes; por outro lado, na maioria dos casos o LCO se encontra em composições ricas da mistura.

2.8. INFLUÊNCIA DO FENÔMENO DE CHAMAS FRIAS SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

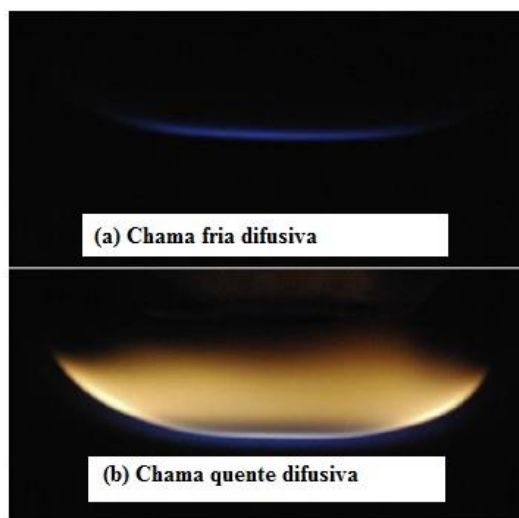
O estudo das chamas frias é um tema de pesquisa atualmente em desenvolvimento, o estado da arte não é equivalente ao disponível para a propagação de chamas normais (ou quentes). As chamas frias são consideradas responsáveis pelo fenômeno de detonação (*knock*) em motores de combustão interna e constituem um fenômeno importante no âmbito da segurança na combustão (JU; REUTER; WON, 2015). Estas se caracterizam por uma cor azul clara, produto da luminescência do formaldeído (CH_2O), da baixa liberação de calor e da baixa produção de CO_2 (ZHAO et al., 2016).

A obtenção de uma chama fria estável, em condições de laboratório, é uma tarefa complexa. Recentemente houve avanços na obtenção de chamas frias de éter dimetílico numa mistura com ozônio (REUTER; WON; JU, 2016). A combustão de gotas de n-heptano em micro gravidade, produz chamas frias e dois estágios de combustão. Esse fenômeno foi estudado por Farouk e Dryer (2014) utilizando um mecanismo detalhado de cinética química, no qual os modelos representaram qualitativamente os resultados experimentais. Won et al. (2015) obterem chamas frias difusivas de n-heptano utilizando um queimador de contra fluxo com aquecimento, integrado com um sistema de vaporização de combustível líquido, e com um gerador de ozônio. Na Figura 2.8 é mostrada uma comparação entre uma chama fria e uma chama normal (quente), ambas obtidas no referido trabalho.

Segundo Glassman e Yetter (2008) as chamas frias acontecem a temperaturas em torno de $200^\circ C$ para os hidrocarbonetos. Nayagam et al. 2012) atribuem uma temperatura em torno de 700 K, sendo os principais produtos da combustão heptil peróxido de cetona, alquenos (C_nH_{2n}) e formaldeído.

Segundo Astbury (2006) as chamas frias acontecem predominantemente em misturas muito ricas. Sendo o aumento da temperatura de até 150 K e os principais produtos da combustão CH_2O e CO . Assim, as chamas frias podem acontecer nos LSI dado que nessas composições as misturas são muito ricas.

Figura 2.8. Fotografias de: (a) Chama fria difusiva e (b) Chama quente difusiva, observadas nas mesmas condições



Fonte: (WON et al., 2015)

Zabetakis (1965) reportou que quando se produz a propagação de chamas frias os valores do LSI são mais elevados. Kondo et al. (2003) investigaram a propagação de chamas frias na determinação dos LI de alguns compostos inflamáveis. A cor da chama foi utilizada como indicador, sendo consideradas como chamas frias aquelas que apresentaram uma cor azul clara. Na Tabela 2.17 são apresentados alguns compostos para os quais foi verificada a propagação de chamas frias no LSI.

Tabela 2.17. Compostos para os quais foi observada a presença de chamas frias no LSI

Composto	<i>LSI</i> (%)
	Chamas frias
Éter dimetílico	26,2
Formiato de etilo	15,7
Alil amina	24,3
Óxido de propileno	35,5
Formiato de metilo	23,0
Acetato de metilo	14,0
Acetaldeído	57,0
Metilal	18,5
Éter dietílico	46,0

Fonte: Adaptado de (KONDO; TAKAHASHI; TOKUHASHI, 2003)

Coward e Jones (1952) reportaram valores diferentes dos LI de vários compostos inflamáveis, a maioria dos dados foram obtidos em tubos de vidro com ambos os extremos fechados ou com um deles aberto. Na tentativa de isolar o efeito do sentido da propagação da chama, os dados apresentados na Tabela 2.18 correspondem a tubos de vidro com as mesmas dimensões e com os extremos dos tubos nas mesmas condições.

Na Tabela 2.18 é observado que o efeito do sentido da propagação da chama sobre o valor do LSI é significativo em muitos casos. É sabido que a força de flutuação promove a propagação da chama para acima (HERTZBERG, 1976); logo, é possível obter LSI mais elevados para tal condição. Devido à pouca informação disponível não é possível discernir até que ponto o efeito do aumento do valor do LSI é produto da força de flutuação ou da presença de chamas frias.

Tabela 2.18. LII e LSI considerando diferentes sentidos da propagação da chama

Composto	Dimensões		Sentido da propagação da chama					
			Para acima		Para abaixo		Horizontal	
	Compt. (m)	Diâm. (cm)	<i>LII</i> (%)	<i>LSI</i> (%)	<i>LII</i> (%)	<i>LSI</i> (%)	<i>LII</i> (%)	<i>LSI</i> (%)
Sulfato de hidrogênio	1,50	7,50	4,30	45,50	5,85	21,30	5,30	35,00
Etileno	1,50	2,50	3,30	25,60	3,60	13,70	3,40	14,10
Álcool metílico	1,50	5,00	7,10	36,50	7,65	26,50	7,35	30,50
Álcool etílico	1,50	5,00	4,24	18,95	4,44	11,50	4,32	13,80
Éter etílico	1,50	7,50	1,71	48,00	1,85	6,40	1,75	40,00
Acetaldeído	1,50	7,50	3,97	57,00	4,27	13,40	4,23	16,70
Formiato de etilo	0,91	5,00	3,50	16,40	3,90	11,80	3,70	14,60
Acetato de metilo	0,91	5,00	4,10	13,90	4,40	10,10	4,25	11,90

Fonte: Adaptado de (COWARD; JONES, 1952)

3. MÉTODOS PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE COMPOSTOS C-H E C-H-O NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E NA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA

3.1. A IDEIA CENTRAL DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS

O método para determinar os LI baseia-se em conceitos básicos de combustão e tem a seguinte ideia central: Se a temperatura de chama adiabática nos LI for conhecida (aproximadamente), seria possível determinar o número de mols de oxigênio por mol de combustível nos reagentes.

O método desenvolvido é similar aos métodos baseados na temperatura de chama adiabática descritos de no item 2. Embora existam similitudes há também uma importante diferença, pois o método aqui apresentado não utiliza um valor médio da temperatura de chama adiabática, tal temperatura será aproximada utilizando um parâmetro denominado θ , definido em seções posteriores deste item. Será necessário conhecer os valores experimentais dos LI de um conjunto de compostos (conjunto de correlação) com a finalidade de obter uma correlação para θ .

A formulação do método para a determinação do LII é diferente da formulação do método para o LSI. Isso devido a que no LII a mistura é pobre (oxigênio em excesso) e é possível assumir a combustão completa da mistura; por outro lado, no LSI a mistura é rica (combustível em excesso) e a combustão será incompleta.

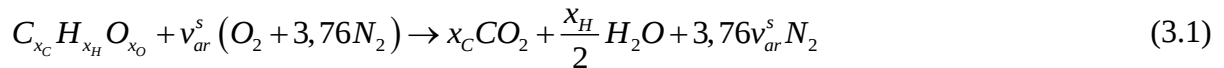
Inicia-se o desenvolvimento do método mostrando a determinação das temperaturas de chama adiabática para a composição estequiométrica, para o LII e para o LSI. Na determinação dessas últimas é assumido que os LI são conhecidos. Posteriormente é mostrado como determinar o número de mols de oxigênio conhecendo a temperatura de chama adiabática no LII e no LSI, respectivamente. Será mostrado o procedimento para obter a correlação para θ , e a relação dessa última com a temperatura de chama adiabática nos LI.

3.2. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA ESTEQUIOMÉTRICA

A temperatura de chama adiabática de uma mistura estequiométrica (T_{stq}) é determinada assumindo o seguinte:

- (i) Combustão completa de um mol do gás inflamável,
- (ii) O nitrogênio é considerado inerte,
- (iii) O processo de combustão acontece à pressão constante,
- (iv) Não há trabalho atravessando as fronteiras do sistema,
- (v) O processo é adiabático,
- (vi) A temperatura inicial dos reagentes é conhecida,
- (vii) Os gases são considerados gases perfeitos.

A reação que caracteriza o processo é apresentada na Eq. (3.1). O número de mols de oxigênio na composição estequiométrica é dado pela Eq. (3.2).



$$v_{ar}^s = x_C + \frac{x_H}{4} - \frac{x_O}{2} \quad (3.2)$$

Aplicando as considerações anteriores à lei de conservação da energia e utilizando entalpias específicas absolutas, a Eq. (3.3) é obtida, na mesma, os subscritos R e P fazem referência a reagentes e produtos, respectivamente. Para simplificar a formulação foi feita a substituição mostrada na Eq. (3.4).

$$\bar{h}_F + v_{ar}^s \bar{h}_{ar,R} = x_C \bar{h}_{CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{h}_{H_2O} + v_{ar}^s \bar{h}_{ar,P} \quad (3.3)$$

$$\bar{h}_{ar} = \bar{h}_{O_2} + 3,76 \bar{h}_{N_2} \quad (3.4)$$

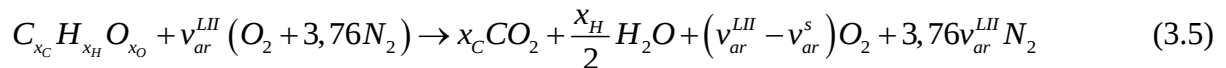
As entalpias absolutas específicas dos gases perfeitos dependem unicamente da temperatura, e dado que o número de mols de cada composto nos produtos é conhecido, é possível determinar a temperatura de chama adiabática estequiométrica (T_{stq}) resolvendo a Eq. (3.3). Para obter a solução é necessário expressar as entalpias em função da temperatura e aplicar o método de Newton–Raphson, ou algum método numérico para resolver equações algébricas não lineares.

3.3. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA NO LII

A temperatura de chama adiabática na composição do LII (T_{LII}) é determinada de forma parecida ao caso de uma mistura estequiométrica já que LII a mistura é pobre. As considerações (i) – (vii) do caso estequiométrico são mantidas e a seguinte consideração é adicionada:

(viii) O oxigênio em excesso não reage, se comporta como inerte.

A reação que caracteriza o processo é apresentada na Eq. (3.5) e o número de mols de oxigênio é determinado pela Eq. (3.6). Aplicando as considerações à lei de conservação da energia, a Eq. (3.7) é obtida. O procedimento aplicado para obter a solução é análogo àquele descrito para o caso estequiométrico.

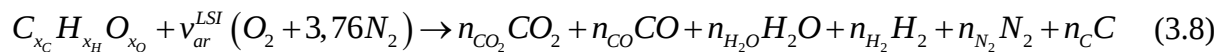


$$v_{ar}^{LII} = \frac{1}{4,76} \left(\frac{100}{LII} - 1 \right) \quad (3.6)$$

$$\bar{h}_F + v_{ar}^{LII} \bar{h}_{ar,R} = x_C \bar{h}_{CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{h}_{H_2O} + v_{ar}^{LII} \bar{h}_{ar,P} - v_{ar}^s \bar{h}_{O_2} \quad (3.7)$$

3.4. TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA NO LSI

A temperatura de chama adiabática no LSI (T_{LSI}) será determinada aplicando a consideração de equilíbrio termodinâmico. Na composição do LSI a mistura é rica e a combustão é incompleta. Será possível obter CO_2 , CO , H_2O , H_2 e C nos produtos. Isso pode ser representado pela seguinte reação global:



Embora o carbono (C) possa aparecer como condensado nos produtos, ele não irá aparecer em quantidades significativas em todos os casos. Consideram-se o metano e o etileno, segundo Zabetakis (1965) os LSI são 15% e 36%, respectivamente. Supondo que todo o carbono reage formando CO, o número de mols de oxigênio necessários é 0,50 e 1,00, respectivamente. Na composição do LSI há 1,19 mols de oxigênio para o metano e 0,38 mols de oxigênio para o etileno; portanto, a combustão do metano pode formar simplesmente CO₂, CO, H₂O, H₂ e N₂ sem apresentar quantidades significativas de carbono nos produtos. Por outro lado, a combustão do etileno forma principalmente CO, H₂O, H₂, N₂ e C sem apresentar quantidades significativas de CO₂ nos produtos. As observações anteriores sugerem a possibilidade de representar a combustão no LSI considerando uma reação mais simples.

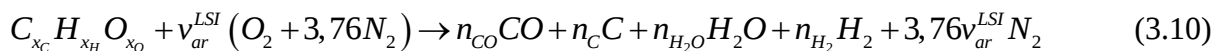
Para obter a temperatura de chama adiabática no LSI as considerações (ii) a (vii) do caso estequiométrico são mantidas e as seguintes considerações são adicionadas:

- (ix) A combustão é incompleta e pode ser representada pelo menos com uma das reações mostradas nas Eq. (3.9) e (3.10),
- (x) Verifica-se o equilíbrio termodinâmico nos produtos.

Reação sem condensado



Reação com condensado



Adotar duas possíveis reações simplificará a obtenção da temperatura de chama adiabática e posteriormente, na seção 3.6, será útil para obter uma solução analítica para o número de mols de oxigênio. As incógnitas do processo são cinco e dado que as leis de conservação da massa e da energia fornecem 4 equações, para completar o sistema é necessária uma equação adicional. A condição de equilíbrio termodinâmico fornece tal equação.

Para alguns compostos inflamáveis ambas as reações forneceram valores da temperatura de chama adiabática no LSI, nesses casos foi selecionada a temperatura de maior valor. A seguir serão apresentados os procedimentos para obter o valor da temperatura de chama adiabática.

3.4.1. Temperatura de chama adiabática no LSI para a reação sem condensado

Aplicando a lei de conservação da massa à reação sem condensado as Eqs. (3.11) – (3.13) são obtidas:

$$x_C = n_{CO} + n_{CO_2} \quad (3.11)$$

$$\frac{x_H}{2} = n_{H_2O} + n_{H_2} \quad (3.12)$$

$$x_O = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - 2v_{ar}^{LSI} \quad (3.13)$$

O número de mols de oxigênio no LSI (v_{ar}^{LSI}) é obtido aplicando a Eq. (3.6) considerando o valor do LSI no lugar do LII. Aplicando a lei de conservação da energia, em termos de entalpias absolutas específicas, a Eq. (3.14) é obtida.

$$\bar{h}_F + v_{ar}^{LSI} \bar{h}_{ar,R} = n_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} + n_{CO} \bar{h}_{CO} + n_{H_2O} \bar{h}_{H_2O} + n_{H_2} \bar{h}_{H_2} + 3,76 v_{ar}^{LSI} \bar{h}_{N_2} \quad (3.14)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico pode ser aplicada utilizando a constante de equilíbrio ou a minimização da energia livre de Gibbs. Utilizando a formulação da constante de equilíbrio será possível obter uma solução analítica para o número de mols de oxigênio num item posterior. A reação água–gás homogênea apresentada na Eq. (3.15) é adotada, a equação de equilíbrio é mostrada na Eq. (3.16).

Reação água–gás homogênea



$$n_{CO_2} n_{H_2} = K_{sc} n_{H_2O} n_{CO} \quad (3.16)$$

Utilizando as Eqs. (3.11) – (3.13) para expressar o número de mols de CO_2 , H_2O e H_2 em função do número de mols de CO , substituindo as expressões assim obtidas na Eq. (3.16) e rearranjando, a Eq. (3.17) é obtida. Os coeficientes da Eq. (3.17) são determinados pelas Eqs. (3.18) – (3.20).

$$a(n_{CO})^2 + bn_{CO} + c = 0 \quad (3.17)$$

$$a = 1 - K_{sc} \quad (3.18)$$

$$b = 2av_{ar}^{LSI} - x_C(2a + 1) + ax_O - \frac{x_H}{2} \quad (3.19)$$

$$c = x_C \left(2x_C + \frac{x_H}{2} - x_O - 2v_{ar}^{LSI} \right) \quad (3.20)$$

O procedimento para obter a temperatura de chama adiabática é descrito a seguir:

- 1) Assumir um valor da temperatura de chama adiabática
- 2) Determinar as propriedades termodinâmicas como as entalpias absolutas e a constante de equilíbrio
- 3) Determinar o número de mols de CO resolvendo a Eq. (3.17)
- 4) Determinar o número de mols de CO₂, H₂O e H₂.
- 5) Determinar o valor da temperatura de chama adiabática resolvendo a Eq. (3.14) com o método de Newton–Raphson.
- 6) Comparar os valores assumido e calculado da temperatura de chama adiabática, corrigir o valor assumido e voltar ao passo (2).
- 7) Repetir até satisfazer o critério de convergência.

3.4.2. Temperatura de chama adiabática no LSI para a reação com condensado

A solução para a reação com condensado é obtida de forma similar à solução para a reação sem condensado. Primeiro é aplicada a lei de conservação da massa, as Eqs. (3.21) – (3.23) são obtidas.

$$x_C = n_{CO} + n_C \quad (3.21)$$

$$\frac{x_H}{2} = n_{H_2O} + n_{H_2} \quad (3.22)$$

$$x_O = n_{CO} + n_{H_2O} - 2v_{ar}^{LSI} \quad (3.23)$$

A lei de conservação da energia aplicada à reação com condensado é apresentada na Eq. (3.24).

$$\bar{h}_F + v_{ar}^{LSI} \bar{h}_{ar,R} = n_{CO} \bar{h}_{CO} + n_C \bar{h}_C + n_{H_2O} \bar{h}_{H_2O} + n_{H_2} \bar{h}_{H_2} + 3,76 v_{ar}^{LSI} \bar{h}_{N_2} \quad (3.24)$$

A reação água–gás heterogênea, mostrada na Eq. (3.25), será utilizada para aplicar a condição de equilíbrio, a equação de equilíbrio é apresentada na Eq. (3.26).

Reação água–gás heterogênea



$$n_{CO} n_{H_2} = K_{cc} n_T n_{H_2O} (p_0 / p) \quad (3.26)$$

Na Eq. (3.26) p_0 é a pressão normal de 1 atm e p é a pressão do processo. No presente estudo a pressão do processo é igual à pressão normal. O número de mols total dos compostos gasosos nos produtos é dado pela Eq. (3.27).

$$n_T = n_{CO} + \frac{x_H}{2} + 3,76 v_{ar}^{LSI} \quad (3.27)$$

As Eqs. (3.21) – (3.23) são utilizadas para expressar o número de mols de C, H₂O e H₂ em função do número de mols de CO, substituindo as expressões obtidas na Eq. (3.26) e rearranjando será obtida uma equação quadrática como aquela mostrada na Eq. (3.17). Os coeficientes dessa equação quadrática são dados nas Eqs. (3.28) – (3.30). O processo de solução é análogo àquele apresentado para o caso sem condensado.

$$a = 1 + K_{cc} (p_0 / p) \quad (3.28)$$

$$b = \frac{x_H}{2} a - x_O a + 3,76 v_{ar}^{LSI} (a - 1) - 2 a v_{ar}^{LSI} \quad (3.29)$$

$$c = (1 - a) \left(x_H v_{ar}^{LSI} + 3,76 x_O v_{ar}^{LSI} + \frac{x_H}{2} x_O + 7,52 (v_{ar}^{LSI})^2 \right) \quad (3.30)$$

3.5. NÚMERO DE MOLS DE OXIGÊNIO NO LII

Os métodos desenvolvidos para determinar os LI supõem que há médios que permitam estabelecer aproximadamente o valor da temperatura de chama adiabática na composição dos

LII. Tal suposição implica que a temperatura de chama adiabática não é mais uma incógnita, sendo a nova incógnita o número de mols de oxigênio. Na Eq. (3.7), considerando que a temperatura de chama adiabática é conhecida, será possível evidenciar o número de mols de oxigênio no LII como mostrado na Eq. (3.31). Uma vez que o número de mols de oxigênio for determinado o LII é calculado diretamente pela Eq. (2.1). Dado que a temperatura de chama adiabática é conhecida, as entalpias absolutas específicas são determinadas diretamente e substituídas na Eq. (3.31).

$$v_{ar}^{LII} = \frac{\bar{h}_F + v_{ar}^s \bar{h}_{O_2} - x_C \bar{h}_{CO_2} - \frac{x_H}{2} \bar{h}_{H_2O} - \frac{x_N}{2} \bar{h}_{N_2}}{\bar{h}_{ar,P} - \bar{h}_{ar,R}} \quad (3.31)$$

3.6. NÚMERO DE MOLS DE OXIGÊNIO NO LSI

As considerações feitas na seção 3.4 são mantidas nesta seção. A temperatura de chama adiabática assume-se conhecida; portanto, as entalpias sensíveis e as constantes de equilíbrio são também conhecidas. O número de mols de oxigênio é uma incógnita do sistema de equações que ainda será não linear; porém, somente uma das equações é não linear. Isso permite a obtenção de uma solução analítica para o número de mols de oxigênio. Em alguns casos, devido à adoção de duas reações globais, serão obtidos dois valores para o número de mols de oxigênio. Esses valores são aproximados, produzindo também valores aproximados dos LSI calculados, nesses casos foi selecionado o valor mais elevado do LSI.

3.6.1. Número de mols de oxigênio no LSI para a reação sem condensado

Na seção 3.4.1 o número de mols de CO_2 , H_2O e H_2 foram escritos em função do número de mols de CO , utilizando as Eqs. (3.11) – (3.13). Substituindo esses resultados na Eq. (3.14) é possível expressar o número de mols de CO em função do número de mols de oxigênio, como mostrado na Eq. (3.32), na qual os coeficientes são dados pelas Eqs. (3.33) e (3.34).

$$n_{CO} = m v_{ar}^{LSI} + n \quad (3.32)$$

$$m = \frac{\bar{h}_{ar,R} + 2\bar{h}_{H_2} - 2\bar{h}_{H_2O} - 3,76\bar{h}_{N_2}}{\bar{h}_{CO} - \bar{h}_{CO_2} + \bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_{H_2}} \quad (3.33)$$

$$n = \frac{\bar{h}_F - x_C \bar{h}_{CO_2} + (2x_C - x_O) \bar{h}_{H_2O} + \left(x_O - \frac{x_H}{2} - 2x_C \right) \bar{h}_{H_2}}{\bar{h}_{CO} - \bar{h}_{CO_2} + \bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_{H_2}} \quad (3.34)$$

O número de mols de CO_2 , H_2O e H_2 são escritos em função do número de mols de oxigênio. Dessa forma o número de mols de cada espécie nos produtos é uma função do número de mols de oxigênio. Substituindo as expressões obtidas na Eq. (3.16) e rearranjando, a Eq. (3.35) é obtida, os coeficientes são dados pelas Eqs. (3.36) – (3.38). O coeficiente a é o mesmo apresentado na Eq. (3.18)

$$a_v \left(v_{ar}^{LSI} \right)^2 + b_v v_{ar}^{LSI} + c_v = 0 \quad (3.35)$$

$$a_v = am^2 + 2am \quad (3.36)$$

$$b_v = 2amn + amx_O + 2an - (2a + 1)mx_C - m \frac{x_H}{2} - 2x_C \quad (3.37)$$

$$c_v = an^2 - (2a + 1)nx_C + (an - x_C)x_O - (n - x_C) \frac{x_H}{2} + 2x_C^2 \quad (3.38)$$

A Eq. (3.35) é uma equação quadrática para o número de mols de oxigênio, somente foi possível obter essa equação porque a reação global adotada foi simples. Se uma reação mais complexa for assumida a solução seria obtida por métodos numéricos já que o sistema de equações teria mais de uma equação não linear. Uma vez conhecido o número de mols de oxigênio o LSI é determinado pela Eq. (2.2).

3.6.2. Número de mols de oxigênio no LSI para a reação com condensado

Na seção 3.4.2 o número de mols de CO , H_2O e H_2 foram escritos em função do número de mols de CO . Utilizando as Eqs. (3.21) – (3.23) e substituindo esses resultados na Eq. (3.24) é possível expressar o número de mols de CO em função do número de mols de oxigênio, como mostrado na Eq. (3.32). Porém, os coeficientes são diferentes como se mostra nas Eqs. (3.39) e (3.40).

$$m = \frac{\bar{h}_{ar,R} + 2\bar{h}_{H_2} - 2\bar{h}_{H_2O} - 3,76\bar{h}_{N_2}}{\bar{h}_{CO} - \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_C} \quad (3.39)$$

$$n = \frac{\bar{h}_F - x_C\bar{h}_C - x_O\bar{h}_{H_2O} + \left(x_O - \frac{x_H}{2}\right)\bar{h}_{H_2}}{\bar{h}_{CO} - \bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_C} \quad (3.40)$$

Agora o número de mols de CO_2 , H_2O e H_2 são escritos em função do número de mols de oxigênio. Substituindo as expressões obtidas na Eq. (3.26) e rearranjando, a Eq. (3.35) é obtida novamente, os coeficientes são dados pelas Eqs. (3.41) – (3.43). O coeficiente a é determinado utilizando a Eq. (3.28) sendo a solução é análoga ao explicado na seção 3.6.1.

$$a_v = am^2 - 2am + 3,76(a-1)m - 7,52(a-1) \quad (3.41)$$

$$b_v = 2amn + am\left(\frac{x_H}{2} - x_O\right) - 2an + (a-1)(3,76[n - x_O] - x_H) \quad (3.42)$$

$$c_v = an^2 + an\left(\frac{x_H}{2} - x_O\right) - (a-1)\frac{x_H}{2}x_O \quad (3.43)$$

3.7. APROXIMAÇÃO À TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

A análise será novamente dividida em duas partes, uma para o LII e outra para o LSI. Nesta seção será mostrado o significado do parâmetro θ que foi utilizado para aproximar o valor da temperatura de chama adiabática nos LI.

3.7.1. Aproximação da temperatura de chama adiabática no LII

Para facilitar a análise os calores específicos a pressão constante serão representados por valores médios, nos cálculos do método tal consideração não é necessária. Na composição estequiométrica a consideração de calores específicos médios é aplicada à Eq. (3.3), rearranjando a Eq. (3.44) é obtida. Analogamente, na composição do LII a consideração de calores específicos médios é aplicada á Eq. (3.7), rearranjando a Eq. (3.45) é obtida. Em ambos os casos o calor liberado na combustão é dado pela Eq. (3.46).

$$T_{stq} - T_r = \frac{H_C + (\bar{c}_{p,F} + 4,76v_{ar}^s \bar{c}_{p,ar})(T_1 - T_r)}{x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} + 3,76v_{ar}^s \bar{c}_{p,N_2}} \quad (3.44)$$

$$T_{LII} - T_r = \frac{H_C + (\bar{c}_{p,F} + 4,76v_{ar}^{LII} \bar{c}_{p,ar})(T_1 - T_r)}{x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} + 4,76v_{ar}^{LII} \bar{c}_{p,ar} - v_{ar}^s \bar{c}_{p,O_2}} \quad (3.45)$$

$$H_C = \bar{h}_{f,F}^0 - x_C \bar{h}_{f,CO_2}^0 - \frac{x_H}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^0 \quad (3.46)$$

No método a temperatura inicial dos reagentes é igual à temperatura de referência ($T_1 = T_r$). Dividindo a Eq. (3.44) pela Eq. (3.45) e rearranjando, obtêm-se a Eq. (3.47).

$$\frac{\Delta T_{stq}}{\Delta T_{LII}} = \frac{T_{stq} - T_r}{T_{LII} - T_r} = \frac{1 + (4,76v_{ar} \bar{c}_{p,ar} - v_{ar}^s \bar{c}_{p,O_2}) / \left(x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} \right)}{1 + 3,76v_{ar}^s \bar{c}_{p,N_2} / \left(x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} \right)} \quad (3.47)$$

O quociente apresenta dois termos variáveis, $(4,76v_{ar}^{LII} \bar{c}_{p,ar} - v_{ar}^s \bar{c}_{p,O_2})$ e $3,76v_{ar}^s \bar{c}_{p,N_2}$. Embora ambos os termos dependam do composto inflamável, somente o primeiro depende diretamente do valor do LII. Esses termos variáveis se encontram normalizados, pois ambos são divididos pelo termo $(x_C \bar{c}_{p,CO_2} + 0,5x_H \bar{c}_{p,H_2O})$, que depende do composto inflamável, mas é independente do valor do LII. Deduz-se que o valor do quociente $\Delta T_{stq} / \Delta T_{LII}$, para diferentes compostos inflamáveis, apresenta variações menores àsquelas observadas para os LII. Infere-se ainda que o quociente T_{stq} / T_{LII} apresentará um comportamento similar ao quociente apresentado na Eq. (3.47).

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores do LII, da temperatura de chama adiabática estequiométrica (T_{stq}), da temperatura de chama adiabática no LII (T_{LII}) e do quociente T_{stq} / T_{LII} para dez compostos inflamáveis. Cada composto é identificado pelo nome, fórmula, e registro CAS (*Chemical Abstract Service*), sendo esse último um número único para cada

composto químico. Os dados apresentados na Tabela 3.1 confirmam que, para os dez compostos considerados, os quocientes T_{stq} / T_{LII} variam menos que os LII.

Tabela 3.1. Exemplos de valores do quociente T_{stq} / T_{LII} para cinco compostos C–H e cinco compostos C–H–O

Composto	Fórmula	CAS	LII (%)	$T_{stq} (K)$	$T_{LII} (K)$	T_{stq} / T_{LII}
Pentano,2,4-dimetil-	C_7H_{16}	108-08-7	1,00	2400,4	1569,1	1,5298
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	629-59-4	0,50	2412,8	1545,8	1,5608
1,2-Butadieno	C_4H_6	590-19-2	2,00	2618,4	1703,0	1,5375
Tolueno	C_7H_8	108-88-3	1,20	2502,9	1598,2	1,5661
Benceno,1,2,4-trimetil	C_9H_{12}	95-63-6	0,88	2453,8	1545,0	1,5882
Crotonaldeído	C_4H_6O	4170-30-3	2,10	2505,7	1602,8	1,5633
Metanol	CH_4O	67-56-1	6,00	2318,5	1447,5	1,6017
Tocoferol	$C_{29}H_{50}O_2$	52-02-9	0,27	2413,0	1560,8	1,5460
3-heptanona	$C_7H_{14}O$	106-35-4	1,10	2387,3	1567,8	1,5227
1-pentadecanol	$C_{17}H_{36}O$	1454-85-9	0,40	2378,6	1475,2	1,6124

Fonte: Produção do próprio autor

Para obter um modelo simples os parâmetros utilizados na correlação são propriedades conhecidas do composto inflamável. Define-se o parâmetro θ como mostrado na Eq. (3.48).

$$\theta_{LII} = \frac{T_{stq}}{T_{LII}} = f(x_C, x_H, x_O, \bar{h}_{f,F}^0, M_F) \quad (3.48)$$

O valor de θ_{LII} dependerá das seguintes propriedades do composto inflamável:

- Número de mols de carbono (x_C),
- Número de mols de hidrogênio (x_H),
- Número de mols de oxigênio (x_O) (somente para os compostos C–H–O),
- Entalpia de formação na temperatura e pressão normais ($\bar{h}_{f,F}^0$)
- A massa molecular (M_F).

Para obter a correlação, e para validar o método, deve ser considerado um conjunto de compostos inflamáveis. O que deve ser validado é o método no seu conjunto, o qual implica a comparação dos valores calculados do LII com valores experimentais.

Diferentemente do caso de uma correlação para os compostos C–H, uma correlação para os compostos C–H–O deve incluir o número de mols de oxigênio no composto. É adequado obter duas correlações para θ_{LII} .

Foram considerados 324 compostos C–H e 374 compostos C–H–O, esses conjuntos de dados foram subdivididos em conjuntos de correlação, utilizados para obter as correlações para θ_{LII} , e em conjuntos de teste, utilizados para validar o método. Os conjuntos de correlação para os compostos C–H e C–H–O apresentam 243 e 273 compostos, respectivamente. Os conjuntos de teste apresentam 81 e 101 compostos, respectivamente.

O valor de θ_{LII} foi determinado para todos os compostos dos conjuntos de teste. Logo, um conjunto de variáveis foi proposto e aplicando a ferramenta de regressão linear múltipla do software MATLAB foram obtidas as correlações apresentadas nas Eqs. (3.49) e (3.50). Com as correlações é possível obter o valor de θ_{LII} para determinar T_{LII} utilizando o valor conhecido de T_{stq} .

Para compostos C–H

$$\begin{aligned} \theta_{LII} = & 1,5557 - \frac{1,5444}{10^2} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{-129} \right) - \frac{1,2814}{10^3} \left(\frac{M}{143} \right) + \frac{5,8249}{10^2} \left(\frac{x_C}{x_H} \right) \\ & + \frac{4,6969}{10^3} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{-129} \right) \left(\frac{x_C}{x_H} \right) - \frac{3,5293}{10^2} \left(\frac{M}{143} \right) \left(\frac{x_C}{x_H} \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Para compostos C–H–O

$$\begin{aligned} \theta_{LII} = & 1,6640 - \frac{1,0481}{10} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{-457} \right) + \frac{9,7214}{10^2} \left(\frac{M_F}{146} \right) - \frac{1,1746}{10} \left(\frac{x_C}{x_H} \right) \\ & - \frac{8,3401}{10^3} \left(\frac{x_C}{x_O} \right) + \frac{2,6489}{10^2} \left(\frac{x_C x_O}{x_H} \right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

3.7.2. Aproximação da temperatura de chama adiabática no LSI

Para aproximar a temperatura de chama adiabática no LSI será aplicada uma análise análoga àquela apresentada para o LII. Será considerada somente a reação sem condensado, assumindo calores específicos médios a pressão constante. Aplicando essa consideração à Eq. (3.14) e rearranjando, a Eq. (3.51) é obtida. O calor liberado no processo de combustão, considerando a reação sem condensado, é dado pela Eq. (3.52).

$$T_{LSI} - T_r = \frac{H_{LSI} + (\bar{c}_{p,F} + 4,76v_{ar}^{UFL} \bar{c}_{p,ar})(T_1 - T_r)}{n_{CO_2} \bar{c}_{p,CO_2} + n_{CO} \bar{c}_{p,CO} + n_{H_2O} \bar{c}_{p,H_2O} + n_{H_2} \bar{c}_{p,H_2} + 3,76v_{ar}^{UFL} \bar{c}_{p,N_2}} \quad (3.51)$$

$$H_{LSI} = \bar{h}_{f,F}^0 - n_{CO_2} \bar{h}_{f,CO_2}^0 - n_{CO} \bar{h}_{f,CO}^0 - n_{H_2O} \bar{h}_{f,H_2O}^0 \quad (3.52)$$

Lembrando que a temperatura inicial dos reagentes é igual à temperatura de referência, dividindo a Eq. (3.44) pela Eq. (3.51), escrevendo n_{CO_2} em função de x_C e de n_{CO} , escrevendo n_{H_2O} em função de x_H e de n_{H_2} , e rearranjando, a Eq. (3.53) é obtida. Nessa última equação $\bar{c}_{p,1} = \bar{c}_{p,CO} - \bar{c}_{p,CO_2}$; e, $\bar{c}_{p,2} = \bar{c}_{p,H_2} - \bar{c}_{p,H_2O}$.

$$\frac{T_{stq} - T_r}{T_{LSI} - T_r} = \frac{1 + (n_{CO} \bar{c}_{p,1} + n_{H_2} \bar{c}_{p,2} + 3,76v_{ar}^{LSI} \bar{c}_{p,N_2}) / \left(x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} \right)}{1 + 3,76v_{ar}^s \bar{c}_{p,N_2} / \left(x_C \bar{c}_{p,CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{c}_{p,H_2O} \right)} \left(\frac{H_C}{H_{LSI}} \right) \quad (3.53)$$

Como pode ser observado na Eq. (3.53) a dependência de $\Delta T_{stq} / \Delta T_{LSI}$ respeito ao LSI é mais forte, pois também depende da razão do calor liberado na combustão completa ao calor liberado na combustão no LSI (H_C / H_{LSI}). O denominador do primeiro termo da direita depende unicamente do composto inflamável; por outro lado, o numerador desse termo depende do composto inflamável e do LSI através do número de mols de CO e de H₂. No caso da reação com condensado aplicando um procedimento análogo ao anterior obtêm-se um resultado similar àquela apresentado na Eq. (3.53).

O valor do quociente T_{stq} / T_{LSI} pode ser correlacionado pelos mesmos parâmetros utilizados no caso do LII. Os valores de T_{stq} / T_{LSI} , calculados para dez compostos inflamáveis, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Exemplos de valores do quociente T_{stq} / T_{LSI} para cinco compostos C–H e cinco compostos C–H–O

Composto	Fórmula	CAS	LSI(%)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	T_{stq} / T_{LSI}
Butano	C ₄ H ₁₀	106-97-8	9,00	2397,8	1032,8	2,3216
Pentano	C ₅ H ₁₂	109-66-0	7,80	2401,4	1025,3	2,3419
2,2-Dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	463-82-1	7,50	2389,2	1019,6	2,3433
Hexano	C ₆ H ₁₄	110-54-3	7,68	2404,4	997,9	2,4094
3-metil-Pentano	C ₆ H ₁₄	96-14-0	7,70	2402,2	994,9	2,4147
Acetaldeído	C ₆ H ₁₄ O ₂	105-57-7	10,00	2393,8	938,9	2,5497
Álcool alílico	C ₃ H ₆ O	107-18-6	18,00	2500,1	1050,7	2,3797
Álcool isoamílico	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	9,00	2388,7	971,1	2,4598
Acetato de isobutilo	C ₆ H ₁₂ O ₂	110-19-0	7,50	2335,8	949,1	2,4610
Álcool isobutílico	C ₄ H ₁₀ O	78-83-1	10,90	2378,6	960,6	2,4763

Fonte: Produção do próprio autor

Foram considerados 247 compostos C–H e 235 compostos C–H–O. Esses conjuntos de dados foram subdivididos em conjuntos de correlação, utilizados para obter as correlações para θ_{LSI} , e conjuntos de teste, utilizados para validar o método. Os conjuntos de correlação para os compostos C–H e C–H–O apresentam 158 e 140 compostos, respectivamente. Os conjuntos de teste apresentam 89 e 95 compostos, respectivamente.

Um conjunto de variáveis foi proposto e aplicando a ferramenta de regressão linear múltipla do software MATLAB, como foi feito também para o caso do LII, as correlações mostradas nas Eqs. (3.54) e (3.55) foram obtidas. As correlações obtidas para o θ_{LSI} são mais complexas que aquelas obtidas para o θ_{LII} . Isso devido a que o valor de θ_{LSI} depende também do calor liberado no LSI.

As correlações apresentam 12 termos cada uma, 11 dos quais dependem de propriedades conhecidas do composto. Com as correlações é possível obter o valor de θ_{LSI} para determinar T_{LSI} utilizando o valor conhecido de T_{stq} .

Para compostos C–H

$$\begin{aligned} \theta_{LSI} = & 4,6759 - \frac{2,2185}{10} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{298} \right) - \frac{1,1630}{10^2} \left(\frac{M}{29} \right) - \frac{6,8453}{10} \left(\frac{x_C}{x_H} \right) - 2,5940 \left(\frac{M}{29} \frac{x_C}{x_H} \right)^{1/2} \\ & + 2,4420 \ln \left[\left(\frac{M}{29} \frac{x_C}{x_H} \right)^{1/2} \right] + \frac{2,7925}{10^2} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{298} \frac{x_C}{x_H} \right) + \frac{3,2285}{10^2} \left(M \frac{\bar{h}_{f,F}^0}{8642} \right) - \frac{3,0232}{10^2} \left(M \frac{\bar{h}_{f,F}^0}{8642} \right)^{1/2} \\ & - \frac{4,8836}{10^2} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{M} \right) + \frac{1,3815}{10^2} \left(M \frac{x_C}{x_H} \right) - \frac{4,6250}{10^2} \left(M \frac{\bar{h}_{f,F}^0}{8642 x_H} \right) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Para compostos C–H–O

$$\begin{aligned} \theta_{LSI} = & 2,5409 - \frac{1,9509}{10} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{M} \right) - \frac{4,3722}{10^2} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{M} \right)^2 - \frac{2,9986}{10^3} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{M} \right)^3 - \frac{3,7114}{10^2} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{x_C x_H x_O} \right) \\ & - \frac{8,6278}{10^4} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{x_C x_H x_O} \right)^2 + \frac{6,1686}{10^5} \left(\frac{\bar{h}_{f,F}^0}{x_C x_H x_O} \right)^3 - \frac{2,3116}{10} \left(\frac{M}{x_C x_H x_O} \right) - \frac{5,4076}{10^2} \left(\frac{M}{x_C x_H x_O} \right)^2 \\ & + \frac{2,6749}{10^2} \left(\frac{M}{x_C x_H x_O} \right)^3 + \frac{9,3284}{10^2} \left(\frac{x_C x_O}{x_H} \right) - \frac{3,0053}{10} \left(\frac{x_C x_O}{x_H} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.55)$$

3.8. DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais dos LII foram tomados, na sua maioria, do material complementar apresentado no trabalho de Gharagheizi (2009a). Assim também, os dados experimentais dos LSI foram tomados, na sua maioria, do material complementar apresentado no trabalho de Gharagheizi (2009b). Em ambos os casos os dados pertencem ao *Desing Institute for Physical Properties* (DIPPR 801).

Outras referências consideradas foram os trabalhos de Zabetakis (1965), de Glassman e Yetter (2008), Carson e Mumford (2002), Lide (2003), CASLAB, material complementar apresentado nos trabalhos de Lazzús (2011), e Pan et al. (2009).

Os valores das entalpias de formação dos compostos foram obtidos do NIST (National Institute of Standards and Technology) e do trabalho de Vatani et al. (2007).

As propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos no processo de combustão foram calculadas utilizando os coeficientes NASA-Glenn apresentados por McBride et al. (2002). As entalpias absolutas e as entropias são determinadas pelas Eqs. (3.56) e (3.57).

$$\frac{h(T)}{R_u T} = -\frac{a_1}{T^2} + a_2 \frac{\ln T}{T} + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (3.56)$$

$$\frac{s(T)}{R} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2 \quad (3.57)$$

Logo a energia livre de Gibbs molar pode ser determinada pela Eq. (3.58).

$$\frac{g^0(T)}{RT} = \frac{h(T)}{RT} - \frac{s(T)}{R} \quad (3.58)$$

As constantes de equilíbrio, para as reações consideradas, são determinadas pelas Eqs. (3.59) e (3.60).

Reação água-gás homogênea

$$K_{sc} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,2}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{g_{T,CO_2}^0 - g_{T,CO}^0 - g_{T,H_2O}^0}{RT}\right) \quad (3.59)$$

Reação água-gás heterogênea

$$K_{cc} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,1}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{g_{T,CO}^0 - g_{T,H_2O}^0}{RT}\right) \quad (3.60)$$

3.9. MÉTODOS NUMÉRICOS

O método numérico utilizado para resolver as equações foi o método de Newton-Raphson. O desenvolvimento de tal método, e sua programação no software MATLAB, é apresentado por Chapra (2012), Beers (2006), Otto e Denier (2005), Kiusalaas (2005) e Yang et al. (2005), entre outros. Mendiburu (2012) apresenta a aplicação do método para um sistema de equações considerando equilíbrio termodinâmico. Embora o método de Newton-Raphson possa ser programado diretamente, no presente trabalho foi utilizada a ferramenta “*fsolve*” do software MATLAB.

4. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA E DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS DA MISTURA

4.1. A IDEIA CENTRAL DOS MÉTODOS DESENVOLVIDOS

No item 2 foi apresentada a Lei de Burgess – Weeler modificada, essa Lei permite a obtenção de duas equações para determinar os LI a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica, como foi mostrado por Zabetakis (1965). Nas seções 4.2 e 4.3 serão apresentados os métodos desenvolvidos no presente trabalho para determinar o LII e o LSI, respectivamente.

4.2. DETERMINAÇÃO DO LII A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS

Os métodos desenvolvidos por Zlochow (2012) e Mendiburu et al. (2015), assumem que a temperatura de chama adiabática é constante. Embora isso seja adequado para alguns compostos, há outros compostos para os quais essa consideração não apresenta bons resultados. O método adotado no presente trabalho toma como ponto de partida o método de Zabetakis (1965); assim, a Eq. (4.1) é adotada.

$$\frac{LII_T}{LII_0} = 1 - m_{LII} (T_T - T_0) \quad (4.1)$$

O método consiste em determinar uma correlação empírica para m_{LII} e utiliza-la para determinar a inclinação da reta que representa a variação do LII, para diferentes compostos. Foram utilizados dados experimentais dos LII, a diferentes temperaturas iniciais da mistura e na pressão atmosférica, apresentados nos trabalhos de Kondo et al. (2011), Coronado et al. (2014), Coronado et al. (2012), Wierzba e Wang (2006), Rowley et al. (2010), Craven e Foster (1966), Li et al. (2011), Karim et al. (1984), Goethals et al. (1999) e Ciccarelli et al. (2006).

Inicialmente foram calculadas as inclinações para cada composto inflamável aplicando o método de mínimos quadrados; porém, fazendo que a interseção da reta obtida seja a unidade. Sendo assim, a inclinação experimental ($m_{LII,exp}$) é determinada pela Eq. (4.2).

$$m_{LII,exp} = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{LII_{T,i,exp}}{LII_{0,exp}} \right) (T_T - T_0) - \sum_{i=1}^N (T_T - T_0)}{\sum_{i=1}^N (T_T - T_0)^2} \quad (4.2)$$

Na qual,

- T_0 : Temperatura base, inicial da mistura, a partir da qual será traçada a reta que representa a variação do LII, K ou °C
- T_T : Temperatura inicial da mistura, diferente da temperatura base, K ou °C
- LII_0 : Valor do LII na temperatura base, %
- $LII_{T,i}$: Valor do LII na i-ésima temperatura inicial, %

O subscrito “exp” faz referência a valores experimentais. Uma vez obtidos os valores de $m_{LII,exp}$ foi determinada uma correlação que permita aproximar o valor dessa inclinação para diferentes compostos ($m_{LII,calc}$), dois parâmetros foram considerados no procedimento:

- O calor liberado no processo de combustão completa do composto dado na Eq. (3.46) do item 3.
- O segundo parâmetro será denotado pela letra I , ele deve cumprir com a função de diferenciar os compostos inflamáveis. Nos trabalhos de Kondo et al. (2011) e Rowley et al. (2011) foi utilizado um vaso esférico de 12 l para determinar os LII de diferentes compostos na pressão atmosférica e diferentes temperaturas iniciais da mistura. Se for assumido que a mistura de reagentes se comporta como um gás perfeito e que o volume ocupado pelo gás é 12 l, será possível determinar o número de mols do composto inflamável na mistura dos reagentes (n_F). A expressão mostrada na Eq. (4.3) foi adotada para o parâmetro I .

$$I = \frac{M_F}{n_F H_C} \quad (4.3)$$

O parâmetro I determina a razão da massa molecular ao calor liberado na combustão completa no LII. O valor do parâmetro I muda com o valor do LII, ou seja, com o valor da

temperatura inicial da mistura. Portanto, todos os valores de I não poderiam ser calculados sem conhecer os valores do LII. O parâmetro I será calculado para cada composto somente para o LII_0 e será considerado constante respeito à temperatura inicial da mistura. O valor do LII_0 deve ser conhecido, seja por experimentação ou mediante estimativas realizadas com o método apresentado no item 3.

A correlação foi determinada utilizando a ferramenta de regressão linear múltipla do software MATLAB. O resultado é mostrado na Eq. (4.4).

$$m_{LII,calc} = \frac{8,3959}{10^4} + \frac{9,6643}{10^5} I + \frac{2,6402}{10^6} I^2 + \frac{8,3413}{10^{10}} H_C \cdot I \quad (4.4)$$

O método desenvolvido é uma extensão do método proposto por Zabetakis (1965). Nesse último a inclinação é considerada constante é igual a 0,000721; por outro lado, no método desenvolvido no presente trabalho a inclinação muda para diferentes compostos. Na Tabela 4.1 são apresentadas as variáveis relevantes para aplicar o método. Todos os compostos foram utilizados no processo de correlação.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros do método para o LII (continua)

Referências	Composto	Fórmula	CAS#	$m_{LII,exp}$ (1° C)	H_C (kJ)	I (g / mol.kJ)	$m_{LII,calc}$ (1° C)
(KONDO et al., 2011a)	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	115-10-6	0,000957	1328,4	2,0745	0,001054
(KONDO et al., 2011a)	Formato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	107-31-3	0,000825	933,8	2,4318	0,001092
(KONDO et al., 2011a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000658	802,3	0,8121	0,000920
(WIERZBA; WANG, 2006)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000850	802,3	0,8315	0,000922
(LI et al., 2011a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000609	802,3	0,8200	0,000921
(WHITE, 1925a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000658	802,3	0,6359	0,000903
(KONDO et al., 2011a)	Propano	C ₃ H ₈	74-98-6	0,000810	2043,1	2,1098	0,001059
(KONDO et al., 2011a)	isoButano	C ₄ H ₁₀	75-28-5	0,000915	2649,0	2,6170	0,001116
(KONDO et al., 2011a)	Propileno	C ₃ H ₆	115-07-1	0,000915	1926,4	2,0078	0,001048
(KONDO et al., 2011a)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,000823	1323,1	1,5453	0,000997
(CRAVEN; FOSTER, 1966)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,000836	1323,1	1,6344	0,001006
(WHITE, 1925a)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,000745	1323,1	1,2317	0,000964
(WHITE, 1925a)	Acetileno	C ₂ H ₂	74-86-2	0,000913	1255,6	1,4325	0,000985
(KONDO et al., 2011a)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000791	282,9	1,6125	0,001003
(WIERZBA; WANG, 2006)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000882	282,9	1,4832	0,000989
(KARIM; WIERZBA; BOON, 1984)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000801	282,9	1,4663	0,000987
(WHITE, 1925a)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000844	282,9	1,2168	0,000961
(KONDO et al., 2011a)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000575	316,8	0,6950	0,000908

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros do método para o LII (continuação)

Referências	Composto	Fórmula	CAS#	$m_{LII,exp}$ (1° C)	H_C (kJ)	I (g / mol.kJ)	$m_{LII,calc}$ (1° C)
(WHITE, 1922b) (downward)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000970	316,8	0,5706	0,000896
(WHITE, 1922b) (horizontal)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000582	316,8	0,5878	0,000897
(WHITE, 1922b) (upward)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000559	316,8	0,6645	0,000905
(CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000861	316,8	0,6528	0,000904
(CHANG et al., 2006)	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	0,001500	672,1	2,2808	0,001075
(CORONADO et al., 2014)	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	0,001213	1278,5	1,9264	0,001038
(GOETHALS et al., 1999)	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	0,001327	3772,0	4,7745	0,001376
(WHITE, 1925a)	n-Pentano	C ₅ H ₁₂	109-66-0	0,000696	3271,7	2,8878	0,001149
(CHANG et al., 2006)	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,000909	3169,5	5,7145	0,001493
(WIERZBA; WANG, 2006)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,001460	241,8	0,4343	0,000882
(CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000848	241,8	0,3701	0,000876
(KARIM; WIERZBA; BOON, 1984)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,003358	241,8	0,4100	0,000880
(WHITE, 1925a)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000872	241,8	0,1772	0,000857
(WIERZBA; HARRIS; KARIM, 1992)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,001034	241,8	0,3454	0,000873

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros do método para o LII (conclusão)

Referências	Composto	Fórmula	CAS#	$m_{LII,exp}$ (1° C)	H_C (kJ)	I (g / mol.kJ)	$m_{LII,calc}$ (1° C)
(ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2010)	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	0,001149	672,1	1,3951	0,000980
	1-hexino	C ₆ H ₁₀	693-02-7	0,001603	3692,5	5,2554	0,001437
	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	0,001310	2506,2	3,9705	0,001273
	Benzoato de metilo	C ₈ H ₈ O ₂	93-58-3	0,002212	3846,1	8,7010	0,001908
	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	0,001820	4968,6	8,1929	0,001843
	Fenetol	C ₈ H ₁₀ O	103-73-1	0,002015	4255,7	7,3406	0,001717
	4-Metil-2-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	108-11-2	0,001584	3709,8	5,7482	0,001500
	Dibutil Amine	C ₈ H ₁₉ N	111-92-2	0,002210	3882,8	9,6620	0,002051
	2-pineno	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	0,001979	5853,4	8,2118	0,001851
	2-metil-1,3-propanodiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	2163-42-0	0,001750	2277,3	6,9605	0,001653
	Formato hexil	C ₇ H ₁₄ O ₂	629-33-4	0,001763	3928,9	7,7408	0,001771
	Octil formato	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-32-3	0,002056	5151,6	10,1597	0,002138
	Di iso butil ftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	0,004312	7869,1	22,0334	0,004395
	Lactato de etilo	C ₅ H ₁₀ O ₃	97-64-3	0,001754	2481,6	6,9838	0,001658

Fonte: Produção do próprio autor

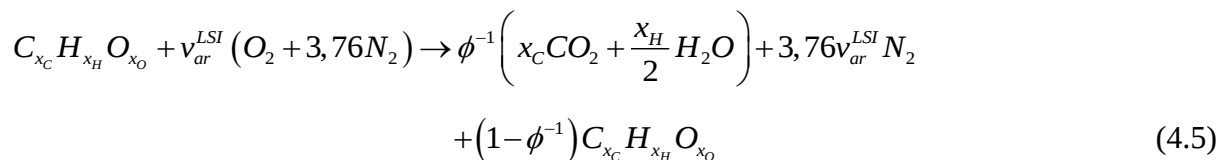
4.3.DETERMINAÇÃO DO LSI A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS

No caso do LSI o método é diferente ao anterior, pois serão feitas algumas simplificações respeito ao método proposto no item 3. Isso devido que no caso de temperaturas iniciais diferentes a complexidade aumenta. As seguintes considerações são adotadas:

Considerações:

- i) Uma fração do composto inflamável passa por um processo de combustão completa,
- ii) A fração restante do composto inflamável é considerada inerte e sua entalpia sensível é representada pela entalpia sensível de uma massa ar,
- iii) As entalpias sensíveis dos compostos inflamáveis são representadas pelos valores médios dos calores específicos a pressão constante.

Com essas considerações a reação global fica da seguinte forma:



A fração de combustível que passa pelo processo de combustão completa será o inverso da razão de equivalência, como mostrado na Eq. (4.6). A entalpia sensível do composto inflamável é substituída pela entalpia sensível do ar segundo a relação apresentada na Eq. (4.7). A massa molecular de ar, utilizada no presente trabalho, é 28,96 g/mol.

$$\phi^{-1} = \frac{v_{ar}^{LSI}}{v_{ar}^s} \quad (4.6)$$

$$(1 - \phi^{-1}) \Delta \bar{h}_F = (1 - \phi^{-1}) \frac{M_F}{M_{ar}} \bar{h}_{ar,P} \quad (4.7)$$

Aplicando a lei de conservação da energia á reação apresentada na Eq. (4.5), a relação mostrada na Eq. (4.8) é obtida.

$$\begin{aligned} \phi^{-1} \bar{h}_F + \left[v_{ar}^{LSI} + (1 - \phi^{-1})(M_F / M_{ar}) \right] \bar{h}_{ar,R} = \phi^{-1} \left(x_C \bar{h}_{CO_2} + \frac{x_H}{2} \bar{h}_{H_2O} \right) + 3,76 v_{ar}^{LSI} \bar{h}_{N_2} \\ + (1 - \phi^{-1})(M_F / M_{ar}) \bar{h}_{ar,P} \end{aligned} \quad (4.8)$$

A Eq. (4.8) pode ser utilizada para determinar a temperatura de chama, porém o valor será diferente daquele obtido com as Eqs. (3.14) ou (3.24) nas quais foram considerados produtos de combustão incompleta. Se a variável desejada for a temperatura de chama adiabática devem ser utilizados os procedimentos descritos na seção 3.4. O objetivo da formulação dada nesta seção é determinar os LSI para diferentes temperaturas iniciais e não a temperatura de chama adiabática. Isolando v_{ar}^{LSI} na Eq. (4.8) a expressão mostrada na Eq. (4.9) é obtida.

$$v_{ar}^{LSI} = \frac{v_{ar}^s (M_F / M_{ar}) (\bar{h}_{ar,P} - \bar{h}_{ar,R})}{\bar{h}_F - x_C \bar{h}_{CO_2} - \frac{x_H}{2} \bar{h}_{H_2O} + (M_F / M_{ar}) (\bar{h}_{ar,P} - \bar{h}_{ar,R}) + v_{ar}^s (\bar{h}_{ar,R} - 3,76 \bar{h}_{N_2})} \quad (4.9)$$

A relação apresentada na Eq. (4.10) foi adotada para aproximar o valor da temperatura de chama adiabática no LSI para diferentes temperaturas iniciais, obtida com a formulação dada na presente seção. O quociente $\theta_{LSI,T}^* / \theta_{LSI,0}^*$ é determinado pela Eq. (4.11). A adoção da Eq. (4.10) para aproximar o valor da $T_{LSI,T}^*$ não foi arbitrária; pelo contrário, está sustentada na observação dos valores do quociente $\theta_{LSI,T}^* / \theta_{LSI,0}^*$ calculados com os valores experimentais do LSI de diferentes compostos e com a formulação da presente seção. Tal observação indicou que uma relação linear representa corretamente esse quociente, como mostrado na Figura 4.1 para alguns casos.

$$T_{LSI,T}^* = \frac{T_{stq,T}}{\theta_{LSI,0}^*} \left(\frac{\theta_{LSI,T}^*}{\theta_{LSI,0}^*} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

$$\frac{\theta_{LSI,T}^*}{\theta_{LSI,0}^*} = \frac{T_{stq,T}/T_{LSI,T}^*}{T_{stq,0}/T_{LSI,0}^*} = 1 + k_{LSI} (T_T - T_0) \quad (4.11)$$

Na qual,

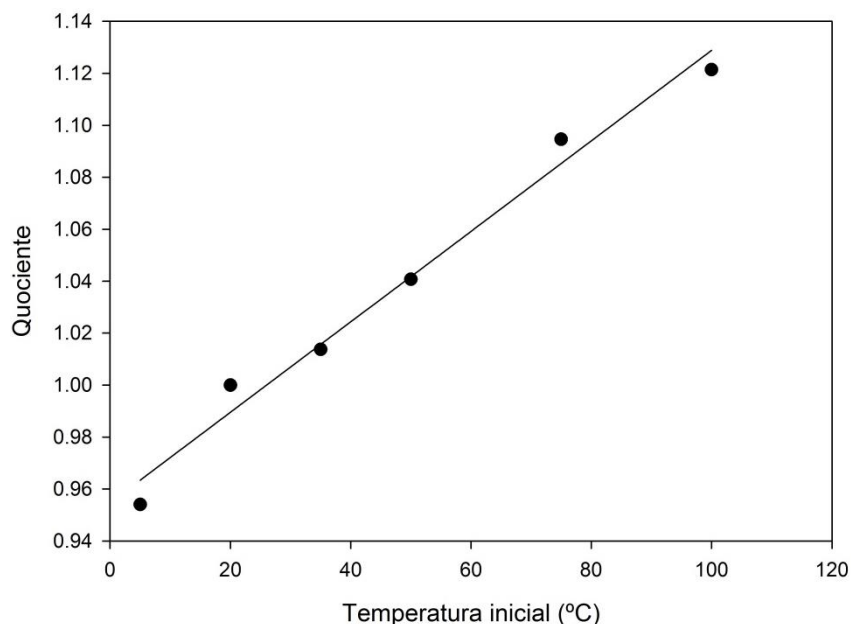
$T_{stq,0}$: Temperatura de chama adiabática estequiométrica, para a temperatura inicial T_0 , K.

$T_{LSI,0}^*$: Temperatura de chama adiabática no LSI, obtida com a formulação desta seção, para a temperatura inicial T_0 , K.

$T_{stq,T}$: Temperatura de chama adiabática estequiométrica, para a temperatura inicial T_T , K.

$T_{LSI,T}^*$: Temperatura de chama adiabática no LSI, obtida com a formulação desta seção, para a temperatura inicial T_T , K.

Figura 4.1. Valores do quociente $\theta_{LSI,T}^*/\theta_{LSI,0}^*$ (●) obtidos para o éter dimetilico a diferentes temperaturas iniciais



Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Kondo et al. (2011)]

Uma correlação será obtida para aproximar o valor da inclinação $k_{LSI,T}$, utilizando o parâmetro I e a entalpia de formação do composto ($\bar{h}_{f,F}^0$). O valor do parâmetro I é determinado pela Eq. (4.3); porém, o valor do número de mols do composto (n_F) é calculado

utilizando a concentração do LSI na temperatura base (LSI_0), o qual deve ser conhecido para aplicar o método.

Dado que o valor de LSI_0 é conhecido, então o valor de $\theta_{LSI,0}^*$ também será conhecido, o valor do quociente $\theta_{LSI,T}^*/\theta_{LSI,0}^*$ apresenta pouca variação e pode ser representado por uma relação linear como mostrado na Eq. (4.11). Devido a isso foi obtida uma correlação para aproximar o valor desse quociente e não diretamente o valor de $\theta_{LSI,T}^*$.

Os dados experimentais dos LSI a diferentes temperaturas iniciais da mistura e na pressão atmosférica, foram obtidos dos trabalhos de Kondo et al. (2011), Coronado et al. (2014), Coronado et al. (2012), Wierzba e Wang (2006), Li et al. (2011), Ciccarelli et al. (2006), Goethals et al. (1999), Chang et al. (2006), Van Den Schoor (2007), Vanderstraeten et al. (1997), White (1925) e White (1922).

Foram considerados 18 compostos inflamáveis, nos quais se encontram 11 compostos C-H, 4 compostos C-H-O, o hidrogênio, o monóxido de carbono e o amoníaco. Os 11 compostos C-H, o hidrogênio e o amoníaco foram agrupados no mesmo conjunto. Assim também, os 4 compostos C-H-O e o monóxido de carbono foram agrupados num outro conjunto. As correlações apresentadas nas Eqs. (4.12) e (4.13) foram obtidas utilizando a ferramenta de regressão linear múltipla do software MATLAB.

Para os compostos C-H, o hidrogênio e o amoníaco

$$k_{LSI} = \frac{3,7611}{10^4} - \frac{3,0500}{10^4} I + \frac{2,5988}{10^6} \bar{h}_{f,F}^0 + \frac{2,0798}{10^8} (\bar{h}_{f,F}^0)^2 \quad (4.12)$$

Para os compostos C-H-O e o monóxido de carbono

$$k_{LSI} = -\frac{5,8362}{10^{-3}} - \frac{3,8838}{10^4} I - \frac{6,7817}{10^5} \bar{h}_{f,F}^0 - \frac{1,4430}{10^7} (\bar{h}_{f,F}^0)^2 \quad (4.13)$$

Para alguns compostos haverá mais de um valor de k_{LSI} , devido a que existem diferentes conjuntos de dados experimentais. Assim, o valor de k_{LSI} inclui o efeito do equipamento e do critério de inflamabilidade, utilizados nos testes. Por exemplo, no caso do metano têm-se valores de k_{LSI} de $1,41 \times 10^{-4}$ (KONDO et al., 2011a); $1,48 \times 10^{-4}$ (WIERZBA; WANG, 2006); $1,21 \times 10^{-4}$ (LI et al., 2011a); $2,28 \times 10^{-4}$ (VAN DEN SCHOOR, 2007); $2,00 \times 10^{-4}$ (VANDERSTRAETEN et al., 1997) e $1,46 \times 10^{-4}$ (WHITE, 1925a).

Os dados relevantes dos compostos analisados são consignados na Tabela 4.2. Todos os dados experimentais correspondentes aos compostos C–H–O e ao monóxido de carbono foram utilizados para obter a Eq. (4.14). Os dados para metano de Vanderstraeten et al. (1997) e White (1925); os dados de propileno e etileno de Van den Schoor (2007); os dados de hidrogênio de Wierzba et al. (1992); e os dados de amoníaco, com propagação *upward*, de White (1922) não foram utilizados na obtenção da Eq. (4.13), mas são considerados na validação do método, apresentada na seção 7.5. Na Tabela 4.2 também é apresentado o valor da inclinação experimental no LSI ($m_{LSI,exp}$) ajustada de forma análoga à inclinação experimental para o LII. Para alguns compostos existe mais de uma fonte de dados experimentais. Por tal motivo, na Tabela 4.2, alguns compostos apresentam mais de um valor para o parâmetro I .

O método desenvolvido para o LSI é simples; porém, mais complexo que aquele desenvolvido para o LII. Sua aplicação precisa do cálculo de três temperaturas de chama adiabática ($T_{stq,0}; T_{stq,T}; T_{LSI,0}^*$) e da aproximação de uma quarta temperatura de chama adiabática ($T_{LSI,T}^*$), além da solução da Eq. (4.9).

No método desenvolvido a entalpia dos compostos inflamáveis, nos reagentes, foi determinada pela Eq. (4.14). Os valores médios dos calores específicos a pressão constante foram determinados aplicando a definição do valor médio de uma função como mostrado na Eq. (4.15).

$$h_F = \bar{h}_{f,F}^0 + \bar{c}_{p,F} (T_T - T_r) \quad (4.14)$$

$$\bar{c}_{p,F} = \frac{\int_{T_r}^{T_T} c_{p,F} dT}{T_T - T_r} \quad (4.15)$$

Para alguns compostos inflamáveis as capacidades caloríficas a pressão constante não foram achadas na literatura. Nesses casos a capacidade calorífica do ar foi utilizada para representar os compostos, esta consideração não afeta significativamente os resultados obtidos com o método. As capacidades caloríficas a pressão constante foram tomadas de NIST Chemistry Web Book, esses dados foram posteriormente ajustados a polinômios de segunda ordem utilizando o software Microsoft Excel.

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros do método para o LSI (continua)

Referência	Composto	Fórmula	CAS#	$m_{LSI,exp}$ (1° C)	$\bar{h}_{f,F}^0$ $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	I $\left(\frac{g}{mol.kJ}\right)$
(KONDO et al., 2011a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000633	-74,9	0,2560
(WIERZBA; WANG, 2006)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000719	-74,9	0,2910
(LI et al., 2011a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000532	-74,9	0,2611
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000941	-74,9	0,2504
(VANDERSTRAETEN et al., 1997)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000854	-74,9	0,2552
(WHITE, 1925a)	Metano	CH ₄	74-82-8	0,000740	-74,9	0,3106
(KONDO et al., 2011a)	Propano	C ₃ H ₈	74-98-6	0,000314	-104,7	0,4413
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	Propano	C ₃ H ₈	74-98-6	0,001470	-104,7	0,4240
(KONDO et al., 2011a)	iso Butano	C ₄ H ₁₀	75-28-5	0,000025	-134,2	0,5565
(KONDO et al., 2011a)	Propileno	C ₃ H ₆	115-07-1	0,000469	20,4	0,4250
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	Propileno	C ₃ H ₆	115-07-1	0,001413	20,4	0,3502
(KONDO et al., 2011a)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,001284	52,5	0,1393
(WHITE, 1925a)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,000808	52,5	0,3102
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	0,001522	52,5	0,1218
(KONDO et al., 2011a)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000695	-45,9	0,3645
(CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000770	-45,9	0,3714
(WHITE, 1922b) (downward)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,001038	-45,9	0,5412
(WHITE, 1922b) (horizontal)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,000680	-45,9	0,4196
(WHITE, 1922b) (upward)	Amoníaco	NH ₃	7664-41-7	0,00633	-45,9	0,4022

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros do método para o LSI (conclusão)

Referência	Composto	Fórmula	CAS#	$m_{LSI,exp}$ ($1^{\circ}C$)	$\bar{h}_{f,F}^0$ $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	I $\left(\frac{g}{mol.kJ}\right)$
(GOETHALS et al., 1999)	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	0,000506	50,1	0,6829
(WIERZBA; WANG, 2006)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000397	0,0	0,0227
(CICCARELLI; JACKSON; VERREAULT, 2006)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000379	0,0	0,0222
(WHITE, 1925a)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000367	0,0	0,0233
(WIERZBA; HARRIS; KARIM, 1992)	Hidrogênio	H ₂	1333-74-0	0,000339	0,0	0,0213
(CHANG et al., 2006)	Benceno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,001667	82,9	1,0477
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	Etano	C ₂ H ₆	74-84-0	0,000694	-84,0	0,2556
(VAN DEN SCHOOR, 2007)	n-Butano	C ₄ H ₁₀	106-97-8	0,001165	-125,6	0,4613
(WHITE, 1925a)	n-pentano	C ₅ H ₁₂	109-66-0	0,000678	-146,8	0,9819
(WHITE, 1925a)	Acetileno	C ₂ H ₂	74-86-2	0,002551	226,7	0,0755
(KONDO et al., 2011a)	Éter dimetil	C ₂ H ₆ O	115-10-6	0,002928	-184,1	0,2758
(KONDO et al., 2011a)	Formato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	107-31-3	0,000928	-336,9	0,5754
(CHANG et al., 2006)	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	0,002584	-205,0	0,3142
(CORONADO et al., 2014)	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	0,004661	-234,0	0,4139
(KONDO et al., 2011a)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000390	-110,5	0,2728
(WIERZBA; WANG, 2006)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000569	-110,5	0,3033
(WHITE, 1925a)	Monóxido de carbono	CO	630-08-0	0,000268	-110,5	0,2833

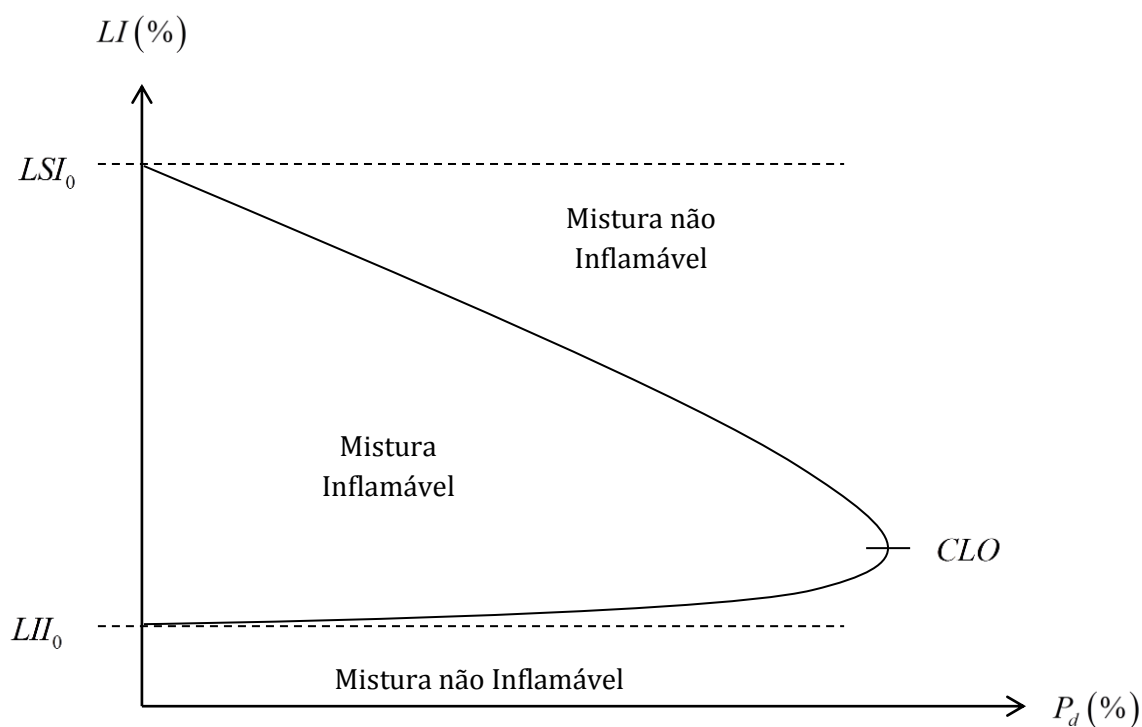
Fonte: Produção do próprio autor

5. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEL – DILUENTE – AR

5.1.O EFEITO DOS DILUENTES SOBRE OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Entende-se por diluente um composto não inflamável que pode ser considerado inerte numa reação de combustão. Se inicialmente se tem uma mistura combustível–ar em condições de pressão e temperatura estabelecidas, essa mistura apresentará um limite inferior de inflamabilidade denotado por LII_0 e um limite superior de inflamabilidade denotado por LSI_0 . Esses dois LI se encontram sobre a ordenada no gráfico mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1. Comportamento geral dos limites de inflamabilidade de misturas combustível–diluente–ar



Fonte: Produção do próprio autor

Quando se adiciona uma quantidade de diluente, formando uma mistura combustível–diluente–ar, aumenta o valor do LII; por outro lado, diminui o valor do LSI. No ponto limite de concentração de oxigênio (LCO) ambos os LI apresentam o mesmo valor numérico.

No LII sem diluente a mistura é pobre e conforme o diluente é adicionado o número de mols de ar diminui até eventualmente igualar o número de mols de ar necessário para a combustão estequiométrica do combustível presente na mistura. A evidência experimental sugere que no LCO o número de mols de ar disponíveis não é o suficiente para a combustão estequiométrica do combustível presente na mistura, geralmente, a mistura é rica. No LSI sem diluente a mistura é rica e conforme o diluente é adicionado, a proporção do número de mols de ar por mol de combustível aumenta até alcançar o LCO.

5.2. ANALOGIA COM A LEI DE LE CHATELIER

A Lei de Le Chatelier permite calcular os LI de uma mistura de gases inflamáveis a partir do conhecimento dos limites dos gases individuais como foi mostrado na seção 2.5. Na dedução da Lei de Le Chatelier foi observado que o número de mols de oxigênio no LI de uma mistura é proporcional ao número de mols de ar dos compostos que a compõem.

Nesta seção será assumido, por analogia com a Lei de Le Chatelier, que o número de mols no LI em ar, da mistura combustível–diluente, pode ser determinado pela relação apresentada na Eq. (5.1).

$$v_{ar,d}^{LI} = y_F v_{ar,0}^{LI} + y_d k_{LI} \quad (5.1)$$

Onde,

y_F Fração molar do composto inflamável na mistura com o diluente ($y_F + y_d = 1$).

y_d Fração molar do diluente na mistura com o composto inflamável ($y_F + y_d = 1$).

$v_{ar,0}^{LI}$ Número de mols de oxigênio no LI da mistura combustível–ar.

k_{LI} Fator de correção que leva em consideração o efeito do diluente.

$v_{ar,d}^{LI}$ Número de mols de oxigênio no LI da mistura combustível–diluente–ar.

Isolando o fator de correção na Eq. (5.1), o seguinte resultado é obtido,

$$k_{LI} = \frac{v_{ar,d}^{LI} - y_F v_{ar,0}^{LI}}{y_d} \quad (5.2)$$

São considerados dois fatores de correção, um para o LII (k_{LII}) e outro para o LSI (k_{LSI}), na Tabela 5.1 são apresentados os valores do fator de correção calculados com os dados experimentais das misturas metano–nitrogênio–ar e metano–dióxido de carbono–ar, pode ser observado o seguinte:

$$\text{No LII} \quad y_F v_{ar,0} > v_{ar,d}$$

$$\text{No LSI} \quad y_F v_{ar,0} < v_{ar,d}$$

Segundo as desigualdades apresentadas o valor do fator de correção é negativo para os LII e positivo para os LSI. Na Tabela 5.1 também é observado que o fator de correção apresenta um valor mais ou menos aproximado para todos os pontos do LII, com a exceção do valor correspondente ao LCO, e, que o fator de correção apresenta um valor mais ou menos aproximado para todos os pontos do LSI. Portanto, será possível representar os fatores de correção por um valor médio.

Partindo dos LI da mistura combustível–ar e adicionando um diluente será observado que para manter a propagação da chama: no LII uma maior proporção de combustível será necessária e no LSI uma menor proporção de combustível será admissível. Isso devido a que os diluentes absorvem calor da reação de combustão.

Para determinar a consistência das observações será necessário considerar um conjunto de dados experimentais, determinar os valores dos fatores de correção para todos os pontos experimentais disponíveis, determinar os valores médios dos mesmos e obter a desvio padrão (σ) para cada conjunto de dados.

A ideia central do método é que existe um valor médio dos fatores de correção, que são representativos para cada mistura combustível–diluente–ar. Se esse valor pode ser determinado empiricamente, então será possível calcular os LII de tais misturas.

Tabela 5.1. Determinação do fator de correção para os LI das misturas metano–nitrogênio–ar e metano–dióxido de carbono–ar

Diluyente (%)	LII_{exp} (%)	$V_{ar,d}$ (mol)	y_F	y_d	$y_F V_{ar,0}$	k_{LII}	LSI_{exp} (%)	$V_{ar,d}$ (mol)	y_F	y_d	$y_F V_{ar,0}$	k_{LSI}
Metano–nitrogênio–ar												
0,00	5,00	-	1,000	0,000	3,992	-	15,00	-	1,000	0,000	1,190	-
5,00	5,08	1,874	0,504	0,496	2,012	-0,277	14,00	0,896	0,737	0,263	0,877	0,070
10,00	5,12	1,179	0,339	0,661	1,352	-0,261	12,77	0,713	0,561	0,439	0,668	0,102
15,00	5,20	0,830	0,257	0,743	1,028	-0,266	11,73	0,576	0,439	0,561	0,522	0,095
20,00	5,28	0,621	0,209	0,791	0,834	-0,269	10,62	0,476	0,347	0,653	0,413	0,097
25,00	5,44	0,480	0,179	0,821	0,713	-0,284	9,54	0,398	0,276	0,724	0,329	0,096
30,00	5,64	0,379	0,158	0,842	0,632	-0,300	8,40	0,337	0,219	0,781	0,260	0,098
35,00	6,16	0,300	0,150	0,850	0,597	-0,349	7,23	0,287	0,171	0,829	0,204	0,101
36,73	6,64	0,274	0,153	0,847	0,611	-0,398	6,64	0,274	0,153	0,847	0,182	0,109
Metano–dióxido de carbono–ar												
0,00	5,00	-	1,000	0,000	3,992	-	15,00	-	1,000	0,000	1,190	-
5,00	5,32	1,826	0,516	0,484	2,058	-0,479	13,42	0,930	0,729	0,271	0,867	0,232
10,00	5,56	1,140	0,357	0,643	1,426	-0,445	11,79	0,754	0,541	0,459	0,644	0,239
15,00	5,86	0,797	0,281	0,719	1,121	-0,450	10,31	0,620	0,407	0,593	0,485	0,228
20,00	6,40	0,586	0,242	0,758	0,968	-0,504	8,62	0,524	0,301	0,699	0,358	0,237
23,27	7,32	0,477	0,239	0,761	0,955	-0,629	7,32	0,477	0,239	0,761	0,285	0,252

Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (ZABETAKIS, 1965)]

5.3.DADOS EXPERIMENTAIS

Um conjunto de dados experimentais foi formado com os compostos inflamáveis, cujos LI foram apresentados nos trabalhos de Zabetakis (1965), Zhao (2011), Kondo et al. (2006a), Kondo et al. (2006c), Li et al. (2011a), Kuchta (1985), Mishra e Rahman (2003), Liao et al. (2005b). Os compostos estudados são apresentados nas Tabelas 5.2 – 5.5. Nelas são consignados os valores médios dos fatores de correção k_{LII-av} e k_{LSI-av} , o desvio padrão σ para cada valor médio dos fatores de correção, a porcentagem de diluente no LCO, o limite de inflamabilidade no LCO (LI), a razão de equivalência no LCO, e o poder calorífico inferior do composto (PCI). O valor médio k_{LII-av} não inclui o ponto LCO, o qual é incluso no valor médio k_{LSI-av} .

A razão de equivalência no caso das misturas combustível–diluente–ar é calculada pela Eq. (5.3). Sendo observado que o valor da razão de equivalência é sempre maior que 1 com as seguintes exceções: metano segundo os dados experimentais de Zhao (2011) e Li et al. (2011), e, hidrogênio segundo os dados de Kuchta (1985). Em geral o ponto correspondente ao LCO se encontra na região de mistura rica. Por tal motivo o ponto LCO foi incluso no cálculo do k_{LSI-av} .

$$\phi = \frac{y_F v_{ar}^s}{v_{ar}} \quad (5.3)$$

Respeito ao fator de correção no LII de misturas combustível–nitrogênio–ar não houve casos, num total de 61, para os quais o desvio padrão superou o 25% do valor médio. Para o LII de misturas combustível–dióxido de carbono–ar houve 6 casos, num total de 32, para os quais o desvio padrão superou o 25% do valor médio.

Respeito ao fator de correção no LSI de misturas combustível – nitrogênio – ar houve 14 casos, num total de 61, para os quais o desvio padrão superou o 25% do valor médio. Para o LSI de misturas combustível–dióxido de carbono–ar houve 10 casos, num total de 32, para os quais o desvio padrão superou o 25% do valor médio.

Serão obtidas correlações para determinar os valores médios dos fatores de correção e o método será validado com os dados experimentais disponíveis no item 7 do presente trabalho.

Tabela 5.2. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–nitrogênio–ar (continua)

Referência	Composto	Fórmula	N ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZABETAKIS, 1965)	Metano	CH ₄	36,73	6,64	1,116	50,14	-0,2866	0,031	0,0960	0,011
(KONDO et al., 2006b)	Metano	CH ₄	-	-	-	50,14	-0,3191	0,074	0,1956	0,031
(ZHAO, 2011)	Metano	CH ₄	37,71	5,60	0,940	50,14	-0,2117	0,004	0,1654	0,020
(LI et al., 2011a) ^a	Metano	CH ₄	41,57	5,07	0,905	50,14	-0,1781	0,023	0,1401	0,016
(LI et al., 2011a) ^b	Metano	CH ₄	39,75	5,23	0,905	50,14	-0,1790	0,032	0,1486	0,017
(LI et al., 2011a) ^c	Metano	CH ₄	36,04	5,30	0,860	50,14	-0,2025	0,002	0,1477	0,010
(LI et al., 2011a) ^d	Metano	CH ₄	33,12	5,43	0,841	50,14	-0,2023	0,002	0,1464	0,010
(ZABETAKIS, 1965)	Etano	C ₂ H ₆	43,04	3,67	1,146	47,62	-0,2270	0,014	0,1607	0,020
(ZHAO, 2011)	Etano	C ₂ H ₆	50,65	3,40	1,233	47,62	-0,2118	0,005	0,1327	0,014
(ZABETAKIS, 1965)	Propano	C ₃ H ₈	41,72	3,00	1,292	46,43	-0,2788	0,048	0,1607	0,045
(KONDO et al., 2006b)	Propano	C ₃ H ₈	-	-	-	46,43	-0,3427	0,053	0,1794	0,023
(ZHAO, 2011)	Propano	C ₃ H ₈	47,86	2,56	1,227	46,43	-0,2118	0,005	0,1561	0,026
(ZABETAKIS, 1965)	Butano	C ₄ H ₁₀	39,31	2,62	1,396	45,82	-0,3104	0,016	0,1250	0,016
(ZHAO, 2011)	Butano	C ₄ H ₁₀	43,83	2,26	1,298	45,82	-0,2134	0,009	0,1478	0,023
(ZABETAKIS, 1965)	Pentano	C ₅ H ₁₂	42,23	2,17	1,488	45,44	-0,4116	0,019	0,1218	0,010
(ZABETAKIS, 1965)	Hexano	C ₆ H ₁₄	41,43	1,82	1,451	45,19	-0,2807	0,065	0,1558	0,007
(ZABETAKIS, 1965)	Etileno	C ₂ H ₄	48,85	3,60	1,081	47,26	-0,2997	0,054	0,2436	0,043
(KONDO et al., 2006b)	Etileno	C ₂ H ₄	-	-	-	47,26	-0,2043	0,015	0,2528	0,046
(ZHAO, 2011)	Etileno	C ₂ H ₄	54,58	3,33	1,131	47,26	-0,2124	0,007	0,1966	0,041
(ZABETAKIS, 1965)	Propileno	C ₃ H ₆	42,00	3,00	1,168	45,87	-0,2145	0,012	0,1144	0,014
(KONDO et al., 2006b)	Propileno	C ₃ H ₆	-	-	-	45,87	-0,2262	0,017	0,2726	0,128
(ZHAO, 2011)	Propileno	C ₃ H ₆	45,00	3,00	1,236	45,87	-0,2181	0,018	0,1120	0,028

Tabela 5.2. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–nitrogênio–ar (continuação)

Referência	Composto	Fórmula	N ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZABETAKIS, 1965)	isoButileno	C ₄ H ₈	39,44	2,69	1,329	45,06	-0,2837	0,025	0,1515	0,020
(ZABETAKIS, 1965)	1-Buteno	C ₄ H ₈	43,60	2,56	1,358	45,75	-0,3724	0,021	0,1461	0,017
(ZABETAKIS, 1965)	3-Metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	43,70	1,85	1,214	45,02	-0,2577	0,024	0,1511	0,015
(ZABETAKIS, 1965)	Butadieno	C ₄ H ₆	47,69	2,58	1,357	44,61	-0,2501	0,026	0,1747	0,034
(ZABETAKIS, 1965)	Ciclopropano	C ₃ H ₆	40,60	3,20	1,220	46,32	-0,2637	0,054	0,1591	0,014
(ZABETAKIS, 1965)	Benzeno	C ₆ H ₆	42,60	2,00	1,289	40,63	-0,2184	0,009	0,0538	0,045
(KUCHTA, 1985)	Hidrogênio	H ₂	71,33	4,67	0,463	120,91	-0,2101	0,009	0,0883	0,039
(ZHAO, 2011)	0,2CH ₄ +0,8C ₃ H ₈		45,00	2,82	1,133	46,74	-0,2134	0,008	0,1657	0,028
(ZHAO, 2011)	0,4CH ₄ +0,6C ₃ H ₈		43,79	3,18	1,083	47,16	-0,2129	0,008	0,1633	0,053
(ZHAO, 2011)	0,6CH ₄ +0,4C ₃ H ₈		42,50	3,71	1,052	47,74	-0,2129	0,008	0,1894	0,039
(ZHAO, 2011)	0,8CH ₄ +0,2C ₃ H ₈		40,69	4,59	1,039	48,63	-0,2133	0,009	0,1783	0,033
(ZHAO, 2011)	0,2C ₂ H ₆ +0,8C ₃ H ₈		46,54	2,63	1,155	46,61	-0,2146	0,012	0,1753	0,019
(ZHAO, 2011)	0,4C ₂ H ₆ +0,6C ₃ H ₈		47,00	2,82	1,179	46,80	-0,2156	0,019	0,1447	0,070
(ZHAO, 2011)	0,6C ₂ H ₆ +0,4C ₃ H ₈		47,76	3,06	1,212	47,03	-0,2191	0,012	0,0785	0,024
(ZHAO, 2011)	0,8C ₂ H ₆ +0,2C ₃ H ₈		49,63	3,03	1,156	47,30	-0,2142	0,000	0,1448	0,066
(ZHAO, 2011)	0,2CH ₄ +0,8C ₂ H ₄		52,62	3,75	1,146	47,62	-0,2101	0,000	0,2479	0,078
(ZHAO, 2011)	0,4CH ₄ +0,6C ₂ H ₄		50,00	4,09	1,103	48,05	-0,2101	0,017	0,2408	0,041
(ZHAO, 2011)	0,6CH ₄ +0,4C ₂ H ₄		47,08	4,39	1,033	48,59	-0,2373	0,008	0,1884	0,051
(ZHAO, 2011)	0,8CH ₄ +0,2C ₂ H ₄		42,92	5,00	1,005	49,26	-0,2128	0,010	0,1901	0,039
(ZHAO, 2011)	0,2C ₂ H ₄ +0,8C ₃ H ₆		46,67	2,75	1,087	46,07	-0,2135	0,006	0,1812	0,046
(ZHAO, 2011)	0,4C ₂ H ₄ +0,6C ₃ H ₆		48,70	3,08	1,184	46,29	-0,2121	0,000	0,1877	0,032
(ZHAO, 2011)	0,6C ₂ H ₄ +0,4C ₃ H ₆		51,25	3,15	1,183	46,56	-0,2101	0,021	0,1816	0,045

Tabela 5.2. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–nitrogênio–ar (conclusão)

Referência	Composto	Fórmula	N ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZHAO, 2011)	0,8C ₂ H ₄ +0,2C ₃ H ₆		52,92	3,10	1,105	46,88	-0,2406	0,000	0,1656	0,028
(KUCHTA, 1985)	Gasolina 100-130		40,77	2,05	-	44,16	-0,3204	0,033	0,1557	0,017
(KUCHTA, 1985)	JP-4		42,80	2,00	-	43,49	-0,2434	0,054	0,1786	0,026
(MISHRA; RAHMAN, 2003)	LPG		35,00	3,42	1,439	46,21	-0,3106	0,050	0,0711	0,069
(MISHRA; RAHMAN, 2003)	LPG		35,00	3,58	1,514	46,21	-0,3599	0,007	0,0300	0,093
(LIAO et al., 2005b)	GN ^e		-	-	-	49,96	-0,3142	0,026	-0,0072	0,041

Nota: Os limites correspondem a 25°C e 1 atm, salvo que sejam especificadas outras condições.

a) 1 atm e 300 K; b) 1 atm e 250 K; c) 1 atm e 200 K; d) 1 atm e 150 K; e) 0,96% de CH₄ e 0,04% de C₂H₆.

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 5.3. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H–O em misturas combustível–nitrogênio–ar

Referência	Composto	Fórmula	N ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZABETAKIS, 1965)	Metanol	CH ₄ O	45,83	8,13	1,260	21,01	-0,2668	0,027	0,1582	0,009
(ZABETAKIS, 1965)	Etanol	C ₂ H ₆ O	44,00	4,90	1,369	27,79	-0,3031	0,019	0,1793	0,040
(ZABETAKIS, 1965)	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	46,48	4,11	1,187	28,88	-0,2434	0,019	0,3357	0,152
(KONDO et al., 2006b)	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	-	-	-	28,88	-0,2341	0,022	0,5245	0,282
ZABETAKIS, 1965)	Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	48,65	2,96	1,749	34,20	-0,2449	0,035	0,3001	0,069
ZABETAKIS, 1965)	Formiato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	44,81	6,79	1,335	15,56	-0,2242	0,006	0,1271	0,012
(KONDO et al., 2006b)	Formiato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	-	-	-	15,56	-0,2260	0,031	0,1292	0,016
(ZABETAKIS, 1965)	Acetato de metilo	C ₃ H ₆ O ₂	43,33	4,52	1,444	20,22	-0,3523	0,015	0,1228	0,006
(ZABETAKIS, 1965)	Acetona	C ₃ H ₆ O	41,15	3,76	1,300	29,14	-0,3879	0,021	0,1710	0,030
(ZABETAKIS, 1965)	Metil etil cetona	C ₄ H ₈ O	44,62	2,77	1,378	31,98	-0,3198	0,019	0,1592	0,009
(KUCHTA, 1985)	Monóxido de carbono	CO	56,67	15,38	1,310	10,11	-0,2307	0,020	0,0829	0,009

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 5.4. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H em misturas combustível–dióxido de carbono–ar

Referência	Composto	Fórmula	CO ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZABETAKIS, 1965)	Metano	CH ₄	23,27	7,32	1,004	50,14	-0,4696	0,027	0,2376	0,009
(KONDO et al., 2006c)	Metano	CH ₄	-	-	-	50,14	-0,5366	0,126	0,3436	0,087
(ZABETAKIS, 1965)	Etano	C ₂ H ₆	30,93	4,37	1,125	47,62	-0,4164	0,029	0,2699	0,032
(ZABETAKIS, 1965)	Propano	C ₃ H ₈	27,93	3,86	1,346	46,43	-0,6248	0,049	0,2536	0,023
(KONDO et al., 2006c)	Propano	C ₃ H ₈	-	-	-	46,43	-0,2306	0,169	0,4013	0,130
(ZABETAKIS, 1965)	Butano	C ₄ H ₁₀	27,34	3,21	1,429	45,82	-0,4880	0,091	0,2389	0,013
(ZABETAKIS, 1965)	Pentano	C ₅ H ₁₂	28,27	2,85	1,573	45,44	-0,7001	0,064	0,2286	0,039
(ZABETAKIS, 1965)	Hexano	C ₆ H ₁₄	29,11	2,25	1,482	45,19	-0,5254	0,099	0,2791	0,011
(ZABETAKIS, 1965)	Etileno	C ₂ H ₄	39,04	4,80	1,220	47,26	-0,3311	0,058	0,3990	0,105
(KONDO et al., 2006c)	Etileno	C ₂ H ₄	-	-	-	47,26	-0,3289	0,068	0,4392	0,123
(ZABETAKIS, 1965)	Propileno	C ₃ H ₆	27,80	3,80	1,190	45,87	-0,3585	0,110	0,2284	0,019
(KONDO et al., 2006c)	Propileno	C ₃ H ₆	-	-	-	45,87	-0,4101	0,104	0,4542	0,227
(ZABETAKIS, 1965)	isoButileno	C ₄ H ₈	25,96	3,15	1,271	45,06	-0,4678	0,096	0,2914	0,030
(ZABETAKIS, 1965)	1-Buteno	C ₄ H ₈	31,60	3,00	1,310	45,75	-0,6615	0,037	0,2712	0,028
(ZABETAKIS, 1965)	3-Metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	30,74	2,56	1,368	45,02	-0,3918	0,142	0,2994	0,046
(ZABETAKIS, 1965)	Butadieno	C ₄ H ₆	34,42	3,23	1,357	44,61	-0,3425	0,066	0,3210	0,077
(ZABETAKIS, 1965)	Ciclopropano	C ₃ H ₆	29,23	3,92	1,256	46,32	-0,4518	0,077	0,2464	0,015
(ZABETAKIS, 1965)	Benzeno	C ₆ H ₆	28,20	2,72	1,406	40,63	-0,3978	0,164	0,1389	0,063
(KUCHTA, 1985)	Hidrogênio	H ₂	55,33	7,33	0,468	120,91	-0,2533	0,041	0,2494	0,018
(KUCHTA, 1985)	JP-4		29,00	2,52	-	43,49	-0,5935	0,076	0,2899	0,013
(LIAO et al., 2005b) ^a	GN		-	-	-	49,96	-0,4323	0,035	0,1367	0,075

Nota: Os limites correspondem a 25°C e 1 atm, salvo que sejam especificadas outras condições. (a) 0,96% de CH₄ e 0,04% de C₂H₆.

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 5.5. Valores médios dos fatores de correção para compostos C–H–O em misturas combustível–dióxido de carbono–ar

Referência	Composto	Fórmula	CO ₂ (%) LCO	LI (%) LCO	ϕ LCO	PCI (kJ/g)	k_{LII-av}	σ_{LII}	k_{LSI-av}	σ_{LSI}
(ZABETAKIS, 1965)	Metanol	CH ₄ O	32,08	10,00	1,233	21,01	-0,4735	0,021	0,2822	0,022
(ZABETAKIS, 1965)	Etanol	C ₂ H ₆ O	31,00	6,00	1,360	27,79	-0,5716	0,030	0,3410	0,119
(ZABETAKIS, 1965)	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	32,59	5,36	1,233	28,88	-0,4447	0,021	0,5762	0,297
(KONDO et al., 2006c)	Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	-	-	-	28,88	-0,3798	0,035	0,6816	0,371
(ZABETAKIS, 1965)	Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	33,85	4,07	1,874	34,20	-0,2708	0,113	0,3765	0,024
(ZABETAKIS, 1965)	Formiato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	31,85	8,21	1,305	15,56	-0,4038	0,011	0,1956	0,013
(KONDO et al., 2006c)	Formiato de metilo	C ₂ H ₄ O ₂	-	-	-	15,56	-0,3388	0,039	0,2245	0,041
(ZABETAKIS, 1965)	Acetato de metilo	C ₃ H ₆ O ₂	28,70	5,96	1,520	20,22	-0,7200	0,021	0,2746	0,037
(ZABETAKIS, 1965)	Acetona	C ₃ H ₆ O	27,50	4,48	1,254	29,14	-0,7188	0,007	0,3264	0,047
(ZABETAKIS, 1965)	Metil etil cetona	C ₄ H ₈ O	32,50	3,35	1,366	31,98	-0,5104	0,029	0,2413	0,006
(KUCHTA, 1985)	Monóxido de carbono	CO	40,77	21,54	1,360	10,11	-0,4617	0,058	0,1521	0,009

Nota: Os limites correspondem a 25°C e 1 atm, salvo que sejam especificadas outras condições.

Fonte: Produção do próprio autor

5.4. CORRELAÇÕES OBTIDAS

Os compostos foram agrupados em quatro conjuntos: (a) dois formados pelos compostos C–H mais o hidrogênio, e (b) dois formados pelos compostos C–H–O mais o monóxido de carbono. Cada conjunto corresponde a um dos diluentes estudados: nitrogênio e dióxido de carbono.

Os fatores de correção médios, apresentados nas Tabelas 5.2 a 5.5, foram correlacionados em função do PCI do combustível. Uma regressão linear múltipla foi aplicada utilizando o software MATLAB, as correlações obtidas são apresentadas nas Eqs. (5.4) – (5.7) para misturas combustível–nitrogênio–ar, e nas Eqs. (5.8) – (5.11) para misturas combustível–dióxido de carbono–ar.

Misturas Combustível–nitrogênio–ar

Compostos C–H

$$k_{LII-av} = 2,6502 - 1,5906 \frac{PCI}{10} + 2,6762 \frac{PCI^2}{10^3} - 1,2872 \frac{PCI^3}{10^5} \quad (5.4)$$

$$k_{LSI-av} = -8,8105 + 4,5523 \frac{PCI}{10} - 7,1903 \frac{PCI^2}{10^3} + 3,3364 \frac{PCI^3}{10^5} \quad (5.5)$$

Compostos C–H–O

$$k_{LII-av} = -0,28966 + 1,8801 \frac{PCI}{10^2} - 1,4624 \frac{PCI^2}{10^3} + 2,7536 \frac{PCI^3}{10^5} \quad (5.6)$$

$$k_{LSI-av} = -0,022781 + 1,4517 \frac{PCI}{10^2} - 4,6963 \frac{PCI^2}{10^4} + 8,5585 \frac{PCI^3}{10^6} \quad (5.7)$$

Misturas Combustível–dióxido de carbono–ar

Compostos C–H

$$k_{LII-av} = 0,95171 - 7,5471 \frac{PCI}{10^2} + 1,2383 \frac{PCI^2}{10^3} - 5,7605 \frac{PCI^3}{10^6} \quad (5.8)$$

$$k_{LSI-av} = -16,4499 + 8,5892 \frac{PCI}{10} - 1,3693 \frac{PCI^2}{10^2} + 6,3941 \frac{PCI^3}{10^5} \quad (5.9)$$

Compostos C–H–O

$$k_{LII-av} = -1,1949 + 1,4801 \frac{PCI}{10} - 8,7138 \frac{PCI^2}{10^3} + 1,5095 \frac{PCI^3}{10^4} \quad (5.10)$$

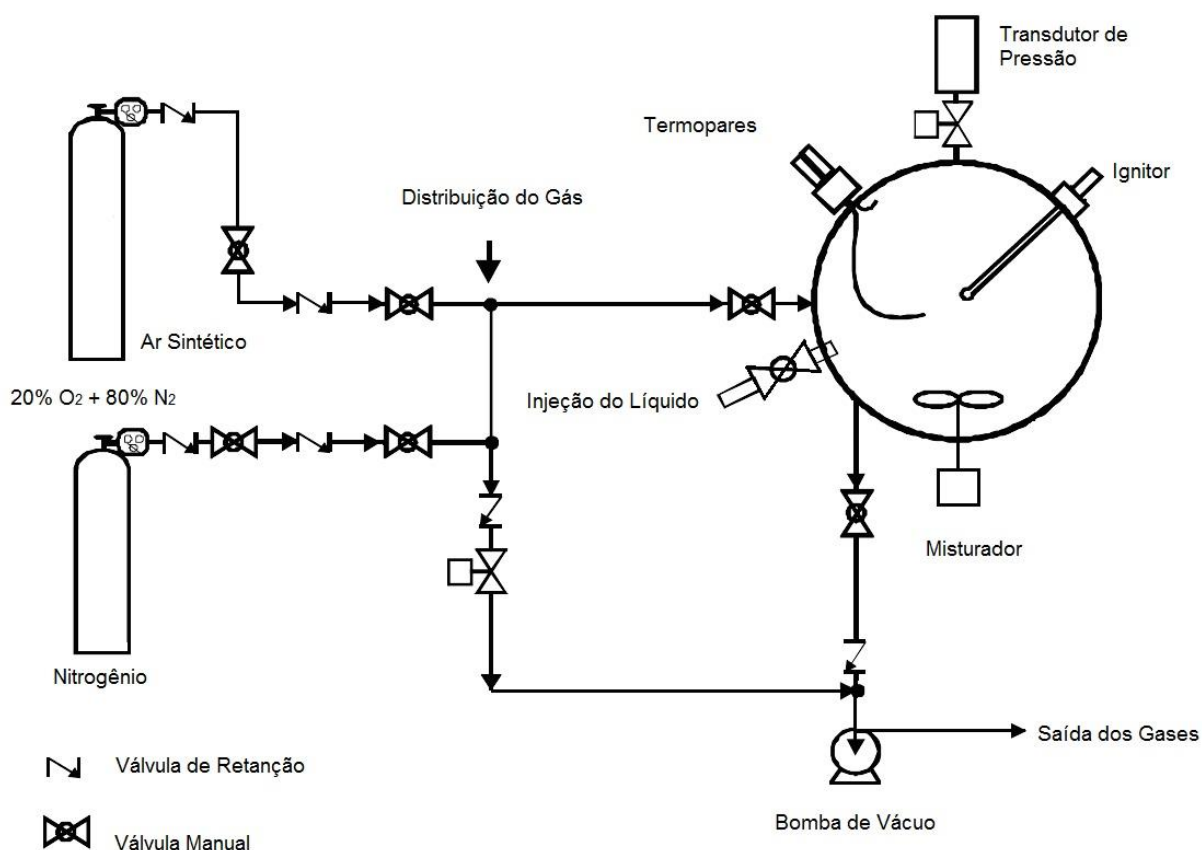
$$k_{LSI-av} = 0,38928 - 5,4709 \frac{PCI}{10^2} + 3,7587 \frac{PCI^2}{10^3} - 6,4725 \frac{PCI^3}{10^5} \quad (5.11)$$

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E HIDRATADO

6.1. DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

A norma ASTM 681-04 (2010) estabelece que a determinação dos limites de inflamabilidade é realizada numa bancada como aquela mostrada esquematicamente, na Figura 2.3, na qual são listados os componentes da bancada experimental. O esquema geral da bancada experimental utilizada no presente trabalho é apresentado na Figura 6.1, na qual, a câmara de resfriamento (ou aquecimento) é obviada para melhor visualizar os componentes da bancada.

Figura 6.1. Esquema geral do sistema para determinar os limites de inflamabilidade instalado no LCP-INPE de Cachoeira Paulista



Fonte: (Projeto de Pós-doutorado 2009/09008-9; Projeto de Pesquisa Regular 2009/09738-7)

6.1.1. Determinação dos limites de inflamabilidade a altas temperaturas

Os dados experimentais dos LI a elevadas temperaturas foram obtidos por Coronado et al. (2014). Um equipamento similar ao mostrado na Figura 6.1 foi projetado e construído no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista, no escopo do Projeto de Pesquisa Regular FAPESP 2009/09738-7 e do Pós-doutorado FAPESP 2009/09008-9. Posteriormente foi construído um segundo equipamento na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) no escopo do projeto de pesquisa FAPEMING N° TEC - APQ-00467-11. Ambos os equipamentos foram projetados seguindo a norma ASTM 681-04 (2010).

As bancadas foram projetadas para determinar os LI de misturas com temperaturas entre 25 e 300°C, e para pressões entre 20 e 101,3 kPa. Para atingir temperaturas elevadas o equipamento conta com uma câmara de aquecimento elétrico, a qual é isolada termicamente.

6.1.2. Determinação dos limites de inflamabilidade a baixas temperaturas

No escopo do Projeto de Pesquisa Regular FAPESP 2009/09738-7 e do Pós-doutorado FAPESP 2009/09008-9 foi projetada uma câmara de resfriamento. O autor do presente trabalho determinou experimentalmente os LI de misturas etanol anidro-ar e etanol hidratado-ar para pressões entre 20 e 101,3 kPa, e temperaturas abaixo de 25°C.

Para realizar os testes experimentais a câmara com aquecimento elétrico foi substituída por uma câmara de resfriamento capaz de atingir temperaturas de até -40°C. Assim, foram conseguidas baixas temperaturas iniciais da mistura inflamável. Os testes foram realizados no LCP do INPE de Cachoeira Paulista.

6.1.3. Componentes da bancada experimental

Os principais componentes da bancada experimental são listados a seguir:

- a) Vaso esférico de vidro borossilicato: Funciona como câmara de combustão, deve resistir o aumento da pressão e temperatura no processo de combustão. O vaso utilizado na bancada foi de 20 l (aprox.). Embora a norma especifique um volume menor, do vaso esférico, a mesma não contempla a realização de testes a elevadas (e baixas) temperaturas.

- b) Câmara de vídeo: Para aplicar o critério visual é necessário registrar os testes em vídeo, foi utilizada uma câmara Fujifilm FinePix HS-10. Posteriormente os vídeos são observados a baixa velocidade para determinar se a mistura é inflamável ou não (ver Figura 2.4 na seção 2.3).
- c) Bomba de vácuo: Foi utilizada uma bomba de alto vácuo Edwards R5 com capacidade para atingir pressões de 0,002 mbar. A função da bomba é remover os gases de combustão e remover o nitrogênio e o ar utilizados nas purgas do sistema.
- d) Transdutor de pressão: A mistura é preparada utilizando o método das pressões parciais. O etanol líquido é ingressado no vaso e devido ao vácuo o mesmo se evapora. Posteriormente, o ar sintético é ingressado no vaso até atingir a pressão desejada. Foi utilizado um transdutor de pressão HUBA modelo 510 cuja faixa de medição foi de 0 a 10 bar.
- e) Termopares: A temperatura dentro do vaso esférico foi mensurada utilizando um termopar tipo K. Por outro lado, a temperatura dentro da câmara de resfriamento foi mensurada por um termopar tipo E.
- f) Fonte de ignição: Constituída por um sistema de eletrodos e transformador de alta tensão. A separação dos eletrodos foi de 6,44 mm ($1/4''$), a energia de ignição foi de aproximadamente 90 J, sendo esta fornecida numa tensão de 15 kV e intensidade de corrente de aproximadamente 30 mA, sendo a duração da faísca limitada a 0,2 s.
- g) Sistema de aquisição de dados: Embora os LI foram determinados aplicando o critério visual, os valores da pressão e da temperatura foram armazenados num sistema de aquisição de dados Field-Logger programável NOVUS.
- h) Aagitador magnético: O equipamento foi utilizado para garantir uma mistura homogênea dentro do vaso. O agitador tem uma capacidade para agitar 20 l de água.
- i) Aquecedor para o etanol: Em alguns casos, e especialmente na determinação do LSI, devido à quantidade de etanol foi utilizado um aquecedor elétrico instalado antes do ingresso do etanol ao vaso esférico.

6.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ETANOL

Para determinar o valor dos LI a partir dos testes experimentais é necessário conhecer certas das propriedades do etanol anidro e do etanol hidratado. Nas Tabelas 6.1 e 6.2 são apresentadas algumas propriedades dessas substâncias.

Tabela 6.1. Propriedades físicas e químicas do etanol anidro

Fórmula	C_2H_5OH
Aspecto	Líquido claro, incoloro.
Massa molar	46,07 g/mol-
Densidade (20°C)	790 kg/m ³ .
PCI	26790 kJ/kg
Ponto de fusão	-114,5°C
Ponto de ebulição	78°C
Ponto de centelha	17°C
Pressão de vapor (19°C)	40 mmHg
Densidade vapor (20°C)	0,7915 g/cm ³
Temperatura de autoignição	363°C
Temperatura de decomposição	243°C

Fonte: (CORONADO et al., 2014)

Tabela 6.2. Propriedades físicas e químicas do etanol hidratado

Fórmula	C_2H_5OH
Conteúdo de Etanol (vol%)	92,0 – 93,8 %
Aspecto	Líquido claro, incoloro.
Massa molar	46,07 g/mol-
Densidade (20°C)	807 - 811 kg/m ³ .
PCI	24915 kJ/kg
Ponto de ebulição	78,4°C
Calor latente de vaporização	854,99 kJ/kg

Fonte: [PAZ, 2007 apud (CORONADO et al., 2014)]

6.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Devido à inércia térmica da câmara de refrigeração, cada teste experimental levou de 50 a 90 min. O teste deve ser realizado em condições de pressão e temperatura que garantam a evaporação do etanol. Para isso é considerada a pressão de vapor do mesmo. O procedimento experimental pode ser resumido nos seguintes passos:

- 1) O vaso esférico é purgado duas vezes com nitrogênio para remover gases de combustão e impurezas de testes anteriores.
- 2) O vaso esférico é purgado uma vez com ar sintético (20% O₂ e 80% N₂). O vácuo não é perfeito; portanto, a purga com ar garante a realização do teste com etanol e ar.
- 3) Ingressar o volume desejado de etanol no vaso esférico. O etanol é introduzido utilizando uma seringa de 1 ml. Se fossem desejados 5 ml de etanol a seringa seria cheia e esvaziada 5 vezes.
- 4) Aguardar até que a totalidade do etanol se vaporize no interior do vaso esférico. Se existisse etanol condensado dentro do vaso esférico parte do calor da combustão seria gasto para evaporar o condensado e não para sustentar a propagação da chama.
- 5) Introduzir o ar sintético até atingir a pressão final desejada. O aumento da pressão deve ser monitorado para não ultrapassar a pressão de teste. As pressões reportadas nos testes, e utilizadas nos cálculos dos LI experimentais, são pressões absolutas.
- 6) A temperatura é verificada antes de realizar o teste, e durante todo o processo de preparação da mistura.
- 7) Acionar o agitador magnético, desde o passo 4 (ou 5), e continuar seu funcionamento durante dois minutos (em média) depois de introduzir o ar sintético. Isso irá garantir que a mistura seja homogênea.
- 8) O registro de vídeo é iniciado com o laboratório totalmente escuro. Os vídeos dos testes foram editados para reduzir a velocidade.
- 9) Acionar o sistema de ignição. Se a mistura for inflamável, será observada a propagação da chama.
- 10) O procedimento é repetido para obter dados com e sem propagação de chama. Aplicar o critério visual para determinar se a mistura é inflamável ou não inflamável.
- 11) A cada três testes o vaso deve ser lavado para eliminar qualquer resíduo que possa afetar o resultado dos testes.

A determinação da incerteza experimental foi realizada aplicando os procedimentos descritos por Holman (2012). A função resultado para determinar os LI é apresentada na Eq. (6.1), a constante K é dada pela Eq. (6.2). Finalmente, a incerteza é dada pela Eq. (6.3).

$$LI = K(V_1 + V_2) \frac{T}{p} \quad (6.1)$$

$$K = \frac{\rho_F p_0 V_0}{2M_F V_r T_0} 100\% \quad (6.2)$$

$$\omega_R = \left[\left(\frac{\partial LI}{\partial V_1} \right)^2 (\omega_V)^2 + \left(\frac{\partial LI}{\partial V_2} \right)^2 (\omega_V)^2 + \left(\frac{\partial LI}{\partial T} \right)^2 (\omega_T)^2 + \left(\frac{\partial LI}{\partial p} \right)^2 (\omega_p)^2 \right]^{1/2} \quad (6.3)$$

Nas quais,

- V_1 : Volume de etanol para a mistura inflamável medido pela seringa, ml.
- V_2 : Volume de etanol para a mistura não inflamável medido pela seringa, ml.
- T : Temperatura do teste medida com o termopar, K.
- p : Pressão do teste medida pelo transdutor de pressão, kPa.
- ρ_F : Massa específica do etanol anidro ou do etanol hidratado, g/ml.
- p_0 : Pressão normal, 101,3 kPa.
- T_0 : Temperatura normal, 207,15 K.
- V_0 : Volume de 1 mol de gás perfeito nas condições normais, 22,4 l.
- V_r : Volume do vaso esférico, 20,717 l.
- ω_R : Incerteza experimental dos LI, %.
- ω_V : Incerteza experimental da seringa, 0,01 ml.
- ω_T : Incerteza experimental do termopar, 2,2 K.
- ω_p : Incerteza experimental do transdutor de pressão, 2,0 kPa.

6.4. DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

No presente trabalho foram obtidos os pontos experimentais listados na Tabela 6.3. A presença de condensado invalida os testes experimentais, porém alguns testes com condensado são listados na Tabela 6.3 como exemplo.

A numeração apresentada na Tabela 6.3 está relacionada com a totalidade de testes realizados a diferentes temperaturas e pressões, considerando também aqueles que não foram realizados no escopo do presente trabalho. Considera-se o teste 527, nele 0,48 ml de etanol

anidro apresentaram propagação de chama a 20 kPa; por outro lado, no teste 526, 0,44 ml de etanol anidro não apresentaram propagação de chama.

Tabela 6.3. Pontos experimentais obtidos no presente trabalho (continua)

Etanol	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Volume (ml)	Inflamável	Teste N°
Anidro	101,3	20,0	1,70	Não	524
Anidro	101,3	23,8	1,90	Sim	525
Anidro	20	15,7	0,44	Não	526
Anidro	20	15,0	0,48	Sim	527
Anidro	40	15,8	0,84	Não	528
Anidro	40	15,5	0,88	Sim	529
Anidro	60	15,0	1,14	Não	530
Anidro	60	14,0	1,22	Sim	531
Anidro	80	17,0	1,46	Não	532
Anidro	80	15,0	1,56	Não	533
Anidro	80	16,0	1,62	Não	534
Anidro	80	15,0	1,70	Sim	535
Anidro	20	-0,12	0,50	Não	536
Anidro	20	-0,20	0,56	Sim	540
Anidro	20	5,2	0,48	Sim	537
Anidro	20	5,0	0,52	Sim	538
Anidro	40	5,5	0,88	Não	539
Anidro	20	8,0	0,56	Sim	541
Anidro	40	7,0	0,94	Sim	542
Anidro	20	24,0	1,66	Não	543
Anidro	20	26,0	1,56	Sim	544
Anidro	20	10,7	1,62	Sim	545*
Anidro	15	6,0	1,18	Sim	546*
Anidro	20	15,1	0,48	Sim	551
Anidro	20	14,5	0,42	Não	552
Hidratado	40	15,0	0,88	Sim	553
Hidratado	40	15,2	0,82	Não	554
Hidratado	60	15,0	1,26	Sim	555
Hidratado	60	15,5	1,20	Sim	556
Hidratado	60	12,2	1.14	Não	557

Tabela 6.3. Pontos experimentais obtidos no presente trabalho (conclusão)

Etanol	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Volume (ml)	Inflamável	Teste N°
Hidratado	80	16,0	1,64	Não	558
Hidratado	80	15,7	1,72	Sim	559
Hidratado	80	15,0	1,80	Não	560*
Hidratado	60	16,8	1,82	Sim	561*
Hidratado	40	28,0	2,86	Não	563
Hidratado	40	28,0	2,78	Sim	564
Hidratado	101,3	20,5	1,88	Não	568
Hidratado	20	5,5	0,50	Não	569
Hidratado	20	6,0	0,54	Não	570
Hidratado	20	5,6	0,60	Sim	571

*O teste foi descartado por presença de condensado, porém foi testada a propagação da chama.

Fonte: Produção do próprio autor

6.5. LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E HIDRATADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO INICIAIS

Os LI em ar, do etanol anidro e hidratado a diferentes temperaturas iniciais da mistura e diferentes pressões são apresentados nas Figuras 6.2 a 6.6. Os dados apresentados incluem aqueles obtidos na parte experimental do presente trabalho e os dados obtidos, previamente, na UNIFEI e no INPE. Todos os dados foram publicados nos artigos de Coronado et al. (2014). Os LI foram determinados para pressões iniciais (absolutas) de 101,325 kPa, 80 kPa, 60 kPa, 40 kPa e 20 kPa.

Segundo a Lei de Burgess – Weeler, e segundo a evidência experimental de outros compostos inflamáveis, os LI deveriam apresentar uma relação linear respeito à temperatura inicial dos testes. Porém, os dados experimentais sugerem uma relação quadrática respeito à temperatura.

Os LII diminuem com o aumento da temperatura inicial da mistura e os LSI aumentam com o aumento da temperatura inicial da mistura. Ambas as observações são verdadeiras para as diferentes pressões investigadas. Como esperado observar-se que o intervalo de inflamabilidade do etanol anidro apresenta uma amplitude maior que aquela do intervalo de inflamabilidade do etanol hidratado. Essa última observação não é tão evidente no caso da

pressão de 20 kPa. Observa-se também que a incerteza experimental é comparativamente grande para as pressões iniciais de 20 e 40 kPa.

A dependência dos LI respeito à temperatura inicial da mistura pode ser representada pela função quadrática apresentada na Eq. (6.4).

$$\frac{LI_T}{LI_0} = 1 + ax + bx^2 \quad (6.4)$$

Na qual,

$$x = T - T_0 \quad (6.5)$$

A expressão para o erro é dada na Eq. (6.6)

$$L = \sum e^2 = \sum (y_i - 1 - ax_i - bx_i^2)^2 \quad (6.6)$$

Obtendo as derivadas parciais em função dos coeficientes a e b , igualando a zero e isolando os coeficientes, as relações apresentadas nas Eqs. (6.7) e (6.8) são obtidas.

$$a = \frac{\sum y_i x_i - \sum x_i - b \sum x_i^3}{\sum x_i^2} \quad (6.7)$$

$$b = \frac{\sum y_i x_i^2 - \sum x_i^2 - \left(\sum y_i x_i - \sum x_i \right) \frac{\sum x_i^3}{\sum x_i^2}}{\left[\sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^3)^2}{\sum x_i^2} \right]} \quad (6.8)$$

A Eq. (6.4) assume um comportamento não linear dos LI respeito à temperatura inicial da mistura, o qual não era esperado considerando a Lei de Burgess – Weeler. Para utilizar a Eq. (6.4) é necessário partir de uma temperatura inicial de referência (T_0) e conhecer os LI nessa temperatura inicial da mistura ($LII_0; LSI_0$).

Os valores dos coeficientes da função quadrática foram determinados aplicando as Eqs. (6.7) e (6.8) aos dados experimentais. Utilizando a Eq. (6.4) é possível determinar os LI para uma temperatura inicial (T_T).

Na Tabela 6.4 são apresentados os valores dos coeficientes a e b , necessários para determinar os LI do etanol anidro e do etanol hidratado aplicando a Eq. (6.4), na qual, variável independente é dada na Eq. (6.5). Na Tabela 6.4 é observado que o valor máximo do MVAER foi de 2,79% e aconteceu na determinação dos LII do etanol anidro.

Os valores calculados dos LI são apresentados nas Figuras 6.2 – 6.6 junto com os valores experimentais. Os valores calculados dos LI representam corretamente o comportamento dos dados experimentais, o mesmo que corresponde a uma função quadrática.

Na Figura 6.2 o máximo valor do VAER foi de 6,36% e corresponde ao LSI do etanol hidratado a 97,5°C e 101,3 kPa. Na Figura 6.3 o máximo valor do VAER foi de 5,51% e corresponde ao LII do etanol anidro a 31°C e 80 kPa. Na Figura 6.4 o máximo valor do VAER foi de 9,72% e corresponde ao LII do etanol hidratado a 27,5°C e 60 kPa. Na Figura 6.5 o máximo valor do VAER foi de 9,77% e corresponde ao LII do etanol anidro a 26°C e 40 kPa. Na Figura 6.6 o máximo valor do VAER foi de 12,97% e corresponde ao LII do etanol hidratado a 48,0 °C e 20 kPa.

Respeito à dependência dos LI com a pressão inicial da mistura, observa-se que os LII do etanol anidro diminuem com o aumento da pressão e que os LSI do etanol anidro aumentam com o aumento da pressão. As mesmas observações aplicam aos LI do etanol hidratado. A dependência dos LI com a pressão inicial pode ser representada por uma função quadrática como aquela dada na Eq. (6.4); porém, a variável independente é dada pela Eq. (6.9), na qual $p_0 = 101,3$ kPa.

$$x = \frac{p}{p_0} - 1 \quad (6.9)$$

As Eqs. (6.7) e (6.8) foram utilizadas para determinar os coeficientes apresentados na Tabela 6.6. Estes foram determinados para uma temperatura inicial constante e diferentes pressões. Portanto, os LI foram determinados numa temperatura inicial aproximada das experimentais, com a finalidade de uniformizar o valor da temperatura inicial antes de determinar os coeficientes. O cálculo dos LI numa mesma temperatura foi realizado aplicando as Eqs. (6.4) e (6.5) com os valores dos coeficientes dados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Valores necessários para determinar os LI do etanol anidro e hidratado a diferentes temperaturas, para cada uma das pressões estudadas [Eqs. (6.4) e (6.5)]

p (kPa)	Etanol Anidro – LII (MAVER = 2,79%)				Etanol Anidro – LSI (MAVER = 1,48%)			
	a	b	LII_0 (%)	T_0 (°C)	a	b	LSI_0 (%)	T_0 (°C)
101,3	$-2,0381 \times 10^{-3}$	$6,6092 \times 10^{-6}$	3,79	23,4	$3,1433 \times 10^{-3}$	$1,2946 \times 10^{-5}$	19,65	57,0
80	$-2,4200 \times 10^{-3}$	$5,8446 \times 10^{-6}$	4,13	15,6	$-6,2455 \times 10^{-4}$	$2,5408 \times 10^{-5}$	18,21	40,0
60	$-1,0644 \times 10^{-3}$	$-3,4399 \times 10^{-7}$	3,90	14,5	$-1,0549 \times 10^{-5}$	$1,2294 \times 10^{-5}$	17,09	40,0
40	$-3,1050 \times 10^{-3}$	$1,0667 \times 10^{-5}$	4,38	6,3	$2,2348 \times 10^{-3}$	$-1,4630 \times 10^{-6}$	15,05	25,0
20	$-2,6817 \times 10^{-3}$	$5,3039 \times 10^{-6}$	4,99	-0,2	$-3,9277 \times 10^{-4}$	$8,4064 \times 10^{-6}$	16,54	25,0
p (kPa)	Etanol Hidratado – LII (MAVER = 2,37%)				Etanol Hidratado – LSI (MAVER = 1,43%)			
	a	b	LII_0 (%)	T_0 (°C)	a	b	LSI_0 (%)	T_0 (°C)
101,3	$-1,4761 \times 10^{-3}$	$1,1744 \times 10^{-6}$	4,00	30,0	$3,1370 \times 10^{-4}$	$2,8575 \times 10^{-5}$	19,05	64,0
80	$-6,5704 \times 10^{-4}$	$-2,0871 \times 10^{-6}$	3,88	29,0	$-5,4061 \times 10^{-4}$	$2,4543 \times 10^{-5}$	17,45	56,5
60	$8,9772 \times 10^{-4}$	$-1,0065 \times 10^{-5}$	4,43	13,9	$4,1081 \times 10^{-4}$	$8,5400 \times 10^{-6}$	17,23	67,5
40	$6,1013 \times 10^{-4}$	$-1,0575 \times 10^{-5}$	4,23	15,1	$-1,1547 \times 10^{-4}$	$9,4608 \times 10^{-6}$	17,14	66,0
20	$-1,7465 \times 10^{-4}$	$-1,7356 \times 10^{-6}$	4,47	14,8	$2,3288 \times 10^{-3}$	$-5,6742 \times 10^{-6}$	16,08	16,4

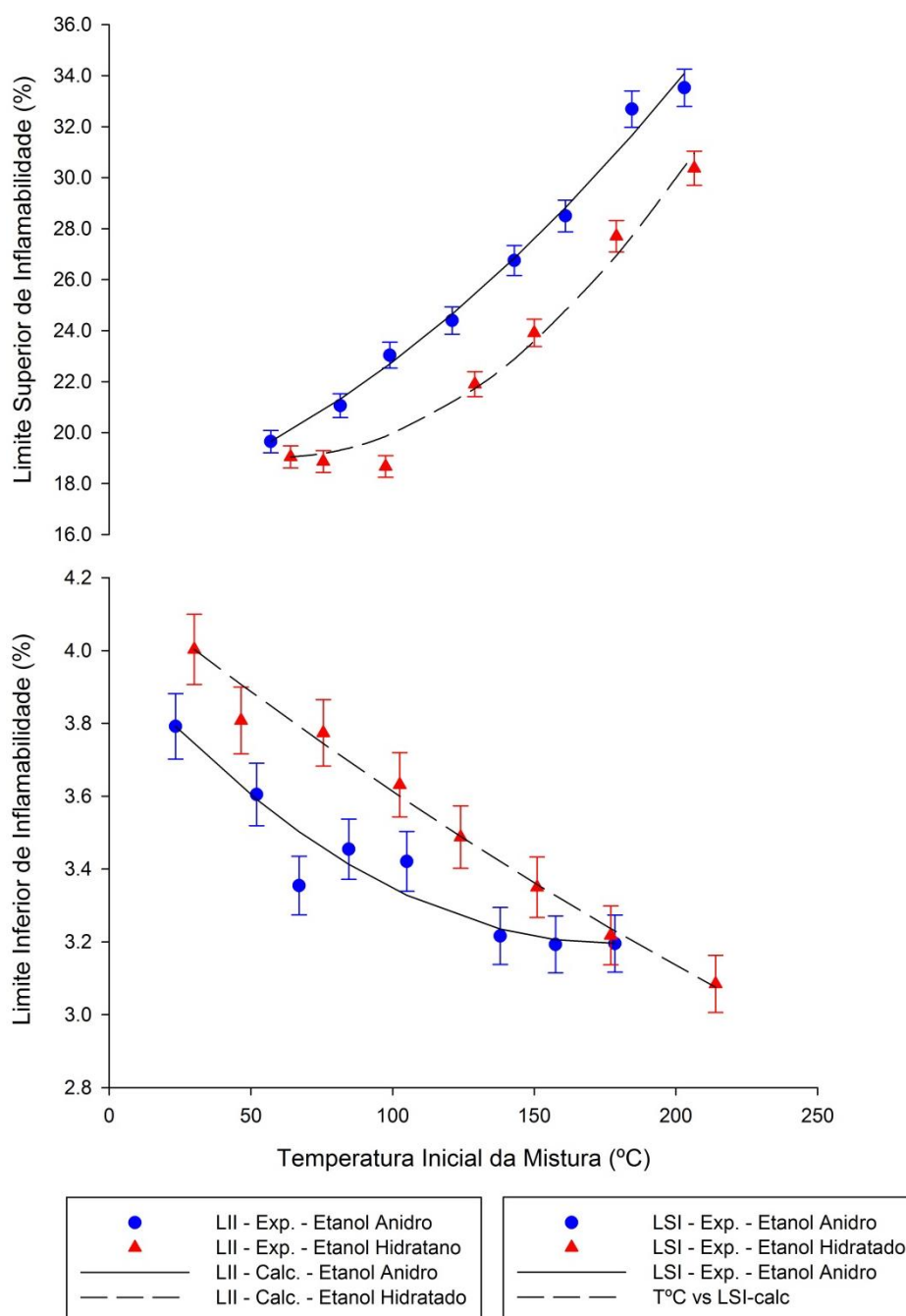
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Tabela 6.5. Valores necessários para determinar os LI do etanol anidro e hidratado a diferentes pressões (20 – 101,3 kPa) [Eqs. (6.4) e (6.9)]

Etanol Anidro – LII (MAVER = 1,85%)					Etanol Anidro – LSI (MAVER = 1,80%)				
T ($^{\circ}C$)	a	b	LII_0 (%)	p_0 (kPa)	T ($^{\circ}C$)	a	b	LSI_0 (%)	p_0 (kPa)
30	$1,0151 \times 10^{-1}$	$2,7740 \times 10^{-1}$	3,76	101,3	55	$3,9029 \times 10^{-1}$	$2,3688 \times 10^{-1}$	19,47	101,3
50	$-5,2786 \times 10^{-2}$	$1,0887 \times 10^{-1}$	3,61	101,3	80	$5,2590 \times 10^{-1}$	$3,2180 \times 10^{-1}$	20,91	101,3
65	$1,3881 \times 10^{-1}$	$5,9687 \times 10^{-1}$	3,36	101,3	100	$7,4179 \times 10^{-1}$	$4,9704 \times 10^{-1}$	23,14	101,3
85	$-6,1062 \times 10^{-3}$	$2,9117 \times 10^{-1}$	3,45	101,3	120	$8,0647 \times 10^{-1}$	$5,5261 \times 10^{-1}$	24,28	101,3
105	$-5,4968 \times 10^{-2}$	$1,9952 \times 10^{-1}$	3,42	101,3	140	$9,6135 \times 10^{-1}$	$7,2625 \times 10^{-1}$	26,38	101,3
135	$-4,2358 \times 10^{-3}$	$2,4910 \times 10^{-1}$	3,23	101,3	160	$9,5632 \times 10^{-1}$	$6,2809 \times 10^{-1}$	28,37	101,3
155	$2,7377 \times 10^{-2}$	$2,3224 \times 10^{-1}$	3,20	101,3	185	1,0739	$7,3334 \times 10^{-1}$	32,76	101,3
175	$1,1465 \times 10^{-1}$	$1,9060 \times 10^{-1}$	3,21	101,3	200	$9,6066 \times 10^{-1}$	$5,3659 \times 10^{-1}$	33,05	101,3
Etanol Hidratado – LII (MAVER = 1,80%)					Etanol Hidratado – LSI (MAVER = 1,12%)				
T ($^{\circ}C$)	a	b	LII_0 (%)	p_0 (kPa)	T ($^{\circ}C$)	a	b	LSI_0 (%)	p_0 (kPa)
30	$-3,7764 \times 10^{-2}$	$2,4554 \times 10^{-1}$	4,00	101,3	55	$4,4832 \times 10^{-1}$	$4,7068 \times 10^{-1}$	18,43	101,3
50	$2,0762 \times 10^{-1}$	$7,6075 \times 10^{-1}$	3,79	101,3	75	$3,7272 \times 10^{-1}$	$3,8333 \times 10^{-1}$	18,84	101,3
75	$-1,8289 \times 10^{-1}$	$-1,5533 \times 10^{-1}$	3,78	101,3	100	$2,9836 \times 10^{-1}$	$3,1998 \times 10^{-1}$	18,84	101,3
100	$1,1745 \times 10^{-2}$	$2,9802 \times 10^{-1}$	3,64	101,3	130	$6,4066 \times 10^{-1}$	$5,6951 \times 10^{-1}$	21,98	101,3
125	$6,8664 \times 10^{-2}$	$5,7196 \times 10^{-1}$	3,48	101,3	150	$9,7489 \times 10^{-1}$	$9,5580 \times 10^{-1}$	23,91	101,3
150	$-6,9528 \times 10^{-2}$	$1,3403 \times 10^{-1}$	3,35	101,3	180	1,0195	$8,0916 \times 10^{-1}$	27,81	101,3
175	$2,5529 \times 10^{-1}$	$7,4269 \times 10^{-1}$	3,23	101,3	210	$8,6758 \times 10^{-1}$	$5,2850 \times 10^{-1}$	30,76	101,3
205	$3,6494 \times 10^{-1}$	$8,8287 \times 10^{-1}$	3,12	101,3					

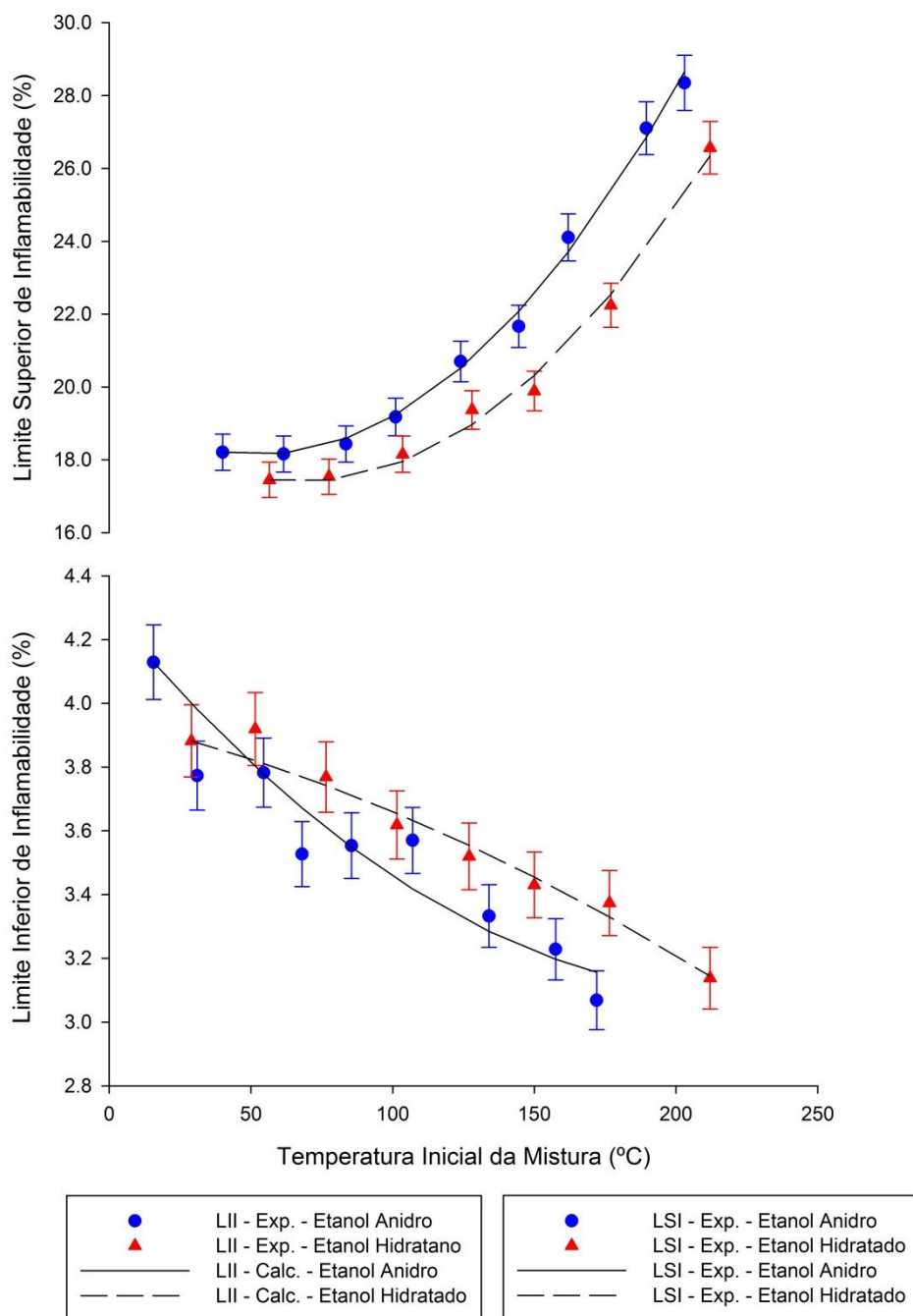
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Figura 6.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 101,3 kPa e a diferentes temperaturas iniciais



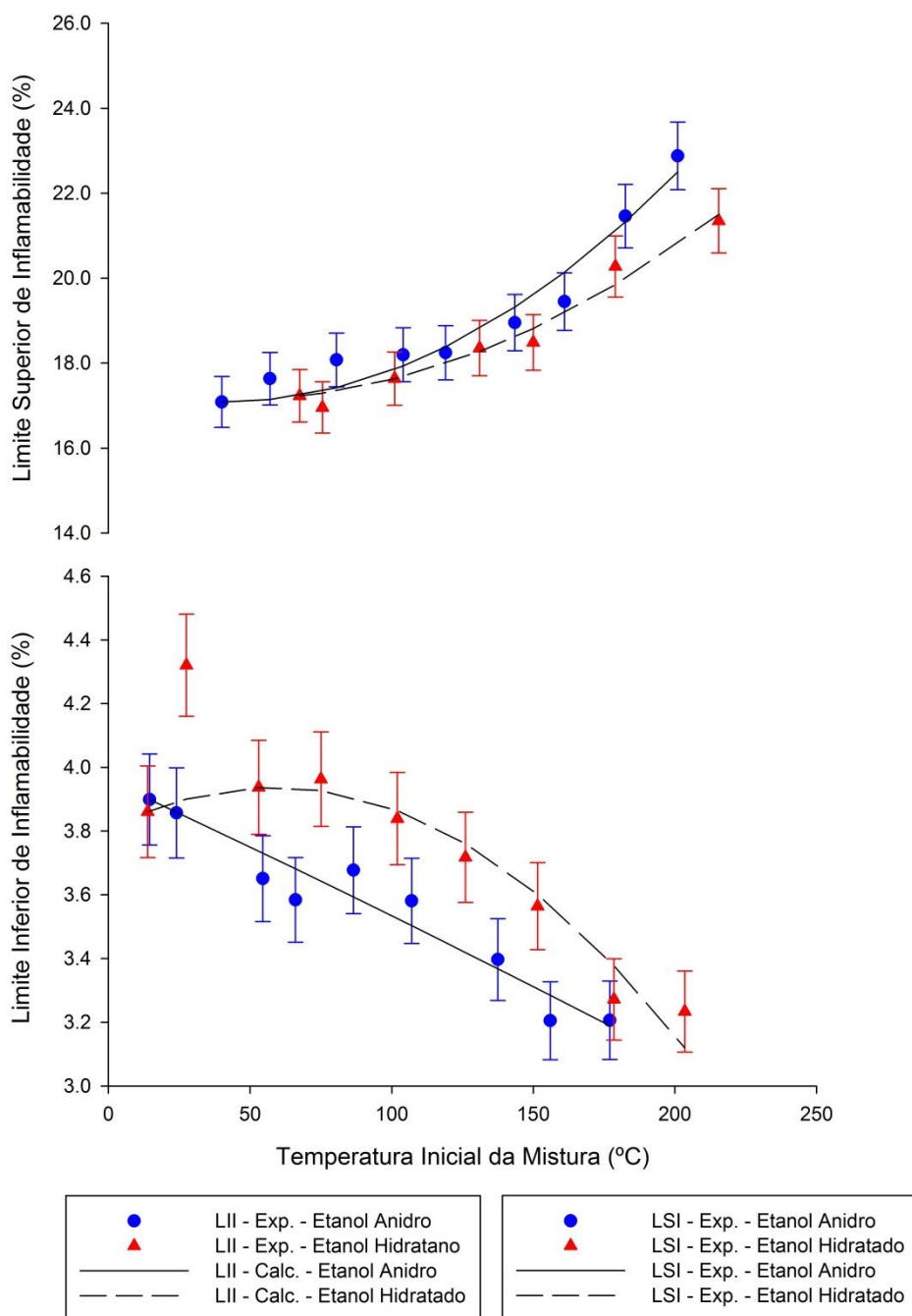
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Figura 6.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 80 kPa e a diferentes temperaturas iniciais



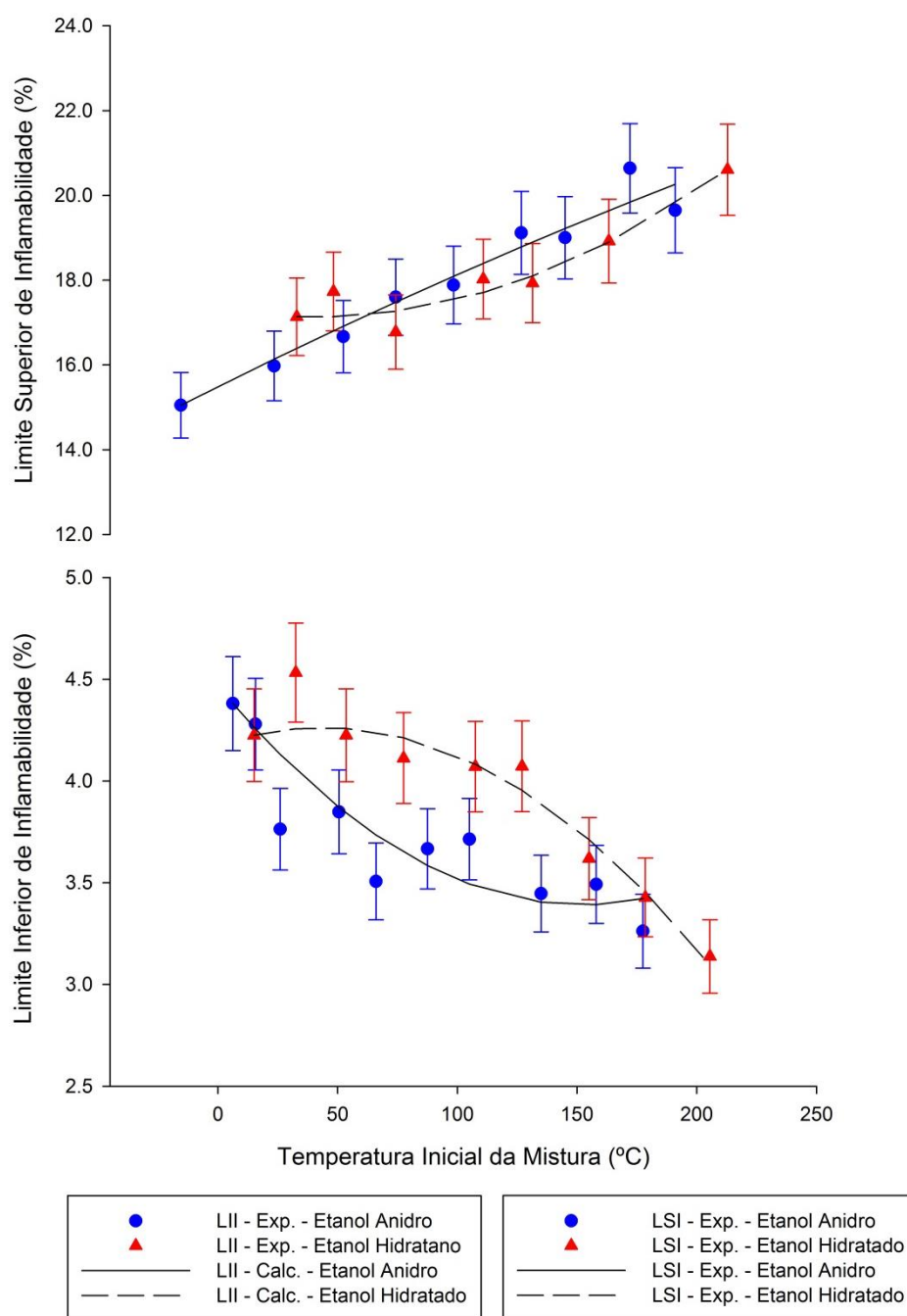
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Figura 6.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 60 kPa e a diferentes temperaturas iniciais



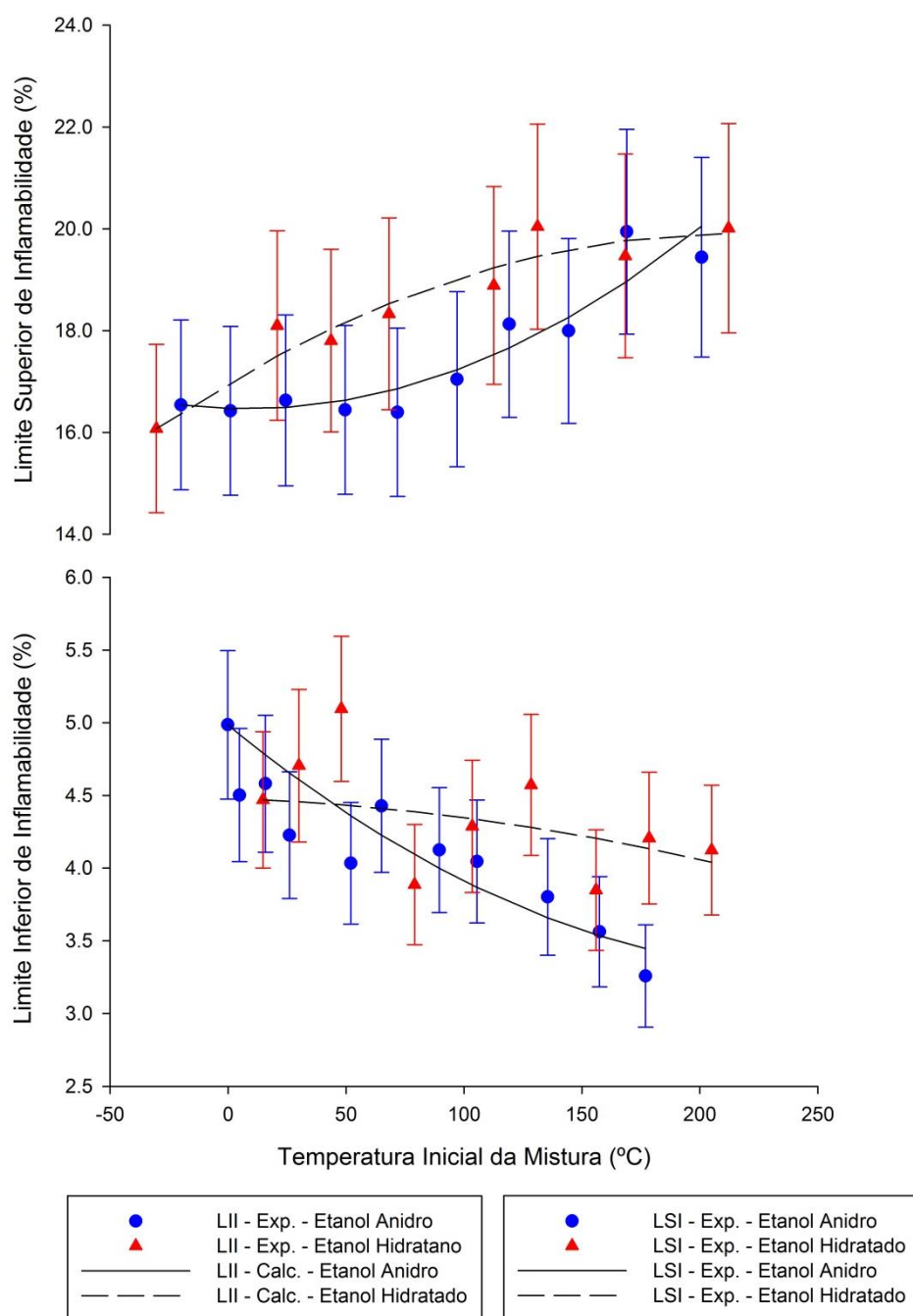
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Figura 6.5. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 40 kPa e a diferentes temperaturas iniciais



Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

Figura 6.6. Limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado em ar na pressão de 20 kPa e a diferentes temperaturas iniciais



Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (CORONADO et al., 2014)]

6.6. OBSERVAÇÃO DA COMBUSTÃO DO ETANOL NOS EXPERIMENTOS

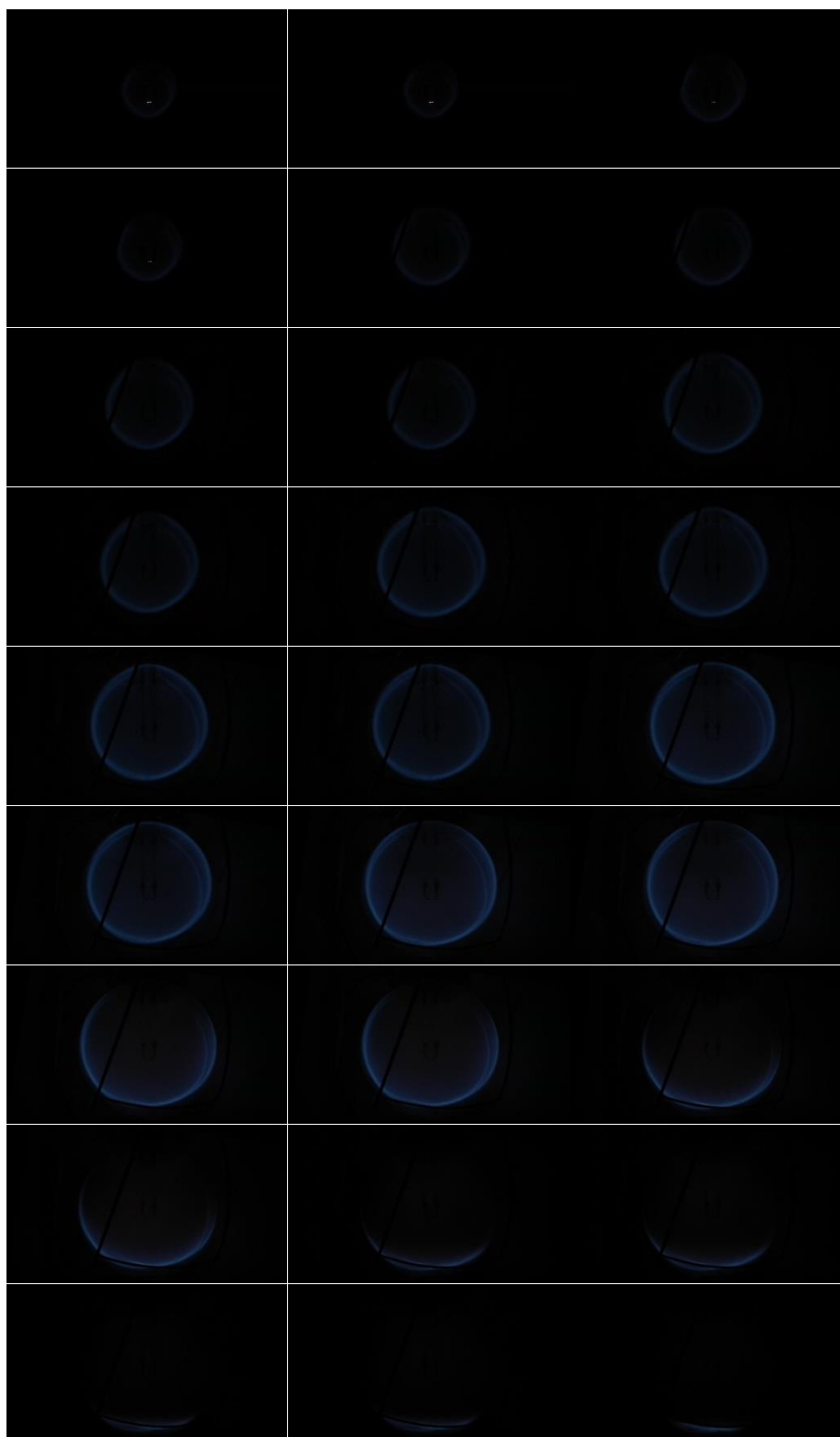
É interessante observar o comportamento da propagação de chama nas composições perto dos LI. Na Figura 6.7 é apresentada uma sequência de fotos extraídas do vídeo correspondente ao teste 538 que foi realizado para determinar o LII do etanol anidro, numa pressão de 20 kPa e numa temperatura de 5°C.

Na Figura 6.8 é apresentada uma sequência de fotos extraídas do vídeo correspondente ao teste 564 que realizado para determinar o LSI do etanol hidratado, numa pressão de 40 kPa e numa temperatura de 28°C.

Analisando a Figura 6.7 é observado que a chama se propaga na direção radial de um sistema de coordenadas esférico. A propagação da chama acontece praticamente em ambos os sentidos na direção vertical, parecendo uma esfera que se expande. A chama de cor azul aumenta seu raio e se aproxima às paredes do vaso esférico até tocar elas. Finalmente, a chama desce pelas paredes do recipiente até se extinguir no fundo.

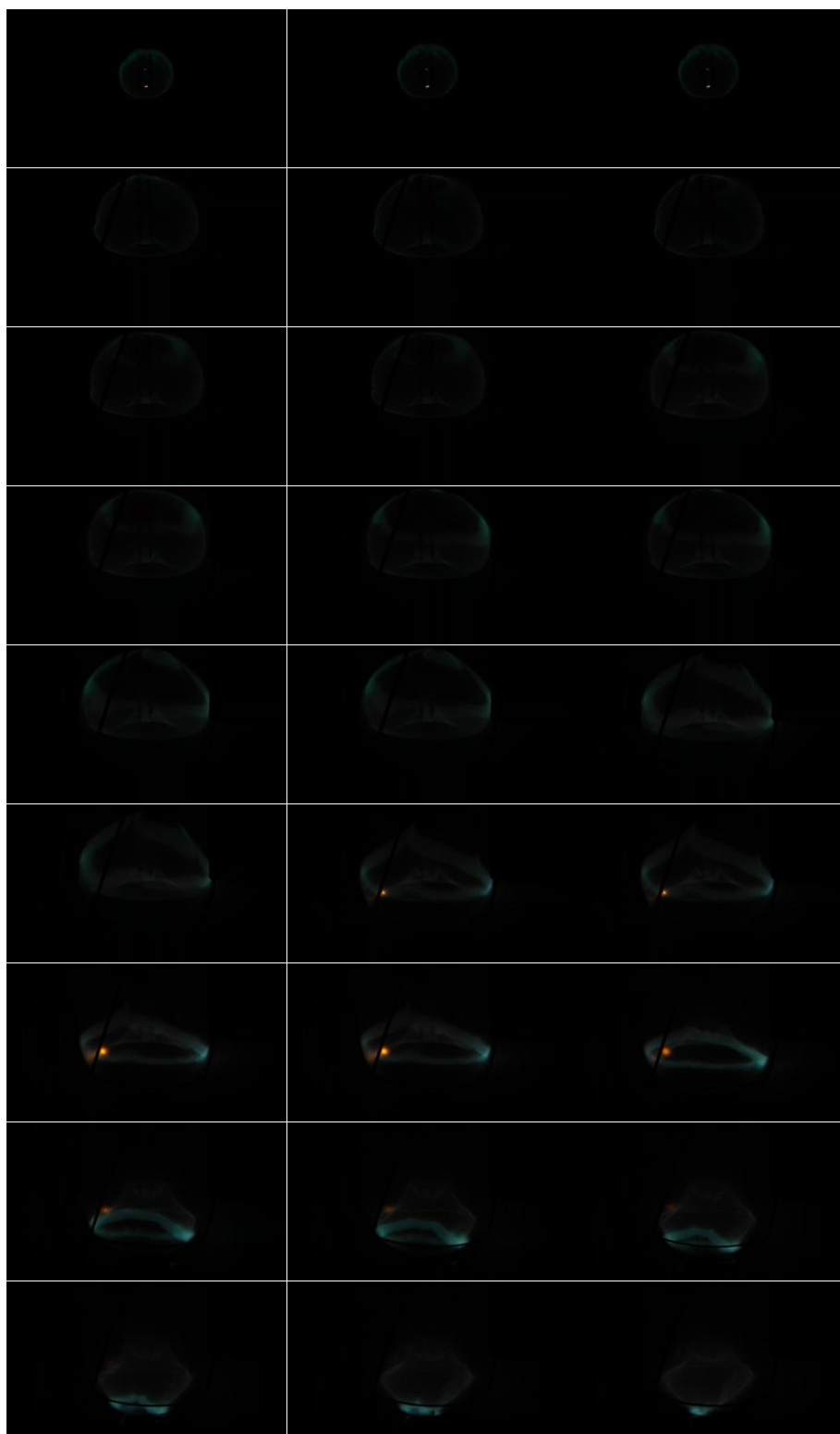
Analisando a Figura 6.8 é observado que a chama inicialmente se propaga na direção radial de um sistema de coordenadas esférico. A chama se propaga para acima, formando uma semiesfera que se expande. Posteriormente, a chama desce pelas paredes do vaso esférico até formar um anel perto do centro do mesmo, o anel desce pelas paredes do recipiente até a chama se extinguir no fundo.

Figura 6.7. Fotos do teste 538 do limite inferior de inflamabilidade do etanol anidro na pressão de 20 kPa e na temperatura de 5°C



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 6.8. Fotos do teste 564 do limite superior de inflamabilidade do etanol hidratado na pressão de 40 kPa e na temperatura de 28°C



Fonte: Produção do próprio autor

6.7.OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

As seguintes afirmações estão baseadas nas observações experimentais referentes aos LI em ar do etanol anidro e hidratado:

1. Os LII diminuem com o aumento da temperatura inicial da mistura combustível–ar.
2. Os LSI aumentam com o aumento da temperatura inicial da mistura combustível–ar.
3. Os LII do etanol anidro, para diferentes pressões e temperaturas, são menores que os LII do etanol hidratado.
4. Os LSI do etanol anidro, para diferentes temperaturas e pressões são, em geral, maiores que os LSI do etanol hidratado.
5. Os LII diminuem com o aumento da pressão inicial da mistura combustível – ar.
6. Os LSI aumentam com o aumento da pressão inicial da mistura combustível – ar.
7. A amplitude dos intervalos de inflamabilidade aumenta com o aumento da temperatura e da pressão iniciais da mistura combustível–ar.
8. A presença da água na composição do etanol, em geral, diminui a amplitude do intervalo de inflamabilidade para diferentes temperaturas e pressões iniciais.

Observação 1: Na composição dos LII a mistura é pobre, em tais condições a suposição de combustão completa é razoável. O ar em excesso pode ser considerado como inerte. Para manter uma propagação de chama deve existir, na mistura combustível–ar, uma proporção combustível / ar que permita manter a propagação da chama perante as perdas de calor; portanto, quanto maior a temperatura inicial da mistura, menor será a proporção combustível / ar necessária para manter tal propagação de chama já que a energia dos reagentes será maior.

Observação 2: Na composição dos LSI a mistura é rica. A proporção combustível / ar, em excesso, faz que a combustão da mistura seja incompleta. Numa mistura rica, quanto maior seja a proporção combustível / ar na mistura, a quantidade de produtos de combustão incompleta também será maior. Sendo assim, o calor liberado tende a ser menor quando a proporção combustível / ar, em uma mistura rica, aumenta. No LSI tal proporção é exatamente a necessária para manter a propagação da chama. Logo, aumentar a energia da mistura implica que a proporção combustível / ar pode aumentar, sendo que o incremento de energia na mistura irá fornecer o calor que a mistura deixará de liberar devido ao aumento dos produtos de combustão incompleta.

Observação 3: Supondo que o vapor de água, presente no etanol hidratado, comporta-se como um inerte, logo, o fato do LII do etanol hidratado ser maior que aquele do etanol anidro não significa que as quantidades de etanol puro presentes em cada um desses LII sejam significativamente diferentes. Tal afirmação pode ser avaliada considerando dados experimentais.

Considera-se aleatoriamente um valor do LFL do etanol anidro e hidratado para cada pressão; logo, utilizando os dados da Tabela 6.2 se atribui um conteúdo de 7% (ver Tabela 6.2) de água ao etanol hidratado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.6. Como pode ser observado, o volume de etanol puro, em ml, presente no LII do etanol anidro é aproximadamente igual ao volume de etanol puro, em ml, presente no LII do etanol hidratado, na mesma pressão e para temperaturas iniciais aproximadas. Conclui-se que: o fato de que o LII do etanol hidratado seja maior do que o LII do etanol anidro se deve a que a água, presente no primeiro, se comporta (aproximadamente) como um inerte absorvendo calor da reação.

Tabela 6.6. Comparação da quantidade de etanol puro presente na composição do limite inferior de inflamabilidade de etanol anidro e hidratado

Combustível	LII (%)	T (°C)	p (kPa)	Volume (ml)	Etanol (ml)	Água (ml)
Etanol anidro	3,42	105,00	101,325	1,33	1,330	0,000
Etanol hidratado	3,63	102,50	101,325	1,42	1,321	0,099
Etanol anidro	3,78	54,50	80,00	1,34	1,340	0,000
Etanol hidratado	3,92	51,50	80,00	1,40	1,302	0,098
Etanol anidro	3,65	54,50	60,00	0,97	0,970	0,000
Etanol hidratado	3,94	53,00	60,00	1,05	0,977	0,073
Etanol anidro	3,26	177,50	40,00	0,42	0,420	0,000
Etanol hidratado	3,43	178,50	40,00	0,44	0,409	0,031
Etanol anidro	3,56	157,50	20,00	0,24	0,240	0,000
Etanol hidratado	3,85	156,00	20,00	0,26	0,242	0,018

Fonte: Produção do próprio autor

Observação 4: Seguindo a linha do raciocínio da observação 3, é suposto que a quantidade de água presente no etanol hidratado se comporta como um inerte. Logo, a quantidade de oxigênio (n_{O_2}) disponível para a reação com o etanol puro (n_F) diminui devido à presença do vapor de água no combustível. Se a suposição for verdadeira, a razão oxigênio / combustível (n_{O_2} / n_F) deveria apresentar valores aproximados, tanto para o etanol anidro como para o hidratado. Para conferir essa suposição foram considerados alguns dados experimentais. A comprovação foi realizada determinando o número de mols de oxigênio (n_{O_2}), o número de mols de etanol puro (n_F) e a razão entre ambos (n_{O_2} / n_F). Os resultados são apresentados na Tabela 6.7. Nessa tabela se verifica que para as pressões entre 40 e 101,3 kPa, os valores de n_{O_2} / n_F na composição do LSI do etanol anidro e hidratado, não apresentam uma diferença significativa. Portanto, conclui-se que nesse intervalo de pressões a água presente no etanol hidratado se comporta como inerte. No caso da pressão de 20 kPa observa-se um comportamento diferente, no qual, os valores de n_{O_2} / n_F podem apresentar diferenças significativas.

Observação 5: A observação 5 pode ser explicada de forma análoga à observação 1. Quanto maior a pressão inicial da mistura, menor será a proporção combustível / ar necessária para manter tal propagação de chama já que a energia dos reagentes será maior.

Observação 6: A observação 6 pode ser explicada de forma análoga à observação 2. Aumentar a energia da mistura implicaria que a proporção combustível / ar pode aumentar, sendo que o incremento de energia na mistura irá fornecer o calor que a mistura deixará de liberar devido ao aumento dos produtos de combustão incompleta.

Observação 7: Consequência direta das observações 1 – 2 e 5 – 6.

Observação 8: Consequência direta das observações 3 – 4.

Tabela 6.7. Comparação da razão (n_{O_2} / n_F) na composição do limite superior de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado

Combustível	LSI (%)	T (°C)	p (kPa)	Volume (ml)	Etanol Puro (ml)	Água (ml)	n_F (mols)	n_{H_2O} (mols)	n_{O_2} (mols)	$\frac{n_{O_2}}{n_F}$	Dif. (%)
Etanol anidro	29,87	201,50	101,33	9,25	9,25	0,0000	0,1589	0,0000	0,0784	0,4932	0,36
Etanol hidratado	27,78	204,00	101,33	8,55	7,95	0,5985	0,1366	0,0333	0,0676	0,4950	
Etanol anidro	19,18	101,00	80,00	5,95	5,95	0,0000	0,1022	0,0000	0,0905	0,8852	1,17
Etanol hidratado	18,16	103,50	80,00	5,59	5,20	0,3913	0,0893	0,0217	0,0800	0,8956	
Etanol anidro	21,46	182,50	60,00	4,10	4,10	0,0000	0,0704	0,0000	0,0541	0,7689	0,76
Etanol hidratado	20,28	179,00	60,00	3,90	3,63	0,2730	0,0623	0,0152	0,0483	0,7747	
Etanol anidro	19,20	145,50	40,00	2,65	2,65	0,0000	0,0455	0,0000	0,0402	0,8841	2,98
Etanol hidratado	17,93	149,50	40,00	2,46	2,29	0,1722	0,0393	0,0096	0,0358	0,9105	
Etanol anidro	19,94	182,50	20,00	1,27	1,27	0,0000	0,0218	0,0000	0,0184	0,8435	3,05
Etanol hidratado	19,47	182,00	20,00	1,24	1,15	0,0868	0,0198	0,0048	0,0162	0,8178	
Etanol anidro	16,40	101,50	20,00	1,27	1,27	0,0000	0,0218	0,0000	0,0234	1,0709	17,37
Etanol hidratado	18,33	98,50	20,00	1,43	1,33	0,1001	0,0228	0,0056	0,0202	0,8849	

Fonte: Produção do próprio autor

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. INDICADORES PARA VALIDAR OS MÉTODOS DESENVOLVIDOS

Os métodos desenvolvidos no presente estudo serão validados comparando seus resultados com dados experimentais e com os resultados de outros métodos publicados em periódicos científicos. Os métodos serão comparados com resultados experimentais em termos do valor absoluto do erro relativo, da média dos valores absolutos dos erros relativos e do coeficiente de correlação elevado ao quadrado. No segundo caso, os métodos serão comparados com outros disponíveis, em termos da média dos valores absolutos dos erros relativos e do coeficiente de correlação elevado ao quadrado. A seguir são apresentados esses indicadores.

7.1.1. Valor absoluto do erro relativo (VAER)

Para todo composto nos conjuntos de correlação ou de teste têm-se um valor experimental do limite de inflamabilidade, identificado como LI_{exp} , e um valor calculado, identificado como LI_{calc} . O valor absoluto do erro relativo é obtido aplicando a Eq. (7.1).

$$VAER = \frac{|LI_{calc} - LI_{exp}|}{LI_{exp}} 100\% \quad (7.1)$$

O valor absoluto do erro relativo é uma medida da exatidão com que o método determina os LI de um composto em particular. Assim, se o valor for baixo, isso significa que o método determina com precisão o valor experimental do LI para o composto inflamável em questão.

7.1.2. Média dos valores absolutos dos erros relativos (MVAER)

Para um conjunto de dados têm-se uma quantidade N de compostos. Para cada um desses compostos é determinado o VAER e posteriormente a Eq. (7.2) é aplicada para determinar a média dos valores absolutos dos erros relativos.

$$MVAER = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N VAER_i \quad (7.2)$$

A média dos valores absolutos dos erros relativos é uma medida da exatidão com que o método determina os limites de inflamabilidade de um conjunto de compostos. Se o valor de MVAER é baixo, para um determinado conjunto de compostos inflamáveis, então isso irá indicar que o método determina com precisão os LI desse conjunto.

7.1.3. Coeficiente de correlação elevado ao quadrado (R^2)

O coeficiente de correlação elevado ao quadrado é um indicador da correlação existente entre os dados experimentais e os resultados obtidos com o método para calcular os LI. O R^2 é determinado a partir do somatório dos erros elevados ao quadrado (SEQ) e do somatório total de quadrados (STQ). Esses parâmetros são determinados aplicando as Eqs. (7.3) e (7.4). Uma vez conhecidos os valores do SEQ e do STQ, o valor do R^2 é determinado pela Eq. (7.5).

$$SEQ = \sum_{i=1}^N (LI_{calc,i} - LI_{exp,i})^2 \quad (7.3)$$

$$STQ = \sum_{i=1}^N (LI_{exp,i})^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N LI_{exp,i} \right)^2}{N} \quad (7.4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SEQ}{STQ} \quad (7.5)$$

A dedução da expressão para R^2 é apresentada por Montgomery (2001). No âmbito dos métodos de regressão linear, Montgomery, aponta que um valor elevado de R^2 não significa necessariamente que o método seja muito bom na predição de uma variável. Isso devido a que o valor de R^2 aumenta quando mais variáveis são adicionadas à regressão, o qual pode ocasionar que o método apresente estimativas pobres de novas observações.

7.2. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LII

No Item 3 foi desenvolvido um método para determinar os LII de compostos que apresentam carbono e hidrogênio na sua estrutura (C–H) e de compostos que apresentam carbono, hidrogênio e oxigênio na sua estrutura (C–H–O). Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com esse método.

No total foram considerados 324 compostos C–H, divididos num conjunto de correlação de 243 compostos e num conjunto de teste de 81 compostos. Assim também, foram considerados 273 compostos C–H–O, divididos num conjunto de correlação de 273 compostos e num conjunto de teste de 101 compostos.

Na Tabela 7.1 são apresentados os resultados obtidos com o método desenvolvido para a determinação do LII. No Item 2 foram citados vários métodos publicados em periódicos internacionais. Os resultados desses métodos são comparados com os resultados do método desenvolvido no presente trabalho, também na Tabela 7.1.

Respeito aos compostos C–H, o método apresenta um MVAER de 5,30% para o conjunto de correlação, 5,38% para o conjunto de teste e 5,32% para o conjunto total. O valor do R^2 foi de 0,9590 para o conjunto de correlação, 0,9583 para o conjunto de teste e 0,9591 para o conjunto total.

Por outro lado, respeito aos compostos C–H–O, o método apresenta um MVAER de 5,53% para o conjunto de correlação, 5,25% para o conjunto de teste e 5,43% para o conjunto total. O valor do R^2 foi de 0,9758 para o conjunto de correlação, 0,9699 para o conjunto de teste e 0,9752 para o conjunto total.

O método desenvolvido apresenta uma boa precisão para determinar os LII de compostos C–H e C–H–O. Nas Tabelas B.1 – B.4, apresentadas no Apêndice B, são consignados todos os parâmetros relevantes à validação do método.

O método desenvolvido apresenta um coeficiente de correlação um pouco menor que aqueles apresentados pela maioria dos métodos listados na Tabela 7.1. Embora isso aconteça, a maior vantagem do método desenvolvido é sua simplicidade. Por exemplo, para utilizar o método desenvolvido por Seaton (1991) é necessário considerar 38 grupos moleculares de segunda ordem. O método desenvolvido por Gharagheizi (2008) estabelece uma correlação com 4 propriedades quantitativas da estrutura molecular; assim também, Bagheri et al. (2012) estabelecem uma correlação com 3 propriedades quantitativas da estrutura molecular. Essas propriedades são calculadas utilizando o software Hyperchem e posteriormente o software Dragon. Pan et al. (2009) também utilizaram 4 propriedades quantitativas da estrutura

molecular. Porém, depois que os valores dessas propriedades são determinados, o código desenvolvido pelos autores deve ser utilizado. Similarmente, os métodos desenvolvidos por Gharagheizi (2009), Lazzús (2011) e Albahri (2013) requerem a utilização dos códigos desenvolvidos nos respectivos trabalhos.

O método desenvolvido neste trabalho é mais simples porque ele se baseia somente em conhecimentos básicos da teoria de combustão e utiliza parâmetros que são amplamente conhecidos e que podem ser facilmente obtidos na literatura.

Como foi inferido, o uso do parâmetro adimensional θ_{LII} serviu para obter uma correlação que permite aproximar o valor do quociente entre T_{stq} e T_{LII} . Dado que a temperatura de chama nas proporções estequiométricas tem um valor único para um composto particular, para condições iniciais dadas, a correspondente temperatura de chama adiabática na proporção do LII também apresentará um único valor. O método desenvolvido determina o LII de compostos C–H e C–H–O através do uso de um máximo de seis parâmetros $(x_C, x_H, x_O, \bar{h}_{f,F}^0, M_F, T_{stq})$ e aplicando uma análise térmica simples, assumindo combustão completa e um processo adiabático.

No caso dos compostos C–H o 85,80% deles apresentam um VAER menor que 10%; similarmente, no caso dos compostos C–H–O o 83,96% deles apresentam um VAER menor que 10%. Por outro lado, somente o 2,78% dos compostos C–H e o 2,14% dos compostos C–H–O apresentam valores do VAER superiores a 20%. Finalmente, 11,42% dos compostos C–H e 13,90% dos compostos C–H–O apresentam valores do VAER maiores que 10% e menores que 20%. Os resultados anteriores são também apresentados na Tabela 7.2.

Os resultados obtidos com o método são também comparados, utilizando gráficos de dispersão, nas Figuras 7.1 e 7.2, nelas são consignados os valores calculados, os valores experimentais dos LII, e os coeficientes de correlação elevados ao quadrado.

Como observado nas Figuras 7.1 e 7.2, os valores calculados apresentam uma aproximação muito boa respeito aos dados experimentais, representados pela reta de traço contínuo. O método para determinar os LII de compostos C–H e C–H–O apresenta um desempenho muito bom. Devido a isso, e à simplicidade do mesmo, o método desenvolvido é uma boa alternativa perante os métodos mais complexos, disponíveis na literatura.

Tabla 7.1. Comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido para os LII com outros métodos publicados em periódicos científicos

Referência	Conjunto de correlação			Conjunto de teste			Conjunto total			Aplicabilidade
	R ²	N	MVAER (%)	R ²	N	MVAER (%)	R ²	N	MVAER (%)	
(ALBAHRI, 2003)	-	454	-	-	18	-	0,93	472	4,10	
(ALBAHRI, 2013)	0,9998	518	2,30	0,99997	25	2,20	0,9998	543	2,28	
(BAGHERI et al., 2012)	0,9303	1292	15,57	0,9255	323	13,46	0,9295	1615	15,29	
(KONDO et al., 2001)	-	-	-	-	-	-	0,8665	238	18,06	Hidrocarbonetos, éteres, cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, aminas, anidridos, etc. ^c
(LAZZÚS, 2011)	0,9876	328	8,60	0,9819	90	8,50	0,9865	418	-	
(ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2011)	-	309	10,61	-	200	10,76	-	509	10,67	
(GHARAGHEIZI, 2009a)	0,99	846	4,35	0,971	211	5,70	0,986	1057	4,62	
(GHARAGHEIZI, 2008)	0,9698	845	-	0,9728	211	-	-	1056	7,68	
(PAN et al., 2009a) ^a	0,979	830	5,00	0,979	208	5,40	0,9787	1038	5,60	
(SEATON, 1991) ^b	0,9904	150	5,13	-	-	-	0,9904	150	5,13	
Presente Trabalho	0,9590	243	5,30	0,9583	81	5,38	0,9591	324	5,32	C–H
	0,9758	273	5,53	0,9699	101	5,25	0,9752	374	5,43	C–H–O

a) Vários métodos foram testados, somente o melhor é apresentado aqui; b) Todos os compostos foram utilizados no conjunto de correlação.

c) Informação mais detalhada é apresentada nos respectivos artigos.

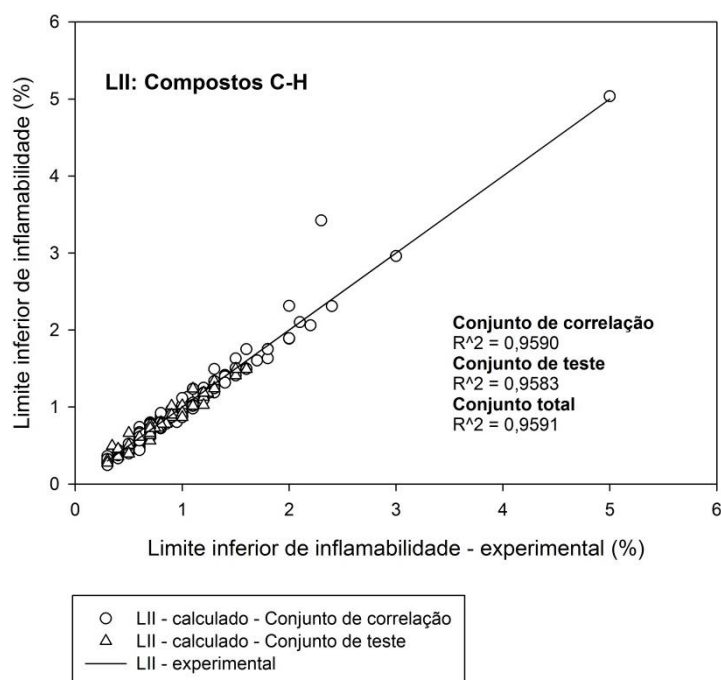
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 7.2. Distribuição do VAER do método desenvolvido para determinar os LII

VAER	Compostos C-H		Compostos C-H-O	
	N	%	N	%
$VAER \geq 20\%$	9	2,78	8	2,14
$10\% \leq VAER < 20\%$	37	11,42	52	13,90
$VAER < 10\%$	278	85,80	314	83,96

Fonte: Produção do próprio autor

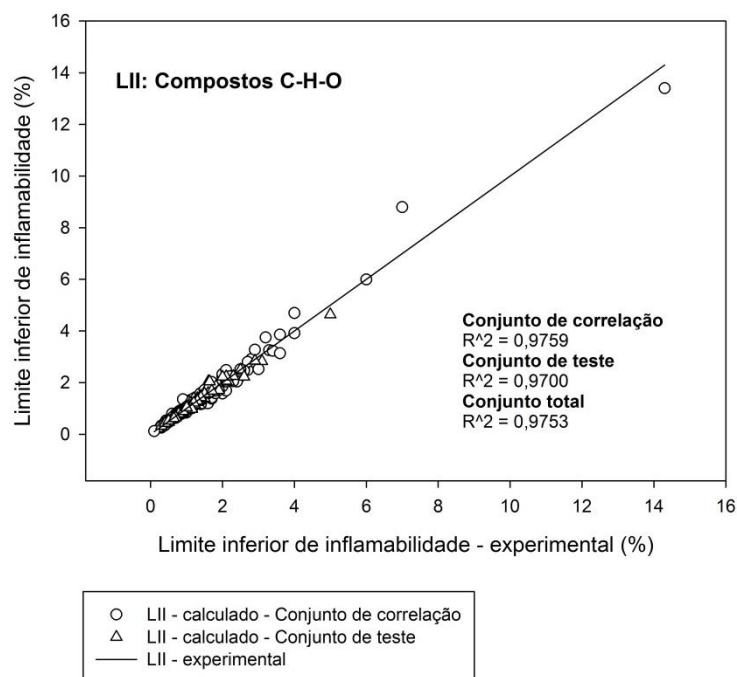
Figura 7.1. Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C-H



Fonte: Produção do próprio autor

Na Figura 7.1 o ponto mais distante, respeito da linha de traço contínuo, corresponde ao etileno (C_2H_4) cujo valor calculado do LII foi 3,42%, e o valor experimental utilizado para comparação foi 2,30%. Na Figura 7.2 o ponto mais distante, respeito da linha de traço contínuo, corresponde ao formaldeído (CH_2O) cujo valor calculado do LII foi 8,79%, e o valor experimental utilizado para comparação foi 7,00%. A distância dos valores calculados é maior quanto maior for a diferença entre o valor calculado do LII e o valor experimental do mesmo. Portanto, os pontos mais distantes não apresentam, necessariamente, os maiores valores do VAER.

Figura 7.2. Desempenho do método aplicado à determinação dos LII de compostos C–H–O



Fonte: Produção do próprio autor

7.3. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LSI

No Item 3 foi desenvolvido um método para determinar os LSI de compostos que apresentam carbono e hidrogênio na sua estrutura (C–H) e de compostos que apresentam carbono, hidrogênio e oxigênio na sua estrutura (C–H–O). Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com esse método.

No total foram considerados 247 compostos C–H, divididos num conjunto de correlação de 158 compostos e num conjunto de teste de 89 compostos. Assim também, foram considerados 235 compostos C–H–O, divididos num conjunto de correlação de 140 compostos e num conjunto de teste de 95 compostos.

Na Tabela 7.3 são apresentados os resultados obtidos com o método desenvolvido para a determinação do LSI. No Item 2 foram citados vários métodos publicados em periódicos internacionais. Os resultados desses métodos são comparados com os resultados do método desenvolvido no presente trabalho, ainda na Tabela 7.3.

Respeito aos compostos C–H, o método apresenta um MVAER de 8,75% para o conjunto de correlação, 7,55% para o conjunto de teste e 8,32% para o conjunto total. O valor do R^2 foi de 0,9201 para o conjunto de correlação, 0,9192 para o conjunto de teste e 0,9202 para o conjunto total.

Por outro lado, respeito aos compostos C–H–O, o método apresenta um MVAER de 9,44% para o conjunto de correlação, 9,22% para o conjunto de teste e 9,35% para o conjunto total. O valor do R^2 foi de 0,9319 para o conjunto de correlação, 0,9229 para o conjunto de teste e 0,9286 para o conjunto total.

O método desenvolvido apresenta uma precisão aceitável para determinar os LSI de compostos C–H e C–H–O.

Nas Tabelas B.5 – B.8, apresentadas no Apêndice B, são consignados os diferentes parâmetros necessários para validar o método.

O método desenvolvido apresenta um coeficiente de correlação elevado ao quadrado que é comparável com aqueles obtidos na maioria dos trabalhos consignados na Tabela 7.3. A aplicação dos métodos desenvolvidos por Albahri (2003), Gharagheizi (2009b), Kondo et al. (2001), Lazzús (2011), Pan et al. (2009b) e Seaton (1991), consignados na Tabela 7.3, resulta mais complexa do que a aplicação do método desenvolvido no presente trabalho. Isso devido à necessidade de identificar grupos moleculares, ou propriedades quantitativas molecular, e/ou a necessidade de utilizar os softwares desenvolvidos pelos autores dos respectivos métodos.

No caso dos compostos C–H o 68,01% deles apresentam um VAER menor que 10%, no caso dos compostos C–H–O o 58,30% deles apresentam um VAER menor que 10%. Por outro lado, o 4,46% dos compostos C–H e o 8,93% dos compostos C–H–O apresentam valores do VAER superiores aos 20%. Finalmente, 27,53% dos compostos C–H e 32,78% dos compostos C–H–O apresentam valores do VAER maiores o iguais que 10% e menores que 20%. Essas informações são também apresentadas na Tabela 7.4.

Os resultados obtidos com o método são também comparados, utilizando gráficos de dispersão, nas Figuras 7.3 e 7.4, nelas são consignados os valores calculados e experimentais dos LII, e os coeficientes de correlação elevados ao quadrado.

Como observado nas Figuras 7.3 e 7.4, os valores calculados apresentam uma boa aproximação respeito aos dados experimentais. O método para determinar os LSI, de compostos C–H e C–H–O, apresenta um desempenho aceitável, e é relativamente simples já que se baseia na teoria de equilíbrio termodinâmico e em conhecimentos básicos da teoria de combustão.

Tabla 7.3. Comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido para os LSI com outros métodos publicados em periódicos científicos

Referência	Conjunto de correlação			Conjunto de teste			Conjunto total			Aplicabilidade
	R ²	N	MVAER (%)	R ²	N	MVAER (%)	R ²	N	MVAER (%)	
(ALBAHRI, 2003)	-	464	-	-	13	-	0,9600	477	11,80	
(GHARAGHEIZI, 2009b)	0,9188	693	9,55	0,9263	172	9,58	0,9209	865	9,56	Hidrocarbonetos, éteres, cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, etc. ^a
(KONDO et al., 2001)	-	-	-	-	-	-	0,4197	238	19,14	
(LAZZÚS, 2011)	0,9780	328	7,00	0,9771	90	7,50	0,9776	418	7,10	
(PAN et al., 2009b) ^b	0,7582	465	19,42	0,7320	114	18,43	0,7540	579	19,23	
(SEATON, 1991)	-	-	-	-	-	-	0,8862	141	9,68	
Presente Trabalho	0,9201	158	8,75	0,9192	89	7,55	0,9202	247	8,32	C–H
	0,9319	140	9,44	0,9229	95	9,22	0,9286	235	9,35	C–H–O

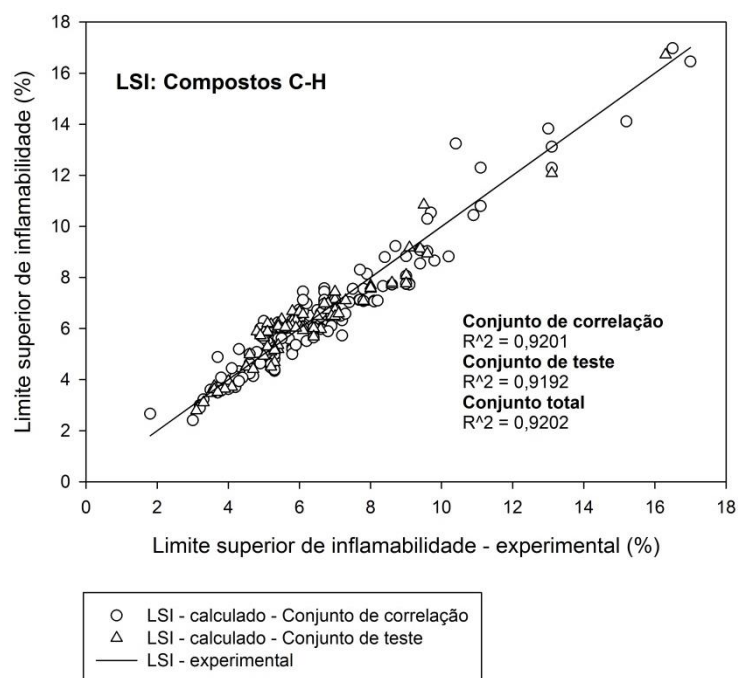
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 7.4. Distribuição do VAER do método desenvolvido para determinar os LSI

VAER	Compostos C-H		Compostos C-H-O	
	Número de compostos	Porcentagem do total	Número de compostos	Porcentagem do total
$VAER \geq 20\%$	11	4,46%	21	8,93%
$10\% \leq VAER < 20\%$	68	27,53%	77	32,78%
$VAER < 10\%$	168	68,01%	137	58,30%

Fonte: Produção do próprio autor

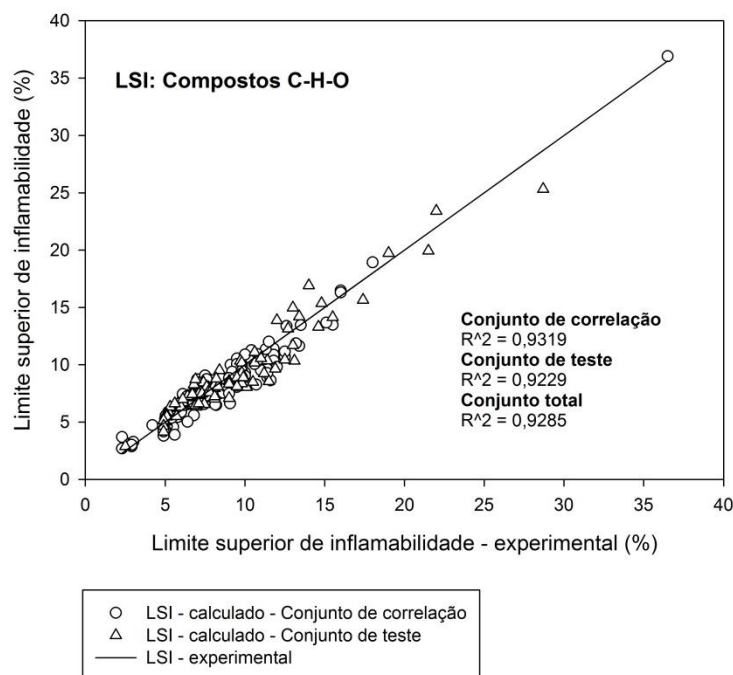
Figura 7.3. Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C-H



Fonte: Produção do próprio autor

Na Figura 7.3 o ponto mais distante, respeito à linha de traço contínuo, corresponde ao ciclopropano (C_3H_6) cujo valor calculado do LSI foi 13,24%, e o valor experimental utilizado para comparação foi 10,40%. Na Figura 7.4 o ponto mais distante, respeito da linha de traço contínuo, corresponde ao 1,3,5-trioxano ($C_3H_6O_3$) cujo valor calculado do LSI foi 25,33%, e o valor experimental utilizado para comparação foi 28,70%. A distância dos valores calculados é maior quanto maior for a diferença entre o valor calculado do LSI e o valor experimental do mesmo. Portanto, os pontos mais distantes não apresentam, necessariamente, os maiores valores do VAER.

Figura 7.4. Desempenho do método aplicado à determinação dos LSI de compostos C–H–O



Fonte: Produção do próprio autor

Em alguns casos foram reportados valores do LSI diferentes para um mesmo composto, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Alguns casos são apresentados na Tabela 7.5.

O caso do etileno é interessante porque são apresentados dados muito diferentes do LSI. Por exemplo, valores experimentais do LSI de 36% e de 17% são reportados. No presente trabalho o valor calculado foi de 16,45%. O motivo para essa grande diferença entre os valores experimentais pode ser atribuída ao fenômeno de chamas frias (*cool flames*).

Dado que a maioria dos dados utilizados para obter a correlação para θ_{LSI} correspondem à propagação de chamas “normais” é lógico que o modelo produza valores para os LSI em tais circunstâncias.

O método desenvolvido para determinar os LSI apresenta uma maior sensibilidade respeito ao valor aproximado da temperatura de chama adiabática na composição do LSI. Isso foi conferido aplicando o seguinte procedimento aos dados dos LSI dos compostos C–H–O:

- As temperaturas de chama adiabática, calculadas com os LSI experimentais, foram utilizadas em lugar das temperaturas aproximadas e os LSI foram calculados. Como esperado o valor do R^2 foi igual a 1.

- Foram adotadas temperaturas que excedem em 20K às temperaturas calculadas com os valores experimentais ($T_{LSI} = T_{LSI,exp} + 20$). Logo os LSI foram calculados utilizando essas temperaturas. Foi obtido um R^2 igual a 0,9360 para o conjunto total de dados.

O procedimento descrito acima demonstra a sensibilidade do método respeito às temperaturas aproximadas pela correlação para θ_{LSI} . Essa sensibilidade está relacionada à consideração de equilíbrio termodinâmico, pois o número de mols dos compostos nos produtos também varia com a temperatura, diferentemente do que acontece com o método para os LII.

Tabela 7.5. Alguns compostos C–H para os quais há disponíveis dois ou mais valores do limite superior de inflamabilidade

Composto	Fórmula	CAS#	LSI_{Exp} (%)		Dif. (%)
Amileno	C ₅ H ₁₀	513-35-9	9.00 ^a	7.70 ^f	14.44
Butadieno (1,3)	C ₄ H ₆	106-99-0	11.50 ^a	16.30 ^g	29.45
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	110-82-7	7.80 ^b	8.40 ^h	7.14
Decahidronaftaleno	C ₁₀ H ₁₈	91-17-8	4.90 ^c	5.40 ⁱ	9.26
2,3-Dimetil pentano	C ₇ H ₁₆	565-59-3	7.00 ^a	6.70 ^e	4.29
1,3-Ciclopentadieno	C ₅ H ₆	542-92-7	7.60 ^d	14.60 ^j	47.95
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2.90 ^e	5.6 ^c	48.21
Etileno	C ₂ H ₄	74-85-1	36.00 ^b	32.30 ^c	10.28
				17.00 ^k	52.78

Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de ^a(CARSON; MUMFORD, 2002); ^b(ZABETAKIS, 1965); ^c(LAZZÚS, 2011); ^d(POLING et al., 2008); ^e(JOYCE; MCKUSICK, 2010); ^f(TCL, 2014); ^g(BOC, 2013); ^h(MEGS, 1999); ⁱ(CAMEO, 2010); ^j(HÖNICKE et al., 2011); ^k(CRAVEN; FOSTER, 1966).]

No caso dos métodos desenvolvidos por Albahri (2003) e Lazzús (2011) os valores dos R^2 são 0,9600 e 0,9776, respectivamente. Esses valores são bastante elevados se consideramos o restante dos métodos consignados na Tabela 7.3. No caso do método de Albahri (2003) é interessante observar que o método para determinar o LII apresenta um R^2 menor que o método para determinar o LSI, contrário ao que acontece com o restante dos métodos comparados. No caso do método de Lazzús (2011) é necessário utilizar o software desenvolvido pelo autor.

7.4. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LII A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS

Os resultados obtidos com o método para determinar os LII em ar, a diferentes temperaturas iniciais da mistura, e na pressão atmosférica são apresentados na Tabela 7.6. Foram considerados 180 dados experimentais, sem contar os valores de referência dos LII.

O método desenvolvido apresenta melhores resultados em termos do MVAER que os outros quatro métodos considerados. Em termos do R^2 o método apresenta um coeficiente mais elevado que aqueles correspondentes aos métodos de Catoire e Naudet (2005) e de Rowley et al. (2011), estes dois métodos não podem ser aplicados ao hidrogênio nem ao Amoníaco. No caso do método de Rowley et al. (2011) é ainda necessário conhecer o valor do calor específico a pressão constante dos compostos inflamáveis, fazendo isso que o método de Rowley et al. (2011) seja mais complexo.

Tabela 7.6. Comparação do método para determinar os LII a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica

Referência	N	MVAER (%)	R^2
(CATOIRE; NAUDET, 2005)	140	14,64	0,9003
(ROWLEY; ROWLEY; WILDING, 2011)	109	5,95	0,9857
(BRITTON; FRURIP, 2003)	161	4,44	0,9946
(ZABETAKIS, 1965)	180	4,82	0,9948
Presente trabalho	180	3,25	0,9928

Fonte: Produção do próprio autor

O método apresenta um valor de R^2 levemente menor que o valor de R^2 obtido com os métodos de Zabetakis (1965) e Britton e Frurip (2003). Na Tabela 7.7 esses métodos são comparados agrupando os dados em compostos com no máximo de 5 átomos de carbono ($x_c \leq 5$), compostos com mais de 5 átomos de carbono ($x_c > 5$), Amoníaco e hidrogênio.

Quando utilizados para determinar os LII de compostos com no máximo 5 átomos de carbono, os métodos apresentam valores similares do R^2 . Pode ser concluído que o método de Zabetakis (1965) é levemente melhor que o método desenvolvido no presente trabalho, quando aplicado a este tipo de compostos. No entanto, a diferença é bastante pequena.

Tabela 7.7. Comparação entre os métodos de Zabetakis (1965), Britton e Frurip (2003) e o método desenvolvido no presente trabalho

Compostos	N	Zabetakis (1965)		Britton e Frurip (2003)		Presente trabalho	
		MVAER (%)	R ²	MVAER (%)	R ²	MVAER (%)	R ²
$x_C \leq 5$	110	2,36	0,9978	2,75	0,9955	2,73	0,9972
$x_C > 5$	30	11,74	0,6844	10,33	0,7553	2,01	0,9851
Amoníaco	21	4,70	0,8593	4,88	0,8499	5,76	0,7649
Hidrogênio	19	8,28	0,9439	-	-	5,47	0,9639

Fonte: Produção do próprio autor

Quando aplicados a compostos com mais de 5 átomos de carbono o método desenvolvido no presente trabalho apresenta um desempenho muito melhor, sendo o valor do R² de 0,9851. Por outro lado, o método de Zabetakis (1965) apresenta um valor do R² de 0,6844 e o método de Britton e Frurip (2003) um valor de 0,7553. Isso significa que o método desenvolvido no presente trabalho pode ser utilizado com maior confiança para determinar os LII, a diferentes temperaturas iniciais, do tipo de compostos especificado ($x_C > 5$).

No caso do amoníaco os três métodos apresentam valores do R² pouco satisfatórios. O método de Zabetakis (1965) apresenta um valor mais elevado do R². Para realizar estimativas dos valores do LII do amoníaco, a diferentes temperaturas iniciais, se recomenda o uso dos valores $m_{LII,exp}$ consignados na Tabela 4.1. Para o hidrogênio é recomendável o uso do método desenvolvido no presente trabalho já que apresenta um valor mais elevado do R².

Quando for preciso estimar os LII em ar, a diferentes temperaturas iniciais da mistura, o método desenvolvido no presente trabalho é superior em quanto a sua aplicabilidade aos compostos inflamáveis mais pesados ($x_C > 5$). Por outro lado, devido a sua simplicidade, o método de Zabetakis (1965) é recomendável para compostos menos pesados ($x_C \leq 5$).

Nas Figuras 7.5 – 7.31 são apresentados os resultados obtidos com o método para determinar os LII e aquele para determinar os LSI a diferentes temperaturas iniciais da mistura e na pressão atmosférica.

7.5. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LSI A DIFERENTES TEMPERATURAS INICIAIS

Os resultados obtidos com o método para determinar os LSI em ar, a diferentes temperaturas iniciais da mistura, e na pressão atmosférica são apresentados na Tabela 7.8. Foram considerados 129 dados experimentais, sem contar os valores de referência dos LSI.

Tabela 7.8. Comparação do método para determinar os LSI a diferentes temperaturas e na pressão atmosférica com outros métodos disponíveis

Referência	N	MVAER (%)	R ²
(ZABETAKIS, 1965)	129	5,01	0,9748
Presente trabalho	129	3,60	0,9957

Fonte: Produção do próprio autor

O valor do MVAER obtido com o método desenvolvido foi 3,60% e aquele obtido pelo método de Zabetakis (1965) foi 5,01%. Por outro lado, os valores do R² foram 0,9957 e 0,9748, respectivamente. O método desenvolvido no presente trabalho teve melhor desempenho que o método apresentado por Zabetakis (1965). Tanto respeito ao MVAER como respeito ao R². Para testar os métodos foram considerados compostos C-H, C-H-O, amoníaco e hidrogênio.

Nas Figuras 7.5 – 7.31 são apresentados os resultados obtidos com o métodos para determinar os LII e os LSI a diferentes temperaturas iniciais da mistura e na pressão atmosférica, nelas é observada a aproximação obtida para representar os dados experimentais de todos os compostos inflamáveis considerados. A escala das Figuras 7.5 – 7.31 foi escolhida de forma que qualquer desvio entre os dados calculados e experimentais seja facilmente observado.

Nas Figuras 7.5, 7.8, 7.11 – 7.12, 7.15 – 7.16, 7.18, 7.24 e 7.26 – 7.31 os valores dos LI calculados pelos métodos desenvolvidos apresentam uma precisão muito boa quando comparados com os valores experimentais dos LI. Isso pode ser observado graficamente pela aproximação dos pontos experimentais às retas que representam os valores calculados.

Para alguns compostos somente houve disponíveis dados experimentais dos LI para duas temperaturas iniciais diferentes. Esses compostos são apresentados nas Figuras 7.13, 7.19 e 7.25.

A seguir serão fornecidos os valores máximos dos VAER das figuras que apresentam pelo menos um ponto experimental distante respeito à reta dos valores calculados do LII ou do LSI.

Na Figura 7.6 os valores máximos dos VAER foram 4,42% e 4,22% para o LII e o LSI do metano, respectivamente. Portanto, a exatidão dos métodos é muito boa.

Na Figura 7.7 o valor máximo do VAER para o LII do metano foi de 15,27% para uma temperatura de 450°C; por outro lado, o valor máximo do VAER para o LSI do metano foi de 7,55% para uma temperatura de 400°C. Em ambos os casos os dados experimentais correspondem ao trabalho de White (1925a). Portanto, no caso do LII do metano são esperados valores do VAER de pelo menos 15% para temperaturas iniciais acima de 450°C.

Na Figura 7.9 o máximo valor do VAER para o LSI do propano foi de 3,99% a 100°C; por outro lado, o valor máximo do VAER para o LSI do iso-butano foi de 6,66% a 75°C. Em ambos os casos a exatidão dos métodos é muito boa.

Na Figura 7.10 o máximo valor do VAER para o LSI do propano foi de 11,28% a 200°C. Ainda na Figura 7.10 o máximo valor do VAER para o LSI do etano foi de 6,86% a 100°C. O método para determinar o LSI apresenta uma boa precisão nestes dois casos.

Na Figura 7.13 o máximo valor do VAER para o LII do etileno foi de 12,55% a 400°C. Na Figura 7.14 os máximos valores dos VAER para os LI do pentano a 300°C foram de 14,92% e 3,97%, para o LII e o LSI, respectivamente. No caso do LSI do etileno são esperados valores do VAER de pelo menos 12% para temperaturas iniciais acima de 400°C.

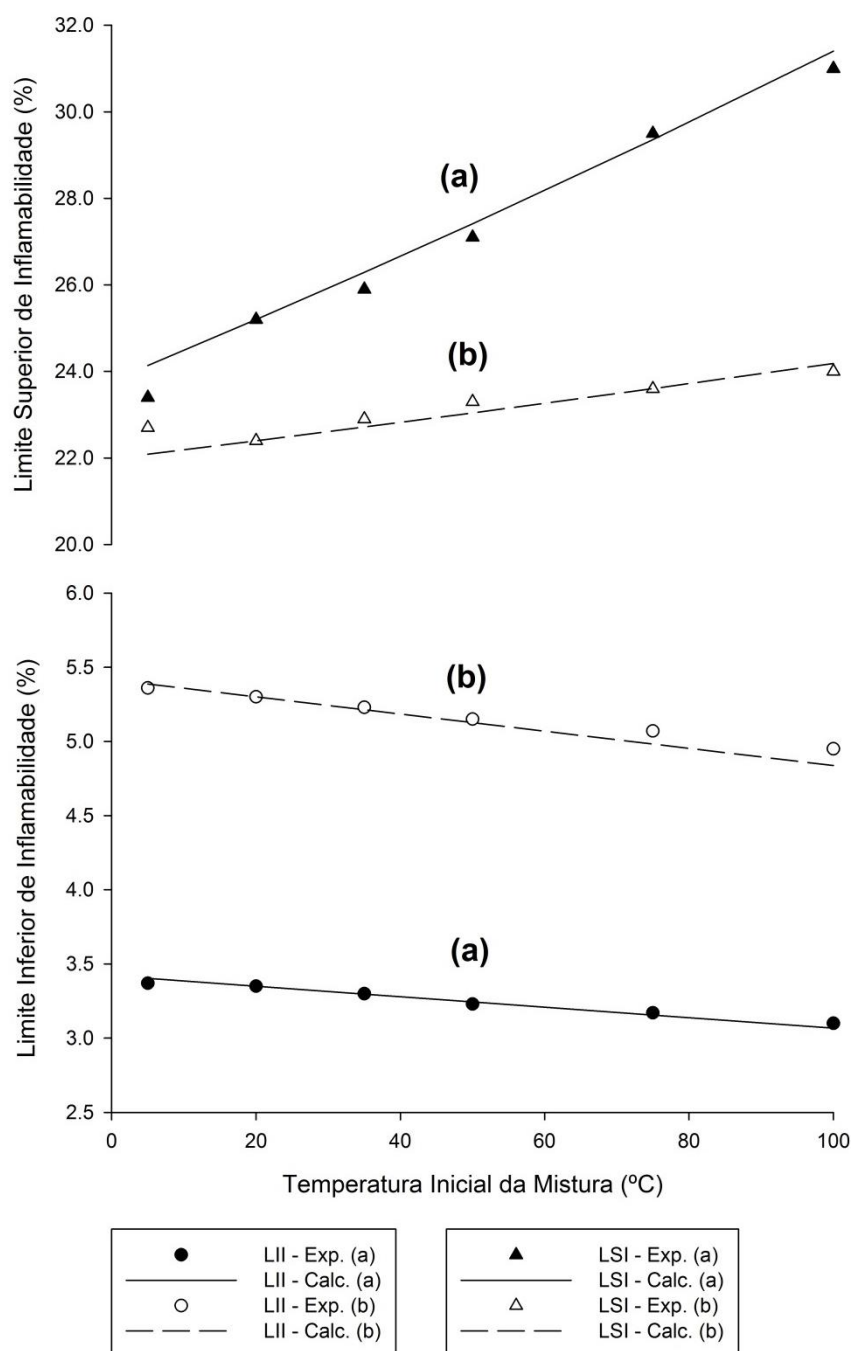
Na Figura 7.17 são apresentados os LI do monóxido de carbono, os valores máximos do VAER foram 4,13% a 200°C e 9,27% a 400°C, ambos observados para o LSI considerando os dados experimentais de Wierzba e Wang (2006) e de White (1925a), respectivamente. O método apresenta uma exatidão muito boa.

Na Figura 7.20 são apresentados os LI do amoníaco, o máximo valor do VAER foi 8,98%, observado para o LSI considerando os dados experimentais de Ciccarelli et al. (2006). Na Figura 7.21 são apresentados os LI do amoníaco considerando os dados experimentais de White (1925a), o máximo valor do VAER foi de 20,29%, observado para o LII com propagação de chama para acima. Como foi mencionado na seção 7.4, o método não é adequado para determinar os LII do amoníaco. No caso dos LSI o método apresenta valores aceitáveis do VAER.

Na Figura 7.22 o valor máximo do VAER foi de 7,92% a 67°C, observado para o LII do etanol. Na Figura 7.23 o valor máximo do VAER foi de 23,08% a 300°C, observado para o LII do hidrogênio considerando os dados experimentais de Wierzba e Wang (2006). No caso

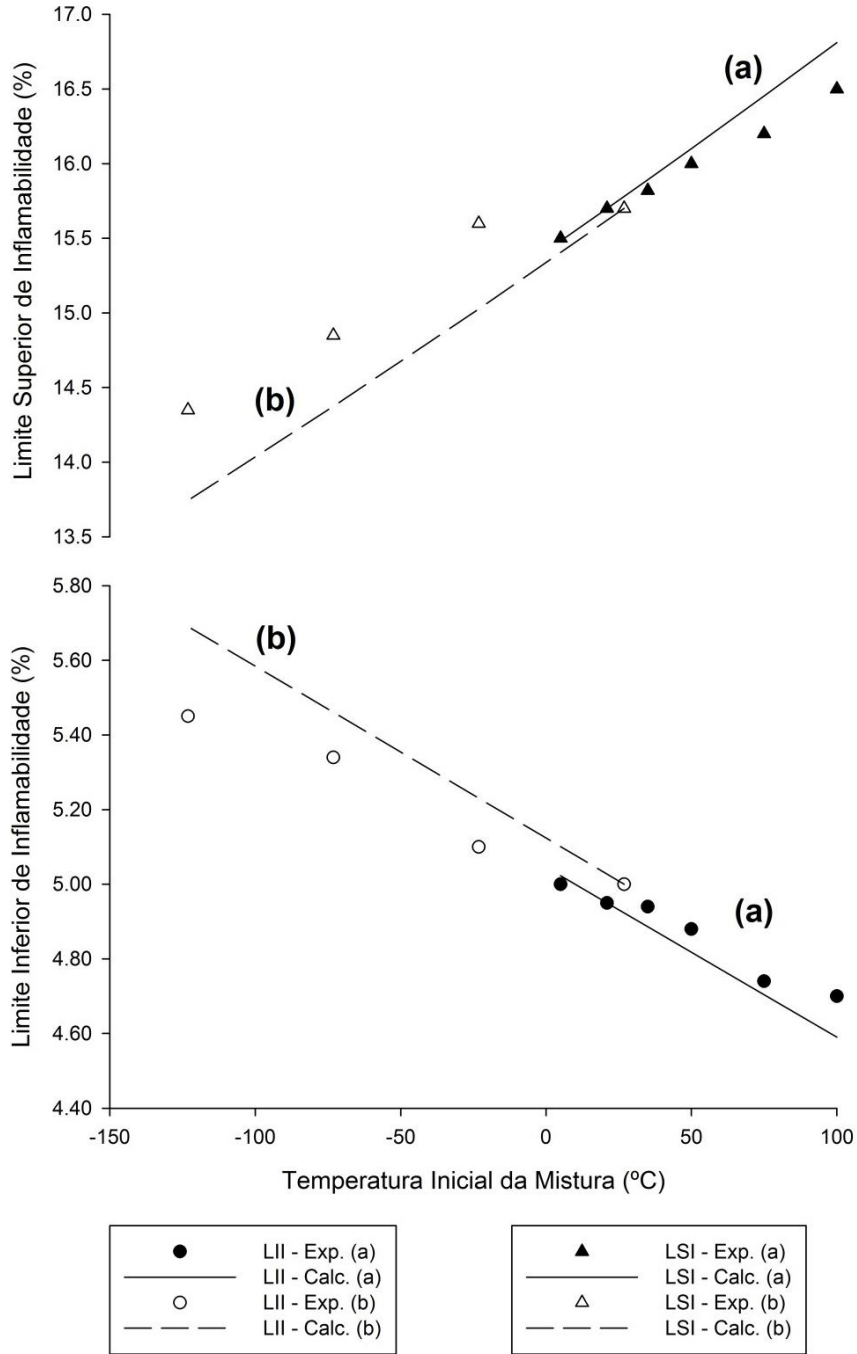
do LII do etanol o método apresenta uma boa exatidão. No caso do LII do hidrogênio são esperados valores do VAER de pelo menos 20% para temperaturas iniciais acima de 300°C.

Figura 7.5. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Éter dimetílico (C_2H_6O) e (b) Formato de Metilo ($C_2H_4O_2$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



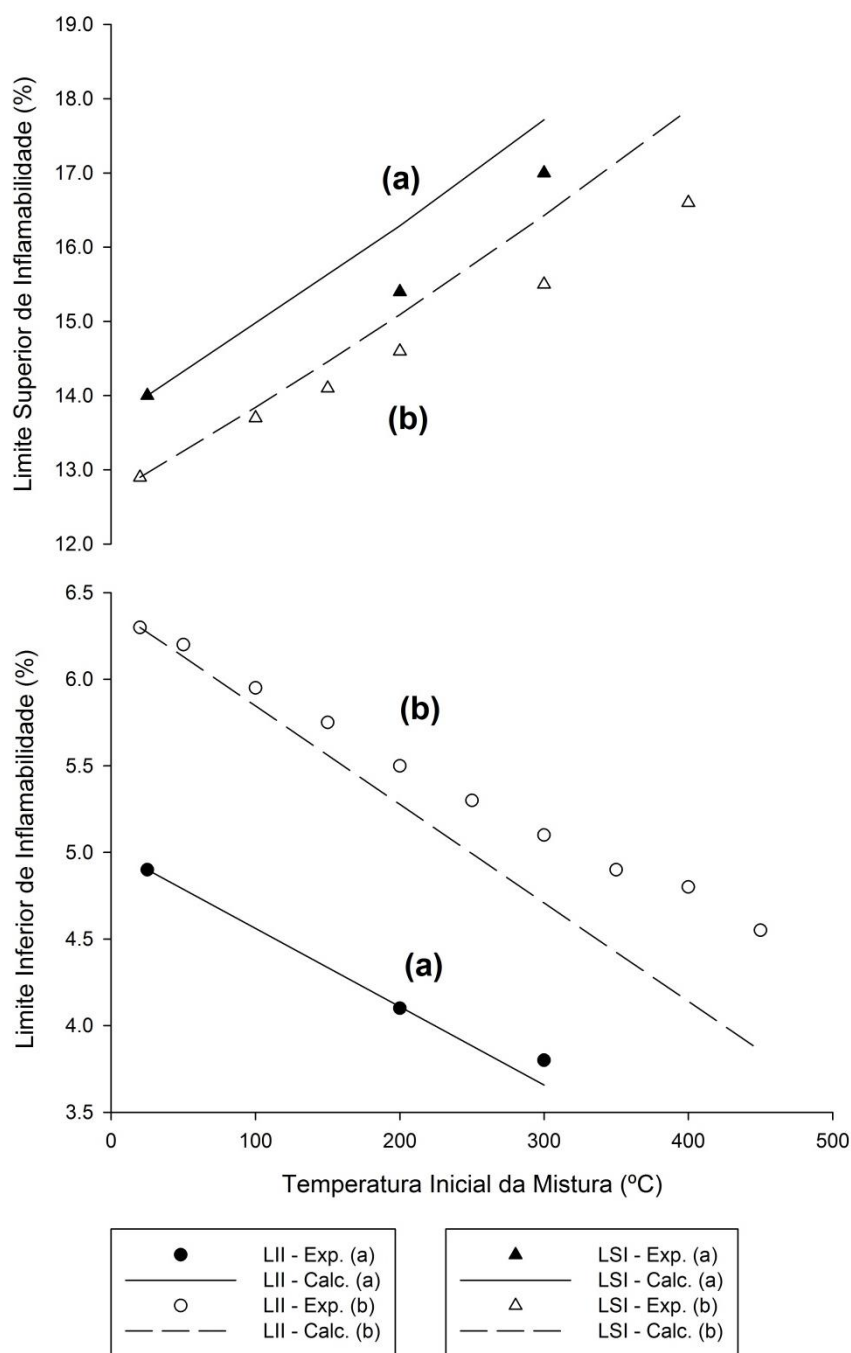
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Kondo et al. (2011)]

Figura 7.6. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



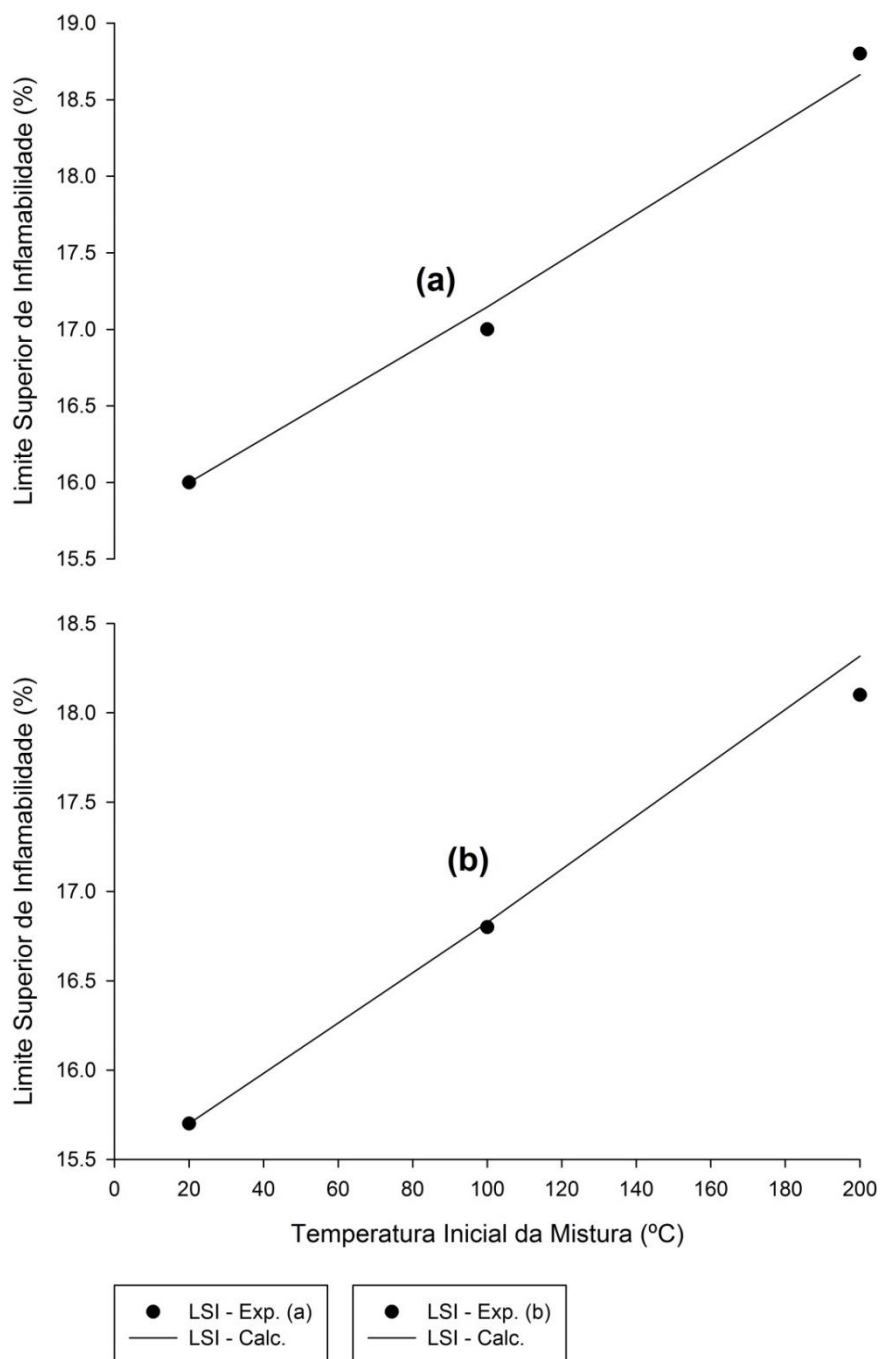
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Kondo et al. (2011) e (b) Li et al. (2011)]

Figura 7.7. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



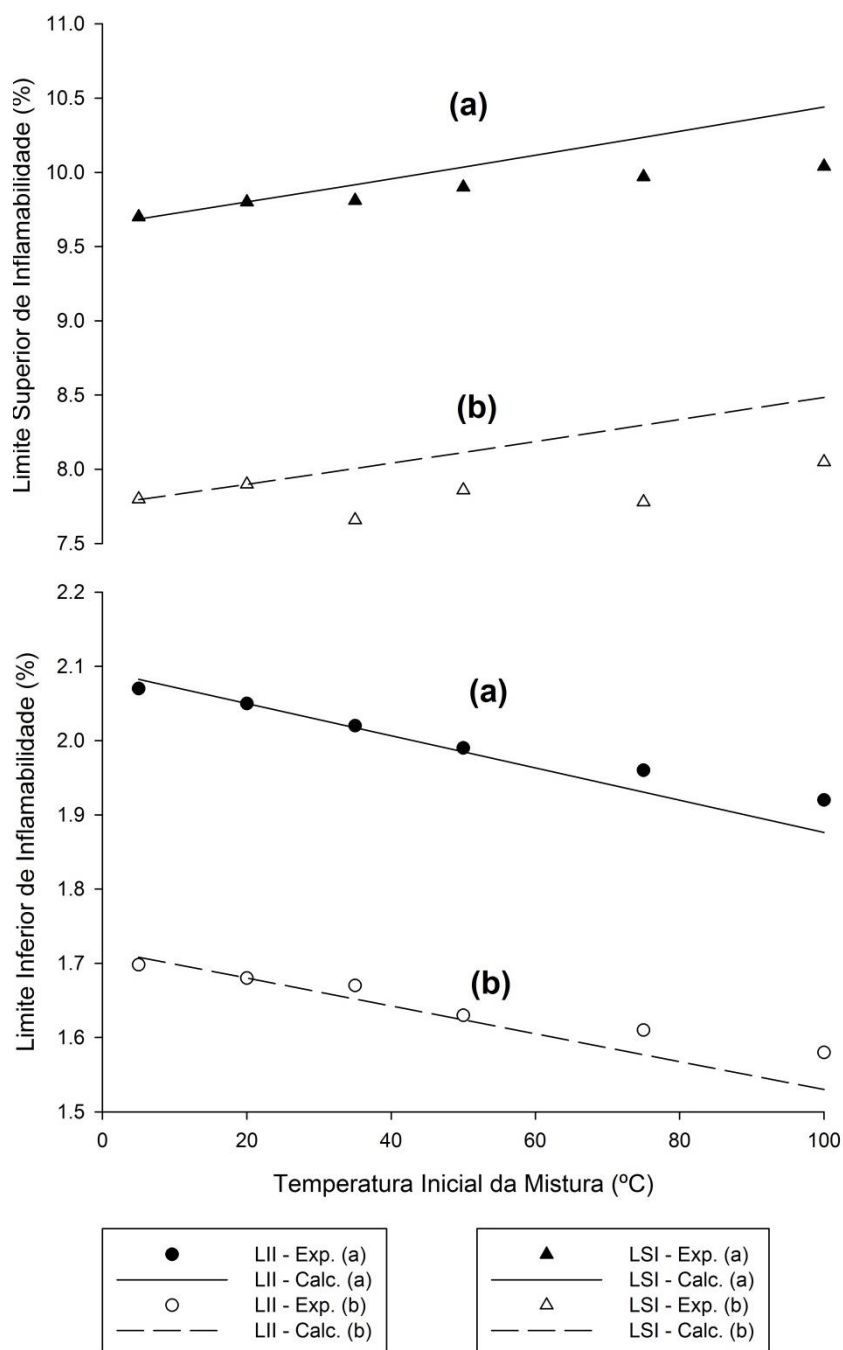
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Wierzbza e Wang (2006) e (b) White (1925)]

Figura 7.8. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metano (CH_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



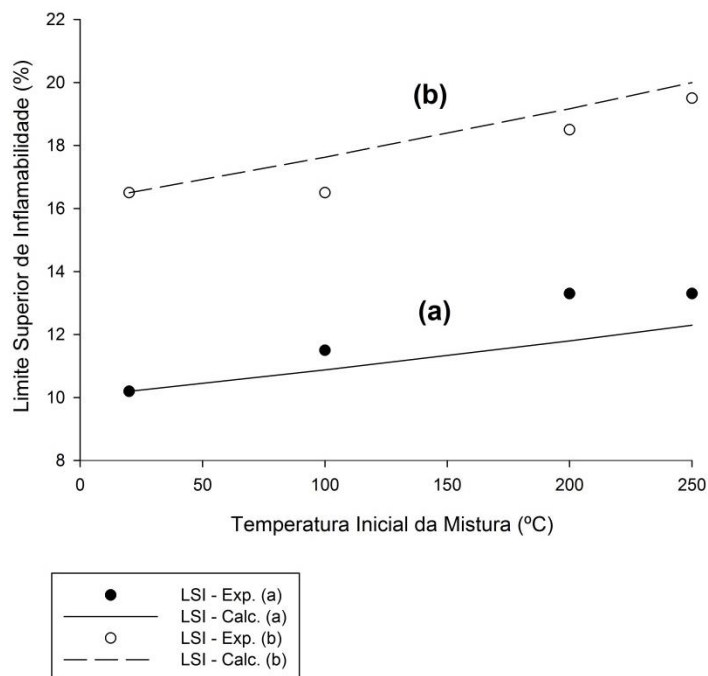
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Van Den Schoor (2007) e (b) Vanderstraeten et al. (1997)]

Figura 7.9. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C_3H_8) e (b) isoButano (C_4H_{10}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



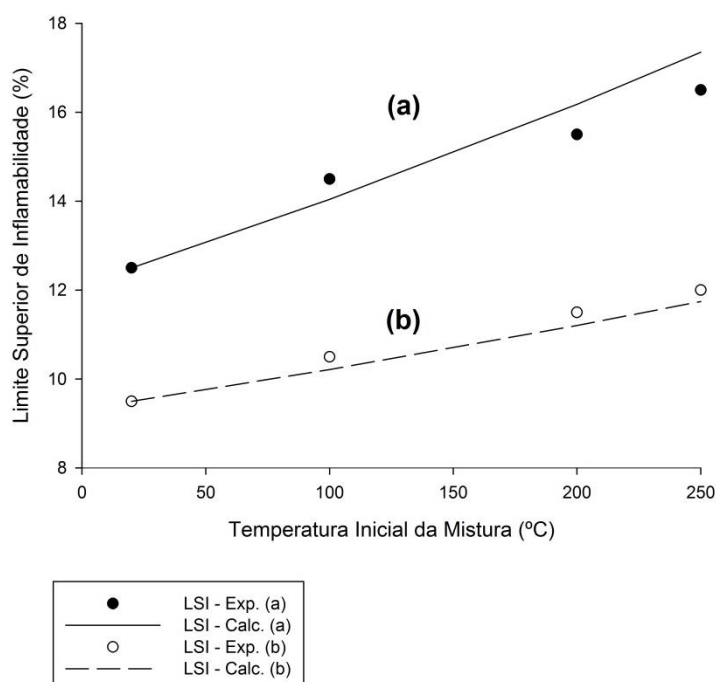
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Kondo et al. (2011)]

Figura 7.10. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propano (C_3H_8) e (b) Etano (C_2H_6) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



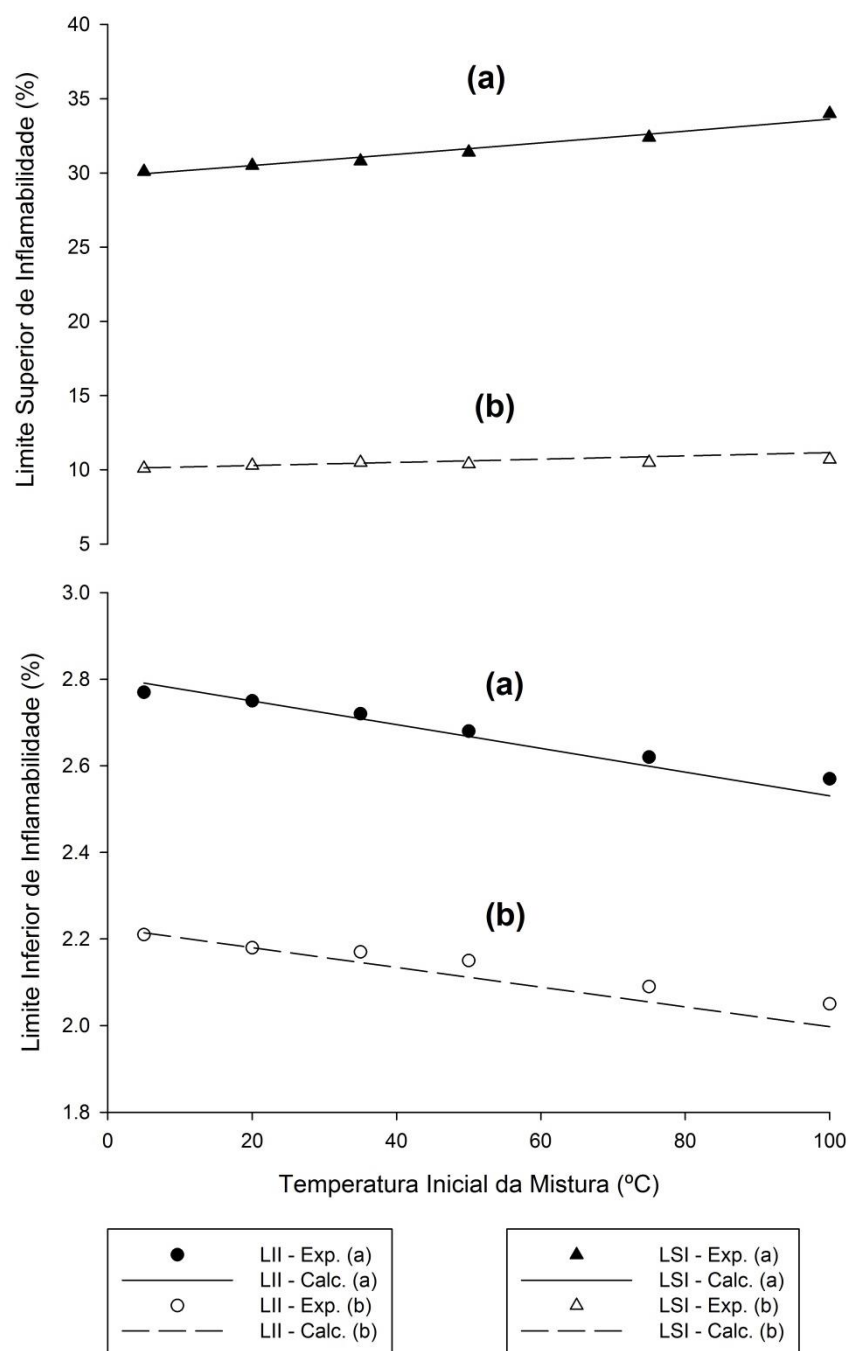
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Van Den Schoor (2007)]

Figura 7.11. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Propileno (C_3H_6) e (b) Butano (C_4H_{10}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



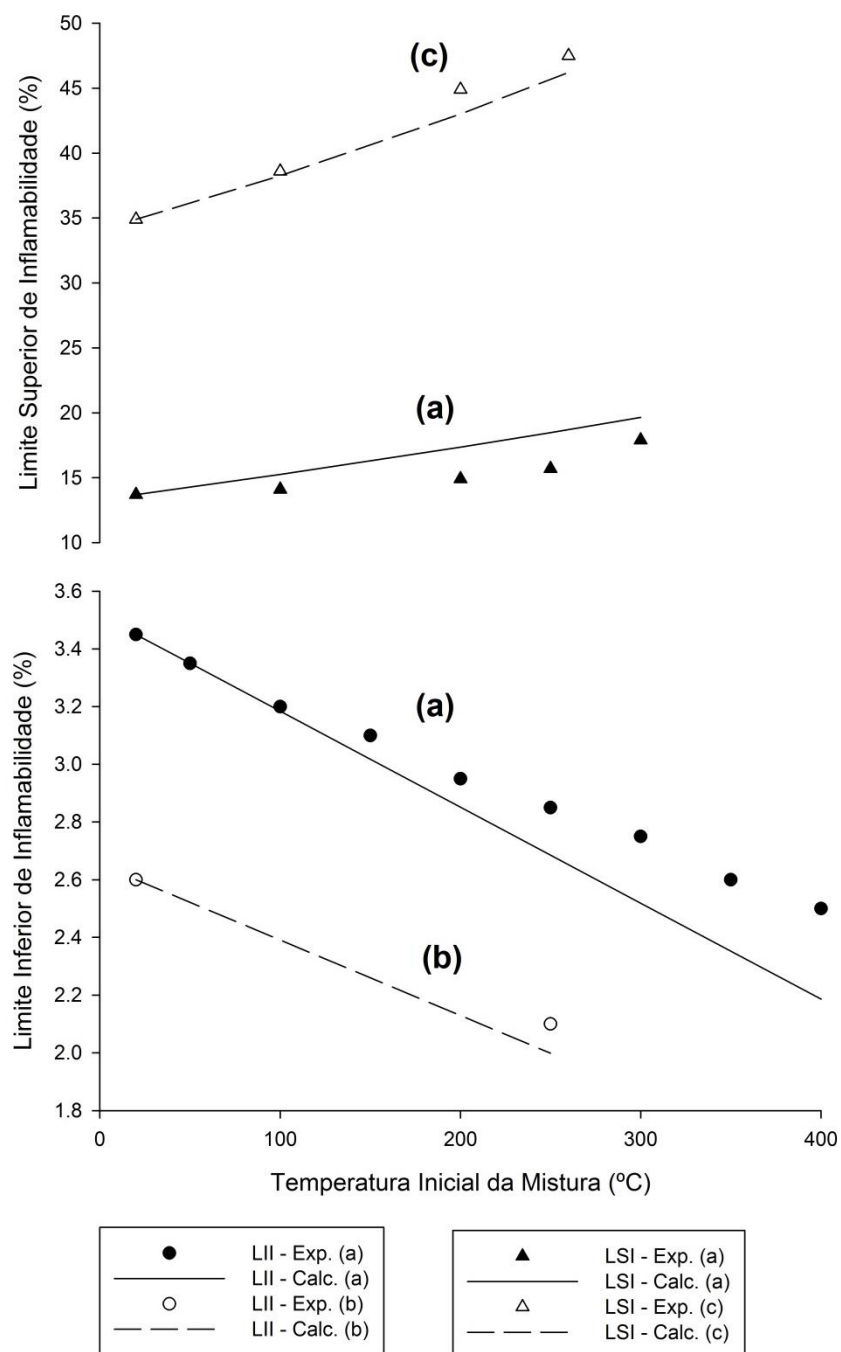
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Van Den Schoor (2007)]

Figura 7.12. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Etileno (C_2H_4) e (b) Propileno (C_3H_6) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



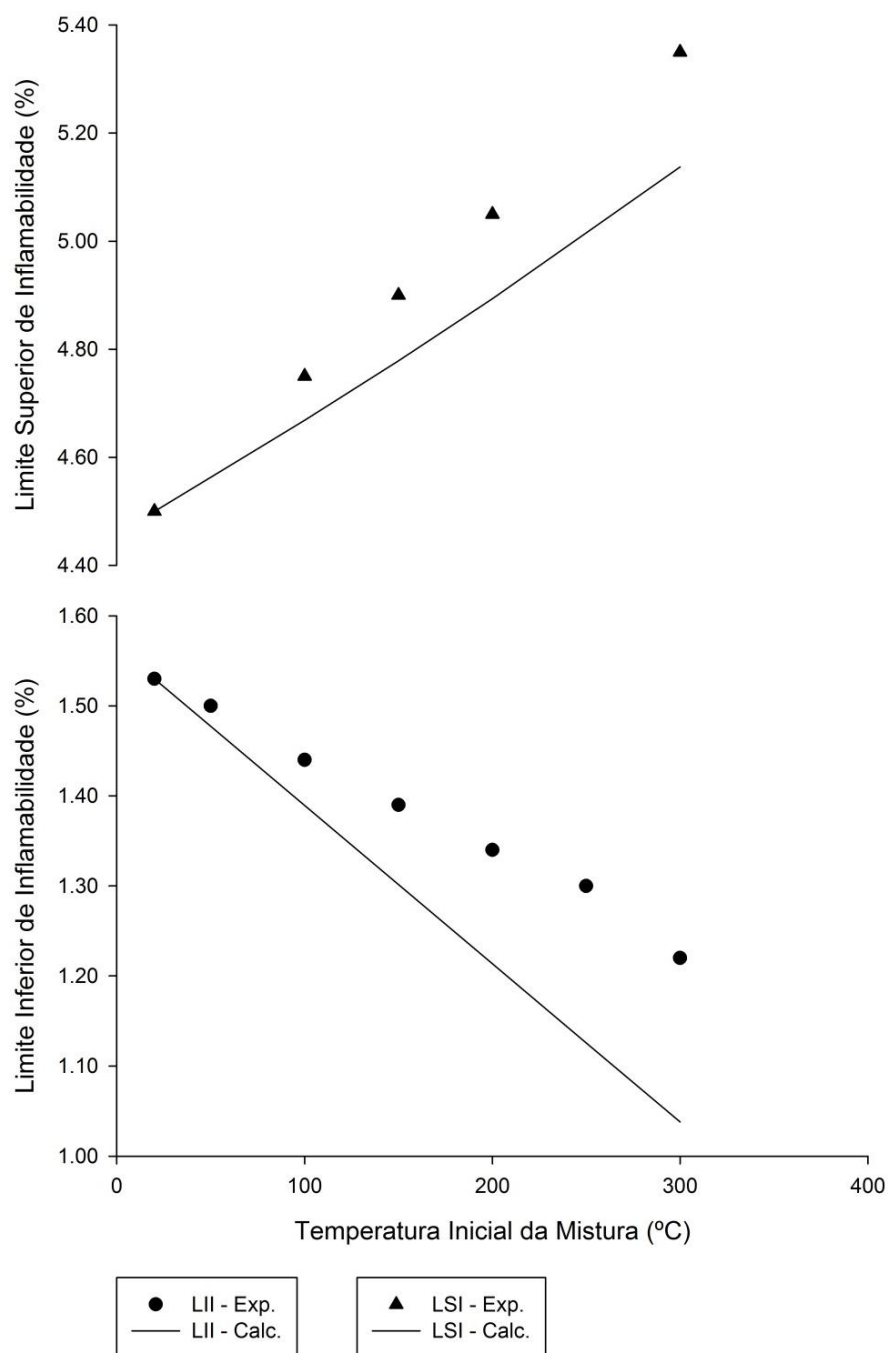
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Kondo et al. (2011)]

Figura 7.13. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Etileno (C_2H_4) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



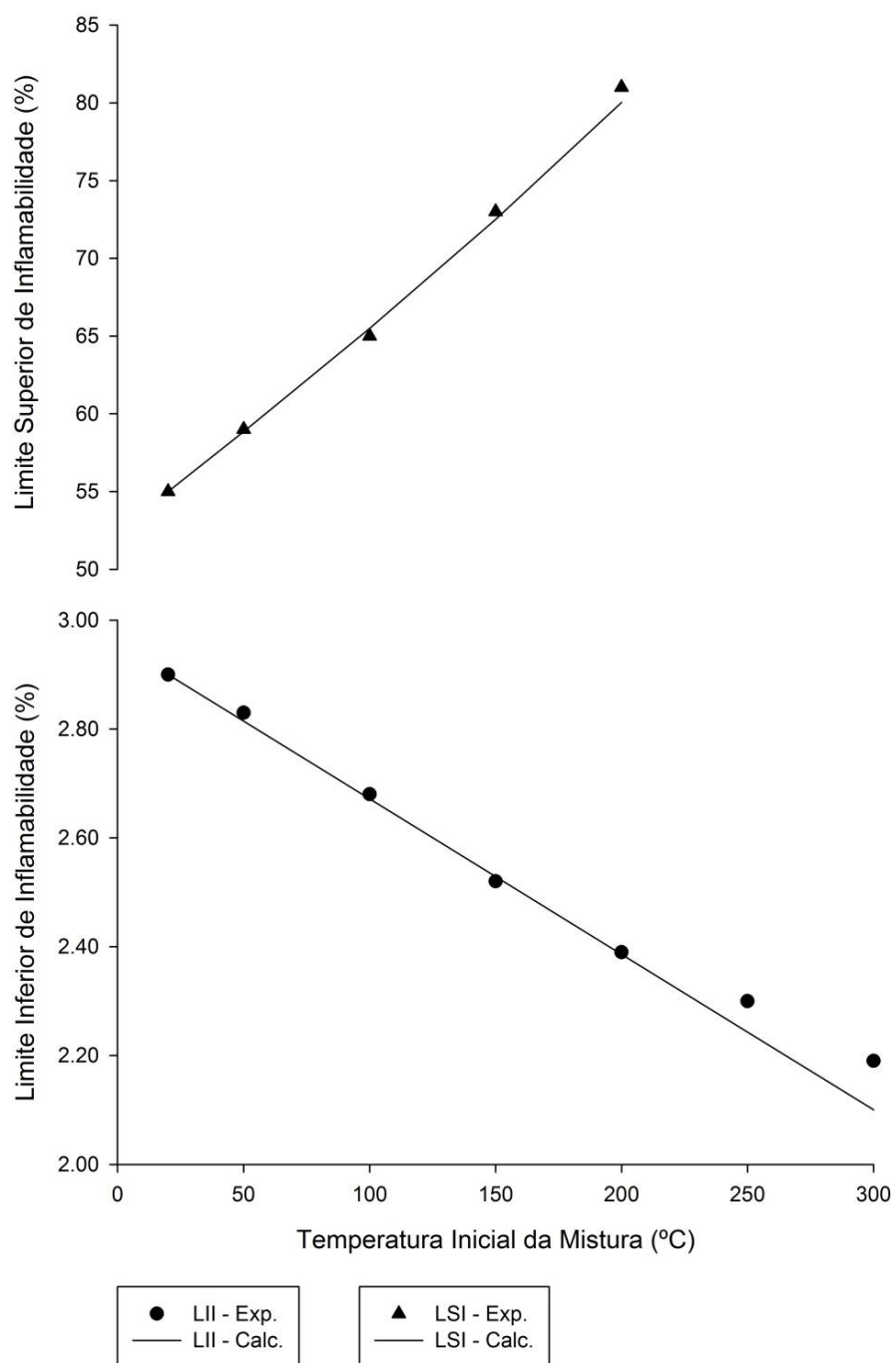
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) White (1925); (b) Craven e Foster (1966) e (c) Van Den Schoor (2007)]

Figura 7.14. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Pentano (C_5H_{12}) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



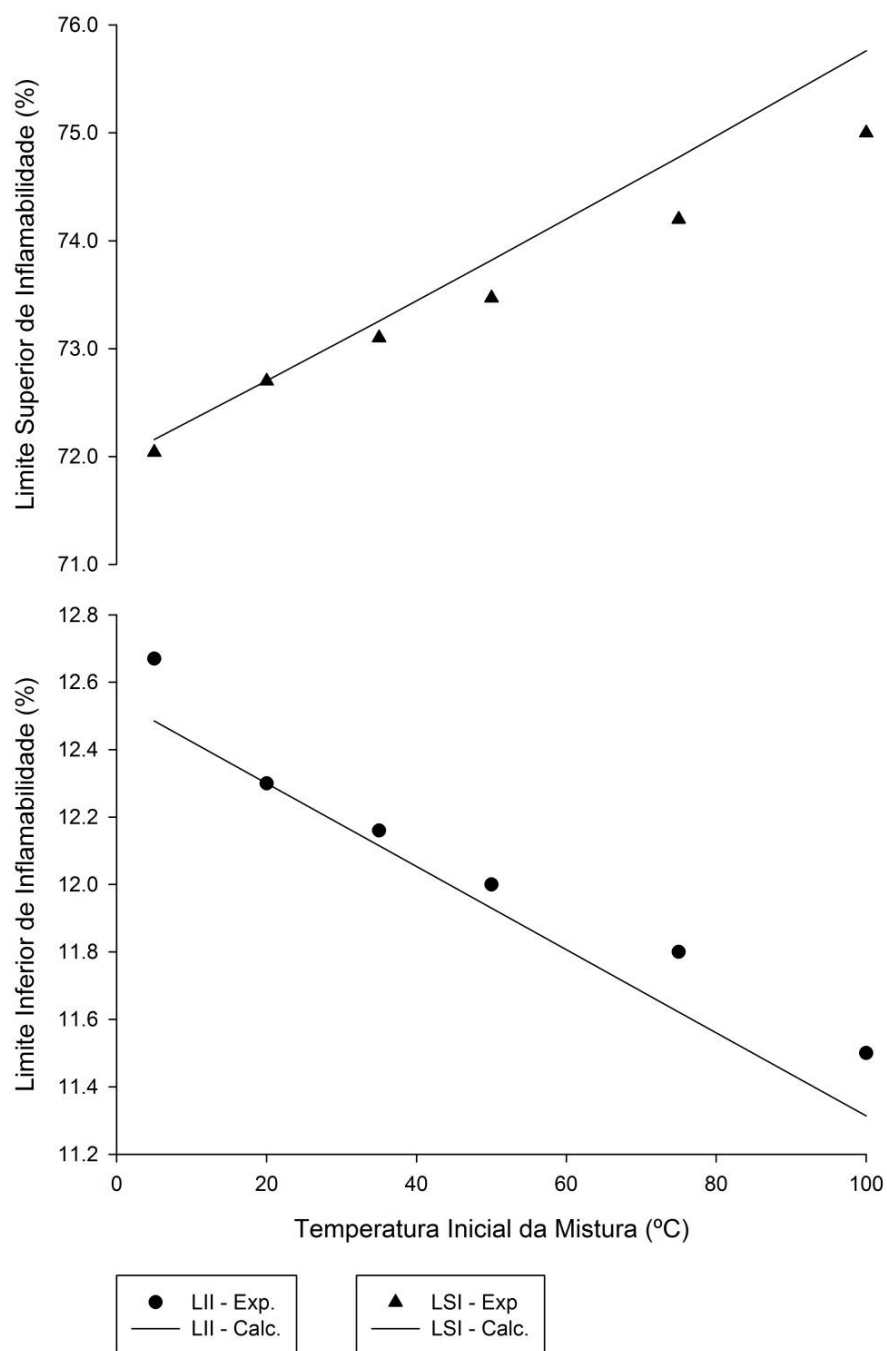
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de White (1925)]

Figura 7.15. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Acetileno (C_2H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



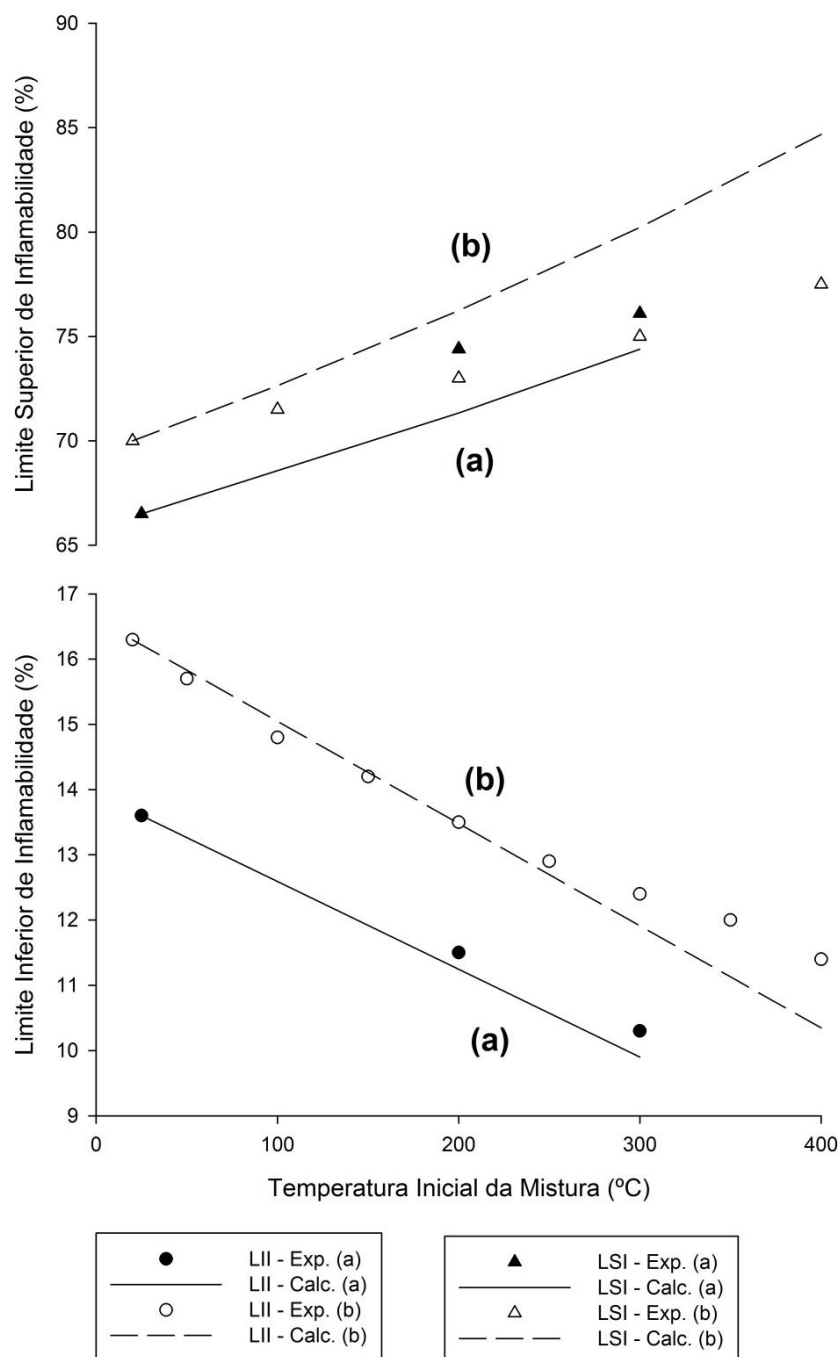
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de White (1925)]

Figura 7.16. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Monóxido de Carbono (CO) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



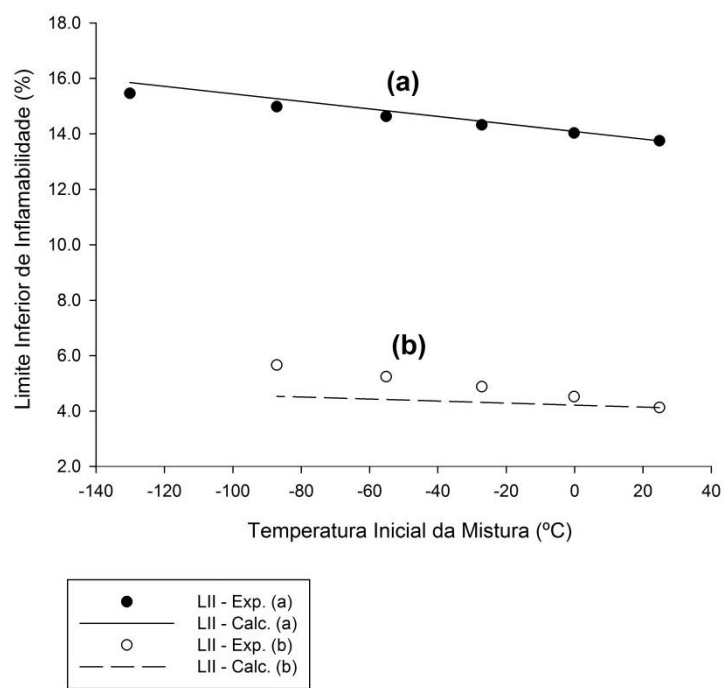
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Kondo et al. (2011)]

Figura 7.17. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Monóxido de Carbono (CO) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



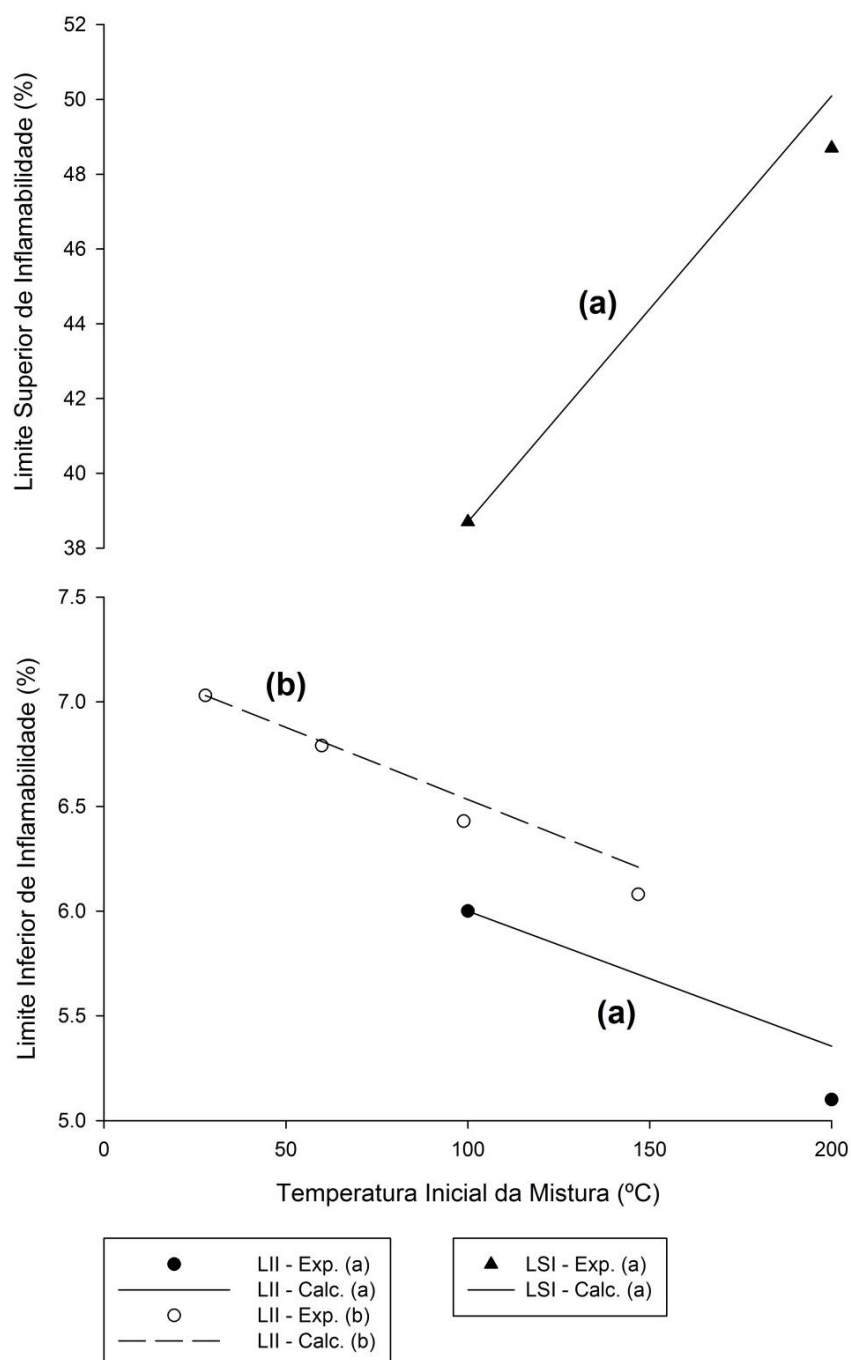
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Wierzba e Wang (2006) e (b) White (1925)]

Figura 7.18. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Monóxido de Carbono (CO) e (b) Hidrogênio (H₂) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



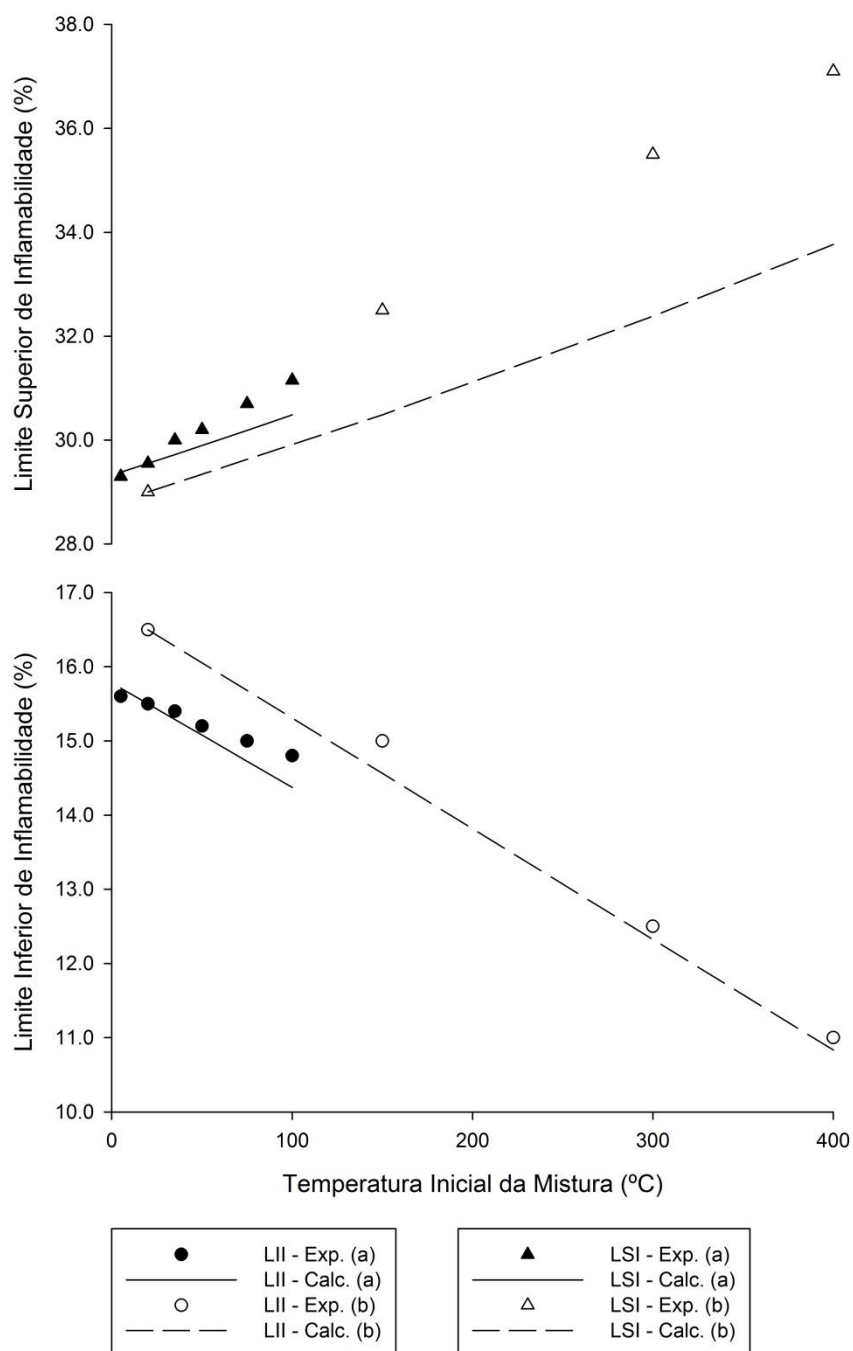
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Karim et al. (1984)]

Figura 7.19. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Metanol (CH_4O) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



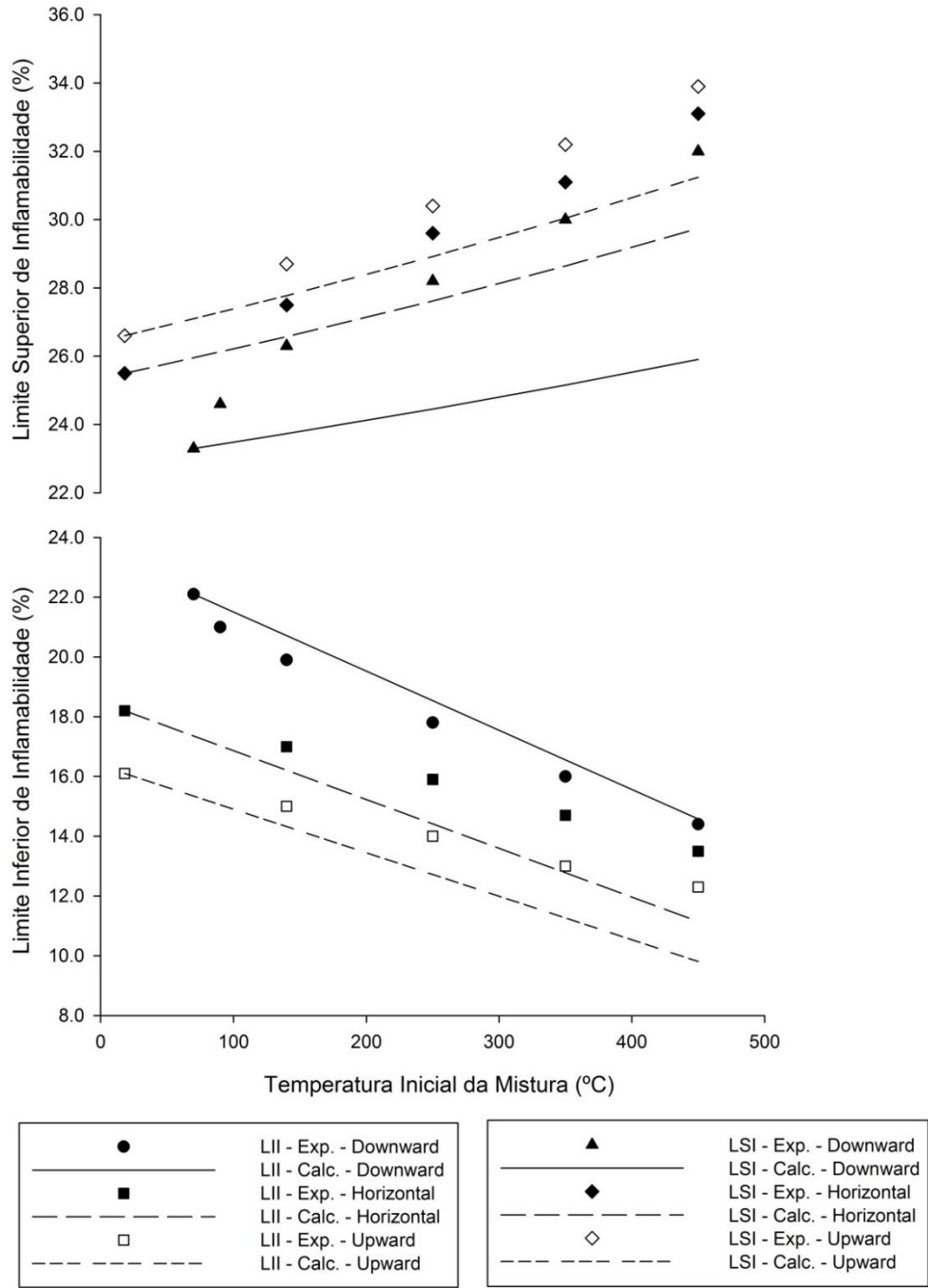
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Chang et al. (2006) e (b) Rowley et al. (2010)]

Figura 7.20. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Amoníaco (NH_3) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



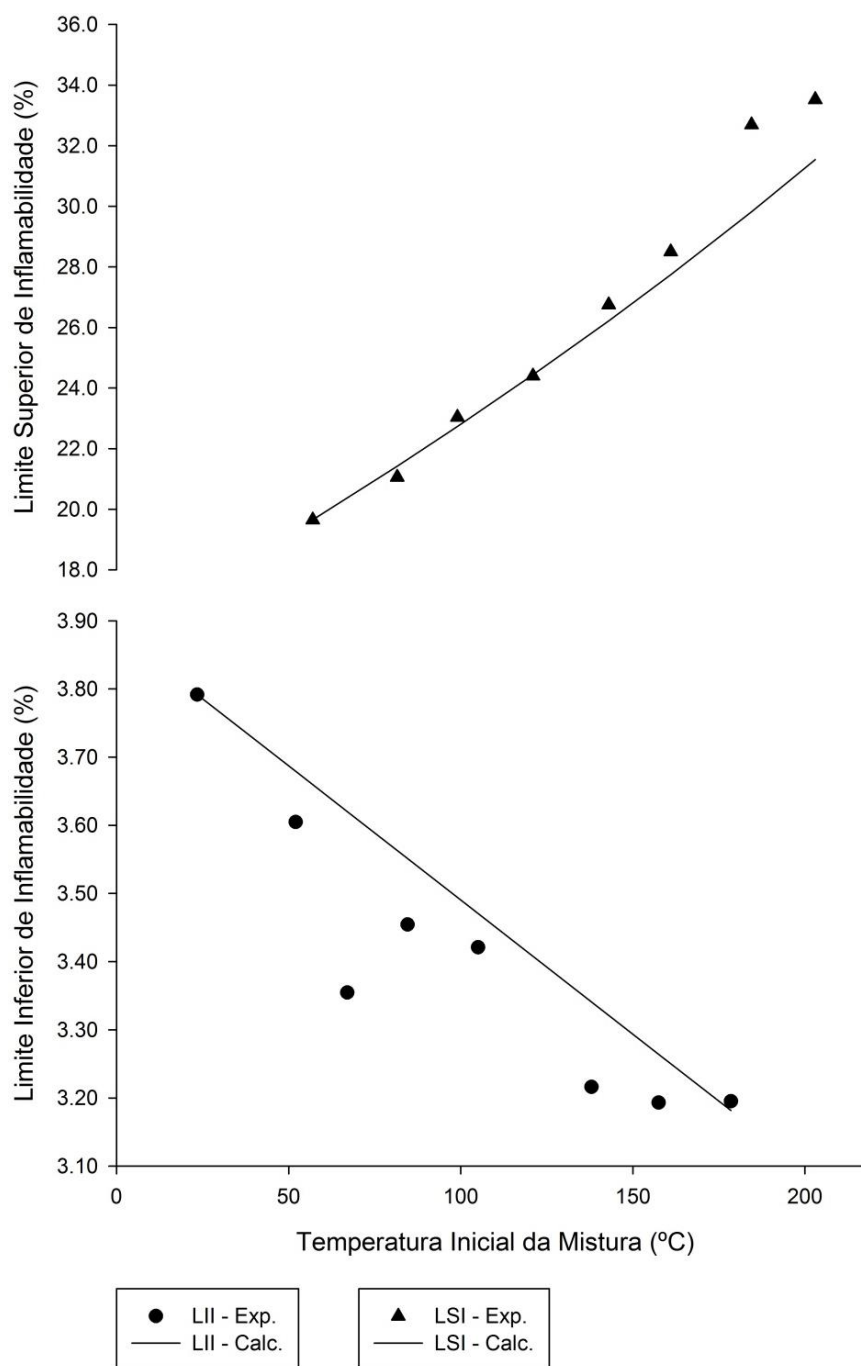
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Kondo et al. (2011) e (b) Ciccarelli et al. (2006)]

Figura 7.21. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Amoníaco (NH_3) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



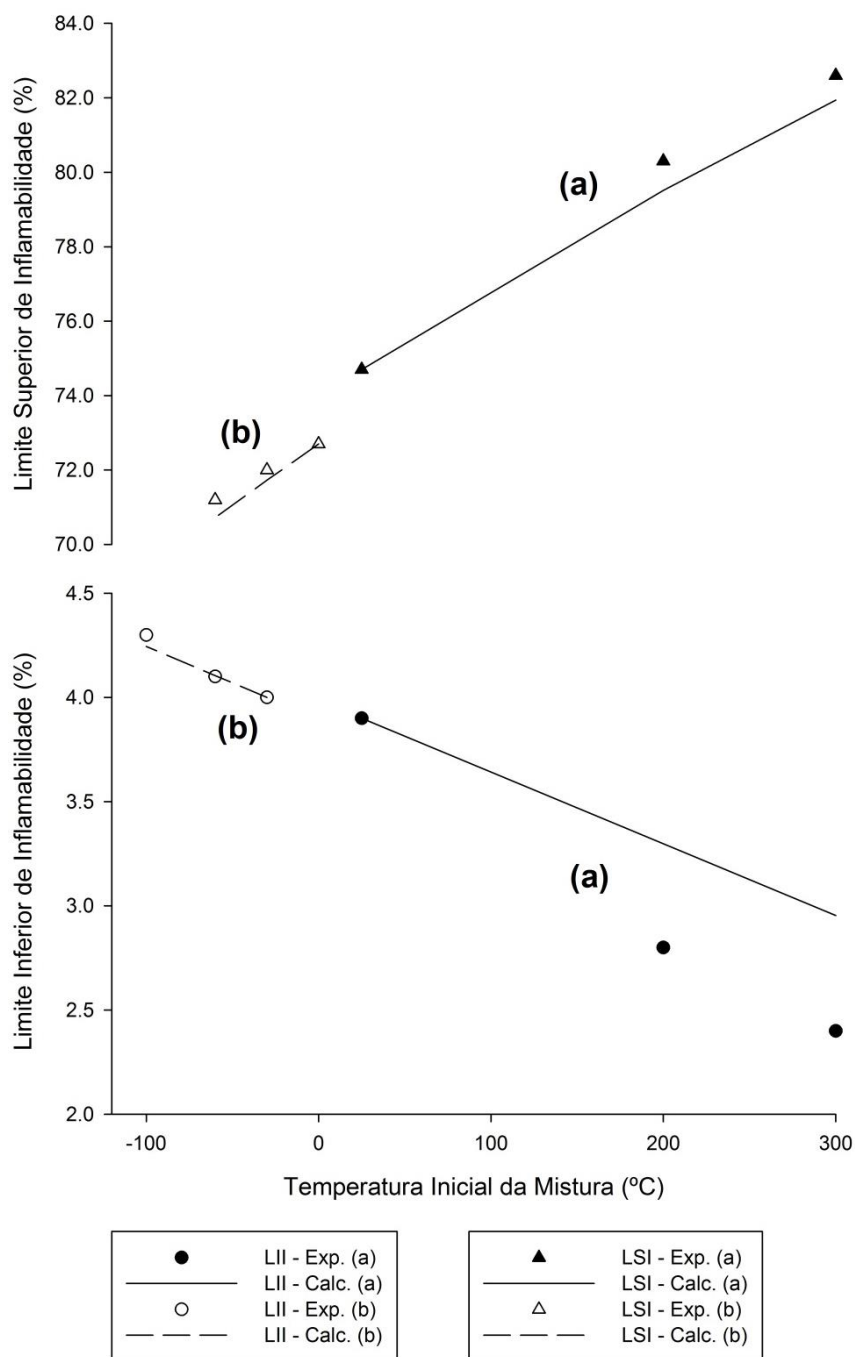
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de White (1922)]

Figura 7.22. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Etanol (C_2H_6O) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



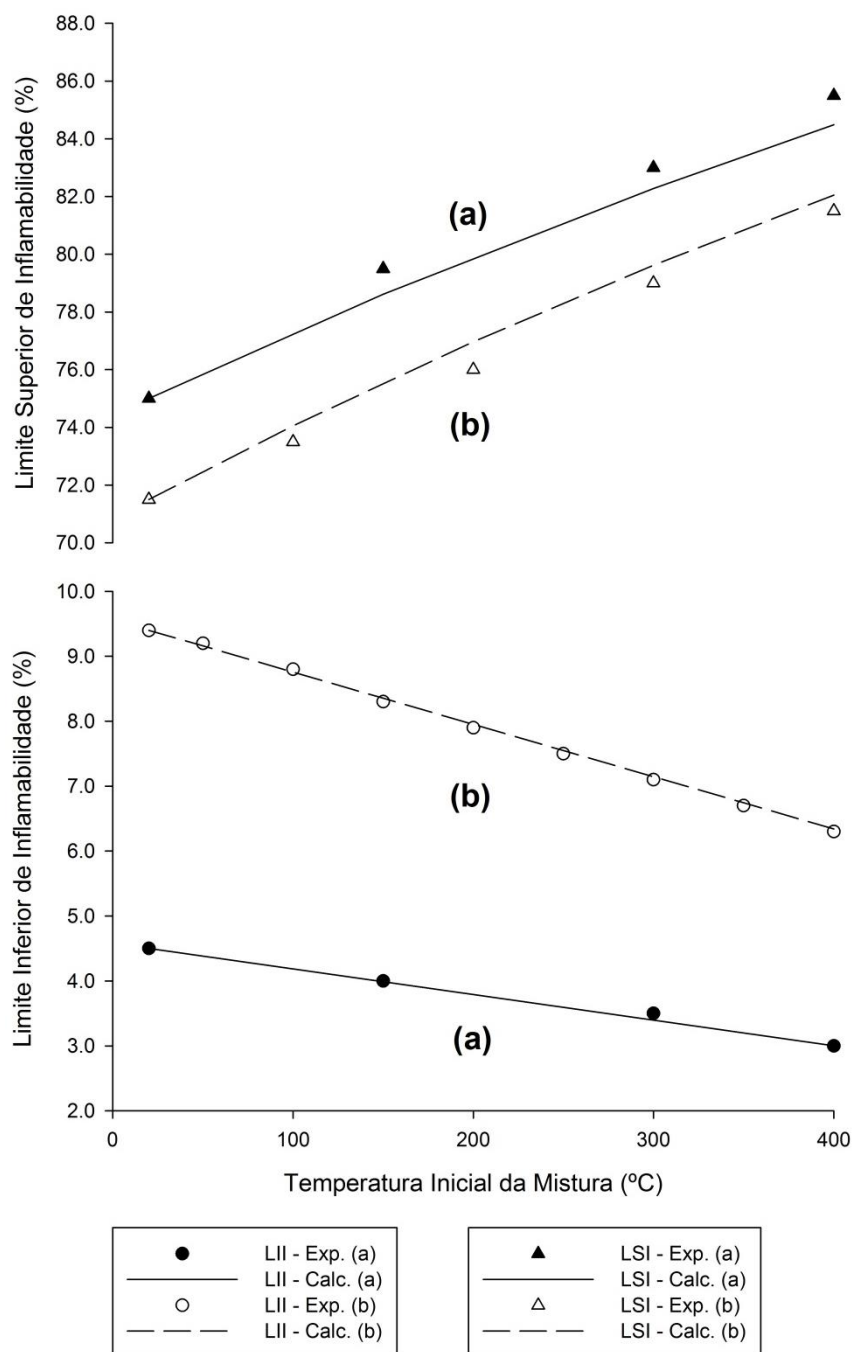
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Coronado et al. (2014)]

Figura 7.23. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Hidrogênio (H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



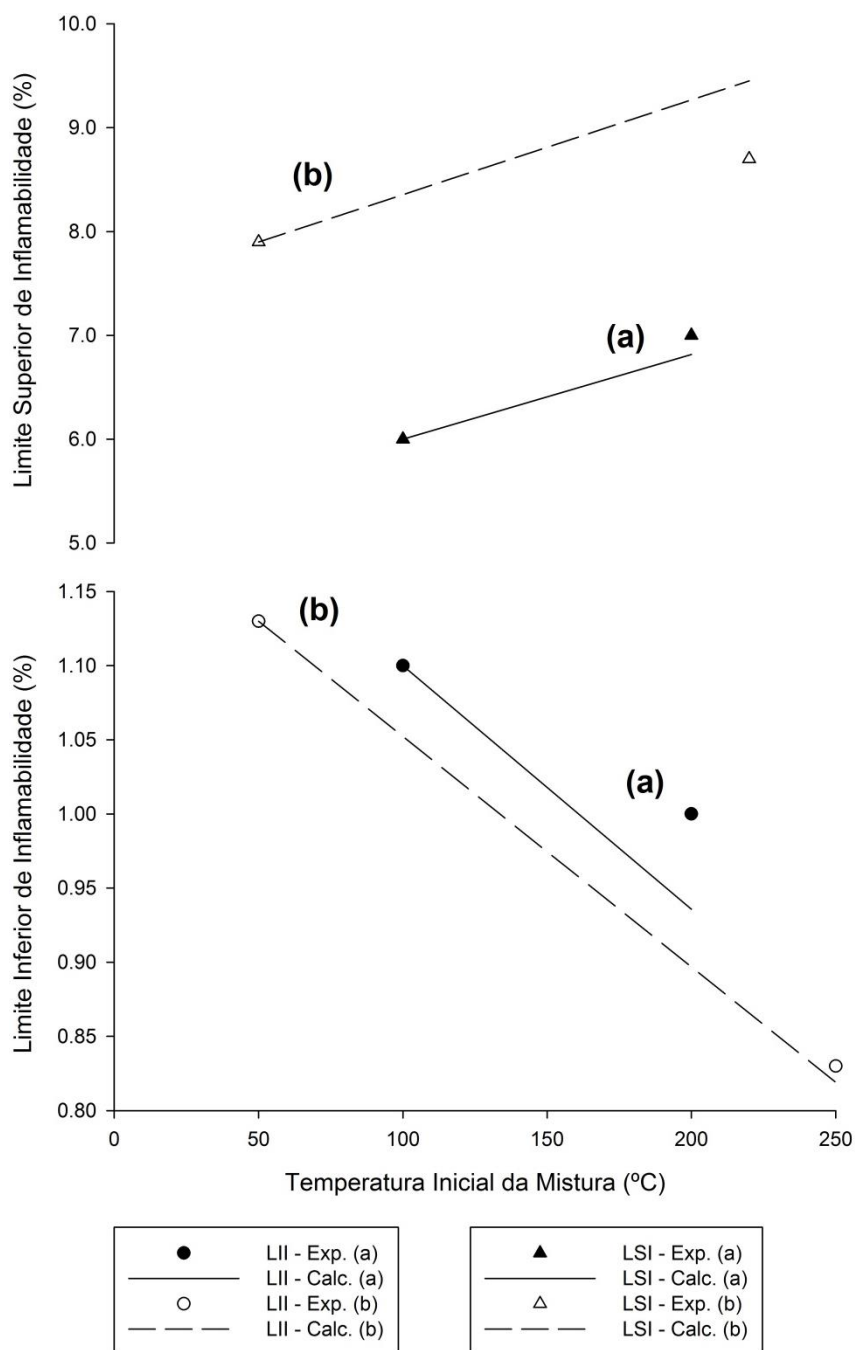
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Wierzba e Wang (2006) e (b) Wierzba et al. (1992)]

Figura 7.24. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do Hidrogênio (H_2) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



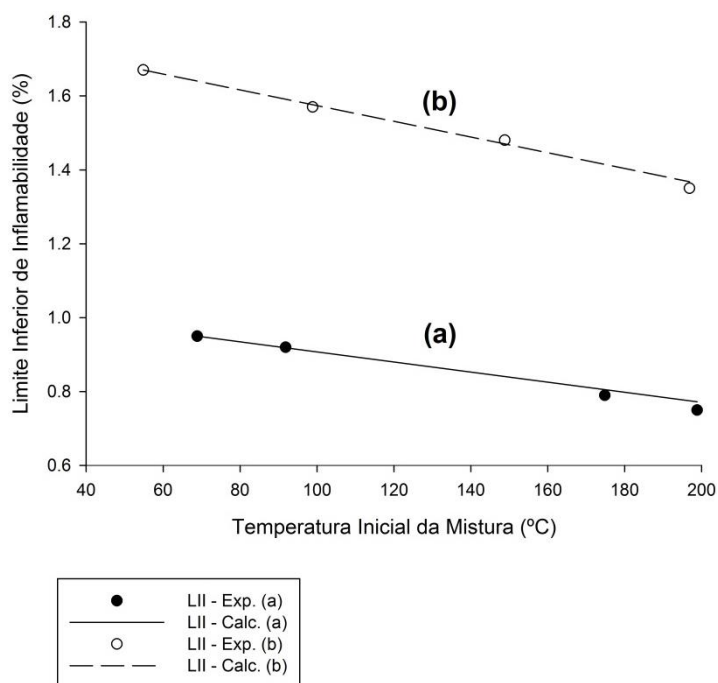
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Ciccarelli et al. (2006) e (b) White (1925)]

Figura 7.25. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados de: (a) Benzeno (C_6H_6) e (b) Tolueno (C_7H_8) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



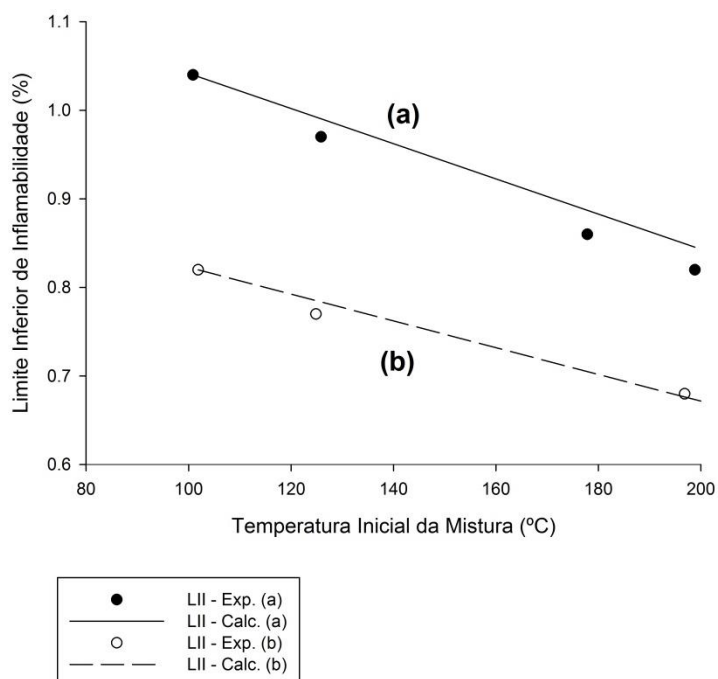
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de (a) Chang et al. (2006) e (b) Goethals et al. (1999)]

Figura 7.26. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 1-Hexyne (C_6H_{10}) e (b) Butanol ($C_4H_{10}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



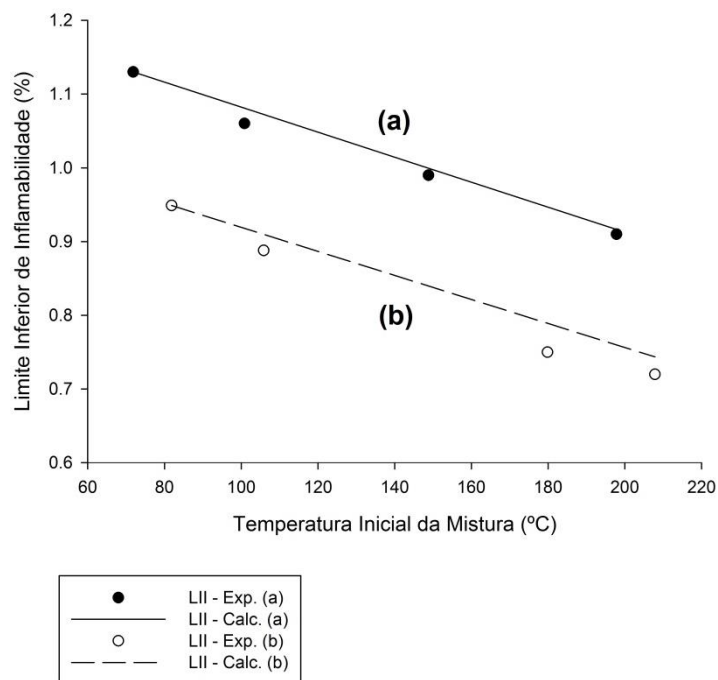
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

Figura 7.27. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Benzoato de metilo ($C_8H_8O_2$) e (b) Octanol ($C_8H_{18}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



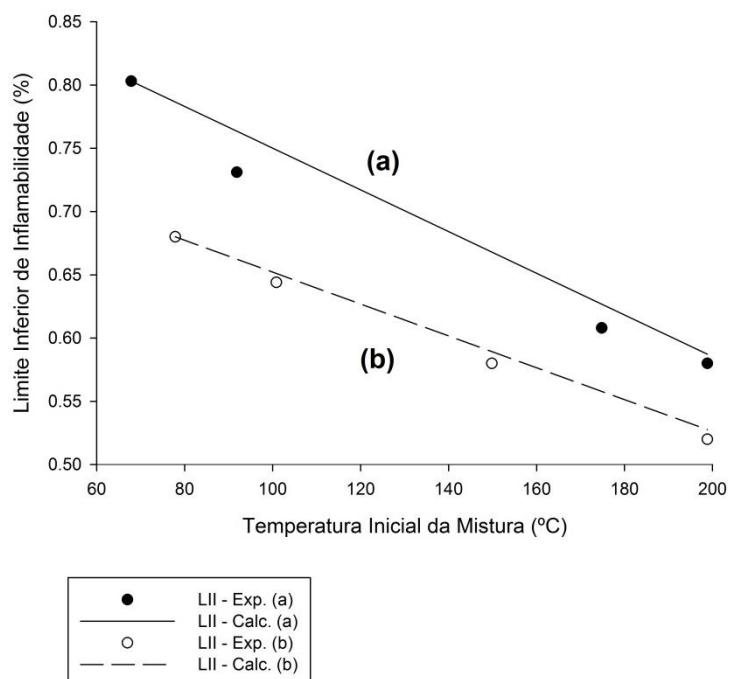
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

Figura 7.28. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 4-Metil, 2-Pentanol ($C_6H_{14}O$) e (b) Fenetol ($C_8H_{10}O$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



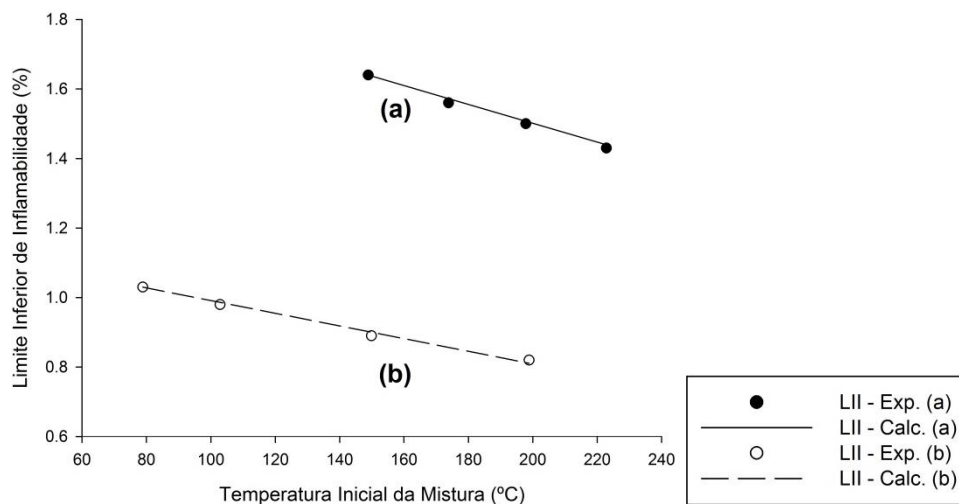
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

Figura 7.29. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Dibutil amina ($C_8H_{19}N$) e (b) 2-Pinene ($C_{10}H_{16}$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



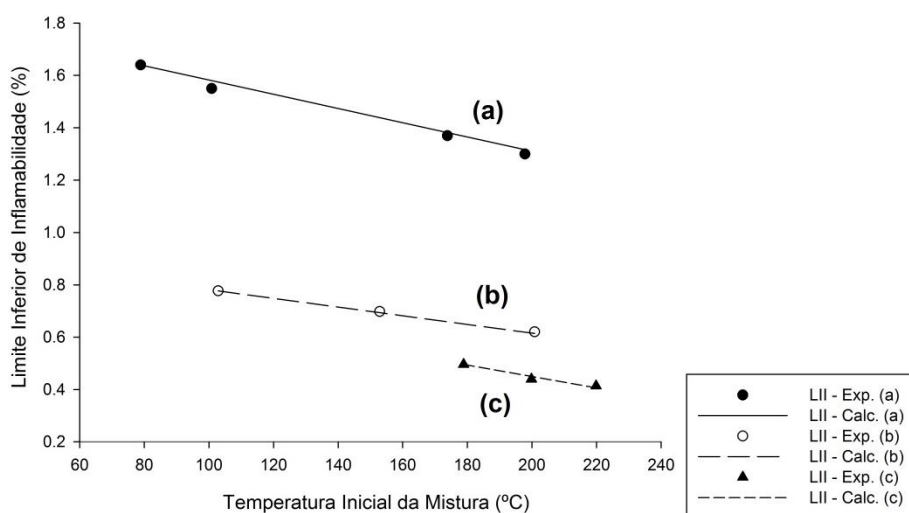
Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

Figura 7.30. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) 2-Metil 1,3-Propanodiol ($C_8H_{19}N$) e (b) Formato Hexil ($C_{10}H_{16}$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

Figura 7.31. Limites de inflamabilidade experimentais e calculados do (a) Lactato de etilo ($C_5H_{10}O_3$); (b) Octil Formato ($C_9H_{18}O_2$) e (c) Falato de Diisobutilo ($C_{16}H_{22}O_4$) a diferentes temperaturas iniciais e na pressão atmosférica



Fonte: Produção do próprio autor [Dados experimentais de Rowley (2010)]

7.6. MÉTODO PARA DETERMINAR OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEL–DILUENTE–AR

Os resultados obtidos com o método para determinar os LI de misturas combustível–diluente–ar são apresentados na Tabela 7.9. O método desenvolvido por Wang et al. (2010) para determinar o LSI, descrito na seção 2.7.1, foi considerado para comparação. No método de Wang et al. (2010) não é fornecido um procedimento para determinar o valor de Φ_{LI} , necessário para utilizar a Eq. (2.77). Por outro lado, o método desenvolvido no presente trabalho permite determinar os valores de k_{LSI} e de k_{LII} para qualquer composto inflamável.

Tabela 7.9. Resultados obtidos pelo método para determinar os LI de misturas combustível–diluente–ar

	Limite	N	MVAER (%)	R ²
Compostos C–H com N ₂ como diluente				
Presente Trabalho (WANG; CHEN; CHEN, 2010)	LII	383	3,92	0,9843
	LSI	424	3,65	0,9932
	LSI	213	3,16	0,9845
Compostos C–H–O com N ₂ como diluente				
Presente Trabalho (WANG; CHEN; CHEN, 2010)	LII	82	4,06	0,9928
	LSI	91	5,31	0,9916
	LSI	75	4,70	0,9629
Compostos C–H com CO ₂ como diluente				
Presente Trabalho (WANG; CHEN; CHEN, 2010)	LII	111	6,80	0,9613
	LSI	127	5,34	0,9826
	LSI	97	3,98	0,9614
Compostos C–H–O com CO ₂ como diluente				
Presente Trabalho (WANG; CHEN; CHEN, 2010)	LII	59	6,32	0,9755
	LSI	68	6,22	0,9883
	LSI	56	5,73	0,9385

Fonte: Produção do próprio autor

Os diluentes estudados foram o nitrogênio e o dióxido de carbono, os resultados consignados na Tabela 7.9 não incluem os LI sem diluente, utilizados como ponto inicial para as estimativas.

O número de dados é maior para os LSI do que para os LII. Isso devido a que os pontos correspondentes ao limite de concentração de oxigênio foram considerados nos LSI já que as misturas desses pontos são, geralmente, ricas em combustível.

Na Tabela 7.9 se apresentam os resultados do método desenvolvido por Wang et al. (2010) para determinar os LSI de 20 compostos inflamáveis. Em termos estritos, o que Wang et al. (2010) fornecem são correlações para determinar os LSI desses 20 compostos. Os valores do MAVER do método de Wang et al. (2010) foram menores que aqueles obtidos com o método desenvolvido no presente trabalho; por outro lado, os coeficientes de correlação R^2 do método de Wang et al. (2010) foram sempre menores que aqueles obtidos com o método desenvolvido no presente trabalho.

O método desenvolvido no presente trabalho apresenta um MVAER máximo igual a 6,80% para os LII dos compostos C–H diluídos com dióxido de carbono. O valor mínimo do MAVER foi 3,65% obtido para os LSI dos compostos C–H diluídos com nitrogênio.

O valor máximo do coeficiente de correlação R^2 foi de 0,9932 obtido para os LSI dos compostos C–H diluídos com nitrogênio. O valor mínimo do coeficiente de correlação R^2 foi de 0,9613 obtido para os LII dos compostos C–H diluídos com dióxido de carbono.

Os valores dos LI de misturas combustível–nitrogênio–ar, obtidos com o método, e sua comparação com os dados experimentais, são apresentados nas Figuras 7.32 – 7.39. Assim também, os valores dos LI de misturas combustível–dióxido de carbono–ar, obtidos com o método, e sua comparação com dados experimentais, são apresentados nas Figuras 7.40 – 7.43. Salvo que outro valor for especificado, nas Figuras 7.32 – 7.43, a temperatura inicial da mistura foi de 25°C. No total foram consideradas 59 misturas combustível–nitrogênio–ar e 32 misturas combustível–dióxido de carbono–ar.

Nas Figuras 7.32 – 7.43 pode ser observado que os LI calculados apresentam o mesmo comportamento que os LI experimentais. Os LII aumentam levemente com o aumento da fração molar de diluente, na mistura combustível–diluente, e os LSI diminuem com o aumento da fração molar de diluente, na mistura combustível–diluente.

Para as misturas combustível–nitrogênio–ar foram determinados valores máximos do VAER de 27,34% para o LII do pentano e de 25,40% para o LSI do dimetil éter. Por outro lado, para as misturas combustível–dióxido de carbono–ar foram determinados valores máximos do VAER de 38,18% para o LII do etileno e de 25,47% para o LSI do dimetil éter. Respeito ao etileno cabe apontar o fato de que os dados experimentais do LSI, reportados por

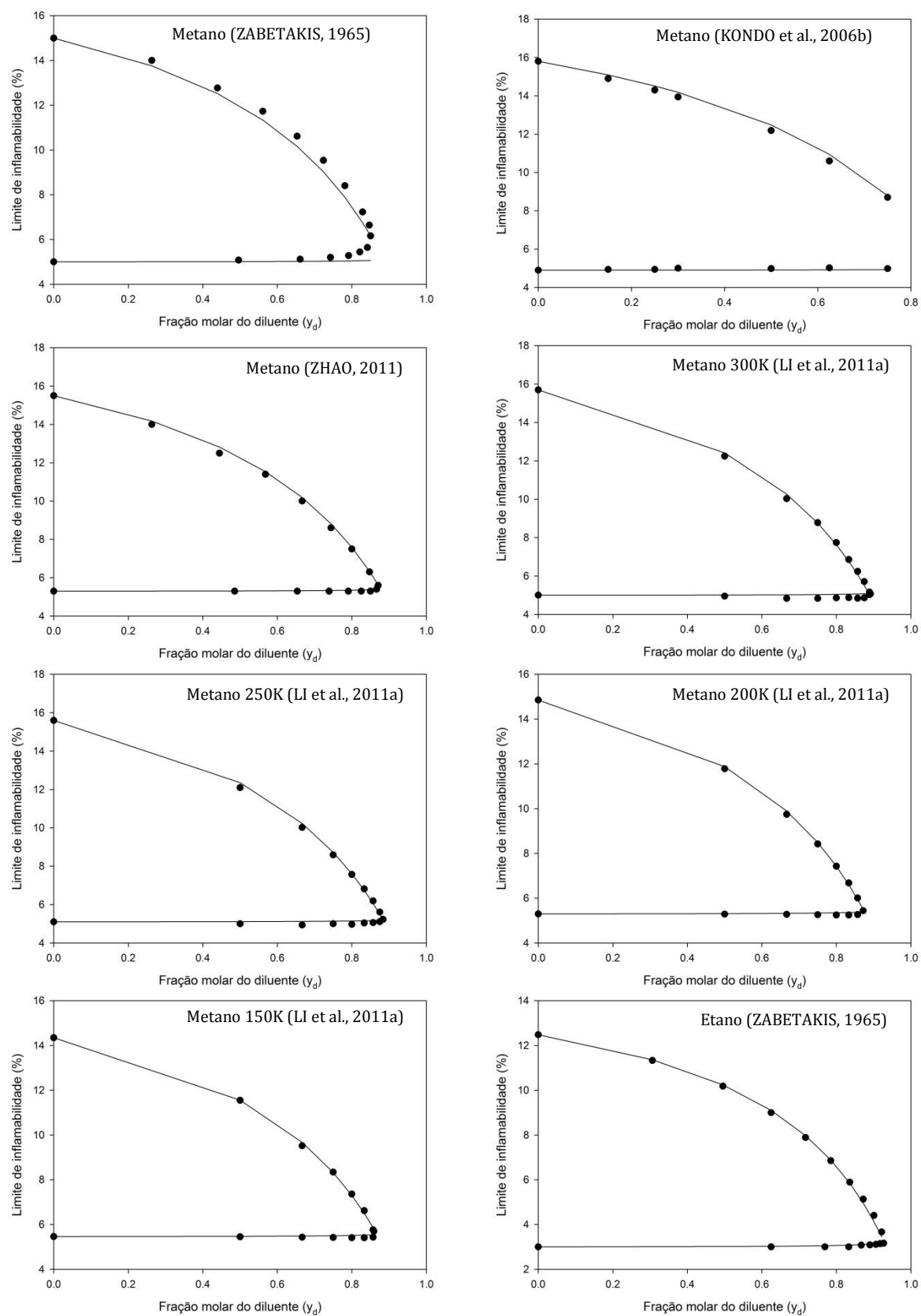
Zabetakis (1965), mantém um valor contante de 2,80% para o intervalo de fração molar de diluente de 0,78 até 0,92; o erro de 38,12% foi obtido para a fração molar de 0,92 sendo que o LII calculado foi igual a 3,87%. No caso dos dados experimentais reportados por Kondo et al. (2006b) o valor do LII experimental de etileno, para uma fração molar de diluente de 0,85, foi de 3,08% e o valor calculado do LII foi de 3,35%. Pode-se concluir que devido ao comportamento apresentado pelo método, e pela maioria dos dados experimentais, o fato do valor do LII do etileno se manter constante, para um determinado intervalo da fração molar de diluente, faz que os valores calculados se afastem dos valores experimentais. No limite de concentração de oxigênio do etileno, o LSI reportado por Zabetakis (1965), foi de 4,80% e o modelo determinou um LSI de 4,37%.

Li et al. (2011) apresentou dados para os LI de misturas metano–nitrogênio–ar para temperaturas iniciais de 300K, 250K, 200K e 150K. Os valores dos LI, para todas essas temperaturas, foram determinados com exatidão pelo modelo desenvolvido. Os erros máximos foram de 4,68% e 3,53%, para o LII e o LSI, respectivamente. Portanto, pelo menos para misturas metano–nitrogênio–ar o método é aplicável a baixas temperaturas.

No caso da diluição com nitrogênio foram considerados dois combustíveis de aviação, o JP–4 (*Jet propellant–4*) e a gasolina de aviação 100/130 de alta octanagem. Os dados experimentais foram apresentados por Kuchta (1985). O caso da diluição do JP–4 com dióxido de carbono também foi considerado. Para o JP–4 diluído com nitrogênio os valores máximos do VAER foram 15,13% e 6,11% no LII e no LSI, respectivamente. Para o mesmo combustível diluído com dióxido de carbono os valores máximos do VAER foram 20,78% e 3,48% no LII e no LSI, respectivamente. Para a gasolina de aviação 100/130 diluída com nitrogênio, os valores máximos do VAER foram 18,05% e 2,55%, no LII e no LSI, respectivamente.

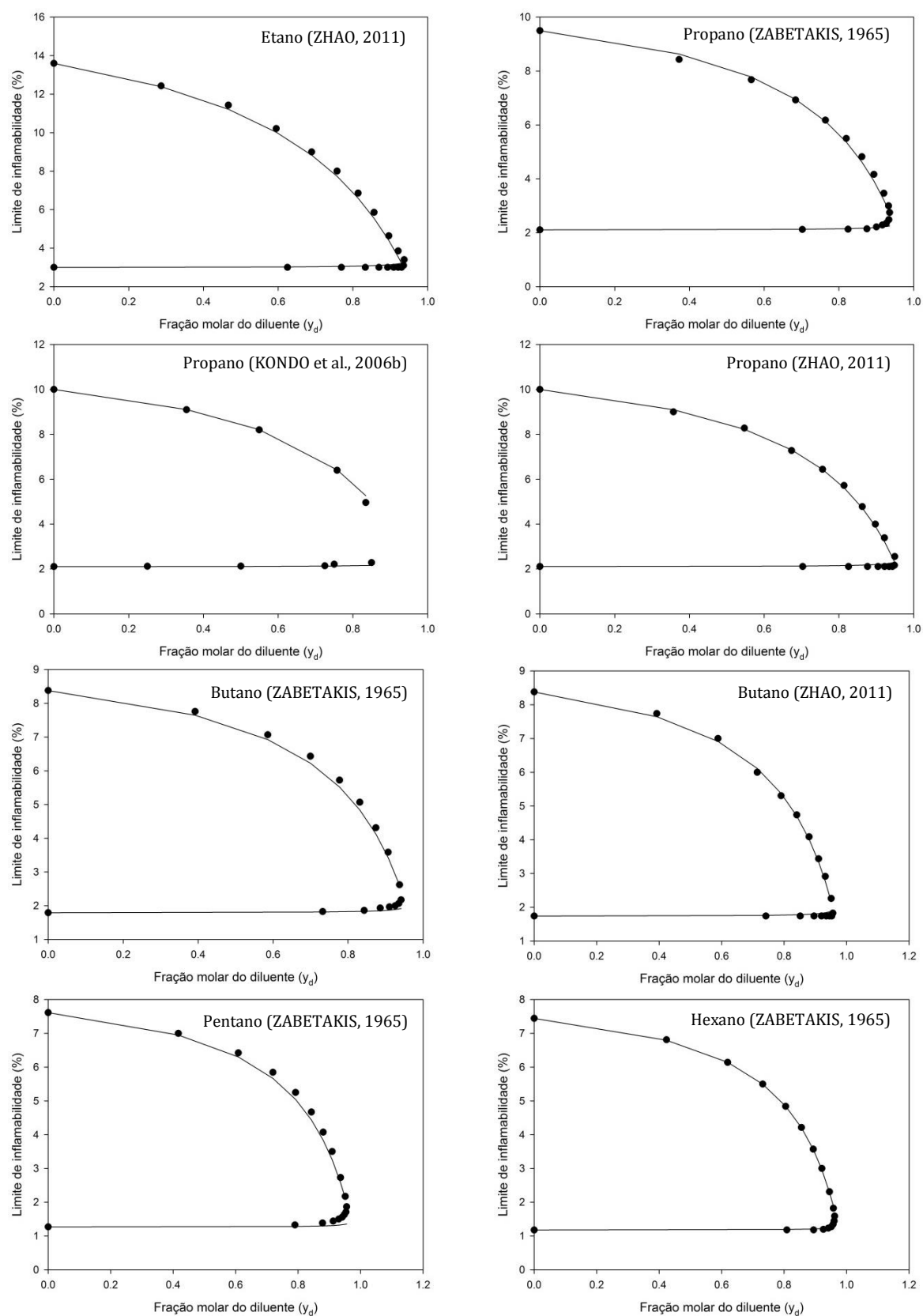
O método pode ser aplicado sempre que o valor do PCI do combustível for conhecido; portanto, é possível aplicar o método a uma grande variedade de misturas combustível–diluente–ar, para obter valores aproximados dos LI.

Figura 7.32. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



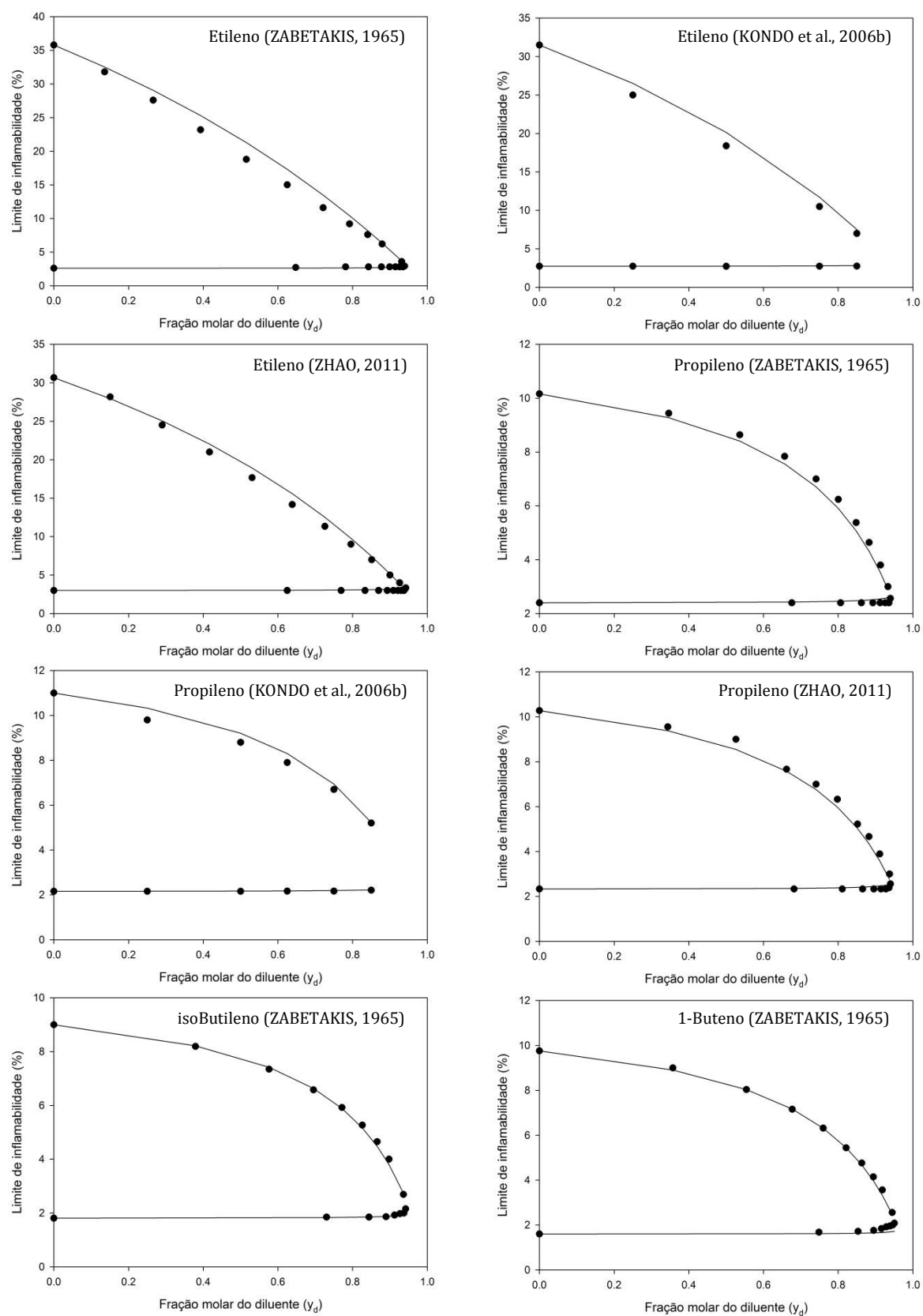
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.33. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



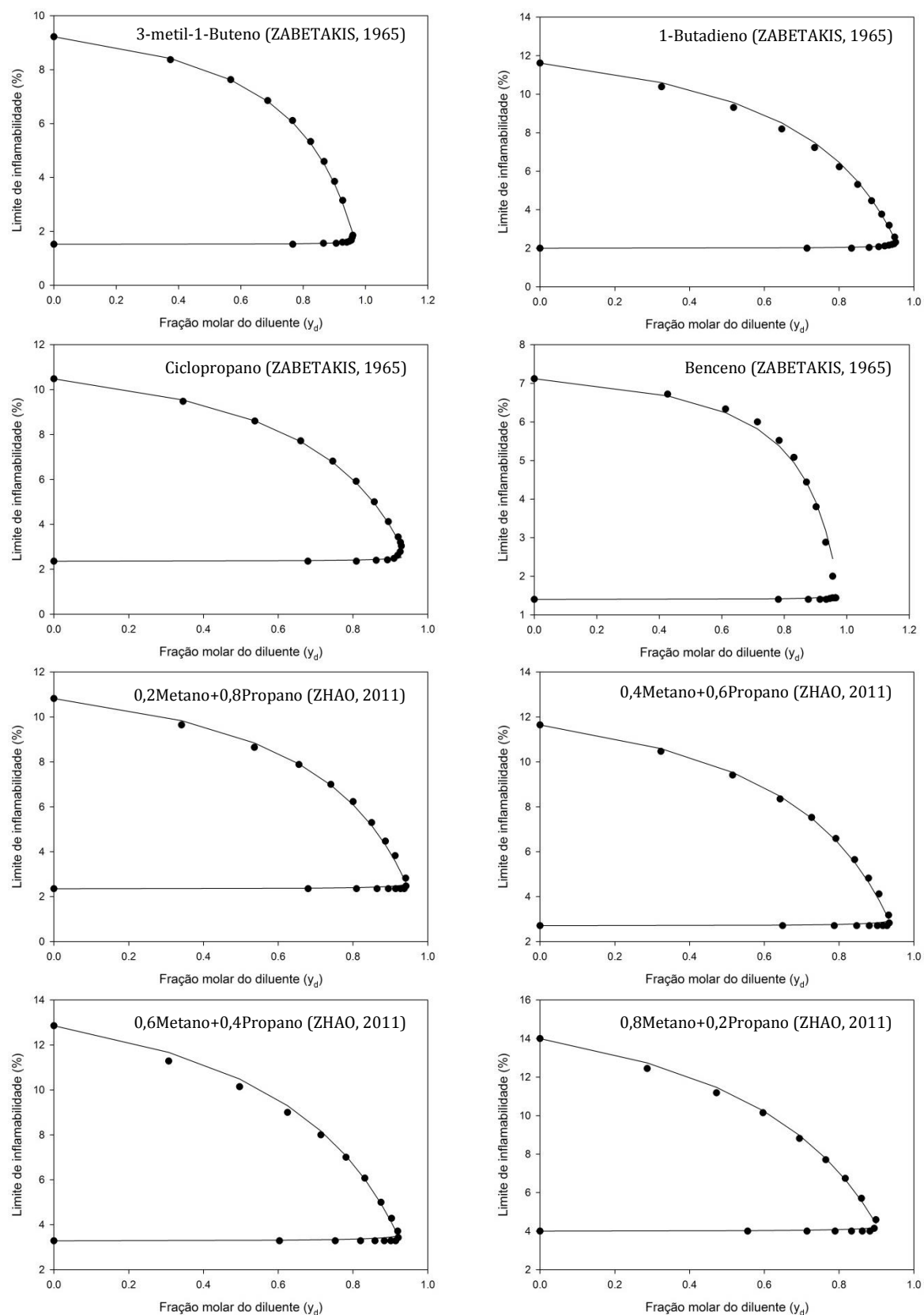
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.34. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



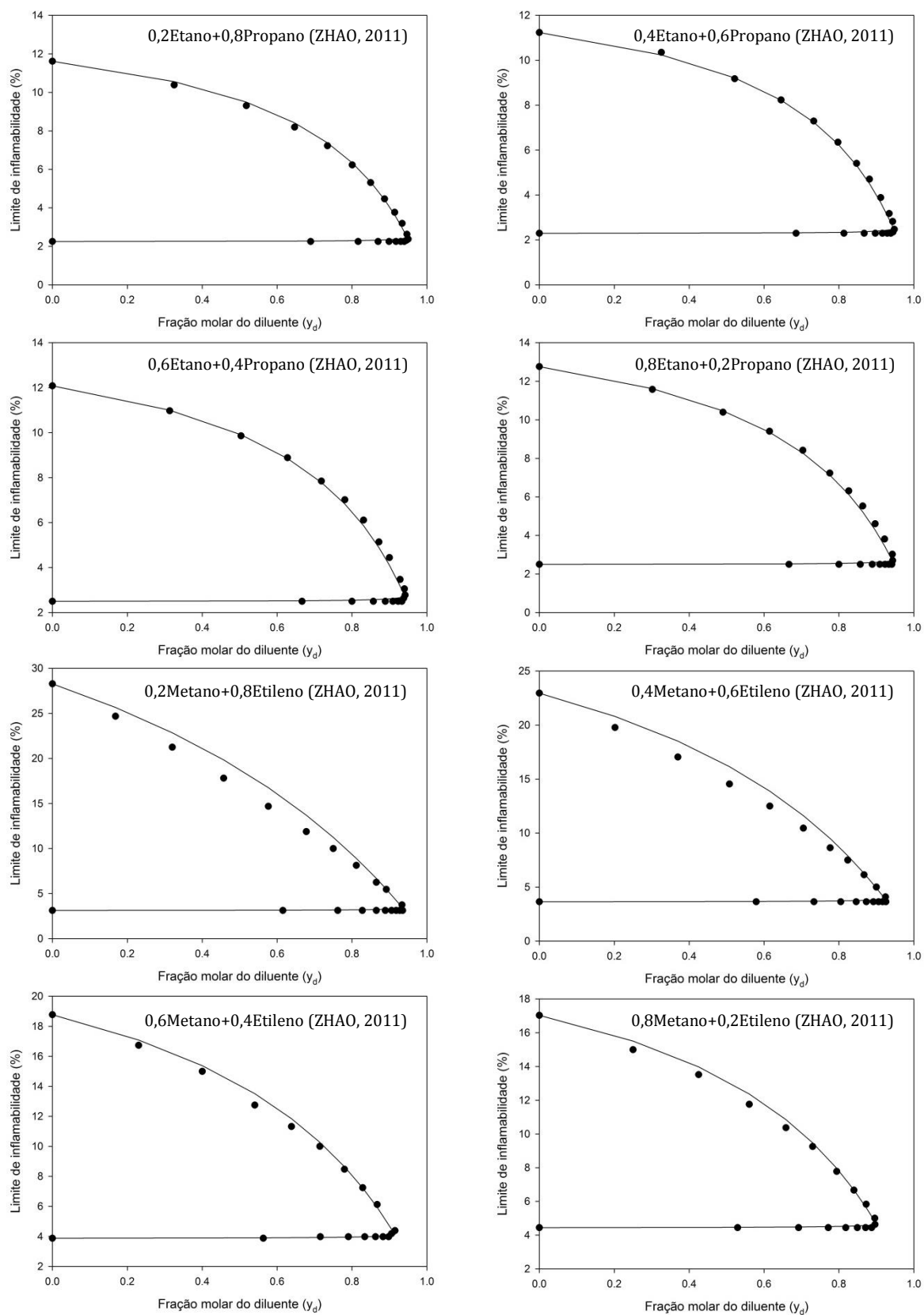
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.35. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



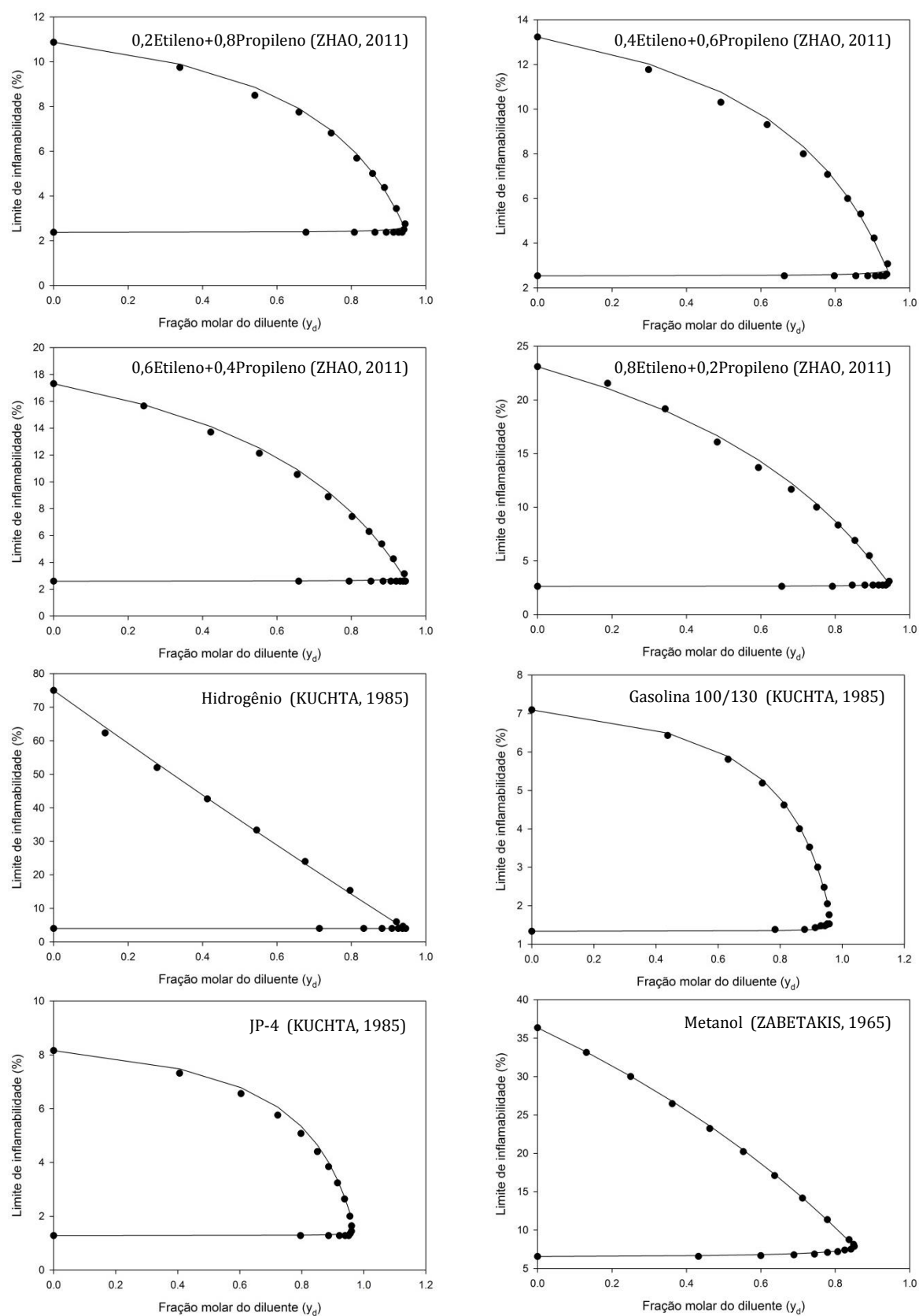
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.36. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



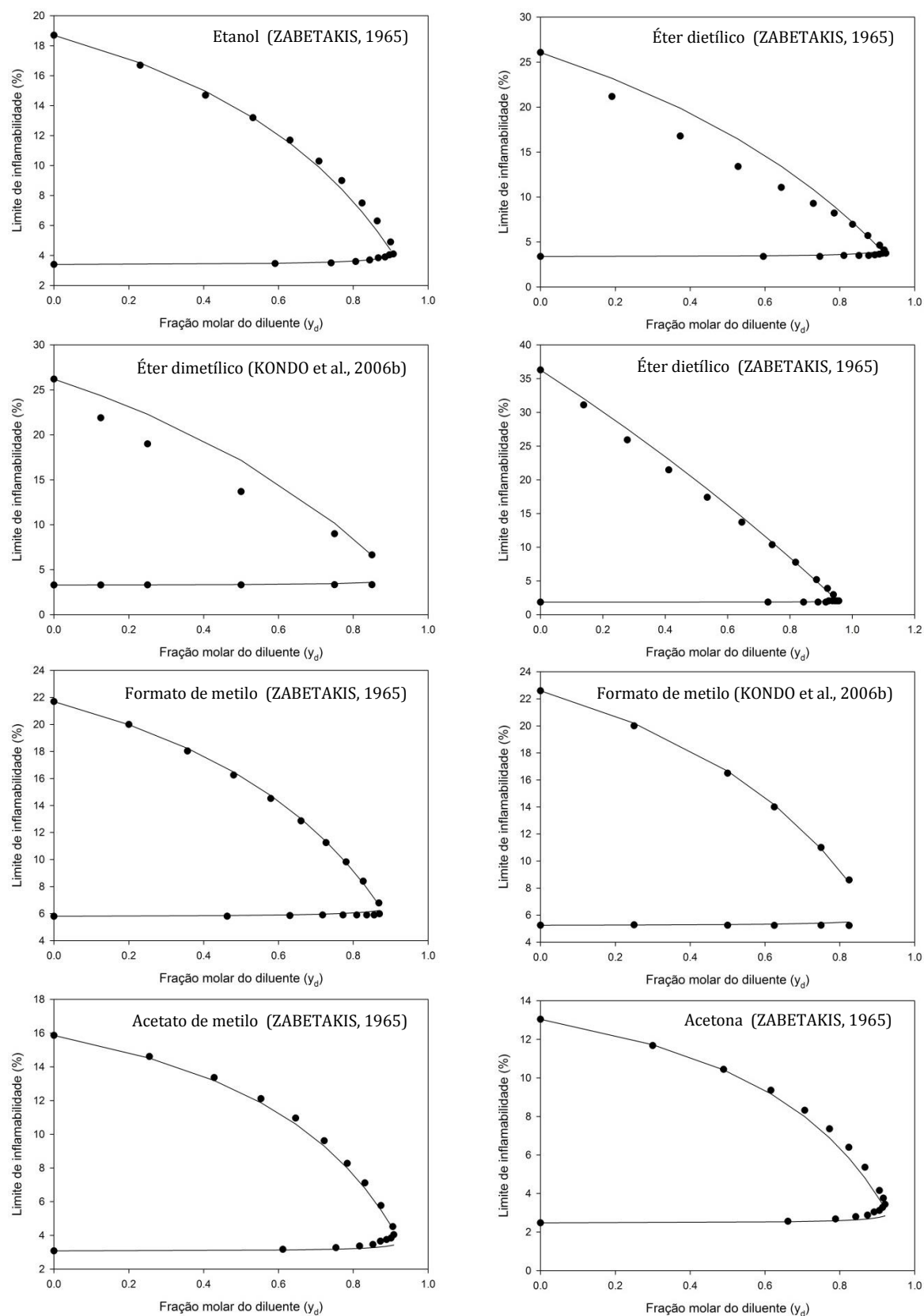
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.37. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



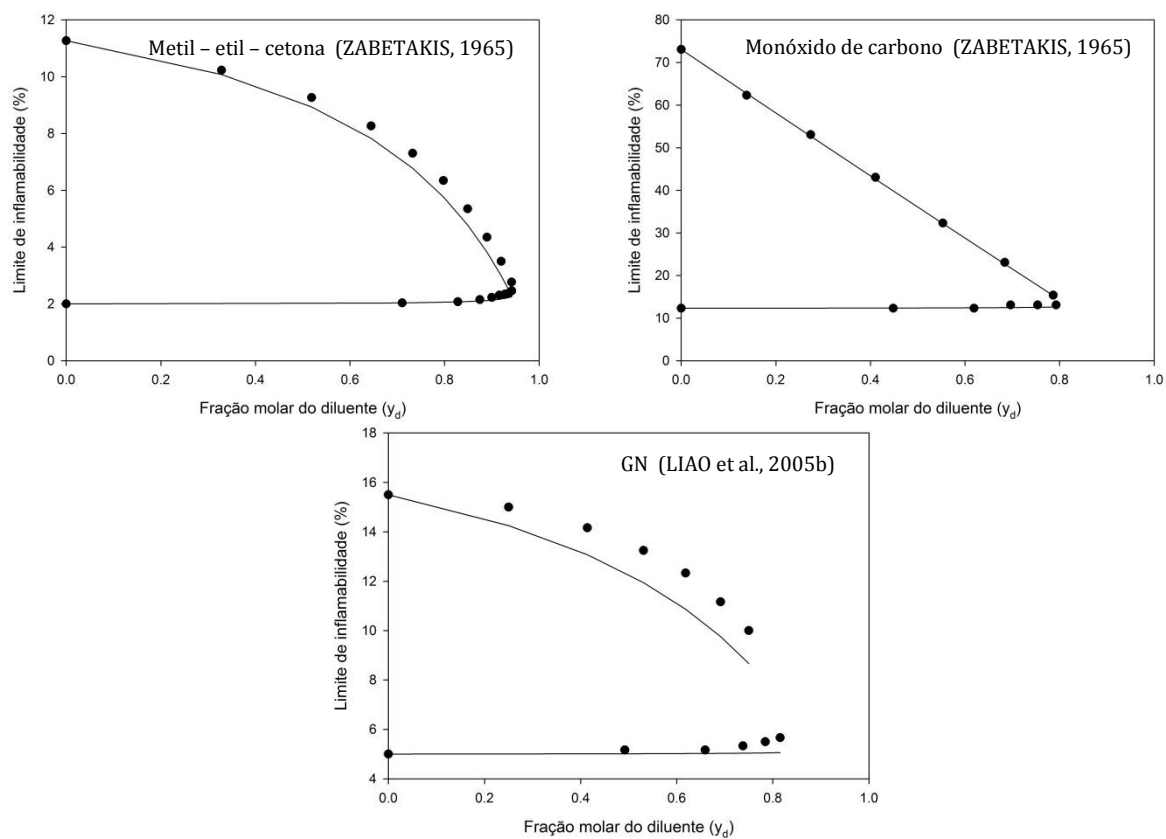
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.38. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



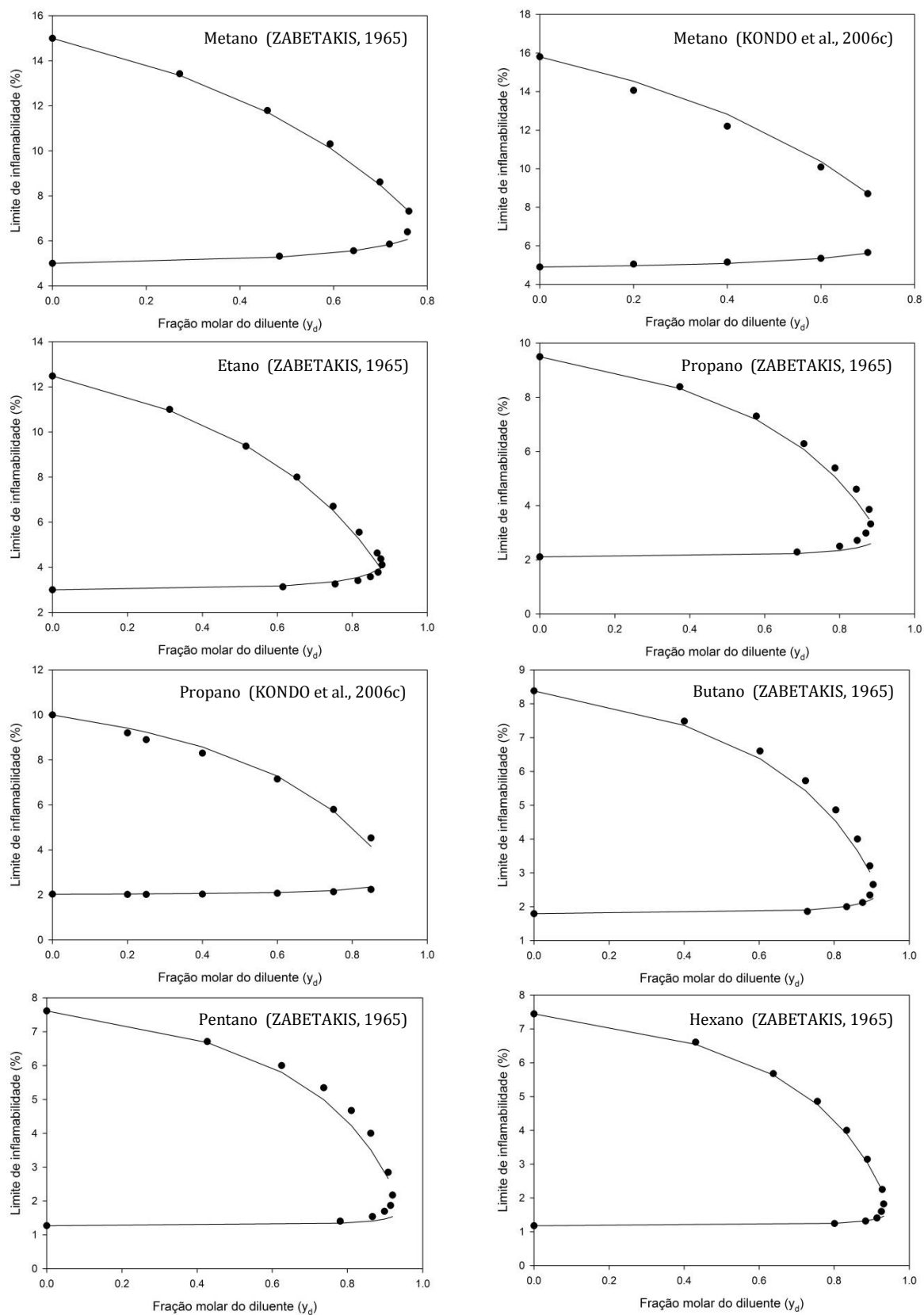
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.39. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Nitrogênio



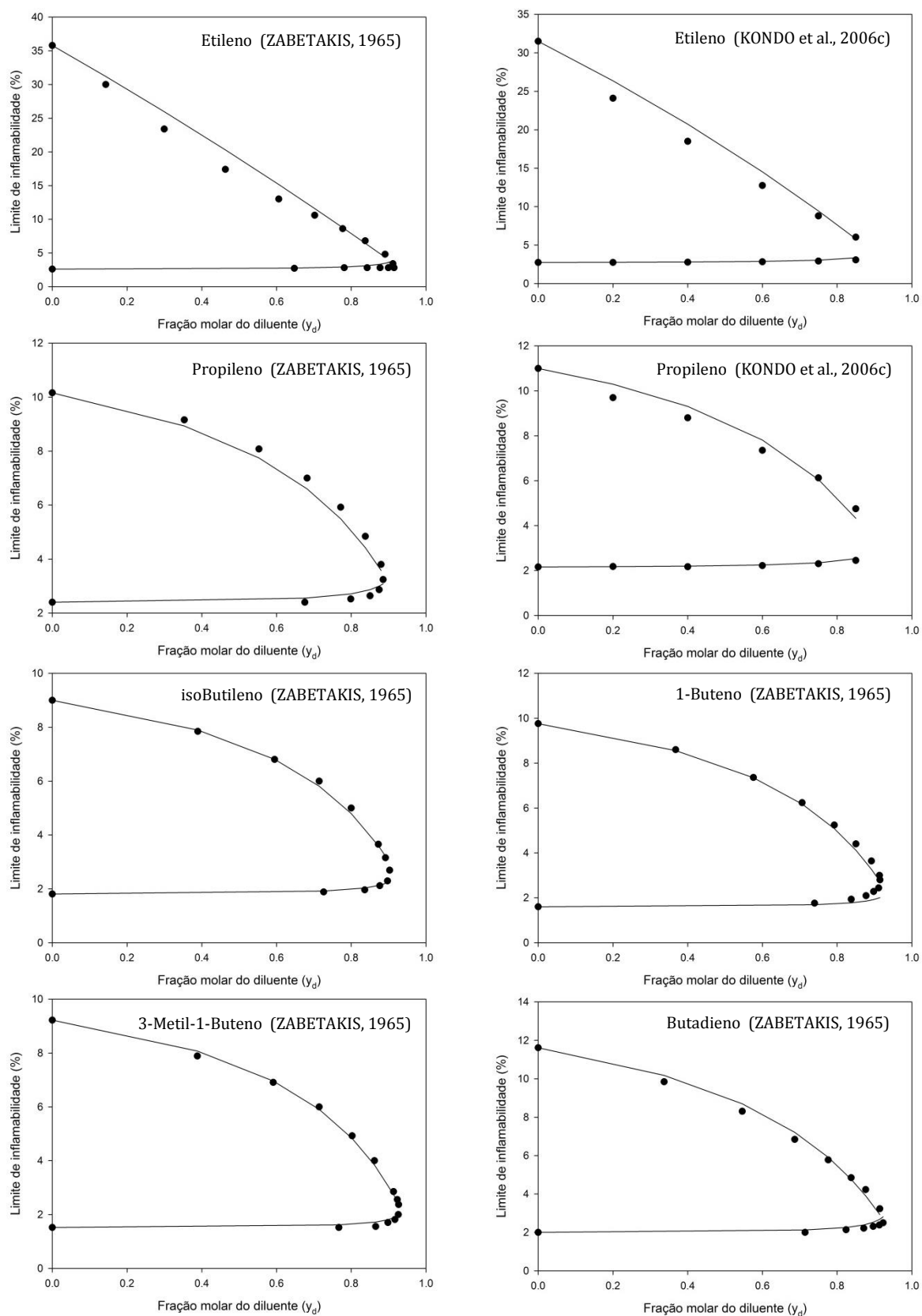
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.40. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono



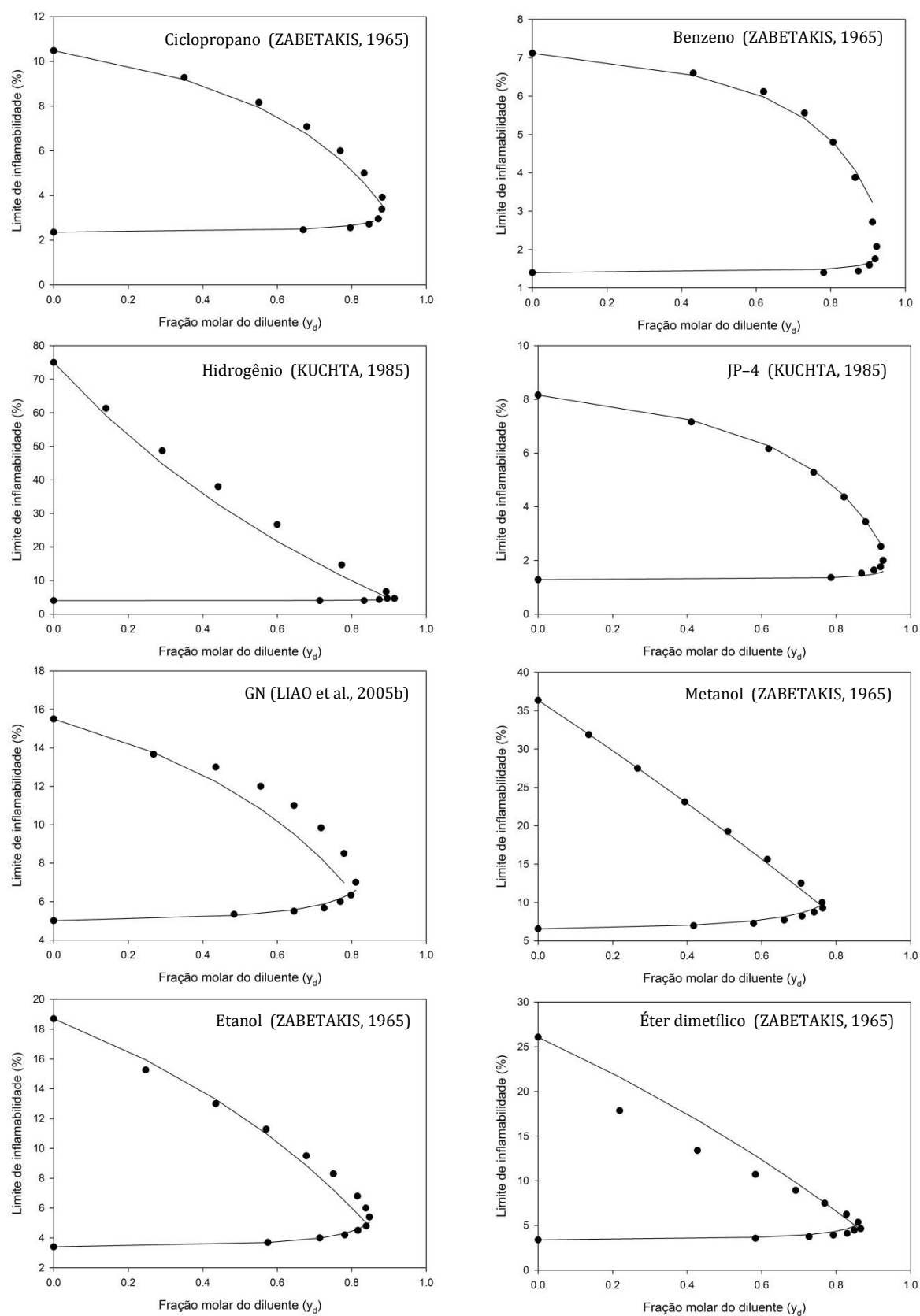
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.41. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono



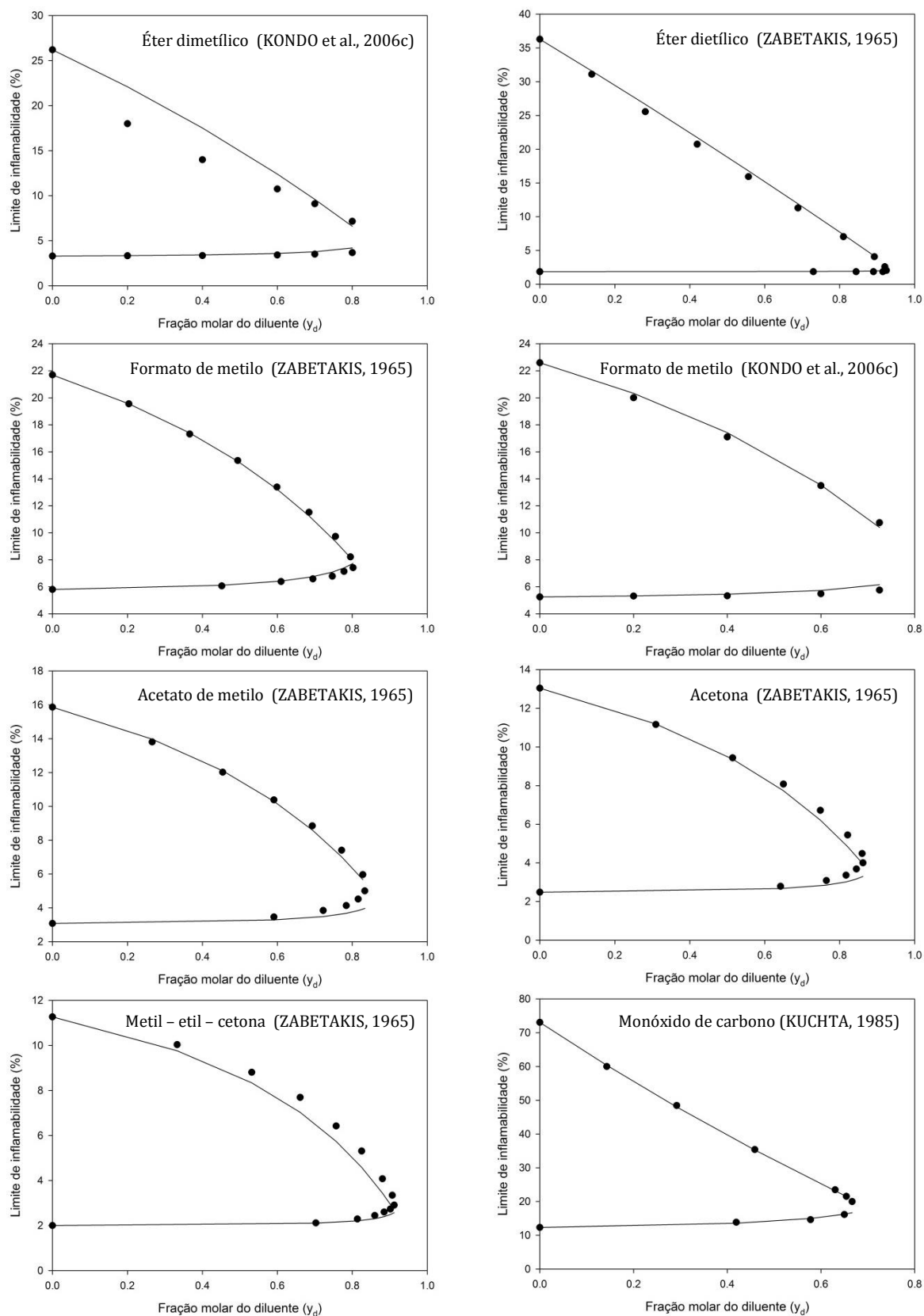
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.42. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 7.43. Comparação dos resultados do modelo (—) com dados experimentais (●) para diluição com Dióxido de carbono



Fonte: Produção do próprio autor

8. CONCLUSÕES

8.1. CONCLUSÕES DO TRABALHO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

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

REFERÊNCIAS

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

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

CAMEO. Chemical Datasheet. Disponível em:

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

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

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

CASLAB. CASLAB Web Database. Disponível em:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CUI, G. et al. Experimental study and theoretical calculation of flammability limits of methane/air mixture at elevated temperatures and pressures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, p. 1–7, 2016.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

KONDO, S. et al. On the pressure dependence of flammability limits of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$, CH_2F_2 and methane. *Fire Safety Journal*, v. 46, n. 5, p. 289–293, Jul. 2011b.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MARMENTINI VIVAS, B. M.; ZANOELO, É. F. An Experimental Investigation of Flammability Limits and Autoignition Temperatures of Petrofuels and Biofuels in a Tubular Burner. *Combustion Science and Technology*, v. 183, n. 12, p. 1433–1444, 2011.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

APÊNDICE A
VALIDAÇÃO DA LEI DE LE CHATELIER
COM DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continua)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
(COWARD; JONES, 1952)									
1	H ₂ +CO	75,00	25,00		4,70	4,93	25	4,85	1,01
2		50,00	50,00		6,05	6,17	25	2,06	1,01
3		25,00	75,00		8,20	8,27	25	0,81	1,01
4		10,00	90,00		10,20	10,37	25	1,71	1,01
5	H ₂ +CO	63,90	36,10		11,90	11,55	25	2,97	1,01
6		41,50	58,50		13,25	12,77	25	3,60	1,01
7		18,40	81,60		14,70	14,34	25	2,43	1,01
8	H ₂ +CH ₄	90,00	10,00		4,10	4,21	25	2,75	1,01
9		75,00	25,00		4,10	4,39	25	7,18	1,01
10		50,00	50,00		4,60	4,73	25	2,91	1,01
11		25,00	75,00		4,70	5,13	25	9,16	1,01
12	CO+CH ₄	90,00	10,00		11,00	11,13	25	1,17	1,01
13		75,00	25,00		9,50	9,56	25	0,59	1,01
14		50,00	50,00		7,70	7,73	25	0,45	1,01
15		40,00	60,00		7,20	7,19	25	0,18	1,01
16		25,00	75,00		6,40	6,50	25	1,51	1,01
(HUSTAD; SONJU, 1988)									
17	CO+H ₂	58,82	41,18		5,10	4,78	375	6,27	1,01
18		75,86	24,14		7,87	7,73	235	1,78	1,01
19		75,33	24,67		5,27	5,52	420	4,74	1,01
20		29,90	70,10		5,15	4,88	200	5,24	1,01
21		63,30	36,70		4,55	4,76	405	4,62	1,01
22		61,54	38,46		4,94	5,21	350	5,47	1,01
23		48,33	51,67		6,00	7,11	55	18,50	1,01
24		73,40	26,60		6,24	6,73	300	7,85	1,01
25		29,34	70,66		6,68	6,21	25	7,04	1,01
26	CO+Butano comercial	69,53	30,47		4,30	4,41	25	2,56	1,01
27		61,67	38,33		3,00	3,13	215	4,33	1,01
28		63,12	36,88		2,82	2,87	320	1,77	1,01
(KARIM; WIERZBA; BOON, 1985)									
29	H ₂ +CH ₄	23,08	76,92		5,00	5,09	25	1,80	1,01
30		50,00	50,00		4,63	4,71	25	1,73	1,01
31	H ₂ +C ₃ H ₈	28,57	71,43		2,80	2,73	25	2,50	1,01
32		42,85	57,15		3,04	2,93	25	3,62	1,01
33		50,00	50,00		3,10	3,04	25	1,94	1,01
34		62,50	37,50		3,33	3,26	25	2,10	1,01
35		77,78	22,22		3,67	3,56	25	3,00	1,01
36	H ₂ +CO	6,24	93,76		12,03	12,01	25	0,17	1,01
37		16,67	83,33		9,96	9,91	25	0,50	1,01
38		24,97	75,03		8,69	8,70	25	0,12	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
39		50,00	50,00		6,40	6,35	25	0,78	1,01
40		64,32	35,68		5,55	5,51	25	0,72	1,01
41		83,33	16,67		4,70	4,68	25	0,43	1,01
42	CH ₄ +C ₂ H ₄ +H ₂	84,60	7,70	7,70	5,12	5,07	25	0,98	1,01
43		40,00	30,00	30,00	4,13	4,20	25	1,69	1,01
44		40,00	20,00	40,00	4,25	4,32	25	1,65	1,01
45		33,33	33,33	33,34	4,05	4,09	25	0,99	1,01
46		33,30	44,40	22,30	3,91	3,98	25	1,79	1,01
47		30,00	30,00	40,00	4,05	4,10	25	1,23	1,01
48		12,50	75,00	12,50	3,57	3,52	25	1,40	1,01
49		10,00	10,00	80,00	4,15	4,12	25	0,72	1,01
50	CH ₄ +C ₃ H ₈ +H ₂	83,34	8,33	8,33	4,88	4,82	25	1,23	1,01
51		50,00	20,00	30,00	4,03	4,05	25	0,50	1,01
52		40,00	20,00	40,00	3,98	3,95	25	0,75	1,01
53		40,00	30,00	30,00	3,89	3,70	25	4,88	1,01
54		33,30	33,30	33,40	3,83	3,57	25	6,79	1,01
55		29,40	19,60	51,00	3,97	3,87	25	2,52	1,01
56		14,29	71,42	14,29	2,83	2,79	25	1,41	1,01
57		10,00	10,00	80,00	3,97	3,94	25	0,76	1,01
58	CH ₄ +H ₂ +CO	85,70	7,15	7,15	5,56	5,58	25	0,36	1,01
59		33,33	33,33	33,34	6,07	6,03	25	0,66	1,01
60		8,34	83,33	8,33	4,46	4,48	25	0,45	1,01
61		3,13	3,13	93,74	12,21	12,27	25	0,49	1,01
(KONDO; TAKIZAWA; TOKUHASHI, 2013)									
62	NH ₃ +HFO-1234yf	90,00	10,00		13,50	13,56	35	0,44	1,01
63		80,00	20,00		11,80	12,17	35	3,17	1,01
64		60,00	40,00		8,90	10,11	35	13,59	1,01
65		40,00	60,00		7,30	8,64	35	18,40	1,01
66		20,00	80,00		6,55	7,55	35	15,25	1,01
(KONDO et al., 2008)									
67	CH ₄ +C ₃ H ₈	50,00	50,00		2,90	2,87	25	1,01	1,01
68		75,00	25,00		3,70	3,62	25	2,15	1,01
69	CH ₄ +C ₂ H ₄	50,00	50,00		3,55	3,51	25	1,00	1,01
70		25,00	75,00		3,07	3,08	25	0,30	1,01
71	CH ₄ +C ₃ H ₆	50,00	50,00		3,06	3,00	25	2,02	1,01
72		75,00	25,00		3,82	3,72	25	2,61	1,01
73	CH ₄ +C ₂ H ₆ O	50,00	50,00		4,25	3,94	25	7,20	1,01
74		25,00	75,00		3,63	3,59	25	1,01	1,01
75	CH ₄ +C ₂ H ₄ O ₂	50,00	50,00		5,22	5,07	25	2,89	1,01
76		75,00	25,00		5,15	4,98	25	3,24	1,01
77	CH ₄ +C ₂ H ₄ F ₂	50,00	50,00		4,66	4,59	25	1,46	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
78		25,00	75,00		4,48	4,45	25	0,63	1,01
79	CH ₄ +NH ₃	50,00	50,00		7,53	7,41	25	1,58	1,01
80		75,00	25,00		5,89	5,90	25	0,16	1,01
81	CH ₄ +CO	50,00	50,00		7,00	6,99	25	0,12	1,01
82		25,00	75,00		8,71	8,89	25	2,06	1,01
83	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄	50,00	50,00		2,33	2,33	25	0,09	1,01
84		75,00	25,00		2,18	2,17	25	0,43	1,01
85	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆	50,00	50,00		2,08	2,09	25	0,62	1,01
86		25,00	75,00		2,14	2,13	25	0,66	1,01
87	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₆ O	50,00	50,00		2,51	2,51	25	0,15	1,01
88		75,00	25,00		2,25	2,25	25	0,17	1,01
89	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄ O ₂	50,00	50,00		2,91	2,93	25	0,61	1,01
90		25,00	75,00		3,74	3,76	25	0,51	1,01
91	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄ F ₂	50,00	50,00		2,76	2,76	25	0,08	1,01
92		75,00	25,00		2,36	2,34	25	0,84	1,01
93	C ₃ H ₈ +NH ₃	50,00	50,00		3,54	3,58	25	1,18	1,01
94		25,00	75,00		6,00	5,80	25	3,38	1,01
95	C ₃ H ₈ +CO	50,00	50,00		3,48	3,48	25	0,02	1,01
96		75,00	25,00		2,56	2,56	25	0,17	1,01
97	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	50,00	50,00		2,40	2,42	25	0,65	1,01
98		75,00	25,00		2,57	2,57	25	0,09	1,01
99	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ O	50,00	50,00		3,00	2,99	25	0,20	1,01
100		25,00	75,00		3,16	3,14	25	0,65	1,01
101	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₄ O ₂	50,00	50,00		3,64	3,60	25	1,08	1,01
102		75,00	25,00		3,13	3,11	25	0,58	1,01
103	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₄ F ₂	50,00	50,00		3,37	3,35	25	0,50	1,01
104		25,00	75,00		3,81	3,78	25	0,90	1,01
105	C ₂ H ₄ +NH ₃	50,00	50,00		4,62	4,64	25	0,50	1,01
106		75,00	25,00		3,35	3,45	25	2,87	1,01
107	C ₂ H ₄ +CO	50,00	50,00		4,42	4,47	25	1,24	1,01
108		25,00	75,00		6,44	6,55	25	1,68	1,01
109	C ₃ H ₆ +C ₂ H ₆ O	50,00	50,00		2,63	2,61	25	0,72	1,01
110		75,00	25,00		2,39	2,36	25	1,08	1,01
111	C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ O ₂	50,00	50,00		3,06	3,06	25	0,02	1,01
112		25,00	75,00		3,87	3,87	25	0,08	1,01
113	C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ F ₂	50,00	50,00		2,88	2,88	25	0,00	1,01
114		75,00	25,00		2,47	2,47	25	0,06	1,01
115	C ₃ H ₆ +NH ₃	50,00	50,00		3,75	3,78	25	0,87	1,01
116		25,00	75,00		6,31	6,06	25	4,00	1,01
117	C ₃ H ₆ +CO	50,00	50,00		3,66	3,67	25	0,28	1,01
118		75,00	25,00		2,72	2,72	25	0,02	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
119	$C_2H_6O + C_2H_4O_2$	50,00	50,00		4,05	4,05	25	0,06	1,01
120		75,00	25,00		3,65	3,64	25	0,33	1,01
121	$C_2H_6O + C_2H_4F_2$	50,00	50,00		3,74	3,74	25	0,05	1,01
122		25,00	75,00		4,02	4,01	25	0,25	1,01
123	$C_2H_6O + NH_3$	50,00	50,00		5,20	5,42	25	4,28	1,01
124		75,00	25,00		3,80	4,10	25	7,98	1,01
125	$C_2H_6O + CO$	50,00	50,00		5,26	5,19	25	1,24	1,01
126		25,00	75,00		7,33	7,29	25	0,59	1,01
127	$C_2H_4O_2 + C_2H_4F_2$	50,00	50,00		4,74	4,74	25	0,00	1,01
128		75,00	25,00		5,00	4,98	25	0,36	1,01
129	$C_2H_4O_2 + NH_3$	50,00	50,00		7,94	7,80	25	1,71	1,01
130		25,00	75,00		10,94	10,31	25	5,73	1,01
131	$C_2H_4O_2 + CO$	50,00	50,00		7,44	7,34	25	1,33	1,01
132		75,00	25,00		6,22	6,12	25	1,58	1,01
133	$C_2H_4F_2 + NH_3$	50,00	50,00		6,86	6,73	25	1,93	1,01
134		75,00	25,00		5,29	5,26	25	0,54	1,01
135	$C_2H_4F_2 + CO$	50,00	50,00		6,45	6,38	25	1,08	1,01
136		25,00	75,00		8,48	8,38	25	1,19	1,01
137	$NH_3 + CO$	50,00	50,00		13,60	13,54	25	0,47	1,01
138		75,00	25,00		15,20	14,32	25	5,79	1,01
(KONDO et al., 2007)									
139	$i-C_4H_{10} + C_3H_8$	80,00	20,00		1,73	1,74	25	0,40	1,01
140		60,00	40,00		1,79	1,80	25	0,81	1,01
141		40,00	60,00		1,86	1,87	25	0,74	1,01
142		20,00	80,00		1,94	1,95	25	0,45	1,01
(SHOSHIN; GOEY, 2010)									
143	$CH_4 + H_2$	90,00	10,00		5,21	4,98	25	4,44	1,01
144		80,00	20,00		4,54	4,86	25	7,11	1,01
145		70,00	30,00		4,48	4,75	25	6,08	1,01
146		60,00	40,00		4,35	4,65	25	6,82	1,01
(WHITE, 1925b)									
147	$CH_4 + H_2$ - upward	90,00	10,00		5,50	5,24	17±4	4,69	1,01
148		75,00	25,00		4,75	5,02	17±4	5,72	1,01
149		50,00	50,00		4,45	4,69	17±4	5,47	1,01
150		25,00	75,00		4,15	4,40	17±4	6,14	1,01
151	$CH_4 + H_2$ - downward	75,00	25,00		6,75	6,65	17±4	1,45	1,01
152		50,00	50,00		7,35	7,29	17±4	0,87	1,01
153		25,00	75,00		8,10	8,05	17±4	0,58	1,01
154	$H_2 + NH_3$ - upward	25,00	75,00		8,65	9,36	17±4	8,22	1,01
155		50,00	50,00		6,10	6,60	17±4	8,18	1,01
156		75,00	25,00		4,75	5,10	17±4	7,27	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
157	H ₂ +C ₂ H ₄ - upward	90,00	10,00		4,00	4,02	17±4	0,48	1,01
158		75,00	25,00		3,95	3,84	17±4	2,85	1,01
159		50,00	50,00		3,70	3,57	17±4	3,55	1,01
160		25,00	75,00		3,45	3,33	17±4	3,34	1,01
161	H ₂ +C ₂ H ₄ - downward	90,00	10,00		7,95	7,74	17±4	2,67	1,01
162		75,00	25,00		6,85	6,39	17±4	6,68	1,01
163		50,00	50,00		5,35	4,96	17±4	7,35	1,01
164		25,00	75,00		4,15	4,05	17±4	2,47	1,01
165	H ₂ +C ₂ H ₂ - upward	75,00	25,00		3,55	3,61	17±4	1,74	1,01
166		60,00	40,00		3,34	3,35	17±4	0,33	1,01
167		50,00	50,00		3,24	3,20	17±4	1,33	1,01
168		43,00	57,00		3,49	3,10	17±4	11,25	1,01
169		35,00	65,00		3,32	2,99	17±4	9,91	1,01
170		25,00	75,00		3,11	2,87	17±4	7,79	1,01
171		15,00	85,00		2,93	2,75	17±4	6,00	1,01
172	H ₂ +C ₂ H ₂ - downward	75,00	25,00		6,02	5,79	17±4	3,77	1,01
173		50,00	50,00		4,42	4,27	17±4	3,37	1,01
174		25,00	75,00		3,40	3,38	17±4	0,51	1,01
175	CH ₄ +C ₂ H ₄ - upward	75,00	25,00		4,75	4,57	17±4	3,76	1,01
176		50,00	50,00		4,22	3,96	17±4	6,09	1,01
177		25,00	75,00		3,72	3,50	17±4	5,98	1,01
178	CH ₄ +C ₂ H ₄ - downward	75,00	25,00		5,23	5,11	17±4	2,27	1,01
179		50,00	50,00		4,55	4,39	17±4	3,56	1,01
180		25,00	75,00		4,05	3,84	17±4	5,09	1,01
181	CH ₄ +C ₂ H ₂ - upward	75,00	25,00		4,40	4,25	17±4	3,31	1,01
182		50,00	50,00		3,67	3,51	17±4	4,36	1,01
183		25,00	75,00		3,07	2,99	17±4	2,70	1,01
184	CH ₄ +C ₂ H ₂ - downward	75,00	25,00		4,85	4,72	17±4	2,67	1,01
185		50,00	50,00		3,98	3,84	17±4	3,46	1,01
186		25,00	75,00		3,27	3,24	17±4	0,94	1,01
187	CH ₄ +H ₂ S - upward	10,00	90,00		5,15	4,48	17±4	12,95	1,01
188		25,00	75,00		5,75	4,61	17±4	19,76	1,01
189		50,00	50,00		6,03	4,85	17±4	19,59	1,01
190		75,00	25,00		5,80	5,11	17±4	11,90	1,01
191	CH ₄ +H ₂ S - downward	10,00	90,00		6,50	6,06	17±4	6,82	1,01
192		25,00	75,00		6,90	6,07	17±4	12,07	1,01
193		50,00	50,00		7,00	6,08	17±4	13,07	1,01
194		75,00	25,00		6,75	6,10	17±4	9,59	1,01
195	H ₂ +H ₂ S - upward	75,00	25,00		4,27	4,21	17±4	1,41	1,01
196		50,00	50,00		4,78	4,27	17±4	10,64	1,01
197		25,00	75,00		5,03	4,33	17±4	13,82	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
198		10,00	90,00		4,72	4,37	17±4	7,34	1,01
199	H ₂ +H ₂ S - downward	75,00	25,00		8,43	8,02	17±4	4,84	1,01
200		50,00	50,00		7,85	7,24	17±4	7,82	1,01
201		25,00	75,00		6,95	6,59	17±4	5,18	1,01
202	C ₂ H ₂ +H ₂ S - upward	75,00	25,00		2,99	2,90	17±4	3,14	1,01
203		50,00	50,00		3,44	3,27	17±4	4,98	1,01
204		25,00	75,00		4,04	3,75	17±4	7,16	1,01
205		10,00	90,00		4,36	4,12	17±4	5,62	1,01
206	C ₂ H ₂ +H ₂ S - downward	75,00	25,00		3,23	3,23	17±4	0,14	1,01
207		50,00	50,00		3,88	3,83	17±4	1,33	1,01
208		25,00	75,00		4,80	4,69	17±4	2,31	1,01
209	CH ₄ +C ₅ H ₁₂ - upward	25,00	75,00		1,75	1,75	17±4	0,12	1,01
210		50,00	50,00		2,23	2,26	17±4	1,40	1,01
211		75,00	25,00		3,15	3,19	17±4	1,19	1,01
212	CH ₄ +C ₅ H ₁₂ - downward	25,00	75,00		1,84	1,84	17±4	0,13	1,01
213		50,00	50,00		2,38	2,40	17±4	0,69	1,01
214		75,00	25,00		3,47	3,44	17±4	0,74	1,01
(ZHAO; ROGERS; SAM MANNAN, 2009)									
215	CH ₄ + C ₃ H ₈	12,50	87,50		2,24	2,26	25	0,89	1,01
216		25,00	75,00		2,45	2,46	25	0,42	1,01
217		37,50	62,50		2,73	2,70	25	1,13	1,01
218		50,00	50,00		2,97	2,99	25	0,67	1,01
219		62,50	37,50		3,36	3,35	25	0,29	1,01
220		75,00	25,00		3,84	3,81	25	0,78	1,01
221		87,50	12,50		4,40	4,42	25	0,35	1,01
222	CH ₄ + n-C ₄ H ₁₀	12,50	87,50		1,86	1,88	25	0,96	1,01
223		25,00	75,00		2,05	2,07	25	0,86	1,01
224		37,50	62,50		2,29	2,30	25	0,43	1,01
225		50,00	50,00		2,56	2,59	25	1,22	1,01
226		62,50	37,50		2,95	2,97	25	0,57	1,01
227		75,00	25,00		3,49	3,47	25	0,58	1,01
228		87,50	12,50		4,19	4,18	25	0,28	1,01
229	CH ₄ + C ₂ H ₄	12,50	87,50		3,01	2,98	25	0,89	1,01
230		25,00	75,00		3,20	3,18	25	0,64	1,01
231		37,50	62,50		3,37	3,40	25	0,98	1,01
232		50,00	50,00		3,68	3,66	25	0,53	1,01
233		62,50	37,50		4,01	3,96	25	1,24	1,01
234		75,00	25,00		4,30	4,31	25	0,32	1,01
235		87,50	12,50		4,71	4,74	25	0,55	1,01
236	CH ₄ + C ₂ H ₂	12,50	87,50		2,61	2,59	25	0,58	1,01
237		25,00	75,00		2,83	2,80	25	1,17	1,01

Tabela A.1. Limites inferiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (conclusão)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LII_{ex} (%)	LII_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
238		37,50	62,50		3,00	3,03	25	1,10	1,01
239		50,00	50,00		3,26	3,31	25	1,62	1,01
240		62,50	37,50		3,68	3,65	25	0,83	1,01
241		75,00	25,00		4,08	4,06	25	0,43	1,01
242		87,50	12,50		4,55	4,58	25	0,67	1,01
243	$C_2H_4 + C_3H_6$	12,50	87,50		2,32	2,34	25	1,01	1,01
244		25,00	75,00		2,43	2,39	25	4,80	1,01
245		37,50	62,50		2,41	2,45	25	3,30	1,01
246		50,00	50,00		2,52	2,52	25	6,83	1,01
247		62,50	37,50		2,55	2,58	25	7,23	1,01
248		75,00	25,00		2,64	2,66	25	9,72	1,01
249		87,50	12,50		2,75	2,73	25	12,67	1,01
(KONDO et al., 2008)									
250	$CH_4 + C_3H_8 + C_3H_6$	33,33	33,33	33,33	2,63	2,59	25	1,64	1,01
251	$CH_4 + C_3H_8 + C_2H_4O_2$	33,33	33,33	33,33	3,43	3,38	25	1,41	1,01
252	$CH_4 + C_3H_8 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	3,26	3,23	25	0,85	1,01
253	$CH_4 + C_3H_6 + C_2H_4O_2$	33,33	33,33	33,33	3,56	3,50	25	1,73	1,01
254	$CH_4 + C_3H_6 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	3,37	3,34	25	0,93	1,01
255	$CH_4 + C_2H_4O_2 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	4,88	4,79	25	1,80	1,01
256	$C_3H_8 + C_3H_6 + C_2H_4O_2$	33,33	33,33	33,33	2,63	2,62	25	0,47	1,01
257	$C_3H_8 + C_3H_6 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	2,53	2,53	25	0,11	1,01
258	$C_3H_8 + C_2H_4O_2 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	3,29	3,28	25	0,30	1,01
259	$C_3H_6 + C_2H_4O_2 + C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	3,40	3,39	25	0,29	1,01
260	$C_3H_8 + C_2H_4 + C_2H_6O$	33,33	33,33	33,33	2,61	2,58	25	0,96	1,01
261	$C_3H_8 + C_2H_4 + CO$	33,33	33,33	33,33	3,20	3,19	25	0,22	1,01
262	$C_3H_8 + C_2H_6O + CO$	33,33	33,33	33,33	3,41	3,42	25	0,25	1,01
263	$C_2H_4 + C_2H_6O + CO$	33,33	33,33	33,33	4,02	4,00	25	0,49	1,01
(WIERZBA; WANG, 2006)									
264	$CH_4 + H_2 + CO$	40,00	20,00	40,00	6,00	6,16	20	2,67	1,01
265		40,00	20,00	40,00	5,00	4,91	200	1,85	1,01
266		40,00	20,00	40,00	4,40	4,40	300	0,07	1,01
267		25,00	50,00	25,00	5,00	5,06	20	1,21	1,01
268		25,00	50,00	25,00	3,80	3,83	200	0,72	1,01
269		25,00	50,00	25,00	3,10	3,35	300	8,11	1,01
270		10,00	80,00	10,00	4,20	4,29	20	2,24	1,01
271		10,00	80,00	10,00	3,20	3,14	200	1,98	1,01
272		10,00	80,00	10,00	2,60	2,71	300	4,13	1,01
Média dos valores absolutos dos erros relativos (MVAER)								2,76%	
Coeficiente de correlação elevado ao quadrado (R^2)								0,9870	

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continua)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
(COWARD; JONES, 1952)									
1	$C_3H_6 + C_2H_4$	75,04	24,96		60,50	63,98	25	5,75	1,01
2	Oxidante: O_2	60,16	39,84		63,50	66,61	25	4,90	1,01
3		41,44	58,56		69,50	70,25	25	1,07	1,01
4		26,12	73,88		73,50	73,53	25	0,04	1,01
5		14,18	85,82		77,60	76,31	25	1,66	1,01
(KONDO et al., 2008)									
6	$CH_4 + C_3H_8$	50,00	50,00		12,10	12,25	25	1,22	1,01
7		75,00	25,00		13,50	13,80	25	2,22	1,01
8	$CH_4 + C_2H_4$	50,00	50,00		20,50	21,04	25	2,66	1,01
9		25,00	75,00		25,00	25,23	25	0,93	1,01
10	$CH_4 + C_3H_6$	50,00	50,00		12,60	12,97	25	2,94	1,01
11		75,00	25,00		13,80	14,25	25	3,23	1,01
12	$CH_4 + C_2H_6O$	50,00	50,00		17,50	19,71	25	12,64	1,01
13		25,00	75,00		20,10	22,50	25	11,93	1,01
14	$CH_4 + C_2H_4O_2$	50,00	50,00		18,30	18,60	25	1,63	1,01
15		75,00	25,00		16,60	17,09	25	2,92	1,01
16	$CH_4 + C_2H_4F_2$	50,00	50,00		16,00	16,54	25	3,37	1,01
17		25,00	75,00		16,60	16,93	25	2,02	1,01
18	$CH_4 + NH_3$	50,00	50,00		19,80	20,70	25	4,54	1,01
19		75,00	25,00		17,30	17,92	25	3,59	1,01
20	$CH_4 + CO$	50,00	50,00		25,00	25,95	25	3,78	1,01
21		25,00	75,00		36,10	38,22	25	5,86	1,01
22	$C_3H_8 + C_2H_4$	50,00	50,00		14,70	15,18	25	3,27	1,01
23		75,00	25,00		11,25	12,06	25	7,18	1,01
24	$C_3H_8 + C_3H_6$	50,00	50,00		10,50	10,48	25	0,23	1,01
25		25,00	75,00		10,50	10,73	25	2,21	1,01
26	$C_3H_8 + C_2H_6O$	50,00	50,00		13,20	14,48	25	9,66	1,01
27		75,00	25,00		10,90	11,83	25	8,52	1,01
28	$C_3H_8 + C_2H_4O_2$	50,00	50,00		13,80	13,87	25	0,47	1,01
29		25,00	75,00		16,80	17,19	25	2,30	1,01
30	$C_3H_8 + C_2H_4F_2$	50,00	50,00		12,40	12,69	25	2,32	1,01
31		75,00	25,00		11,00	11,18	25	1,68	1,01
32	$C_3H_8 + NH_3$	50,00	50,00		14,50	15,00	25	3,45	1,01
33		25,00	75,00		18,80	20,00	25	6,38	1,01
34	$C_3H_8 + CO$	50,00	50,00		16,80	17,58	25	4,62	1,01
35		75,00	25,00		12,10	12,75	25	5,35	1,01
36	$C_2H_4 + C_3H_6$	50,00	50,00		14,60	16,31	25	11,68	1,01
37		75,00	25,00		19,50	21,49	25	10,20	1,01
38	$C_2H_4 + C_2H_6O$	50,00	50,00		26,00	28,61	25	10,03	1,01
39		25,00	75,00		23,00	27,35	25	18,92	1,01

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
40	$C_2H_4+C_2H_4O_2$	50,00	50,00		25,60	26,32	25	2,80	1,01
41		75,00	25,00		27,80	28,68	25	3,15	1,01
42	$C_2H_4+C_2H_4F_2$	50,00	50,00		20,50	22,38	25	9,15	1,01
43		25,00	75,00		18,00	19,54	25	8,58	1,01
44	$C_2H_4+NH_3$	50,00	50,00		27,20	30,73	25	12,98	1,01
45		75,00	25,00		28,40	31,11	25	9,55	1,01
46	C_2H_4+CO	50,00	50,00		37,00	43,92	25	18,70	1,01
47		25,00	75,00		42,30	54,70	25	29,32	1,01
48	$C_3H_6+C_2H_6O$	50,00	50,00		15,00	15,49	25	3,30	1,01
49		75,00	25,00		12,40	12,87	25	3,76	1,01
50	$C_3H_6+C_2H_4O_2$	50,00	50,00		14,90	14,80	25	0,69	1,01
51		25,00	75,00		18,10	17,88	25	1,19	1,01
52	$C_3H_6+C_2H_4F_2$	50,00	50,00		13,10	13,46	25	2,78	1,01
53		75,00	25,00		12,00	12,11	25	0,90	1,01
54	$C_3H_6+NH_3$	50,00	50,00		15,50	16,10	25	3,86	1,01
55		25,00	75,00		19,80	20,95	25	5,82	1,01
56	C_3H_6+CO	50,00	50,00		17,80	19,10	25	7,31	1,01
57		75,00	25,00		13,10	13,96	25	6,57	1,01
58	$C_2H_6O+C_2H_4O_2$	50,00	50,00		20,50	24,27	25	18,38	1,01
59		75,00	25,00		21,20	25,20	25	18,85	1,01
60	$C_2H_6O+C_2H_4F_2$	50,00	50,00		18,50	20,88	25	12,84	1,01
61		25,00	75,00		17,40	18,95	25	8,91	1,01
62	$C_2H_6O+NH_3$	50,00	50,00		22,40	27,97	25	24,87	1,01
63		75,00	25,00		21,30	27,06	25	27,03	1,01
64	C_2H_6O+CO	50,00	50,00		29,00	38,49	25	32,73	1,01
65		25,00	75,00		36,70	50,28	25	37,02	1,01
66	$C_2H_4O_2+C_2H_4F_2$	50,00	50,00		19,60	19,63	25	0,15	1,01
67		75,00	25,00		20,90	21,01	25	0,53	1,01
68	$C_2H_4O_2+NH_3$	50,00	50,00		25,00	25,78	25	3,12	1,01
69		25,00	75,00		26,60	27,73	25	4,25	1,01
70	$C_2H_4O_2+CO$	50,00	50,00		33,30	34,46	25	3,48	1,01
71		75,00	25,00		26,60	27,30	25	2,62	1,01
72	$C_2H_4F_2+NH_3$	50,00	50,00		20,80	21,99	25	5,70	1,01
73		75,00	25,00		18,90	19,39	25	2,62	1,01
74	$C_2H_4F_2+CO$	50,00	50,00		28,00	28,00	25	0,00	1,01
75		25,00	75,00		40,40	40,40	25	0,01	1,01
76	NH_3+CO	50,00	50,00		42,00	42,44	25	1,05	1,01
77		75,00	25,00		34,70	35,15	25	1,30	1,01
78	$CH_4+C_3H_8+C_3H_6$	33,33	33,33	33,33	11,60	11,80	25	1,74	1,01
79	$CH_4+C_3H_8+C_2H_4O_2$	33,33	33,33	33,33	14,20	14,46	25	1,80	1,01
80	$CH_4+C_3H_8+C_2H_4F_2$	33,33	33,33	33,33	13,30	13,58	25	2,10	1,01

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
81	CH ₄ +C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ O ₂	33,33	33,33	33,33	14,80	15,12	25	2,14	1,01
82	CH ₄ +C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ F ₂	33,33	33,33	33,33	13,70	14,16	25	3,37	1,01
83	CH ₄ +C ₂ H ₄ O ₂ +C ₂ H ₄ F ₂	33,33	33,33	33,33	17,60	18,16	25	3,20	1,01
84	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ O ₂	33,33	33,33	33,33	12,70	12,76	25	0,45	1,01
85	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ F ₂	33,33	33,33	33,33	12,00	12,07	25	0,59	1,01
86	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄ O ₂ +C ₂ H ₄ F ₂	33,33	33,33	33,33	14,70	14,86	25	1,09	1,01
87	C ₃ H ₆ +C ₂ H ₄ O ₂ +C ₂ H ₄ F ₂	33,33	33,33	33,33	15,30	15,56	25	1,70	1,01
88	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ O	33,33	33,33	33,33	15,00	17,66	25	17,71	1,01
89	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄ +CO	33,33	33,33	33,33	18,30	20,61	25	12,64	1,01
90	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₆ O+CO	33,33	33,33	33,33	16,70	19,74	25	18,22	1,01
91	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ O+CO	33,33	33,33	33,33	27,50	35,84	25	30,33	1,01
(KONDO et al., 2007)									
92	i-C ₄ H ₁₀ +C ₃ H ₈	80,00	20,00		8,20	8,16	25	0,50	1,01
93		60,00	40,00		8,60	8,55	25	0,55	1,01
94		40,00	60,00		9,00	8,99	25	0,15	1,01
95		20,00	80,00		9,40	9,47	25	0,70	1,01
(WHITE, 1925b)									
96	CH ₄ +H ₂ - upward	75,00	25,00		18,50	17,86	17±4	3,45	1,01
97		50,00	50,00		26,10	23,92	17±4	8,34	1,01
98		25,00	75,00		38,30	36,22	17±4	5,44	1,01
99	CH ₄ +H ₂ - downward	75,00	25,00		16,50	16,67	17±4	1,04	1,01
100		50,00	50,00		22,30	22,48	17±4	0,79	1,01
101		25,00	75,00		34,30	34,48	17±4	0,52	1,01
102	H ₂ +NH ₃ - upward	25,00	75,00		34,50	31,69	17±4	8,13	1,01
103		50,00	50,00		45,20	39,20	17±4	13,27	1,01
104		75,00	25,00		57,00	51,37	17±4	9,87	1,01
105	H ₂ +C ₂ H ₄ - upward	95,00	5,00		56,00	70,16	17±4	25,29	1,01
106		75,00	25,00		42,00	56,90	17±4	35,48	1,01
107		50,00	50,00		36,50	46,03	17±4	26,10	1,01
108		25,00	75,00		33,50	38,64	17±4	15,35	1,01
109	H ₂ +C ₂ H ₄ - downward	75,00	25,00		34,00	37,77	17±4	11,09	1,01
110		50,00	50,00		23,50	25,36	17±4	7,90	1,01
111		25,00	75,00		18,90	19,08	17±4	0,98	1,01
112	CH ₄ +C ₂ H ₄ - upward	75,00	25,00		16,10	16,63	17±4	3,28	1,01
113		50,00	50,00		19,50	19,96	17±4	2,35	1,01
114		25,00	75,00		25,00	24,96	17±4	0,17	1,01
115	CH ₄ +C ₂ H ₄ -downward	75,00	25,00		13,70	13,71	17±4	0,07	1,01
116		50,00	50,00		14,00	14,20	17±4	1,44	1,01
117		25,00	75,00		14,80	14,73	17±4	0,47	1,01
118	CH ₄ +C ₂ H ₂ - upward	90,00	10,00		15,70	15,52	17±4	1,16	1,01
119		75,00	25,00		23,40	17,91	17±4	23,46	1,01

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
120		70,00	30,00		39,50	18,88	17±4	52,21	1,01
121		60,00	40,00		47,00	21,17	17±4	54,95	1,01
122		50,00	50,00		47,00	24,10	17±4	48,73	1,01
123		25,00	75,00		58,00	36,82	17±4	36,52	1,01
124	CH ₄ +C ₂ H ₂ -downward	75,00	25,00		15,70	16,52	17±4	5,21	1,01
125		50,00	50,00		20,40	21,93	17±4	7,48	1,01
126		25,00	75,00		31,20	32,60	17±4	4,47	1,01
127	CH ₄ +H ₂ S - upward	15,00	85,00		36,30	33,75	17±4	7,02	1,01
128		25,00	75,00		33,00	29,07	17±4	11,90	1,01
129		50,00	50,00		28,80	21,59	17±4	25,04	1,01
130		60,00	40,00		26,10	19,57	17±4	25,01	1,01
131		67,50	32,50		18,60	18,29	17±4	1,66	1,01
132		75,00	25,00		15,70	17,17	17±4	9,35	1,01
133	CH ₄ +H ₂ S - downward	25,00	75,00		19,10	17,62	17±4	7,74	1,01
134		40,00	60,00		17,20	16,53	17±4	3,89	1,01
135		50,00	50,00		15,90	15,88	17±4	0,15	1,01
136		65,00	35,00		14,20	14,99	17±4	5,53	1,01
137		75,00	25,00		13,60	14,44	17±4	6,21	1,01
138	H ₂ +H ₂ S - upward	75,00	25,00		41,30	63,75	17±4	54,37	1,01
139		50,00	50,00		40,00	55,72	17±4	39,30	1,01
140		25,00	75,00		40,40	49,48	17±4	22,48	1,01
141	H ₂ +H ₂ S - downward	90,00	10,00		50,00	58,10	17±4	16,19	1,01
142		85,00	15,00		45,50	52,46	17±4	15,30	1,01
143		75,00	25,00		38,70	43,93	17±4	13,52	1,01
144		50,00	50,00		29,00	31,24	17±4	7,73	1,01
145		25,00	75,00		23,00	24,24	17±4	5,38	1,01
146	CH ₄ +C ₅ H ₁₂ - upward	20,00	80,00		8,85	8,77	17±4	0,91	1,01
147		50,00	50,00		9,65	10,25	17±4	6,19	1,01
148		75,00	25,00		11,35	11,92	17±4	5,04	1,01
149	CH ₄ +C ₅ H ₁₂ - downward	25,00	75,00		5,30	5,45	17±4	2,91	1,01
150		50,00	50,00		6,50	6,78	17±4	4,38	1,01
151		75,00	25,00		8,75	8,97	17±4	2,56	1,01
(WIERZBA; WANG, 2006)									
152	CH ₄ +H ₂ +CO	40,00	20,00	40,00	27,00	26,84	20	0,61	1,01
153		40,00	20,00	40,00	29,50	29,55	200	0,17	1,01
154		40,00	20,00	40,00	31,50	32,04	300	1,73	1,01
155		25,00	50,00	25,00	34,80	35,32	20	1,50	1,01
156		25,00	50,00	25,00	39,00	38,73	200	0,70	1,01
157		25,00	50,00	25,00	43,20	41,59	300	3,73	1,01
158		10,00	80,00	10,00	48,10	51,66	20	7,41	1,01
159		10,00	80,00	10,00	54,40	56,18	200	3,27	1,01

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (continuação)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
160		10,00	80,00	10,00	58,60	59,24	300	1,09	1,01
161		60,00	20,00	20,00	24,00	24,79	300	3,28	1,01
162		40,00	20,00	40,00	31,50	32,04	300	1,73	1,01
163		20,00	20,00	60,00	45,10	45,31	300	0,46	1,01
164		37,50	50,00	12,50	36,50	33,61	300	7,92	1,01
165		25,00	50,00	25,00	43,20	41,59	300	3,73	1,01
166		12,50	50,00	37,50	54,10	54,54	300	0,82	1,01
167		15,00	80,00	5,00	52,50	52,18	300	0,62	1,01
168		10,00	80,00	10,00	58,60	59,24	300	1,09	1,01
169		5,00	80,00	15,00	66,90	68,50	300	2,40	1,01
170	CH ₄ +H ₂ +CO	5,00	80,00	15,00	63,20	64,60	300	2,21	1,01
171	10 min.	20,00	20,00	60,00	44,10	44,54	300	1,01	1,01
172	CH ₄ +H ₂ +CO	5,00	80,00	15,00	58,10	59,17	300	1,84	1,01
173	30 min.	20,00	20,00	60,00	42,80	43,81	300	2,36	1,01
(WIERZBA; HARRIS; KARIM, 1992)									
174	H ₂ +CH ₄	95,00	5,00		53,10	57,97	-60	9,18	0,88
175		70,00	30,00		31,30	30,06	-60	3,97	0,88
176		20,00	80,00		16,20	15,31	-60	5,48	0,88
177	H ₂ +C ₂ H ₄	70,00	30,00		35,50	45,60	-60	28,46	0,88
178		35,00	65,00		27,60	32,13	-60	16,41	0,88
179		15,00	85,00		27,00	27,49	-60	1,80	0,88
180	H ₂ +C ₃ H ₈	90,00	10,00		35,90	43,77	-60	21,93	0,88
181		70,00	30,00		22,20	24,73	-60	11,38	0,88
182		30,00	70,00		12,60	13,22	-60	4,92	0,88
(ZHAO; ROGERS; SAM MANNAN, 2009)									
183	CH ₄ + C ₃ H ₈	12,50	87,50		10,44	10,57	25	1,22	1,01
184		25,00	75,00		10,85	11,09	25	2,23	1,01
185		37,50	62,50		11,47	11,67	25	1,76	1,01
186		50,00	50,00		12,03	12,32	25	2,37	1,01
187		62,50	37,50		12,77	13,03	25	2,07	1,01
188		75,00	25,00		13,46	13,84	25	2,84	1,01
189		87,50	12,50		14,59	14,76	25	1,14	1,01
190	CH ₄ + n-C ₄ H ₁₀	12,50	87,50		8,91	8,98	25	0,80	1,01
191		25,00	75,00		9,48	9,57	25	0,97	1,01
192		37,50	62,50		10,11	10,24	25	1,33	1,01
193		50,00	50,00		10,83	11,02	25	1,75	1,01
194		62,50	37,50		11,82	11,92	25	0,86	1,01
195		75,00	25,00		12,71	12,98	25	2,15	1,01
196		87,50	12,50		14,12	14,25	25	0,95	1,01
197	CH ₄ + C ₂ H ₄	12,50	87,50		29,62	27,40	25	7,50	1,01
198		25,00	75,00		26,66	24,80	25	6,98	1,01

Tabela A.2. Limites superiores de inflamabilidade de misturas – experimentais e calculados com a Lei de Le Chatelier (conclusão)

Nº	Referência/ mistura	y_A (%)	y_B (%)	y_C (%)	LSI_{ex} (%)	LSI_{calc} (%)	$T(^{\circ}C)$	ARE (%)	P (bar)
199		37,50	62,50		23,54	22,65	25	3,79	1,01
200		50,00	50,00		20,59	20,84	25	1,22	1,01
201		62,50	37,50		18,34	19,30	25	5,25	1,01
202		75,00	25,00		17,11	17,97	25	5,05	1,01
203		87,50	12,50		16,55	16,82	25	1,61	1,01
204	CH ₄ + C ₂ H ₂	12,50	87,50		72,12	52,00	25	27,89	1,01
205		25,00	75,00		60,53	39,18	25	35,27	1,01
206		37,50	62,50		51,24	31,43	25	38,66	1,01
207		50,00	50,00		46,07	26,24	25	43,05	1,01
208		62,50	37,50		31,45	22,52	25	28,40	1,01
209		75,00	25,00		22,38	19,72	25	11,87	1,01
210		87,50	12,50		19,46	17,54	25	9,84	1,01
211	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	12,50	87,50		10,38	11,18	25	7,70	1,01
212		25,00	75,00		11,66	12,29	25	5,44	1,01
213		37,50	62,50		12,81	13,66	25	6,61	1,01
214		50,00	50,00		14,04	15,36	25	9,38	1,01
215		62,50	37,50		17,31	17,54	25	1,34	1,01
216		75,00	25,00		22,64	20,45	25	9,66	1,01
217		87,50	12,50		27,23	24,52	25	9,95	1,01
Média dos valores absolutos dos erros relativos (MVAER)								8,28%	
Coefficiente de correlação elevado ao quadrado (R²)								0,8649	

Fonte: Produção do próprio autor

APÊNDICE B
RESULTADOS OBTIDOS COM OS MÉTODOS PARA DETERMINAR
OS LIMITES DE INFLAMABILIDADE NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA
E NA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA

Importante:

Os nomes dos compostos apresentados nas Tabelas B.1 – B.8 devem ser procurados utilizando o número CAS# (*Chemical Abstracts Service*), que é único para cada composto químico. Os seguintes sites são recomendados:

- <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- <http://www.chemspider.com/>
- <http://www.chemicalbook.com/>

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
1	C ₄ H ₁₀	106-97-8	58,1	1,50	-125,6	2397,7	1453,2	1,63	8,68
2	C ₅ H ₁₂	109-66-0	72,1	1,30	-146,8	2401,4	1516,2	1,33	2,60
3	C ₅ H ₁₂	463-82-1	72,1	1,30	-167,9	2389,2	1509,0	1,34	2,76
4	C ₆ H ₁₄	110-54-3	86,2	1,05	-167,1	2404,4	1473,1	1,13	7,61
5	C ₆ H ₁₄	107-83-5	86,2	1,20	-174,3	2400,9	1610,0	1,13	5,79
6	C ₆ H ₁₄	75-83-2	86,2	1,20	-185,6	2395,4	1606,5	1,13	5,71
7	C ₇ H ₁₆	142-82-5	100,2	1,00	-187,8	2406,4	1572,7	0,98	1,89
8	C ₇ H ₁₆	591-76-4	100,2	1,00	-195,0	2403,4	1570,9	0,98	1,84
9	C ₇ H ₁₆	617-78-7	100,2	1,00	-189,7	2405,6	1572,3	0,98	1,88
10	C ₇ H ₁₆	565-59-3	100,2	1,10	-199,2	2401,6	1674,5	0,98	10,73
11	C ₇ H ₁₆	108-08-7	100,2	1,00	-202,1	2400,4	1569,1	0,98	1,78
12	C ₇ H ₁₆	464-06-2	100,2	1,00	-204,8	2399,2	1568,4	0,98	1,76
13	C ₈ H ₁₈	111-65-9	114,2	0,80	-208,7	2407,8	1474,2	0,87	8,45
14	C ₈ H ₁₈	592-27-8	114,2	0,90	-215,5	2405,3	1594,5	0,87	3,54
15	C ₈ H ₁₈	589-81-1	114,2	0,90	-212,6	2406,4	1595,2	0,87	3,56
16	C ₈ H ₁₈	619-99-8	114,2	0,90	-210,9	2407,0	1595,5	0,87	3,58
17	C ₈ H ₁₈	590-73-8	114,2	0,90	-224,7	2401,9	1592,4	0,87	3,47
18	C ₈ H ₁₈	589-43-5	114,2	0,90	-219,4	2403,9	1593,6	0,87	3,51
19	C ₈ H ₁₈	592-13-2	114,2	0,90	-222,6	2402,7	1592,9	0,87	3,48
20	C ₈ H ₁₈	540-84-1	114,2	0,95	-224,1	2402,1	1651,8	0,87	8,55
21	C ₉ H ₂₀	111-84-2	128,3	0,70	-228,3	2409,4	1454,1	0,78	11,18
22	C ₉ H ₂₀	3522-94-9	128,3	0,80	-253,1	2401,2	1585,8	0,78	2,51
23	C ₁₀ H ₂₂	7154-80-5	142,3	0,70	-304,8	2393,7	1546,7	0,71	1,37
24	C ₉ H ₂₀	1070-87-7	128,3	0,85	-280,0	2392,3	1646,4	0,78	8,03
25	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	142,3	0,70	-249,7	2410,2	1556,6	0,71	0,89
26	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	170,3	0,60	-290,9	2411,7	1580,0	0,60	0,52
27	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	184,4	0,60	-311,5	2412,3	1665,2	0,55	7,59
28	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	198,4	0,50	-332,1	2412,8	1545,8	0,52	3,60
29	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	226,4	0,50	-374,9	2413,3	1687,7	0,46	8,32
30	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	240,5	0,50	-393,9	2413,9	1756,9	0,43	13,26
31	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	254,5	0,40	-414,6	2414,2	1569,3	0,41	2,93
32	C ₁₀ H ₂₂	15869-87-1	142,3	0,70	-313,1	2391,2	1545,2	0,71	1,44
33	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	282,5	0,40	-455,8	2414,8	1682,6	0,37	6,43
34	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0	310,6	0,40	-682,1	2389,5	1774,3	0,35	12,56
35	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5	324,6	0,40	-710,7	2389,7	1827,4	0,34	15,89
36	C ₂₆ H ₅₄	630-01-3	366,7	0,30	-796,6	2390,2	1632,9	0,30	0,85
37	C ₂₇ H ₅₆	593-49-7	380,7	0,30	-825,2	2390,4	1674,3	0,29	2,35
38	C ₂₈ H ₅₈	630-02-4	394,8	0,30	-853,8	2390,5	1715,3	0,28	5,33
39	C ₁₀ H ₂₂	5911-04-6	142,3	0,70	-303,6	2394,0	1546,9	0,71	1,36
40	C ₁₀ H ₂₂	871-83-0	142,3	0,70	-311,9	2391,5	1545,4	0,71	1,43

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
41	C ₁₀ H ₂₂	15869-85-9	142,3	0,70	-310,0	2392,1	1545,7	0,71	1,42
42	C ₁₆ H ₃₄	4390-04-9	226,4	0,50	-476,9	2393,9	1674,9	0,46	7,44
43	C ₉ H ₂₀	3221-61-2	128,3	0,80	-280,6	2392,1	1580,2	0,78	2,04
44	C ₉ H ₂₀	2216-33-3	128,3	0,85	-278,5	2392,8	1646,7	0,78	8,05
45	C ₉ H ₂₀	15869-80-4	128,3	0,80	-275,5	2393,8	1581,3	0,78	2,32
46	C ₁₂ H ₂₆	1002-43-3	170,3	0,60	-355,2	2395,5	1570,2	0,60	0,05
47	C ₅ H ₁₀	287-92-3	70,1	1,40	-76,4	2436,1	1543,0	1,41	1,03
48	C ₆ H ₁₂	96-37-7	84,2	1,20	-106,0	2428,7	1565,9	1,19	1,12
49	C ₇ H ₁₄	1640-89-7	98,2	1,10	-127,1	2427,1	1636,2	1,02	7,04
50	C ₇ H ₁₄	1638-26-2	98,2	1,10	-138,3	2422,2	1633,1	1,02	6,96
51	C ₈ H ₁₆	2040-96-2	112,2	0,95	-147,6	2426,2	1619,6	0,90	5,35
52	C ₈ H ₁₆	1678-91-7	112,2	0,90	-172,6	2416,5	1555,5	0,90	0,11
53	C ₉ H ₁₈	696-29-7	126,2	0,80	-239,5	2400,9	1545,1	0,81	0,97
54	C ₁₆ H ₃₂	1795-16-0	224,4	0,50	-336,9	2418,1	1666,2	0,47	6,70
55	C ₈ H ₁₆	292-64-8	112,2	0,90	-126,1	2434,6	1566,3	0,90	0,26
56	C ₉ H ₂₀	1072-05-5	128,3	0,80	-286,1	2390,3	1579,1	0,78	2,23
57	C ₂ H ₄	74-85-1	28,1	2,30	52,5	2564,8	1229,5	3,42	48,82
58	C ₃ H ₆	115-07-1	42,1	2,00	20,4	2504,6	1433,1	2,31	15,66
59	C ₄ H ₈	106-98-9	56,1	1,60	-0,6	2483,0	1480,7	1,75	9,36
60	C ₄ H ₈	590-18-1	56,1	1,60	-7,7	2477,5	1477,7	1,75	9,41
61	C ₅ H ₁₀	109-67-1	70,1	1,40	-22,0	2469,9	1562,8	1,41	0,66
62	C ₅ H ₁₀	646-04-8	70,1	1,50	-32,0	2463,6	1634,5	1,41	5,99
63	C ₅ H ₁₀	563-46-2	70,1	1,40	-35,1	2461,7	1558,1	1,41	0,75
64	C ₅ H ₁₀	513-35-9	70,1	1,40	-41,5	2457,8	1555,7	1,41	0,79
65	C ₆ H ₁₂	592-41-6	84,2	1,20	-42,0	2461,8	1585,8	1,18	1,58
66	C ₆ H ₁₂	7688-21-3	84,2	1,24	-47,0	2459,2	1620,1	1,18	4,72
67	C ₆ H ₁₂	7642-09-3	84,2	1,20	-45,9	2459,8	1584,6	1,18	1,56
68	C ₆ H ₁₂	13269-52-8	84,2	1,20	-49,3	2458,0	1583,5	1,18	1,53
69	C ₆ H ₁₂	763-29-1	84,2	1,20	-90,0	2437,0	1570,9	1,19	1,24
70	C ₆ H ₁₂	691-37-2	84,2	1,20	-80,0	2442,1	1574,0	1,18	1,31
71	C ₆ H ₁₂	625-27-4	84,2	1,20	-98,5	2432,5	1568,3	1,19	1,18
72	C ₇ H ₁₄	3769-23-1	98,2	1,10	-101,5	2438,5	1643,4	1,02	7,23
73	C ₆ H ₁₂	691-38-3	84,2	1,20	-87,0	2438,5	1571,8	1,18	1,26
74	C ₆ H ₁₂	674-76-0	84,2	1,20	-91,6	2436,1	1570,4	1,19	1,23
75	C ₆ H ₁₂	563-78-0	84,2	1,20	-95,6	2434,1	1569,2	1,19	1,20
76	C ₆ H ₁₂	563-79-1	84,2	1,20	-102,4	2430,5	1567,0	1,19	1,15
77	C ₇ H ₁₄	3404-71-5	98,2	1,00	-109,9	2434,8	1538,1	1,02	2,12
78	C ₇ H ₁₄	592-76-7	98,2	1,00	-98,4	2439,9	1541,1	1,02	2,03
79	C ₇ H ₁₄	6443-92-1	98,2	1,10	-105,1	2436,9	1642,4	1,02	7,20
80	C ₇ H ₁₄	6094-02-6	98,2	1,00	-112,6	2433,6	1537,4	1,02	2,14

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
81	C ₈ H ₁₆	3404-58-8	112,2	0,93	-124,6	2435,2	1601,9	0,90	3,49
82	C ₇ H ₁₄	594-56-9	98,2	1,00	-117,7	2431,3	1536,0	1,02	2,18
83	C ₈ H ₁₆	111-66-0	112,2	0,80	-122,0	2436,2	1447,3	0,90	12,17
84	C ₈ H ₁₆	107-39-1	112,2	0,90	-146,2	2426,8	1561,6	0,90	0,10
85	C ₅ H ₈	142-29-0	68,1	1,50	4,3	2483,4	1566,7	1,51	0,34
86	C ₆ H ₁₀	110-83-8	82,1	1,20	-38,2	2459,9	1520,7	1,25	4,08
87	C ₈ H ₁₆	14919-01-8	112,2	0,90	-134,4	2431,4	1564,3	0,90	0,20
88	C ₈ H ₁₆	14850-23-8	112,2	0,90	-134,6	2431,3	1564,3	0,90	0,20
89	C ₈ H ₁₆	14850-22-7	112,2	0,90	-129,1	2433,4	1565,6	0,90	0,24
90	C ₆ H ₁₀	693-89-0	82,1	1,30	-36,4	2460,9	1606,9	1,25	3,93
91	C ₆ H ₁₀	1759-81-5	82,1	1,30	-17,7	2471,3	1613,1	1,25	4,05
92	C ₈ H ₁₆	16746-86-4	112,2	0,90	-136,0	2430,7	1564,0	0,90	0,19
93	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136,2	0,70	-54,5	2462,2	1475,6	0,77	9,93
94	C ₄ H ₆	590-19-2	54,1	2,00	162,2	2618,4	1703,0	1,89	5,60
95	C ₄ H ₆	106-99-0	54,1	2,00	108,8	2572,8	1675,3	1,89	5,34
96	C ₅ H ₈	1574-41-0	68,1	1,60	82,7	2536,0	1670,2	1,50	6,37
97	C ₅ H ₈	591-93-5	68,1	1,60	106,3	2551,8	1680,0	1,50	6,50
98	C ₆ H ₁₀	592-42-7	82,1	1,30	85,0	2527,9	1647,6	1,24	4,70
99	C ₅ H ₈	598-25-4	68,1	1,60	129,1	2567,1	1689,4	1,49	6,63
100	C ₅ H ₆	542-92-7	66,1	1,70	139,0	2578,6	1675,8	1,60	5,65
101	C ₁₂ H ₁₈	706-31-0	162,3	0,70	30,0	2488,2	1663,8	0,65	6,79
102	C ₈ H ₁₂	111-78-4	108,2	1,00	24,0	2490,0	1613,9	0,97	3,24
103	C ₄ H ₄	689-97-4	52,1	2,20	230,0	2694,7	1742,8	2,06	6,35
104	C ₁₄ H ₁₀	501-65-5	178,2	0,70	312,0	2563,3	1697,0	0,65	7,57
105	C ₉ H ₁₆	3452-09-3	124,2	0,80	62,3	2504,3	1563,6	0,82	2,37
106	C ₁₀ H ₁₈	764-93-2	138,2	0,70	41,9	2495,6	1532,4	0,74	5,33
107	C ₇ H ₈	108-88-3	92,1	1,20	50,1	2502,9	1598,2	1,17	2,20
108	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106,2	1,00	-12,5	2471,8	1549,4	1,01	1,49
109	C ₈ H ₁₀	108-38-3	106,2	1,10	-25,4	2465,9	1650,8	1,02	7,66
110	C ₉ H ₁₂	103-65-1	120,2	0,88	-38,4	2463,0	1550,4	0,89	1,51
111	C ₉ H ₁₂	98-82-8	120,2	0,88	-41,2	2461,9	1549,7	0,89	1,53
112	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120,2	0,90	-48,8	2458,9	1572,0	0,89	0,68
113	C ₉ H ₁₂	526-73-8	120,2	0,80	-58,6	2455,1	1448,6	0,89	11,81
114	C ₉ H ₁₂	95-63-6	120,2	0,88	-61,9	2453,8	1545,0	0,89	1,67
115	C ₁₀ H ₁₄	104-51-8	134,2	0,80	-62,9	2456,8	1570,6	0,80	0,22
116	C ₁₀ H ₁₄	538-93-2	134,2	0,80	-69,9	2454,3	1569,1	0,80	0,17
117	C ₁₀ H ₁₄	98-06-6	134,2	0,70	-70,8	2454,0	1432,8	0,80	14,10
118	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	134,2	0,70	-78,0	2451,5	1431,4	0,80	14,16
119	C ₁₀ H ₁₄	135-01-3	134,2	0,80	-68,5	2454,8	1569,4	0,80	0,18
120	C ₁₀ H ₁₄	105-05-5	134,2	0,80	-72,8	2453,3	1568,5	0,80	0,15
121	C ₁₀ H ₁₄	488-23-3	134,2	0,80	-90,2	2447,2	1564,9	0,80	0,02

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
122	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	134,2	0,80	-98,7	2444,2	1563,2	0,80	0,04
123	C ₁₄ H ₂₂	1012-72-2	190,3	0,60	-188,9	2434,7	1644,4	0,56	5,88
124	C ₁₂ H ₁₈	99-62-7	162,3	0,70	-132,3	2441,8	1634,8	0,66	5,62
125	C ₁₂ H ₁₈	87-85-4	162,3	0,70	-142,0	2439,1	1633,1	0,66	5,55
126	C ₁₃ H ₂₀	1078-71-3	176,3	0,70	-140,6	2443,2	1735,7	0,61	13,18
127	C ₁₆ H ₂₆	104-72-3	218,4	0,60	-217,5	2435,3	1813,2	0,49	17,82
128	C ₁₂ H ₁₆	827-52-1	160,3	0,70	-79,1	2454,8	1606,5	0,68	3,07
129	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	154,2	0,60	98,2	2505,8	1370,6	0,74	23,08
130	C ₁₈ H ₁₄	92-06-8	230,3	0,50	165,6	2509,7	1582,8	0,51	1,68
131	C ₁₄ H ₁₄	612-00-0	182,3	0,60	-250,0	2406,4	1503,5	0,63	5,16
132	C ₁₃ H ₁₂	101-81-5	168,2	0,60	97,1	2503,3	1465,4	0,67	12,03
133	C ₁₄ H ₁₄	103-29-7	182,3	0,60	52,6	2489,4	1551,1	0,62	3,09
134	C ₁₉ H ₁₆	519-73-3	244,3	0,50	167,7	2508,4	1658,4	0,48	4,72
135	C ₁₁ H ₁₆	538-68-1	148,2	0,80	-89,5	2451,1	1684,3	0,72	9,73
136	C ₁₂ H ₁₈	1077-16-3	162,3	0,70	-115,0	2446,8	1637,9	0,66	5,74
137	C ₁₅ H ₂₄	1081-77-2	204,4	0,60	-190,4	2437,8	1731,7	0,53	12,37
138	C ₁₇ H ₂₈	6742-54-7	232,4	0,60	-241,2	2433,7	1893,5	0,46	22,62
139	C ₁₉ H ₃₂	123-02-4	260,5	0,50	288,7	2531,3	1880,8	0,40	20,75
140	C ₁₈ H ₃₀	123-01-3	246,4	0,60	-264,8	2432,3	1972,1	0,44	26,85
141	C ₁₀ H ₁₄	934-74-7	134,2	0,80	-87,8	2448,0	1565,4	0,80	0,04
142	C ₁₀ H ₁₄	2870-04-4	134,2	0,80	-80,1	2450,7	1567,0	0,80	0,09
143	C ₁₀ H ₁₄	874-41-9	134,2	0,80	-84,1	2449,3	1566,2	0,80	0,06
144	C ₁₀ H ₁₄	934-80-5	134,2	0,80	-86,0	2448,7	1565,8	0,80	0,05
145	C ₁₈ H ₂₂	1889-67-4	238,4	0,50	-39,3	2469,2	1665,0	0,47	6,20
146	C ₁₀ H ₁₂	768-00-3	132,2	0,90	96,2	2512,2	1691,4	0,82	8,95
147	C ₁₀ H ₁₄	1074-17-5	134,2	0,80	-72,5	2453,4	1568,6	0,80	0,15
148	C ₈ H ₈	100-42-5	104,1	1,10	103,4	2524,5	1627,7	1,06	4,04
149	C ₉ H ₁₀	766-90-5	118,2	1,00	121,4	2526,5	1680,1	0,92	7,86
150	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128,2	0,88	77,0	2503,7	1564,7	0,89	0,60
151	C ₁₁ H ₁₀	90-12-0	142,2	0,80	56,2	2494,0	1584,4	0,79	0,94
152	C ₁₂ H ₁₂	1127-76-0	156,2	0,70	-270,0	2388,5	1494,2	0,73	4,47
153	C ₁₀ H ₁₂	119-64-2	132,2	0,80	-28,6	2466,5	1533,5	0,83	3,28
154	C ₁₄ H ₁₆	1634-09-9	184,3	0,60	-370,0	2378,2	1518,2	0,62	3,25
155	C ₁₂ H ₁₂	582-16-1	156,2	0,70	-5,4	2473,2	1542,9	0,72	2,74
156	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	202,3	0,60	190,2	2520,6	1622,5	0,59	2,31
157	C ₁₃ H ₁₄	2765-18-6	170,3	0,70	-300,0	2388,7	1595,4	0,67	4,35
158	C ₁₀ H ₁₀	2177-47-1	130,2	0,90	60,8	2498,3	1634,8	0,85	5,21
159	C ₂₆ H ₂₀	632-51-9	332,4	0,30	311,5	2520,9	1437,4	0,36	20,36
160	C ₁₄ H ₁₂	645-49-8	180,2	0,70	179,9	2524,4	1710,7	0,63	9,72
200	C ₈ H ₁₈	564-02-3	114,2	1,00	-220,1	2403,6	1711,3	0,87	13,15
201	C ₈ H ₁₈	565-75-3	114,2	1,00	-217,4	2404,6	1711,9	0,87	13,17

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
202	C ₈ H ₁₈	594-82-1	114,2	0,90	-226,2	2401,4	1592,0	0,87	3,46
203	C ₉ H ₂₀	7154-79-2	128,3	0,80	-278,3	2392,8	1580,7	0,78	2,30
204	C ₉ H ₂₀	16747-38-9	128,3	0,80	-277,9	2393,0	1580,8	0,78	2,30
205	C ₁₀ H ₂₂	13475-81-5	142,3	0,70	-303,5	2394,0	1546,9	0,71	1,36
206	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	338,7	0,30	-739,3	2389,9	1548,5	0,32	8,07
207	C ₈ H ₁₆	16747-50-5	112,2	0,90	-193,8	2408,3	1550,6	0,90	0,27
208	C ₉ H ₁₈	2040-95-1	126,2	0,80	-214,2	2409,6	1550,3	0,81	0,76
209	C ₁₀ H ₂₀	78-01-3	140,3	0,80	-277,1	2397,4	1656,1	0,73	8,57
210	C ₉ H ₂₀	16747-32-3	128,3	0,80	-272,7	2394,7	1581,8	0,78	2,35
211	C ₇ H ₁₄	4038-04-4	98,2	1,00	-98,5	2439,8	1541,0	1,02	2,03
212	C ₈ H ₁₆	107-40-4	112,2	0,90	-142,4	2428,3	1562,5	0,90	0,13
213	C ₈ H ₁₆	5026-76-6	112,2	0,90	-129,5	2433,3	1565,5	0,90	0,24
214	C ₆ H ₁₀	5194-51-4	82,1	1,30	44,0	2505,3	1633,8	1,24	4,45
215	C ₈ H ₁₄	764-13-6	110,2	1,00	-63,1	2456,0	1645,5	0,93	6,81
216	C ₆ H ₈	592-57-4	80,1	1,40	71,4	2520,5	1654,5	1,32	6,04
217	C ₆ H ₈	628-41-1	80,1	1,40	66,1	2517,3	1652,6	1,32	6,01
218	C ₆ H ₁₀	928-49-4	82,1	1,10	105,4	2539,2	1475,2	1,24	12,47
219	C ₆ H ₁₀	693-02-7	82,1	1,10	122,3	2548,5	1480,2	1,24	12,34
220	C ₈ H ₁₄	629-05-0	110,2	0,80	80,7	2514,5	1444,6	0,92	15,24
221	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	134,2	0,80	-73,3	2453,1	1568,4	0,80	0,14
222	C ₁₂ H ₁₈	7364-19-4	162,3	0,70	-131,5	2442,1	1634,9	0,66	5,62
223	C ₁₂ H ₁₈	42205-08-3	162,3	0,70	-130,3	2442,4	1635,1	0,66	5,63
224	C ₁₄ H ₂₂	38842-05-6	190,3	0,60	-196,4	2432,8	1643,3	0,57	5,83
225	C ₁₆ H ₂₆	605-01-6	218,4	0,50	-258,1	2426,8	1596,1	0,49	1,05
226	C ₁₈ H ₁₄	92-94-4	230,3	0,50	150,3	2506,3	1580,8	0,51	1,77
227	C ₁₀ H ₁₄	1074-55-1	134,2	0,80	-75,1	2452,5	1568,1	0,80	0,13
228	C ₂₀ H ₁₈	1520-42-9	258,4	0,50	130,2	2499,4	1727,4	0,45	10,12
229	C ₂₅ H ₂₀	630-76-2	320,4	0,40	247,2	2512,5	1708,4	0,37	6,89
230	C ₈ H ₆	536-74-3	102,1	1,20	284,3	2616,7	1721,1	1,10	8,58
231	C ₁₈ H ₁₂	218-01-9	228,3	0,50	145,3	2504,7	1552,4	0,52	4,42
232	C ₇ H ₁₄	3524-73-0	98,2	1,10	-100,0	2439,2	1643,8	1,02	7,24
233	C ₉ H ₁₈	4588-18-5	126,2	0,80	-165,1	2426,6	1560,4	0,80	0,35
234	C ₁₂ H ₈	208-96-8	152,2	0,80	190,8	2537,3	1645,8	0,76	5,01
235	C ₁₀ H ₁₆	281-23-2	136,2	0,70	-192,5	2415,8	1450,1	0,78	11,10
236	C ₁₂ H ₂₀	702-79-4	164,3	0,66	-287,0	2401,7	1580,2	0,65	0,86
237	C ₈ H ₁₂	694-92-8	108,2	0,90	4,4	2481,6	1497,0	0,97	7,66
238	C ₇ H ₁₀	498-66-8	94,2	1,00	29,7	2493,8	1462,5	1,12	11,58
239	C ₁₈ H ₁₂	92-24-0	228,3	0,50	206,7	2518,9	1560,4	0,52	4,10
240	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	136,2	0,70	-75,0	2455,3	1471,8	0,77	10,11

Tabla B.1. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	$VAER$ (%)
241	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	136,2	0,80	-16,4	2475,0	1623,8	0,77	4,09
242	C ₉ H ₁₈	13151-06-9	126,2	0,80	-154,5	2430,2	1562,6	0,80	0,27
243	C ₁₀ H ₂₀	2980-71-4	140,3	0,70	-188,7	2424,9	1529,2	0,73	3,72
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de correlação									5,30 %
Coefficiente de correlação (R²) do conjunto de correlação									0,9590

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.2. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
1	C ₅ H ₁₂	78-78-4	72,1	1,30	-153,7	2397,4	1513,8	1,33	2,66
2	C ₆ H ₁₄	96-14-0	86,2	1,20	-171,6	2402,2	1610,8	1,13	5,81
3	C ₆ H ₁₄	79-29-8	86,2	1,20	-177,8	2399,2	1608,9	1,13	5,76
4	C ₇ H ₁₆	589-34-4	100,2	1,00	-192,3	2404,5	1571,6	0,98	1,86
5	C ₇ H ₁₆	590-35-2	100,2	1,00	-206,2	2398,6	1568,0	0,98	1,75
6	C ₇ H ₁₆	562-49-2	100,2	1,00	-201,5	2400,6	1569,2	0,98	1,79
7	C ₈ H ₁₈	589-53-7	114,2	0,90	-212,1	2406,6	1595,3	0,87	3,57
8	C ₈ H ₁₈	584-94-1	114,2	0,90	-213,9	2405,9	1594,9	0,87	3,55
9	C ₈ H ₁₈	583-48-2	114,2	0,90	-213,0	2406,2	1595,1	0,87	3,56
10	C ₉ H ₂₀	16747-30-1	128,3	0,80	-280,2	2392,2	1580,3	0,78	2,28
11	C ₁₀ H ₂₂	1071-81-4	142,3	0,70	-323,5	2388,0	1543,3	0,71	1,54
12	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	156,3	0,70	-270,3	2411,0	1656,4	0,65	7,61
13	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	212,4	0,50	-354,8	2412,8	1617,3	0,49	2,74
14	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	268,5	0,40	-435,1	2414,5	1626,4	0,39	2,00
15	C ₂₁ H ₄₄	629-94-7	296,6	0,40	-653,5	2389,2	1720,3	0,36	8,91
16	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	352,7	0,30	-767,9	2390,1	1590,9	0,31	4,32
17	C ₂₉ H ₆₀	630-03-5	408,8	0,30	-882,4	2390,7	1755,9	0,28	8,10
18	C ₁₀ H ₂₂	17301-94-9	142,3	0,70	-304,1	2393,9	1546,8	0,71	1,36
19	C ₉ H ₂₀	2216-34-4	128,3	0,85	-279,6	2392,4	1646,5	0,78	8,04
20	C ₉ H ₂₀	1071-26-7	128,3	0,80	-288,2	2389,6	1578,7	0,78	2,22
21	C ₈ H ₁₆	3875-51-2	112,2	0,90	-190,1	2409,7	1551,4	0,90	0,25
22	C ₅ H ₁₀	627-20-3	70,1	1,50	-28,0	2466,1	1636,1	1,41	6,01
23	C ₅ H ₁₀	563-45-1	70,1	1,50	-25,5	2467,7	1637,0	1,41	6,03
24	C ₆ H ₁₂	4050-45-7	84,2	1,24	-51,0	2457,1	1618,8	1,18	4,70
25	C ₆ H ₁₂	760-20-3	84,2	1,20	-78,2	2443,1	1574,5	1,18	1,32
26	C ₆ H ₁₂	922-62-3	84,2	1,20	-94,5	2434,6	1569,5	1,19	1,21
27	C ₆ H ₁₂	760-21-4	84,2	1,20	-87,1	2438,5	1571,8	1,18	1,26
28	C ₆ H ₁₂	558-37-2	84,2	1,20	-88,3	2437,8	1571,4	1,18	1,25
29	C ₇ H ₁₄	14686-14-7	98,2	1,10	-109,3	2435,0	1641,2	1,02	7,17
30	C ₇ H ₁₄	3404-61-3	98,2	1,00	-101,1	2438,7	1540,4	1,02	2,05
31	C ₈ H ₁₆	13151-05-8	112,2	0,93	-126,1	2434,6	1601,5	0,90	3,48
32	C ₇ H ₁₄	7642-10-6	98,2	1,10	-104,4	2437,2	1642,6	1,02	7,21
33	C ₈ H ₁₆	1632-16-2	112,2	0,90	-136,4	2430,6	1563,9	0,90	0,18
34	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	154,3	0,50	-200,8	2426,8	1301,6	0,66	32,49
35	C ₈ H ₁₆	7642-15-1	112,2	0,90	-128,5	2433,6	1565,7	0,90	0,24
36	C ₆ H ₁₀	1120-62-3	82,1	1,30	-24,9	2467,3	1610,7	1,25	4,01
37	C ₅ H ₈	591-95-7	68,1	1,50	140,6	2574,8	1620,0	1,49	0,47

Tabla B.2. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
38	C ₅ H ₈	2004-70-8	68,1	1,60	75,8	2531,4	1667,4	1,50	6,33
39	C ₅ H ₈	591-96-8	68,1	1,60	133,0	2569,7	1691,0	1,49	6,65
40	C ₈ H ₁₀	95-47-6	106,2	0,90	-24,4	2466,4	1439,0	1,02	12,85
41	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106,2	1,10	-24,4	2466,4	1651,0	1,02	7,67
42	C ₉ H ₁₂	611-14-3	120,2	0,90	-46,5	2459,8	1572,5	0,89	0,69
43	C ₉ H ₁₂	622-96-8	120,2	0,90	-49,9	2458,5	1571,7	0,89	0,67
44	C ₉ H ₁₂	108-67-8	120,2	0,88	-63,4	2453,2	1544,6	0,89	1,68
45	C ₁₀ H ₁₄	135-98-8	134,2	0,80	-66,0	2455,7	1570,0	0,80	0,19
46	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	134,2	0,80	-78,7	2451,2	1567,3	0,80	0,10
47	C ₁₀ H ₁₄	141-93-5	134,2	0,80	-73,5	2453,0	1568,4	0,80	0,14
48	C ₁₀ H ₁₄	527-53-7	134,2	0,80	-96,4	2445,0	1563,6	0,80	0,02
49	C ₁₁ H ₁₆	700-12-9	148,2	0,70	-139,7	2435,3	1528,2	0,72	3,56
50	C ₁₂ H ₁₈	877-44-1	162,3	0,70	-134,1	2441,3	1634,5	0,66	5,60
51	C ₁₈ H ₁₄	84-15-1	230,3	0,50	179,8	2512,9	1584,7	0,51	1,59
52	C ₁₄ H ₂₂	2189-60-8	190,3	0,70	-166,1	2440,2	1831,0	0,56	19,48
53	C ₂₀ H ₃₄	1459-10-5	274,5	0,50	-311,5	2430,0	1876,7	0,40	20,77
54	C ₁₀ H ₁₄	1758-88-9	134,2	0,80	-84,8	2449,1	1566,0	0,80	0,06
55	C ₁₀ H ₁₄	933-98-2	134,2	0,80	-80,5	2450,6	1566,9	0,80	0,09
56	C ₁₀ H ₁₄	1074-43-7	134,2	0,80	-76,2	2452,1	1567,8	0,80	0,12
57	C ₉ H ₁₀	873-66-5	118,2	1,00	15,0	2482,3	1652,7	0,93	7,26
58	C ₁₁ H ₁₀	91-57-6	142,2	0,80	44,9	2490,0	1582,1	0,79	0,88
59	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	156,2	0,70	-5,7	2473,1	1542,8	0,72	2,74
60	C ₁₄ H ₁₂	103-30-0	180,2	0,70	136,9	2512,2	1702,9	0,63	9,50
61	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	136,2	0,80	-236,0	2401,1	1578,6	0,78	2,46
62	C ₁₀ H ₂₂	15869-89-3	142,3	0,70	-308,4	2392,6	1546,0	0,71	1,40
63	C ₁₀ H ₂₂	1072-16-8	142,3	0,70	-311,3	2391,7	1545,5	0,71	1,43
64	C ₁₂ H ₂₄	7206-26-0	168,3	0,60	-233,7	2423,0	1556,2	0,61	1,75
65	C ₁₀ H ₁₈	493-01-6	138,25	0,70	-169,2	2427,5	1493,9	0,75	7,12
66	C ₇ H ₁₄	108-87-2	98,18	1,20	-154,8	2414,8	1727,9	1,02	14,61
67	C ₈ H ₁₈	1067-08-9	114,2	0,90	-215,0	2405,5	1594,6	0,87	3,55
68	C ₈ H ₁₈	560-21-4	114,2	1,00	-216,4	2405,0	1712,2	0,87	13,18
69	C ₉ H ₂₀	1186-53-4	128,3	0,85	-277,7	2393,0	1646,9	0,78	8,05
70	C ₁₀ H ₂₀	13990-93-7	140,3	0,78	-266,1	2400,9	1630,2	0,73	5,83
71	C ₉ H ₂₀	1068-87-7	128,3	0,80	-269,7	2395,7	1582,4	0,78	2,37
72	C ₁₅ H ₃₀	74392-36-2	210,4	0,35	-319,5	2417,4	1256,7	0,50	43,68
73	C ₆ H ₁₀	5194-50-3	82,1	1,30	48,0	2507,5	1635,2	1,24	4,47
74	C ₆ H ₁₀	764-35-2	82,1	1,10	107,7	2540,4	1475,9	1,24	12,45
75	C ₁₂ H ₁₈	100-18-5	162,3	0,70	-132,3	2441,8	1634,8	0,66	5,62
76	C ₂₆ H ₂₂	632-50-8	334,5	0,40	220,0	2506,9	1764,1	0,36	11,04
77	C ₂₀ H ₁₆	58-72-0	256,3	0,40	233,4	2519,7	1469,7	0,46	14,24

Tabla B.2. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
78	C ₈ H ₁₆	15870-10-7	112,2	0,90	-134,2	2431,4	1564,4	0,90	0,20
79	C ₁₀ H ₂₀	7058-01-7	140,3	0,74	-263,7	2401,6	1573,6	0,73	1,80
80	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	136,2	0,70	-7,7	2477,9	1484,2	0,77	9,54
81	C ₁₀ H ₂₀	26741-24-2	140,3	0,70	-180,2	2427,6	1530,7	0,73	3,64
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de teste									5,38%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de teste									0,9583
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de total									5,32%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de total									0,9591

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
1	C ₆ H ₁₄ O ₂	105-57-7	118,1	1,60	-453,6	2393,8	1829,1	1,20	24,88
2	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44,0	4,00	-170,7	2427,6	1550,5	3,92	2,09
3	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60,0	4,00	-433,0	2174,0	1259,1	4,69	17,31
4	C ₄ H ₆ O ₃	108-24-7	102,1	2,70	-572,5	2314,9	1564,8	2,49	7,91
5	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58,1	2,60	-215,7	2397,5	1544,8	2,53	2,52
6	C ₃ H ₄ O	107-02-8	56,0	2,80	-81,8	2550,9	1568,5	2,91	3,76
7	C ₇ H ₁₄ O ₂	628-63-7	130,1	1,00	-383,3	2433,4	1456,7	1,07	6,95
8	C ₅ H ₁₂ O	71-41-0	88,1	1,20	-295,7	2391,7	1227,1	1,39	15,42
9	C ₅ H ₁₂ O	75-85-4	88,1	1,30	-329,3	2371,5	1217,9	1,39	7,23
10	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	116,1	1,40	-485,6	2367,2	1589,8	1,29	7,56
11	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	74,1	1,70	-277,0	2383,6	1324,2	1,71	0,60
12	C ₄ H ₁₀ O	78-92-2	74,1	1,70	-293,1	2371,6	1499,3	1,72	0,90
13	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1	100,1	1,20	-291,2	2401,6	1502,0	1,24	3,30
14	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	86,1	2,00	-364,0	2394,5	1116,4	2,25	12,40
15	C ₄ H ₈ O	123-72-8	72,1	1,90	-211,8	2423,4	1266,0	1,87	1,81
16	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	88,1	2,00	-475,9	2310,4	1461,4	2,04	1,99
17	C ₁₀ H ₁₆ O	76-22-2	152,2	0,60	-267,0	2436,2	1292,9	0,80	32,57
18	C ₇ H ₈ O	108-39-4	108,1	1,06	-132,3	2479,6	1410,6	1,26	18,76
19	C ₄ H ₆ O	4170-30-3	70,1	2,10	-109,7	2505,7	1602,8	2,05	2,25
20	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	98,1	1,10	-226,1	2430,6	1372,9	1,32	19,69
21	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-42-2	116,1	1,40	-486,2	2366,9	1878,4	1,29	7,55
22	C ₉ H ₁₈ O	108-83-8	142,2	0,79	-357,7	2406,0	1503,6	0,83	4,64
23	C ₆ H ₁₄ O	108-20-3	102,1	1,40	-318,0	2395,4	1729,3	1,17	16,73
24	C ₄ H ₈ O ₂	123-91-1	88,1	2,00	-315,3	2450,3	1543,1	1,98	0,91
25	C ₂ H ₆ O	64-17-5	46,0	3,30	-234,0	2353,1	1494,4	3,25	1,45
26	C ₅ H ₁₂ O	628-32-0	88,1	1,70	-272,2	2405,9	1756,0	1,38	18,89
27	C ₃ H ₆ O ₂	109-94-4	74,1	2,70	-361,7	2381,3	1469,8	2,80	3,74
28	C ₅ H ₁₀ O ₂	105-37-3	102,1	2,00	-466,5	2354,7	1754,9	1,58	20,97
29	C ₄ H ₈ O	109-92-2	72,1	1,70	-140,2	2482,1	1472,2	1,84	8,36
30	C ₄ H ₄ O	110-00-9	68,1	2,00	-27,7	2587,9	1481,4	2,32	16,24
31	C ₅ H ₆ O ₂	98-00-0	98,1	1,80	-212,0	2529,2	1560,5	1,83	1,70
32	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	130,1	1,10	-536,5	2360,8	1509,2	1,10	0,20
33	C ₄ H ₆ O ₂	96-33-3	86,1	2,50	-333,0	2424,8	1781,5	2,24	10,57
34	C ₆ H ₁₄ O	108-11-2	102,1	1,00	-344,1	2382,2	1374,0	1,17	17,19
35	C ₆ H ₁₂ O	591-78-6	100,1	1,20	-279,8	2407,7	1505,5	1,24	3,07
36	C ₃ H ₈ O ₂	109-86-4	76,1	2,50	-376,9	2383,3	1524,8	2,44	2,36
37	C ₅ H ₁₀ O ₃	110-49-6	118,1	1,70	-572,6	2371,6	1521,6	1,67	1,53
38	C ₄ H ₈ O	78-93-3	72,1	1,90	-238,6	2401,4	1539,0	1,87	1,33
39	C ₅ H ₈ O ₂	80-62-6	100,1	2,10	-348,7	2427,1	1768,1	1,69	19,40
40	C ₄ H ₈ O ₂	554-12-1	88,1	2,40	-471,1	2314,6	1650,3	2,04	15,08

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
41	C ₅ H ₁₀ O	107-87-9	86,1	1,60	-259,1	2405,3	1606,9	1,49	6,92
42	C ₅ H ₁₂ O	6032-29-7	88,1	1,20	-312,7	2381,5	1378,1	1,39	15,80
43	C ₈ H ₄ O ₃	85-44-9	148,1	1,70	-460,4	2439,7	1771,7	1,42	16,48
44	C ₉ H ₁₄ O	78-59-1	138,2	0,80	-277,0	2426,5	1443,9	0,90	12,20
45	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	76,1	2,60	-429,8	2327,5	1530,2	2,46	5,25
46	C ₃ H ₆ O	123-38-6	58,1	3,00	-188,7	2427,6	1721,7	2,52	15,89
47	C ₅ H ₁₀ O ₂	108-21-4	102,1	1,80	-489,7	2338,9	1626,3	1,59	11,80
48	C ₄ H ₈ O	109-99-9	72,1	2,00	-184,2	2446,1	1336,2	1,86	7,17
49	C ₆ H ₁₄ O ₄	112-27-6	150,1	0,90	-804,2	2345,4	1159,0	1,35	50,51
50	C ₂ H ₄ O	75-21-8	44,1	3,60	-52,6	2632,1	1555,3	3,85	7,05
51	CH ₂ O	50-00-0	30,0	7,00	-115,9	2572,6	1375,8	8,80	25,67
52	CH ₂ O ₂	64-18-6	46,0	14,30	-378,6	1925,9	1459,8	13,40	6,30
53	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	74,1	1,90	-252,7	2401,8	1634,2	1,70	10,39
54	C ₂ H ₆ O	115-10-6	46,1	3,40	-184,1	2424,7	1567,5	3,23	5,07
55	C ₄ H ₆ O	109-93-3	70,1	1,70	-12,7	2593,8	1432,9	2,02	18,77
56	C ₃ H ₆ O	75-56-9	58,1	2,10	-94,7	2532,3	1406,9	2,48	18,32
57	CH ₄ O	67-56-1	32,0	6,00	-205,0	2318,5	1447,5	5,99	0,15
58	C ₃ H ₆ O ₃	110-88-3	90,1	3,60	-465,8	2417,5	1665,2	3,14	12,90
59	C ₇ H ₈ O	95-48-7	108,1	1,35	-128,6	2481,6	1664,4	1,26	6,82
60	C ₅ H ₈ O ₂	140-88-5	100,1	1,80	-331,4	2440,0	1602,7	1,69	6,27
61	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	62,1	3,20	-394,4	2303,9	1316,2	3,75	17,22
62	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	96,1	2,10	-149,6	2586,6	1654,9	2,05	2,36
63	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	102,1	1,20	-316,0	2396,4	1560,0	1,17	2,88
64	C ₃ H ₄ O ₂	57-57-8	72,1	2,90	-286,2	2464,3	1437,7	3,27	12,88
65	C ₆ H ₁₂ O ₃	123-63-7	132,1	1,30	-636,0	2355,7	1457,1	1,36	4,95
66	C ₃ H ₄ O ₂	57-57-8	72,1	2,90	-286,2	2464,3	1437,7	3,27	12,88
67	C ₄ H ₈ O ₂	110-74-7	88,1	2,30	-500,0	2289,3	1588,2	2,05	10,92
68	C ₆ H ₆ O ₂	108-46-3	110,1	1,40	-284,7	2468,8	1431,6	1,60	14,01
69	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	52-02-9	430,7	0,27	-873,4	2413,0	1560,8	0,26	2,10
70	C ₅ H ₁₀ O	110-62-3	86,1	1,50	-267,3	2400,0	1535,4	1,49	0,56
71	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	114,1	1,10	-311,5	2404,4	1578,2	1,06	3,54
72	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	142,2	0,80	-363,9	2403,8	1515,1	0,83	3,46
73	C ₈ H ₁₆ O	123-05-7	128,2	0,85	-348,5	2399,8	1453,1	0,93	9,58
74	C ₇ H ₁₄ O	925-54-2	114,1	1,10	-317,5	2401,6	1576,6	1,06	3,43
75	C ₆ H ₁₀ O	623-36-9	98,1	1,40	-201,8	2444,6	1623,5	1,31	6,39
76	C ₈ H ₁₄ O	645-62-5	126,2	1,00	-244,6	2437,2	1593,4	0,96	3,73
77	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	156,2	0,80	-393,8	2402,5	1627,9	0,75	6,58
78	C ₁₃ H ₂₆ O	10486-19-8	198,3	0,60	-470,6	2402,8	1605,8	0,58	3,28
79	C ₄ H ₆ O	15798-64-8	70,1	2,10	-137,7	2480,2	1587,7	2,06	1,77
80	C ₈ H ₈ O	529-20-4	120,1	1,10	-113,2	2487,2	1559,4	1,14	3,61

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
81	C ₇ H ₆ O	100-52-7	106,1	1,40	-36,8	2533,0	1664,7	1,35	3,39
82	C ₇ H ₆ O ₂	90-02-8	122,1	1,40	-265,7	2479,5	1574,1	1,40	0,11
83	C ₈ H ₈ O	620-23-5	120,1	1,10	-123,4	2482,2	1556,5	1,14	3,81
84	C ₅ H ₁₀ O	96-22-0	86,1	1,50	-253,4	2409,0	1540,8	1,49	0,82
85	C ₆ H ₁₂ O	565-61-7	100,1	1,30	-284,1	2405,4	1587,3	1,24	4,78
86	C ₇ H ₁₄ O	106-35-4	114,1	1,10	-348,6	2387,3	1567,8	1,07	2,83
87	C ₆ H ₁₂ O	589-38-8	100,1	1,30	-278,3	2408,5	1589,2	1,24	4,88
88	C ₆ H ₁₂ O	75-97-8	100,1	1,30	-290,7	2401,9	1585,1	1,24	4,66
89	C ₇ H ₁₄ O	565-80-0	114,1	1,10	-311,3	2404,4	1578,3	1,06	3,55
90	C ₉ H ₁₈ O	502-56-7	142,2	0,80	-344,9	2410,6	1519,0	0,82	3,06
91	C ₁₄ H ₈ O ₂	84-65-1	208,2	0,70	-75,7	2533,3	1580,3	0,70	0,70
92	C ₅ H ₈ O ₂	123-54-6	100,1	1,70	-384,4	2400,7	1519,7	1,70	0,21
93	C ₅ H ₈ O	120-92-3	84,1	1,50	-197,4	2438,9	1479,5	1,61	7,24
94	C ₈ H ₁₆ O	111-13-7	128,2	1,00	-345,1	2401,1	1621,4	0,93	6,92
95	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	182,2	0,70	49,9	2532,2	1578,2	0,72	3,52
96	C ₈ H ₈ O	98-86-2	120,1	1,10	-86,7	2500,3	1567,0	1,13	3,08
97	C ₆ H ₁₀ O ₂	502-44-3	114,1	1,40	-396,0	2409,7	1546,5	1,37	2,21
98	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2	100,1	1,70	-406,5	2384,2	1510,1	1,71	0,62
99	C ₆ H ₁₂ O	565-69-5	100,1	1,30	-286,1	2404,3	1586,6	1,24	4,74
100	C ₁₂ H ₂₀ O	90-42-6	180,2	0,70	-324,0	2428,8	1634,0	0,66	6,12
101	C ₆ H ₄ O ₂	106-51-4	108,1	1,70	-120,0	2590,1	1611,9	1,74	2,18
102	C ₄ H ₄ O ₂	674-82-8	84,0	2,50	-190,2	2569,5	1609,3	2,51	0,47
103	C ₆ H ₁₄ O	77-74-7	102,1	1,20	-348,3	2380,1	1550,1	1,17	2,26
104	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	130,2	0,88	-367,5	2398,2	1531,4	0,89	1,03
105	C ₇ H ₁₆ O	624-22-6	116,2	1,00	-404,5	2370,1	1511,7	1,02	2,08
106	C ₅ H ₁₂ O	598-75-4	88,1	1,48	-316,4	2379,3	1583,4	1,39	6,04
107	C ₇ H ₁₆ O	543-49-7	116,2	1,16	-355,4	2391,5	1683,8	1,01	12,87
108	C ₇ H ₁₆ O	627-98-5	116,2	1,00	-404,3	2370,2	1511,7	1,02	2,08
109	C ₈ H ₁₈ O	123-96-6	130,2	1,03	-442,9	2369,4	1682,6	0,90	12,34
110	C ₉ H ₂₀ O	143-08-8	144,2	0,80	-377,0	2404,3	1556,1	0,79	0,82
111	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	158,2	0,70	-395,0	2406,6	1526,7	0,72	2,54
112	C ₁₁ H ₂₄ O	112-42-5	172,3	0,70	-504,8	2382,9	1611,0	0,67	4,50
113	C ₁₃ H ₂₈ O	112-70-9	200,3	0,60	-599,4	2375,8	1618,2	0,58	3,65
114	C ₁₇ H ₃₆ O	1454-85-9	256,4	0,40	-722,9	2378,6	1475,2	0,45	13,65
115	C ₁₈ H ₃₈ O	112-92-5	270,5	0,40	-750,0	2379,7	1532,8	0,43	7,97
116	C ₁₉ H ₄₀ O	1454-84-8	284,5	0,40	-785,3	2379,4	1588,6	0,41	3,09
117	C ₆ H ₁₂ O	108-93-0	100,1	1,20	-290,0	2402,2	1502,3	1,24	3,28
118	C ₅ H ₁₀ O ₂	97-99-4	102,1	1,50	-369,0	2421,1	1488,4	1,55	3,47
119	C ₈ H ₁₀ O	526-75-0	122,1	1,10	-157,3	2468,5	1607,0	1,07	2,80
120	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	122,1	1,10	-161,7	2466,4	1605,8	1,07	2,71

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
121	C ₇ H ₈ O	100-51-6	108,1	1,30	-94,6	2500,3	1633,2	1,25	3,86
122	C ₈ H ₁₀ O	90-00-6	122,1	1,10	-145,2	2474,1	1610,4	1,07	3,03
123	C ₁₀ H ₁₄ O	98-54-4	150,2	0,80	-186,2	2461,6	1540,6	0,82	2,70
124	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	80-05-7	228,2	0,60	-368,5	2451,5	1569,7	0,58	3,93
125	C ₁₅ H ₂₄ O	25154-52-3	220,3	0,50	-387,3	2423,8	1501,4	0,54	7,65
126	C ₈ H ₁₈ O ₅	112-60-7	194,2	1,00	-981,7	2362,6	1493,4	1,02	2,48
127	C ₉ H ₂₀ O ₄	24800-44-0	192,2	0,90	-921,4	2351,3	1546,9	0,87	3,20
128	C ₆ H ₁₄ O ₂	107-41-5	118,1	1,30	-602,9	2315,6	1545,0	1,24	4,77
129	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	98-29-3	166,2	0,90	-374,7	2442,6	1620,8	0,83	8,26
130	C ₈ H ₁₈ O ₂	144-19-4	146,2	1,00	-497,2	2399,3	1630,3	0,90	10,24
131	C ₆ H ₁₄ O ₂	149-31-5	118,1	1,14	-577,5	2328,9	1424,7	1,23	8,05
132	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	110,1	1,60	-274,8	2475,7	1570,2	1,59	0,42
133	C ₅ H ₁₂ O ₄	115-77-5	136,1	1,60	-920,6	2234,3	1401,7	1,72	7,34
134	C ₆ H ₁₄ O ₃	77-99-6	134,1	1,30	-751,6	2303,8	1489,7	1,30	0,26
135	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	172,2	0,80	-624,2	2370,8	1576,9	0,76	5,17
136	C ₅ H ₁₀ O ₂	116-53-0	102,1	1,60	-495,4	2335,0	1502,1	1,59	0,66
137	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	158,2	0,90	-575,6	2375,3	1586,8	0,84	6,33
138	C ₄ H ₈ O ₂	79-31-2	88,1	2,00	-531,0	2262,1	1433,2	2,06	3,02
139	C ₅ H ₁₀ O ₂	503-74-2	102,1	1,60	-502,5	2330,2	1499,3	1,59	0,53
140	C ₇ H ₁₄ O ₂	4536-23-6	130,1	1,13	-613,9	2324,1	1514,1	1,12	0,93
141	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	144,2	1,00	-554,5	2369,7	1562,8	0,96	4,49
142	C ₇ H ₁₂ O ₂	1123-00-8	128,1	1,20	-551,7	2343,3	1530,0	1,18	1,98
143	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	200,3	0,60	-774,6	2349,8	1466,2	0,64	6,88
144	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	638-53-9	214,3	0,60	-806,6	2352,6	1551,3	0,59	1,44
145	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	256,4	0,50	-730,0	2393,2	1610,9	0,46	7,43
146	C ₄ H ₆ O ₂	107-93-7	86,1	2,20	-346,0	2412,1	1509,5	2,24	1,86
147	C ₉ H ₁₈ O ₂	3004-93-1	158,2	0,87	-661,6	2344,0	1532,4	0,86	0,80
148	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	284,4	0,40	-819,1	2387,7	1501,7	0,41	3,48
149	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	282,4	0,40	-764,8	2394,6	1485,2	0,42	4,72
150	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	280,4	0,40	-634,7	2415,8	1476,4	0,42	4,39
151	C ₈ H ₈ O ₂	118-90-1	136,1	1,20	-320,6	2452,0	1584,5	1,16	2,99
152	C ₇ H ₆ O ₃	69-72-7	138,1	1,50	-495,8	2420,5	1553,4	1,48	1,58
153	C ₈ H ₆ O ₄	88-99-3	166,1	1,30	-782,1	2334,8	1435,6	1,39	6,60
154	C ₆ H ₁₀ O ₃	123-62-6	130,1	1,48	-679,1	2316,0	1491,3	1,48	0,16
155	C ₉ H ₄ O ₅	552-30-7	192,1	1,30	-894,8	2345,4	1444,3	1,33	2,08
156	C ₆ H ₁₂ O ₂	638-49-3	116,1	1,30	-493,3	2362,9	1511,0	1,30	0,30
157	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-32-3	158,2	0,90	-566,5	2378,6	1588,9	0,84	6,51
158	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	5451-52-5	186,3	0,70	-613,7	2384,6	1550,3	0,68	2,57
159	C ₅ H ₈ O ₂	591-87-7	100,1	1,70	-386,6	2399,0	1518,7	1,70	0,25
160	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-46-4	116,1	1,30	-544,0	2334,5	1494,1	1,31	0,70

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
161	C ₇ H ₁₄ O ₂	590-01-2	130,1	1,10	-555,2	2352,0	1503,9	1,11	0,58
162	C ₅ H ₁₀ O ₂	623-42-7	102,1	1,60	-497,1	2333,9	1501,5	1,59	0,63
163	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	50623-57-9	214,3	0,60	-697,8	2379,5	1567,9	0,58	3,69
164	C ₉ H ₁₈ O ₂	591-68-4	158,2	0,90	-560,0	2381,0	1590,4	0,84	6,63
165	C ₇ H ₁₄ O ₂	108-64-5	130,1	1,10	-527,2	2365,2	1511,8	1,10	0,02
166	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	27554-26-3	390,5	0,30	-1087,3	2402,3	1415,3	0,32	7,94
167	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	103-09-3	172,2	0,76	-628,0	2369,6	1523,2	0,76	0,10
168	C ₉ H ₁₀ O ₂	140-11-4	150,1	1,00	-368,8	2435,2	1542,4	1,00	0,11
176	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	143-13-5	186,3	0,70	-654,1	2372,7	1543,1	0,69	1,75
177	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	112-17-4	200,3	0,70	-679,3	2375,5	1641,3	0,63	10,22
178	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	26761-40-0	446,6	0,27	-1196,9	2401,6	1480,0	0,27	0,51
179	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	84-76-4	418,6	0,30	-1134,8	2402,9	1503,2	0,29	1,70
180	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	278,3	0,43	-890,0	2399,4	1311,6	0,53	22,51
181	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	84-77-5	446,6	0,30	-1197,0	2401,6	1587,9	0,27	9,54
182	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	3648-20-2	474,7	0,30	-1248,0	2401,8	1671,5	0,25	16,42
183	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	4654-26-6	390,5	0,30	-1181,2	2388,5	1407,9	0,33	10,07
184	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	109-43-3	314,4	0,44	-1156,7	2371,0	1534,4	0,43	1,45
185	C ₈ H ₁₆ O ₂	109-21-7	144,2	1,00	-575,4	2361,1	1557,6	0,96	4,08
186	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	103-11-7	184,2	0,70	-526,1	2406,3	1527,9	0,70	0,55
187	C ₈ H ₁₄ O ₂	97-86-9	142,2	1,00	-465,2	2400,3	1531,5	0,99	1,00
188	C ₈ H ₈ O ₂	93-58-3	136,1	1,20	-343,5	2440,2	1577,5	1,17	2,56
189	C ₉ H ₁₀ O ₂	93-89-0	150,1	1,00	-379,9	2430,3	1539,5	1,00	0,10
190	C ₅ H ₁₀ O ₃	105-58-8	118,1	1,60	-637,9	2324,9	1436,1	1,69	5,93
191	C ₆ H ₁₀ O ₄	95-92-1	146,1	1,50	-806,3	2315,9	1448,8	1,57	4,58
192	C ₇ H ₁₂ O ₄	105-53-3	160,1	1,30	-795,4	2351,0	1520,4	1,28	1,63
193	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	110-42-9	186,3	0,70	-640,5	2376,7	1545,5	0,69	2,03
194	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	270,4	0,40	-820,3	2381,7	1440,7	0,44	10,29
195	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,1	1,47	-285,0	2398,2	1588,0	1,38	5,97
196	C ₁₂ H ₂₆ O	112-58-3	186,3	0,60	-482,0	2397,0	1547,4	0,61	1,71
197	C ₅ H ₁₂ O	628-28-4	88,1	1,40	-258,1	2414,4	1546,6	1,38	1,78
198	C ₈ H ₁₈ O	6163-66-2	130,2	0,90	-361,1	2400,6	1556,1	0,89	1,34
199	C ₁₆ H ₃₄ O	629-82-3	242,4	0,50	-582,8	2399,0	1658,7	0,47	6,35
200	C ₁₀ H ₂₂ O	693-65-2	158,2	0,70	-390,0	2408,1	1527,6	0,72	2,43
201	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	102,1	1,20	-306,5	2401,2	1562,9	1,16	3,07
202	C ₉ H ₁₀ O ₂	122-60-1	150,1	1,02	-99,7	2553,7	1633,4	0,95	6,95
203	C ₆ H ₁₄ O	111-43-3	102,1	1,20	-293,0	2408,0	1567,0	1,16	3,32
204	C ₆ H ₁₂ O	111-34-2	100,1	1,30	-179,2	2461,7	1622,0	1,21	6,68
205	C ₉ H ₁₂ O	539-30-0	136,2	0,90	-165,8	2467,0	1539,6	0,93	3,08
206	C ₇ H ₈ O	100-66-3	108,1	1,30	-67,9	2515,0	1642,1	1,24	4,34
207	C ₈ H ₁₀ O	103-73-1	122,1	1,10	-101,6	2494,5	1622,8	1,06	3,84
208	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	170,2	0,70	-37,2	2507,4	1494,0	0,78	11,67

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
209	C ₉ H ₁₂ O ₂	80-15-9	152,2	0,90	-78,7	2560,6	1555,0	0,89	0,98
210	C ₄ H ₆ O	1708-29-8	70,1	2,10	-141,4	2476,9	1585,7	2,06	1,71
211	C ₁₂ H ₈ O	132-64-9	168,2	0,80	47,3	2536,8	1611,2	0,82	2,58
212	C ₈ H ₁₈ O ₂	110-05-4	146,2	0,90	-340,8	2460,4	1555,8	0,87	3,30
213	C ₈ H ₁₈ O	33021-02-2	130,2	0,92	-368,2	2397,9	1577,5	0,89	2,93
214	C ₅ H ₈ O ₂	111-30-8	100,1	1,70	-365,9	2414,4	1527,7	1,70	0,13
215	C ₈ H ₁₆ O	589-63-9	128,2	0,84	-349,3	2399,4	1441,5	0,93	10,77
216	C ₉ H ₁₈ O	925-78-0	142,2	1,00	-397,4	2392,0	1752,4	0,83	16,24
217	C ₁₂ H ₂₄ O	123-18-2	184,3	0,63	-490,9	2390,6	1563,6	0,63	0,27
218	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	122,1	1,10	-146,2	2473,7	1610,1	1,07	3,01
219	C ₉ H ₂₀ O	108-82-7	144,2	0,80	-469,5	2372,8	1537,2	0,81	1,10
220	C ₉ H ₁₂ O	122-97-4	136,2	1,00	-217,9	2445,8	1640,8	0,94	6,26
221	C ₁₄ H ₂₂ O	140-66-9	206,3	0,60	-392,4	2417,8	1609,9	0,58	2,97
222	C ₁₁ H ₁₆ O	80-46-6	164,2	0,80	-300,9	2426,9	1636,5	0,75	5,98
223	C ₁₅ H ₁₆ O	599-64-4	212,2	0,60	-172,3	2466,9	1603,4	0,59	1,25
224	C ₅ H ₁₂ O ₂	625-69-4	104,1	1,50	-556,4	2310,9	1498,6	1,48	1,17
225	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	112-47-0	174,2	0,68	-523,1	2408,2	1471,4	0,71	5,25
226	C ₈ H ₁₆ O ₂	105-08-8	144,2	1,00	-584,6	2357,3	1555,2	0,96	3,90
227	C ₉ H ₆ O ₆	528-44-9	210,1	1,30	-1179,2	2268,4	1415,3	1,33	2,31
228	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	463-40-1	278,4	0,40	-526,4	2433,9	1465,4	0,42	4,66
229	C ₉ H ₁₆ O ₄	123-99-9	188,2	0,94	-1059,3	2279,1	1458,7	0,98	4,64
230	C ₅ H ₁₀ O ₂	75-98-9	102,1	1,60	-564,0	2288,2	1474,2	1,61	0,65
231	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1002-84-2	242,4	0,51	-861,7	2358,8	1540,4	0,51	0,24
232	C ₆ H ₁₂ O ₂	595-37-9	116,1	1,30	-595,0	2306,0	1477,2	1,32	1,72
233	C ₇ H ₁₄ O ₂	1185-39-3	130,1	1,10	-613,5	2324,3	1487,5	1,12	1,77
234	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	646-30-0	298,5	0,40	-984,0	2365,2	1544,7	0,40	0,96
235	C ₈ H ₁₄ O ₄	505-48-6	174,2	1,10	-1038,0	2258,6	1462,0	1,13	3,11
236	C ₉ H ₈ O ₂	140-10-3	148,1	1,00	-336,9	2445,2	1495,3	1,06	6,04
237	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	111-20-6	202,2	0,80	-1082,6	2294,2	1431,8	0,87	8,53
238	C ₆ H ₁₂ O ₂	88-09-5	116,1	1,30	-600,0	2303,2	1475,6	1,32	1,82
239	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	15687-27-1	206,2	0,70	-559,5	2399,0	1616,5	0,64	7,87
240	C ₅ H ₁₀ O ₂	589-40-2	102,1	1,60	-482,8	2343,7	1507,3	1,59	0,90
241	C ₈ H ₁₆ O ₂	112-23-2	144,2	1,00	-543,0	2374,4	1565,8	0,95	4,71
242	C ₇ H ₁₂ O ₂	4351-54-6	128,1	1,20	-495,5	2371,6	1547,1	1,16	3,06
243	C ₆ H ₁₂ O ₂	540-88-5	116,1	1,30	-516,5	2349,9	1503,3	1,30	0,15
244	C ₅ H ₁₀ O ₂	547-63-7	102,1	1,60	-501,8	2330,7	1499,6	1,59	0,54
245	C ₆ H ₁₀ O ₂	689-12-3	114,1	1,40	-419,4	2395,7	1538,1	1,38	1,77
246	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	840-65-3	244,2	0,70	-555,1	2472,2	1562,4	0,66	6,30
247	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	28553-12-0	418,6	0,30	-1237,0	2389,2	1495,3	0,30	0,41
248	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-74-2	278,3	0,50	-686,3	2447,3	1475,4	0,51	1,14
249	C ₈ H ₁₄ O ₄	123-25-1	174,1	1,10	-913,1	2316,4	1496,6	1,10	0,45

Tabla B.3. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
250	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	105-76-0	228,2	0,70	-772,2	2415,6	1542,8	0,68	3,48
251	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	214,3	0,60	-693,0	2380,7	1568,6	0,58	3,78
252	C ₈ H ₁₂ O ₄	141-05-9	172,1	1,10	-798,2	2360,3	1469,0	1,14	3,88
253	C ₆ H ₈ O ₄	624-48-6	144,1	1,60	-680,9	2387,3	1474,9	1,66	3,92
254	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2315-68-6	164,2	0,90	-397,7	2430,1	1567,0	0,87	3,00
255	C ₈ H ₁₈ O	628-55-7	130,2	0,90	-387,9	2390,4	1549,9	0,89	0,80
256	C ₆ H ₁₄ O ₂	629-14-1	118,1	1,20	-410,3	2416,4	1524,7	1,19	0,68
257	C ₄ H ₆ O	1191-99-7	70,0	2,10	-72,3	2539,8	1623,0	2,04	2,88
258	C ₅ H ₁₂ O ₃	111-77-3	120,1	1,38	-670,3	2319,3	1371,8	1,57	13,65
259	C ₆ H ₁₀ O ₃	868-77-9	130,1	1,50	-627,6	2348,3	1523,9	1,47	2,17
260	C ₈ H ₆ O ₃	119-67-5	150,1	1,30	-531,5	2404,7	1525,9	1,31	0,98
261	C ₈ H ₈ O ₂	99-93-4	136,1	1,20	-364,3	2429,5	1571,1	1,17	2,17
262	C ₉ H ₈ O ₄	50-78-2	180,1	1,10	-414,2	2542,0	1561,1	1,07	2,28
263	C ₁₁ H ₂₂ O	927-49-1	170,2	0,63	-387,4	2411,9	1485,5	0,68	8,29
264	C ₉ H ₂₀ O	38514-05-5	144,2	0,82	-463,5	2374,9	1564,0	0,81	1,01
266	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	123-79-5	370,5	0,40	-1266,0	2376,3	1665,9	0,35	12,94
267	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	122-32-7	885,4	0,10	-2193,7	2403,6	1265,9	0,12	19,38
268	C ₈ H ₁₄ O ₂	585-07-9	142,2	1,02	-498,2	2386,0	1543,3	1,00	2,30
269	C ₉ H ₁₀ O ₃	498-02-2	166,1	1,00	-529,6	2423,6	1495,6	1,03	2,87
270	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	124,1	1,30	-325,8	2448,0	1548,6	1,30	0,17
271	C ₅ H ₁₀ O ₃	97-64-3	118,1	1,50	-695,1	2283,9	1355,2	1,71	14,25
272	C ₉ H ₁₀ O ₃	121-32-4	166,1	1,00	-532,3	2422,3	1494,9	1,03	2,92
273	C ₇ H ₁₂ O ₃	923-26-2	144,1	1,20	-629,3	2370,1	1500,0	1,21	0,97
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de correlação									5,53 %
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de correlação									0,9759

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.4. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
1	C ₃ H ₆ O	107-18-6	58,1	2,50	-123,6	2500,1	1564,1	2,50	0,14
2	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	88,1	1,20	-300,8	2388,7	1225,7	1,39	15,53
3	C ₆ H ₁₂ O ₂	110-19-0	116,1	1,30	-541,8	2335,8	1494,9	1,31	0,65
4	C ₄ H ₁₀ O	78-83-1	74,1	1,70	-283,8	2378,6	1503,4	1,71	0,72
5	C ₄ H ₁₀ O	75-65-0	74,1	1,90	-312,6	2357,0	1877,2	1,72	9,40
6	C ₄ H ₈ O	78-84-2	72,1	1,60	-215,8	2420,2	1381,5	1,87	16,69
7	C ₇ H ₈ O	106-44-5	108,1	1,06	-125,4	2483,4	1412,6	1,26	18,60
8	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	88,1	2,18	-445,4	2337,0	1563,1	2,03	6,95
9	C ₃ H ₈ O	67-63-0	60,0	2,30	-272,8	2356,2	1517,0	2,25	2,38
10	C ₁₂ H ₂₄ O	112-54-9	184,3	0,60	-445,3	2402,7	1520,3	0,63	4,43
11	C ₄ H ₆ O	78-85-3	70,0	2,10	-145,0	2473,5	1583,7	2,07	1,65
12	C ₈ H ₈ O	104-87-0	120,1	1,22	-120,6	2483,6	1671,9	1,14	6,45
13	C ₇ H ₁₄ O	123-19-3	114,1	1,10	-298,3	2410,4	1581,9	1,06	3,79
14	C ₇ H ₁₄ O	110-12-3	114,1	1,00	-350,9	2386,3	1470,2	1,07	6,94
15	C ₇ H ₁₄ O	19269-28-4	114,1	1,10	-315,4	2402,6	1577,1	1,06	3,47
16	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	114,1	1,10	-348,2	2387,5	1567,9	1,07	2,83
17	C ₉ H ₁₈ O	821-55-6	142,2	0,90	-340,8	2412,0	1645,2	0,82	8,47
18	C ₇ H ₁₆ O	111-70-6	116,2	1,00	-340,0	2398,2	1528,3	1,01	0,76
19	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	130,2	0,90	-356,0	2402,5	1557,2	0,89	1,45
20	C ₉ H ₂₀ O	628-99-9	144,2	0,90	-467,9	2373,4	1663,7	0,81	10,46
21	C ₁₀ H ₂₂ O	55505-26-5	158,2	0,77	-483,1	2379,6	1610,3	0,73	5,05
22	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	242,4	0,50	-516,8	2411,7	1666,9	0,46	7,68
23	C ₂₀ H ₄₂ O	629-96-9	298,5	0,40	-827,0	2378,1	1643,0	0,40	1,16
24	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	122,1	1,10	-163,0	2465,8	1605,4	1,07	2,69
25	C ₈ H ₁₀ O	95-65-8	122,1	1,10	-156,6	2468,8	1607,2	1,07	2,81
26	C ₈ H ₁₀ O	123-07-9	122,1	1,10	-144,3	2474,6	1610,7	1,07	3,04
27	C ₅ H ₁₂ O ₂	126-30-7	104,1	1,40	-551,2	2314,2	1434,2	1,48	5,79
28	C ₄ H ₁₀ O ₃	4435-50-1	106,1	1,61	-764,1	2196,6	1233,2	2,05	27,23
29	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	102,1	1,60	-491,0	2338,0	1503,9	1,59	0,75
30	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	116,1	1,30	-512,0	2352,5	1504,8	1,30	0,06
31	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	112-37-8	186,3	0,70	-735,9	2348,6	1528,5	0,70	0,05
32	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	228,3	0,50	-833,5	2356,1	1448,3	0,55	9,65
33	C ₈ H ₈ O ₂	99-94-5	136,1	1,15	-330,4	2447,0	1536,6	1,17	1,70
34	C ₈ H ₆ O ₄	121-91-5	166,1	1,30	-803,0	2322,3	1428,5	1,39	7,03
35	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	5451-92-3	172,2	0,80	-588,9	2382,3	1584,0	0,75	5,86
36	C ₆ H ₁₂ O ₂	106-36-5	116,1	1,30	-530,9	2341,9	1498,5	1,31	0,44
37	C ₇ H ₁₄ O ₂	105-66-8	130,1	1,10	-567,8	2346,0	1500,4	1,11	0,83
38	C ₆ H ₁₀ O ₂	925-60-0	114,1	1,40	-407,2	2403,0	1542,5	1,37	2,00
39	C ₇ H ₁₂ O ₂	2210-28-8	128,1	1,20	-446,7	2396,2	1562,0	1,15	3,98
40	C ₈ H ₁₆ O ₂	142-92-7	144,2	1,00	-577,9	2360,0	1556,9	0,96	4,03
41	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	131-16-8	250,3	0,60	-811,9	2406,1	1470,1	0,62	3,24

Tabla B.4. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
42	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	84-75-3	334,4	0,40	-987,8	2401,3	1490,7	0,40	0,39
43	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	123-95-5	340,5	0,30	-978,2	2421,3	1416,1	0,33	9,43
44	C ₆ H ₁₄ O	627-02-1	102,1	1,17	-333,5	2387,6	1528,5	1,17	0,05
45	C ₆ H ₁₄ O	628-81-9	102,1	1,20	-328,7	2390,0	1556,1	1,17	2,64
46	C ₈ H ₁₈ O	32970-45-9	130,2	0,92	-380,0	2393,4	1574,7	0,89	2,69
47	C ₉ H ₁₈ O	4485-09-0	142,2	0,87	-398,3	2391,7	1595,3	0,83	3,63
48	C ₉ H ₁₂ O	93-54-9	136,2	1,00	-219,8	2445,1	1640,4	0,94	6,23
49	C ₈ H ₁₆ O ₂	149-57-5	144,2	1,04	-559,5	2367,6	1602,9	0,96	8,07
50	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	506-12-7	270,4	0,40	-924,4	2362,1	1429,9	0,45	12,80
51	C ₅ H ₁₀ O ₂	762-75-4	102,1	1,60	-499,7	2332,1	1500,4	1,59	0,58
52	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	222,2	0,70	-661,4	2440,0	1447,4	0,74	6,01
53	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	194,1	0,90	-606,1	2451,6	1459,7	0,95	5,76
54	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	110-33-8	314,4	0,40	-1161,6	2370,1	1440,1	0,43	8,52
55	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	2432-63-5	200,2	0,90	-785,1	2394,6	1565,6	0,85	5,27
56	C ₅ H ₁₂ O	625-54-7	88,1	1,50	-315,8	2379,6	1597,9	1,39	7,31
57	C ₆ H ₁₄ O ₂	111-76-2	118,1	1,10	-497,4	2370,9	1414,6	1,21	10,21
58	C ₈ H ₈ O ₂	118-93-4	136,1	1,20	-357,6	2433,0	1573,1	1,17	2,30
59	C ₉ H ₂₀ O	38514-03-3	144,2	0,82	-462,6	2375,2	1564,2	0,81	1,03
60	C ₁₀ H ₁₄ O	3228-03-3	150,2	0,78	-210,1	2453,0	1509,5	0,83	5,57
61	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	152,1	1,20	-453,4	2453,9	1537,1	1,20	0,09
62	C ₅ H ₈ O ₃	105-45-3	116,1	1,82	-642,4	2302,6	1462,2	1,86	2,23
63	C ₉ H ₂₀ O	3525-25-5	144,2	0,78	-440,7	2382,6	1517,2	0,80	2,81
64	C ₆ H ₁₀ O ₃	141-97-9	130,1	1,40	-586,2	2374,2	1471,3	1,46	3,99
65	C ₉ H ₈ O ₃	1571-08-0	164,1	1,10	-476,1	2443,6	1549,6	1,08	1,47
66	C ₂ H ₄ O ₂	107-31-3	60,0	5,00	-336,9	2365,3	1570,0	4,64	7,28
67	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94,1	1,50	-96,4	2502,7	1581,0	1,53	2,16
68	C ₃ H ₈ O	71-23-8	60,1	2,10	-256,0	2372,7	1437,1	2,24	6,60
69	C ₄ H ₆ O ₂	108-05-4	86,1	2,60	-313,6	2443,6	1708,0	2,23	14,29
70	C ₅ H ₈ O ₂	108-22-5	100,1	1,90	-386,2	2399,3	1635,8	1,70	10,31
71	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	128,2	1,00	-342,7	2402,1	1622,0	0,93	6,97
72	C ₁₁ H ₂₂ O	112-44-7	170,2	0,70	-419,1	2402,7	1588,7	0,68	2,67
73	C ₆ H ₁₀ O	109-49-9	98,1	1,36	-202,0	2444,5	1591,9	1,31	3,63
74	C ₅ H ₁₂ O	137-32-6	88,1	1,40	-302,0	2388,0	1530,8	1,39	0,95
75	C ₁₂ H ₂₆ O	112-53-8	186,3	0,60	-436,5	2408,6	1554,4	0,60	0,74
76	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1459-93-4	194,1	1,00	-629,2	2441,7	1559,9	0,96	4,39
77	C ₅ H ₁₂ O	625-44-5	88,1	1,40	-296,1	2391,5	1532,9	1,39	1,06
78	C ₈ H ₈ O	496-14-0	120,1	1,36	-30,1	2528,4	1832,6	1,12	17,53
79	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	94-36-0	242,2	0,70	-272,0	2560,8	1575,2	0,65	7,54
80	C ₁₅ H ₂₄ O	128-37-0	220,3	0,50	-296,9	2444,4	1513,1	0,53	5,63
81	C ₇ H ₁₂ O ₄	111-16-0	160,1	1,30	-1009,8	2234,7	1450,5	1,34	2,78
82	C ₇ H ₁₄ O ₂	629-33-4	130,1	1,10	-518,5	2369,4	1514,2	1,10	0,15

Tabla B.4. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LII ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LII (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LII} (K)	LII_{calc} (%)	VAER (%)
83	C ₈ H ₈ O ₂	104-57-4	136,1	1,20	-305,1	2459,9	1589,3	1,16	3,28
84	C ₆ H ₁₀ O ₄	542-10-9	146,1	1,50	-812,6	2311,8	1446,5	1,57	4,71
85	C ₇ H ₁₂ O ₂	2998-08-5	128,1	1,23	-436,8	2401,1	1591,1	1,15	6,51
86	C ₉ H ₁₀ O ₂	99-75-2	150,1	1,00	-312,6	2460,0	1556,8	0,99	1,20
87	C ₃ H ₈ O	540-67-0	60,0	2,00	-216,4	2411,6	1412,2	2,22	11,18
88	C ₃ H ₆ O ₂	79-20-9	74,0	3,10	-410,0	2322,8	1572,2	2,82	8,93
89	C ₃ H ₆ O ₂	79-09-4	74,0	2,90	-455,8	2267,2	1471,6	2,84	1,91
90	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	100,1	1,30	-291,8	2401,2	1584,7	1,24	4,63
91	C ₁₄ H ₃₀ O	112-72-1	214,3	0,50	-474,8	2410,8	1524,8	0,52	4,55
92	C ₁₂ H ₂₆ O	10522-26-6	186,3	0,65	-514,5	2388,7	1627,5	0,61	5,16
93	C ₈ H ₁₀ O	108-68-9	122,1	1,10	-161,6	2466,5	1605,8	1,07	2,72
94	C ₄ H ₁₀ O ₃	3068-00-6	106,1	1,64	-745,1	2212,6	1255,8	2,04	24,44
95	C ₆ H ₆ O ₃	87-66-1	126,1	1,70	-434,2	2460,0	1557,7	1,68	1,02
96	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	122,1	1,40	-385,2	2405,9	1530,9	1,43	2,17
97	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-54-4	116,1	1,30	-485,0	2367,6	1513,7	1,29	0,46
98	C ₈ H ₈ O ₃	119-36-8	152,1	1,20	-531,8	2412,1	1513,0	1,22	1,42
99	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	120-61-6	194,1	1,15	-732,6	2397,3	1683,0	0,98	15,17
100	C ₈ H ₁₈ O	6863-58-7	130,2	0,90	-361,0	2400,6	1556,1	0,89	1,35
101	C ₉ H ₁₀ O ₃	104-01-8	166,1	1,00	-578,4	2401,4	1483,0	1,04	3,85
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de teste									5,25%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de teste									0,9700
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de total									5,43%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de total									0,9753

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.5. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
1	C ₄ H ₁₀	106-97-8	58,1	9,00	-125,6	2397,7	1032,8	8,83	1,84
2	C ₅ H ₁₂	109-66-0	72,1	7,80	-146,8	2401,4	1025,4	7,55	3,15
3	C ₅ H ₁₂	463-82-1	72,1	7,50	-167,9	2389,2	1019,6	7,55	0,68
4	C ₆ H ₁₄	110-54-3	86,2	7,68	-167,1	2404,4	997,9	7,11	7,37
5	C ₆ H ₁₄	96-14-0	86,2	7,70	-171,6	2402,2	994,8	7,12	7,56
6	C ₆ H ₁₄	79-29-8	86,2	7,00	-177,8	2399,2	1011,7	7,13	1,82
7	C ₇ H ₁₆	142-82-5	100,2	7,00	-187,8	2406,4	992,5	6,70	4,33
8	C ₇ H ₁₆	591-76-4	100,2	6,00	-195,0	2403,4	1022,1	6,71	11,85
9	C ₇ H ₁₆	617-78-7	100,2	7,00	-189,7	2405,6	991,5	6,70	4,31
10	C ₇ H ₁₆	108-08-7	100,2	7,00	-202,1	2400,4	985,8	6,73	3,85
11	C ₇ H ₁₆	562-49-2	100,2	7,00	-201,5	2400,6	986,0	6,73	3,86
12	C ₈ H ₁₈	111-65-9	114,2	6,50	-208,7	2407,8	986,2	6,30	3,00
13	C ₈ H ₁₈	589-81-1	114,2	7,20	-212,6	2406,4	967,2	6,32	12,27
14	C ₈ H ₁₈	619-99-8	114,2	5,80	-210,9	2407,0	1007,8	6,31	8,80
15	C ₈ H ₁₈	589-43-5	114,2	5,90	-219,4	2403,9	1000,4	6,34	7,40
16	C ₈ H ₁₈	592-13-2	114,2	5,90	-222,6	2402,7	999,0	6,35	7,63
17	C ₈ H ₁₈	540-84-1	114,2	6,00	-224,1	2402,1	995,0	6,35	5,89
18	C ₉ H ₂₀	111-84-2	128,3	5,60	-228,3	2409,4	996,5	5,94	6,06
19	C ₉ H ₂₀	1070-87-7	128,3	5,00	-280,0	2392,3	999,4	6,16	23,12
20	C ₃₀ H ₆₂	111-01-3	422,8	1,80	-864,7	2395,6	982,8	2,66	47,77
21	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	142,3	5,40	-249,7	2410,2	986,5	5,60	3,79
22	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	170,3	4,90	-290,9	2411,7	976,5	5,02	2,37
23	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	184,4	4,70	-311,5	2412,3	972,1	4,76	1,30
24	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	212,4	4,30	-354,8	2412,8	965,9	4,32	0,47
25	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	226,4	4,20	-374,9	2413,3	961,0	4,12	1,79
26	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	254,5	3,90	-414,6	2414,2	956,8	3,78	3,13
27	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	268,5	3,80	-435,1	2414,5	953,6	3,63	4,51
28	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	282,5	3,70	-455,8	2414,8	950,8	3,49	5,62
29	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0	310,6	3,50	-682,1	2389,5	922,9	3,60	2,81
30	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	352,7	3,30	-767,9	2390,1	915,2	3,22	2,34
31	C ₂₇ H ₅₆	593-49-7	380,7	3,20	-825,2	2390,4	909,8	3,00	6,26
32	C ₂₈ H ₅₈	630-02-4	394,8	3,20	-853,8	2390,5	905,3	2,89	9,58
33	C ₁₀ H ₂₂	5911-04-6	142,3	6,40	-303,6	2394,0	943,6	5,83	8,87
34	C ₁₀ H ₂₂	17301-94-9	142,3	5,00	-304,1	2393,9	982,7	5,83	16,69
35	C ₁₆ H ₃₄	4390-04-9	226,4	4,10	-476,9	2393,9	945,9	4,44	8,40
36	C ₉ H ₂₀	3221-61-2	128,3	5,40	-280,6	2392,1	984,1	6,16	14,08
37	C ₉ H ₂₀	2216-33-3	128,3	6,80	-278,5	2392,8	947,2	6,15	9,54
38	C ₉ H ₂₀	15869-80-4	128,3	5,40	-275,5	2393,8	985,9	6,13	13,58
39	C ₁₂ H ₂₆	1002-43-3	170,3	5,80	-355,2	2395,5	935,7	5,27	9,15
40	C ₅ H ₁₀	287-92-3	70,1	9,40	-76,4	2436,1	1055,7	8,55	9,07
41	C ₆ H ₁₂	96-37-7	84,2	8,35	-106,0	2428,7	1030,6	7,66	8,26

Tabla B.5. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
43	C ₈ H ₁₆	2040-96-2	112,2	6,40	-147,6	2426,2	1026,7	6,47	1,02
44	C ₈ H ₁₆	1678-91-7	112,2	6,60	-172,6	2416,5	1006,0	6,46	2,06
45	C ₉ H ₁₈	696-29-7	126,2	5,90	-239,5	2400,9	987,2	6,15	4,26
46	C ₁₆ H ₃₂	1795-16-0	224,4	4,70	-336,9	2418,1	954,2	4,14	11,97
47	C ₈ H ₁₆	292-64-8	112,2	6,30	-126,1	2434,6	1044,0	6,49	3,07
48	C ₂ H ₄	74-85-1	28,1	17,00	52,5	2564,8	1209,5	16,45	3,22
49	C ₃ H ₆	115-07-1	42,1	11,10	20,4	2504,6	1432,3	12,30	10,81
50	C ₄ H ₈	590-18-1	56,1	9,70	-7,7	2477,5	1203,2	10,54	8,67
51	C ₅ H ₁₀	109-67-1	70,1	8,70	-22,0	2469,9	1151,6	9,23	6,10
52	C ₅ H ₁₀	646-04-8	70,1	9,40	-32,0	2463,6	1111,0	9,07	3,48
53	C ₅ H ₁₀	563-46-2	70,1	9,60	-35,1	2461,7	1099,9	9,03	5,95
54	C ₆ H ₁₂	592-41-6	84,2	7,90	-42,0	2461,8	1109,2	8,14	3,03
55	C ₆ H ₁₂	4050-45-7	84,2	9,00	-51,0	2457,1	1060,6	8,05	10,57
56	C ₆ H ₁₂	13269-52-8	84,2	9,00	-49,3	2458,0	1062,3	8,07	10,38
57	C ₆ H ₁₂	763-29-1	84,2	9,00	-90,0	2437,0	1025,4	7,75	13,93
58	C ₇ H ₁₄	3769-23-1	98,2	8,10	-101,5	2438,5	1019,7	7,09	12,52
59	C ₆ H ₁₂	674-76-0	84,2	9,10	-91,6	2436,1	1021,6	7,74	15,00
60	C ₆ H ₁₂	563-78-0	84,2	9,10	-95,6	2434,1	1018,5	7,71	15,24
61	C ₆ H ₁₂	558-37-2	84,2	9,00	-88,3	2437,8	1026,8	7,76	13,81
62	C ₇ H ₁₄	3404-71-5	98,2	8,10	-109,9	2434,8	1014,1	7,06	12,90
63	C ₇ H ₁₄	6443-92-1	98,2	7,80	-105,1	2436,9	1025,8	7,07	9,32
64	C ₇ H ₁₄	3404-61-3	98,2	8,20	-101,1	2438,7	1017,3	7,09	13,55
65	C ₈ H ₁₆	3404-58-8	112,2	7,16	-124,6	2435,2	1014,7	6,50	9,26
66	C ₇ H ₁₄	594-56-9	98,2	7,40	-117,7	2431,3	1029,5	7,03	4,99
67	C ₈ H ₁₆	111-66-0	112,2	6,80	-122,0	2436,2	1027,8	6,50	4,35
68	C ₈ H ₁₆	1632-16-2	112,2	6,90	-136,4	2430,6	1016,0	6,48	6,12
69	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	140,3	5,70	-172,3	2430,0	1011,3	5,61	1,62
70	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	154,3	5,30	-200,8	2426,8	1003,4	5,27	0,64
71	C ₁₈ H ₃₆	112-88-9	252,5	3,80	-374,8	2418,9	969,8	3,80	0,13
72	C ₈ H ₁₆	14919-01-8	112,2	6,90	-134,4	2431,4	1017,1	6,48	6,07
73	C ₈ H ₁₆	14850-23-8	112,2	6,90	-134,6	2431,3	1017,0	6,48	6,08
74	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	266,5	3,70	-399,6	2418,2	965,2	3,67	0,78
75	C ₆ H ₁₀	693-89-0	82,1	9,80	-36,4	2460,9	1074,5	8,66	11,61
76	C ₆ H ₁₀	1120-62-3	82,1	10,20	-24,9	2467,3	1076,9	8,82	13,49
77	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136,2	6,10	-54,5	2462,2	1085,1	6,08	0,25
78	C ₅ H ₈	1574-41-0	68,1	13,10	82,7	2536,0	1251,4	12,29	6,16
79	C ₅ H ₈	591-93-5	68,1	13,10	106,3	2551,8	1302,1	13,12	0,14
80	C ₆ H ₁₀	592-42-7	82,1	10,90	85,0	2527,9	1223,6	10,44	4,19
81	C ₅ H ₈	598-25-4	68,1	15,20	129,1	2567,1	1316,0	14,11	7,15
82	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106,2	6,70	-12,5	2471,8	1193,4	7,57	12,99
83	C ₈ H ₁₀	95-47-6	106,2	6,70	-24,4	2466,4	1179,2	7,44	11,02

Tabla B.5. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
85	C ₉ H ₁₂	98-82-8	120,2	6,50	-41,2	2461,9	1128,0	6,72	3,34
86	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120,2	6,10	-48,8	2458,9	1142,0	6,66	9,26
87	C ₉ H ₁₂	526-73-8	120,2	6,60	-58,6	2455,1	1105,8	6,61	0,08
88	C ₉ H ₁₂	108-67-8	120,2	7,29	-63,4	2453,2	1070,6	6,58	9,78
89	C ₁₀ H ₁₄	135-98-8	134,2	6,90	-66,0	2455,7	1057,1	6,10	11,64
90	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	134,2	5,30	-78,7	2451,2	1128,1	6,04	13,98
91	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	134,2	5,60	-78,0	2451,5	1110,1	6,04	7,93
92	C ₁₀ H ₁₄	141-93-5	134,2	5,60	-73,5	2453,0	1113,8	6,06	8,26
93	C ₁₀ H ₁₄	488-23-3	134,2	6,60	-90,2	2447,2	1051,2	6,00	9,12
94	C ₁₀ H ₁₄	527-53-7	134,2	6,60	-96,4	2445,0	1046,8	5,98	9,44
95	C ₁₄ H ₂₂	1012-72-2	190,3	4,60	-188,9	2434,7	1023,9	4,64	0,77
96	C ₁₁ H ₁₆	700-12-9	148,2	6,20	-139,7	2435,3	1017,9	5,51	11,21
97	C ₁₂ H ₁₈	99-62-7	162,3	4,30	-132,3	2441,8	1105,6	5,19	20,71
98	C ₁₂ H ₁₈	87-85-4	162,3	5,80	-142,0	2439,1	1017,5	5,18	10,68
99	C ₁₃ H ₂₀	1078-71-3	176,3	5,10	-140,6	2443,2	1033,8	4,90	3,97
100	C ₁₆ H ₂₆	104-72-3	218,4	4,60	-217,5	2435,3	995,4	4,23	7,99
101	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	154,2	5,80	98,2	2505,8	1286,7	5,00	13,78
102	C ₁₈ H ₁₄	92-06-8	230,3	3,70	165,6	2509,7	1327,1	4,88	31,90
103	C ₁₄ H ₁₄	612-00-0	182,3	5,20	-250,0	2406,4	994,3	5,02	3,41
104	C ₁₃ H ₁₂	101-81-5	168,2	4,80	97,1	2503,3	1295,8	5,08	5,74
105	C ₁₉ H ₁₆	519-73-3	244,3	5,20	167,7	2508,4	1200,3	4,85	6,70
106	C ₁₁ H ₁₆	538-68-1	148,2	5,50	-89,5	2451,1	1080,0	5,61	2,03
107	C ₁₄ H ₂₂	2189-60-8	190,3	4,90	-166,1	2440,2	1019,1	4,63	5,43
108	C ₁₇ H ₂₈	6742-54-7	232,4	4,40	-241,2	2433,7	989,5	4,07	7,42
109	C ₁₉ H ₃₂	123-02-4	260,5	4,20	288,7	2531,3	1199,9	3,70	11,93
110	C ₁₈ H ₃₀	123-01-3	246,4	4,30	-264,8	2432,3	981,2	3,94	8,40
111	C ₁₀ H ₁₄	2870-04-4	134,2	6,40	-80,1	2450,7	1067,1	6,04	5,68
112	C ₁₀ H ₁₄	874-41-9	134,2	6,40	-84,1	2449,3	1064,1	6,02	5,91
113	C ₁₀ H ₁₄	933-98-2	134,2	6,40	-80,5	2450,6	1066,8	6,03	5,71
114	C ₁₈ H ₂₂	1889-67-4	238,4	5,20	-39,3	2469,2	1039,0	4,46	14,18
115	C ₁₀ H ₁₂	768-00-3	132,2	6,00	96,2	2512,2	1282,2	6,60	10,00
116	C ₁₀ H ₁₄	1074-17-5	134,2	5,40	-72,5	2453,4	1126,9	6,07	12,35
117	C ₈ H ₈	100-42-5	104,1	6,10	103,4	2524,5	1401,5	7,45	22,05
118	C ₉ H ₁₀	766-90-5	118,2	6,70	121,4	2526,5	1335,1	7,12	6,27
119	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128,2	5,90	77,0	2503,7	1331,8	5,36	9,20
120	C ₁₁ H ₁₀	90-12-0	142,2	6,40	56,2	2494,0	1230,7	5,65	11,79
121	C ₁₂ H ₁₂	1127-76-0	156,2	5,20	-270,0	2388,5	1000,9	5,36	3,17
122	C ₁₀ H ₁₂	119-64-2	132,2	5,00	-28,6	2466,5	1216,1	6,29	25,85
123	C ₁₄ H ₁₆	1634-09-9	184,3	5,10	-370,0	2378,2	953,6	5,47	7,21
124	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	202,3	5,30	190,2	2520,6	1327,8	4,33	18,23
125	C ₁₀ H ₁₀	2177-47-1	130,2	5,40	60,8	2498,3	1307,5	6,24	15,50

Tabla B.5. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
127	C ₁₃ H ₁₀	86-73-7	166,2	5,30	90,2	2500,5	1287,1	4,80	9,42
128	C ₉ H ₈	95-13-6	116,2	6,40	110,6	2522,1	1372,6	6,03	5,78
129	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	178,2	5,20	110,1	2504,0	1294,1	4,60	11,58
130	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	202,3	5,30	125,2	2503,5	1269,4	4,98	6,03
131	C ₉ H ₁₀	496-11-7	118,2	6,20	11,7	2480,9	1229,0	6,98	12,51
132	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	136,2	6,80	-236,0	2401,1	963,3	5,89	13,40
133	C ₁₈ H ₁₂	56-55-3	228,3	5,30	170,8	2510,6	1253,8	5,26	0,72
134	C ₁₀ H ₂₂	7146-60-3	142,3	5,10	-304,3	2393,8	979,1	5,84	14,43
135	C ₁₀ H ₂₂	15869-89-3	142,3	5,10	-308,4	2392,6	977,8	5,86	14,86
136	C ₁₀ H ₂₂	2051-30-1	142,3	5,10	-308,0	2392,7	977,9	5,85	14,79
137	C ₆ H ₁₂	616-12-6	84,2	8,60	-94,9	2434,4	1032,3	7,72	10,27
138	C ₂₁ H ₃₆	2131-18-2	288,5	4,00	-335,2	2429,0	963,3	3,62	9,38
139	C ₂₃ H ₄₀	14752-75-1	316,6	3,80	-442,5	2418,7	945,7	3,57	6,04
140	C ₁₀ H ₂₀	20063-97-2	140,3	5,00	-187,1	2425,4	1034,3	5,62	12,32
141	C ₁₂ H ₂₄	7206-13-5	168,3	4,60	-239,0	2421,7	1008,4	5,00	8,59
142	C ₁₂ H ₂₂	92-51-3	166,30	5,10	-218,4	2424,0	1000,1	5,06	0,87
143	C ₄ H ₁₀	75-28-5	58,12	8,40	-134,2	2391,5	1135,9	8,80	4,75
144	C ₃ H ₆	75-19-4	42,08	10,40	53,3	2538,5	1601,0	13,24	27,31
145	C ₁₀ H ₁₈	91-17-8	138,25	4,90	-281,1	2391,3	1003,9	6,00	22,36
146	C ₂ H ₆	74-84-0	30,06	13,00	-84,0	2379,8	1337,0	13,83	6,35
147	C ₆ H ₁₂	4806-61-5	84,15	7,70	-27,7	2469,2	1134,5	8,30	7,82
148	C ₄ H ₈	115-11-7	56,10	9,60	-17,9	2469,6	1188,4	10,30	7,26
149	CH ₄	74-82-8	16,04	16,50	-74,9	2325,0	1638,6	16,98	2,89
150	C ₁₀ H ₁₈	473-55-2	138,24	7,20	-174,7	2425,7	973,1	5,72	20,53
151	C ₇ H ₁₄	291-64-5	98,18	6,70	-156,4	2414,1	1027,9	6,97	4,01
152	C ₁₀ H ₁₈	493-01-6	138,25	4,90	-169,2	2427,5	1058,9	5,72	16,77
153	C ₁₈ H ₃₀	604-88-6	246,43	3,80	-344,1	2417,6	983,5	4,08	7,33
154	C ₃₂ H ₆₆	544-85-4	450,87	3,00	-696,6	2417,1	921,9	2,41	19,75
155	C ₉ H ₂₀	1067-20-5	128,26	5,70	-275,4	2393,8	976,2	6,13	7,56
156	C ₇ H ₁₄	108-87-2	98,18	6,70	-154,8	2414,8	1029,0	6,97	4,01
157	C ₄ H ₈	287-23-0	56,10	11,10	3,0	2485,8	1175,4	10,80	2,71
158	C ₉ H ₁₀	98-83-9	118,17	6,10	118,3	2525,2	1356,6	7,12	16,69
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de correlação									8,75 %
Coefficiente de correlação (R²) do conjunto de correlação									0,9201

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.6. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
1	C ₅ H ₁₂	78-78-4	72,1	8,00	-153,7	2397,4	1014,1	7,55	5,64
2	C ₆ H ₁₄	107-83-5	86,2	7,00	-174,3	2400,9	1013,8	7,12	1,72
3	C ₆ H ₁₄	75-83-2	86,2	7,00	-185,6	2395,4	1007,1	7,14	2,01
4	C ₇ H ₁₆	589-34-4	100,2	7,00	-192,3	2404,5	990,3	6,71	4,21
5	C ₇ H ₁₆	565-59-3	100,2	6,80	-199,2	2401,6	992,7	6,72	1,13
6	C ₇ H ₁₆	464-06-2	100,2	7,00	-204,8	2399,2	984,5	6,74	3,69
7	C ₈ H ₁₈	592-27-8	114,2	5,80	-215,5	2405,3	1005,7	6,33	9,07
8	C ₈ H ₁₈	589-53-7	114,2	5,80	-212,1	2406,6	1007,3	6,31	8,85
9	C ₈ H ₁₈	590-73-8	114,2	5,50	-224,7	2401,9	1013,1	6,36	15,56
10	C ₈ H ₁₈	584-94-1	114,2	5,90	-213,9	2405,9	1002,8	6,32	7,15
11	C ₈ H ₁₈	583-48-2	114,2	5,90	-213,0	2406,2	1003,2	6,32	7,08
12	C ₉ H ₂₀	3522-94-9	128,3	5,20	-253,1	2401,2	1001,7	6,03	15,93
13	C ₉ H ₂₀	16747-30-1	128,3	5,20	-280,2	2392,2	991,4	6,16	18,41
14	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	156,3	5,10	-270,3	2411,0	982,4	5,30	3,89
15	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	198,4	4,50	-332,1	2412,8	968,7	4,53	0,59
16	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	240,5	4,00	-393,9	2413,9	960,5	3,94	1,44
17	C ₁₀ H ₂₂	15869-87-1	142,3	4,80	-313,1	2391,2	987,4	5,89	22,61
18	C ₂₁ H ₄₄	629-94-7	296,6	3,60	-653,5	2389,2	924,7	3,74	3,79
19	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5	324,6	3,50	-710,7	2389,7	917,5	3,47	0,98
20	C ₂₆ H ₅₄	630-01-3	366,7	3,30	-796,6	2390,2	910,4	3,11	5,81
21	C ₂₉ H ₆₀	630-03-5	408,8	3,10	-882,4	2390,7	905,2	2,79	9,93
22	C ₁₀ H ₂₂	871-83-0	142,3	5,00	-311,9	2391,5	980,3	5,88	17,57
23	C ₁₀ H ₂₂	15869-85-9	142,3	5,00	-310,0	2392,1	980,9	5,87	17,35
24	C ₉ H ₂₀	2216-34-4	128,3	5,40	-279,6	2392,4	984,4	6,15	13,95
25	C ₉ H ₂₀	1071-26-7	128,3	5,10	-288,2	2389,6	992,3	6,20	21,61
26	C ₇ H ₁₄	1638-26-2	98,2	6,80	-138,3	2422,2	1036,4	6,98	2,70
27	C ₈ H ₁₆	3875-51-2	112,2	6,50	-190,1	2409,7	1000,5	6,49	0,22
28	C ₉ H ₂₀	1072-05-5	128,3	5,40	-286,1	2390,3	982,2	6,19	14,66
29	C ₅ H ₁₀	627-20-3	70,1	9,40	-28,0	2466,1	1116,6	9,13	2,84
30	C ₅ H ₁₀	563-45-1	70,1	9,10	-25,5	2467,7	1131,0	9,17	0,80
31	C ₅ H ₁₀	513-35-9	70,1	9,60	-41,5	2457,8	1091,4	8,94	6,89
32	C ₆ H ₁₂	7688-21-3	84,2	9,00	-47,0	2459,2	1064,6	8,09	10,14
33	C ₆ H ₁₂	7642-09-3	84,2	9,00	-45,9	2459,8	1065,7	8,10	10,02
34	C ₆ H ₁₂	922-62-3	84,2	8,60	-94,5	2434,6	1032,7	7,72	10,25
35	C ₆ H ₁₂	760-21-4	84,2	9,00	-87,1	2438,5	1027,8	7,76	13,74
36	C ₆ H ₁₂	563-79-1	84,2	8,00	-102,4	2430,5	1044,7	7,68	4,03
37	C ₇ H ₁₄	592-76-7	98,2	7,30	-98,4	2439,9	1047,0	7,10	2,74
38	C ₇ H ₁₄	14686-14-7	98,2	7,80	-109,3	2435,0	1022,9	7,06	9,53
39	C ₇ H ₁₄	6094-02-6	98,2	7,80	-112,6	2433,6	1020,7	7,05	9,66
40	C ₇ H ₁₄	7642-10-6	98,2	7,80	-104,4	2437,2	1026,3	7,07	9,31
41	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	196,4	4,50	-280,3	2421,3	984,4	4,50	0,04

Tabla B.6. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	VAER (%)
42	C ₈ H ₁₆	7642-15-1	112,2	6,90	-128,5	2433,6	1020,5	6,49	5,94
43	C ₈ H ₁₆	14850-22-7	112,2	6,90	-129,1	2433,4	1020,2	6,49	5,97
44	C ₂₀ H ₄₀	3452-07-1	280,5	3,60	-459,2	2412,2	955,7	3,61	0,41
45	C ₈ H ₁₆	16746-86-4	112,2	7,00	-136,0	2430,7	1013,1	6,48	7,44
46	C ₄ H ₆	106-99-0	54,1	16,30	108,8	2572,8	1456,2	16,72	2,59
47	C ₅ H ₈	2004-70-8	68,1	13,10	75,8	2531,4	1236,7	12,09	7,74
48	C ₈ H ₁₂	111-78-4	108,2	8,60	24,0	2490,0	1126,1	7,79	9,41
49	C ₈ H ₁₀	108-38-3	106,2	7,00	-25,4	2465,9	1162,6	7,43	6,14
50	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106,2	7,00	-24,4	2466,4	1163,8	7,44	6,26
51	C ₉ H ₁₂	611-14-3	120,2	5,80	-46,5	2459,8	1161,9	6,68	15,18
52	C ₉ H ₁₂	622-96-8	120,2	6,00	-49,9	2458,5	1146,6	6,66	10,99
53	C ₉ H ₁₂	95-63-6	120,2	7,10	-61,9	2453,8	1079,7	6,59	7,24
54	C ₁₀ H ₁₄	104-51-8	134,2	5,80	-62,9	2456,8	1111,3	6,11	5,34
55	C ₁₀ H ₁₄	538-93-2	134,2	6,00	-69,9	2454,3	1094,6	6,08	1,32
56	C ₁₀ H ₁₄	98-06-6	134,2	5,70	-70,8	2454,0	1110,3	6,07	6,56
57	C ₁₀ H ₁₄	135-01-3	134,2	5,40	-68,5	2454,8	1130,3	6,09	12,70
58	C ₁₀ H ₁₄	105-05-5	134,2	6,10	-72,8	2453,3	1087,1	6,07	0,56
59	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	134,2	6,60	-98,7	2444,2	1045,2	5,97	9,54
60	C ₁₂ H ₁₈	877-44-1	162,3	5,40	-134,1	2441,3	1038,1	5,19	3,91
61	C ₁₂ H ₁₆	827-52-1	160,3	5,40	-79,1	2454,8	1083,3	5,35	0,94
62	C ₁₄ H ₁₄	103-29-7	182,3	5,20	52,6	2489,4	1193,8	5,10	2,01
63	C ₁₂ H ₁₈	1077-16-3	162,3	5,30	-115,0	2446,8	1053,4	5,22	1,57
64	C ₁₅ H ₂₄	1081-77-2	204,4	4,70	-190,4	2437,8	1008,4	4,41	6,08
65	C ₂₀ H ₃₄	1459-10-5	274,5	4,10	-311,5	2430,0	968,4	3,72	9,39
66	C ₁₀ H ₁₄	934-74-7	134,2	6,40	-87,8	2448,0	1061,3	6,01	6,13
67	C ₁₀ H ₁₄	1758-88-9	134,2	6,40	-84,8	2449,1	1063,6	6,02	5,96
68	C ₁₀ H ₁₄	934-80-5	134,2	6,40	-86,0	2448,7	1062,7	6,01	6,03
69	C ₁₀ H ₁₄	1074-43-7	134,2	5,60	-76,2	2452,1	1111,6	6,05	8,06
70	C ₉ H ₁₀	873-66-5	118,2	6,70	15,0	2482,3	1206,8	6,97	4,10
71	C ₁₁ H ₁₀	91-57-6	142,2	6,40	44,9	2490,0	1218,2	5,68	11,19
72	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	156,2	5,00	-5,7	2473,1	1206,9	5,65	12,91
73	C ₁₂ H ₁₂	582-16-1	156,2	5,00	-5,4	2473,2	1207,1	5,65	12,97
74	C ₁₃ H ₁₄	2765-18-6	170,3	5,10	-300,0	2388,7	982,8	5,28	3,61
75	C ₁₄ H ₁₂	103-30-0	180,2	5,30	136,9	2512,2	1286,4	4,68	11,79
76	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	178,2	5,20	121,0	2507,2	1304,3	4,51	13,34
77	C ₁₂ H ₁₀	83-32-9	154,2	5,30	72,0	2497,1	1287,1	5,16	2,73
78	C ₁₀ H ₂₂	4032-94-4	142,3	5,10	-308,0	2392,7	977,9	5,85	14,79
79	C ₁₀ H ₂₂	1072-16-8	142,3	5,10	-311,3	2391,7	976,9	5,87	15,16
80	C ₂₂ H ₃₈	1459-09-2	302,5	3,90	-414,7	2419,8	949,6	3,64	6,73
81	C ₂₄ H ₄₂	4445-07-2	330,6	3,70	-469,9	2417,8	942,5	3,51	5,23
82	C ₁₂ H ₂₄	7206-26-0	168,3	4,60	-233,7	2423,0	1010,2	4,99	8,43

Tabla B.6. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
83	C ₆ H ₁₂	110-82-7	84,16	8,00	-123,3	2419,7	1027,6	7,59	5,14
84	C ₁₀ H ₁₆	138-86-3	136,23	6,10	-93,3	2449,2	1057,2	5,93	2,78
85	C ₃ H ₈	74-98-6	44,09	9,50	-104,7	2391,5	1334,9	10,85	14,21
86	C ₁₀ H ₁₈	493-02-7	138,25	4,90	-182,2	2423,3	1051,4	5,73	16,85
87	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	168,32	5,00	-165,4	2440,7	1018,4	4,93	1,45
88	C ₉ H ₁₈	1678-92-8	126,24	5,90	-192,4	2417,1	1007,2	6,03	2,20
89	C ₈ H ₁₆	590-66-9	112,2	6,10	-218,7	2398,6	1000,0	6,56	7,51
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de teste									7,55%
Coefficiente de correlação (R²) do conjunto de teste									0,9192
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de total									8,32%
Coefficiente de correlação (R²) do conjunto de total									0,9202

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.7. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
1	C ₆ H ₁₄ O ₂	105-57-7	118,2	10,00	-453,6	2393,8	938,9	9,32	6,81
2	C ₃ H ₆ O	107-18-6	58,1	18,00	-123,6	2500,1	1050,6	18,94	5,21
3	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	88,1	9,00	-300,8	2388,7	971,1	8,71	3,25
4	C ₆ H ₁₂ O ₂	110-19-0	116,2	7,50	-541,8	2335,8	949,1	8,38	11,75
5	C ₄ H ₁₀ O	78-83-1	74,1	10,90	-283,8	2378,6	960,5	10,27	5,82
6	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	86,1	12,60	-364,0	2394,5	934,7	13,37	6,15
7	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	88,1	13,40	-475,9	2310,4	904,4	11,63	13,20
8	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	98,1	8,10	-226,1	2430,6	1040,2	8,10	0,02
9	C ₆ H ₁₄ O	108-20-3	102,2	7,90	-318,0	2395,4	974,4	8,14	3,07
10	C ₅ H ₁₀ O ₂	105-37-3	102,1	11,00	-466,5	2354,7	927,4	9,52	13,49
11	C ₃ H ₆ O ₂	79-20-9	74,1	16,00	-410,0	2322,8	1038,6	16,46	2,89
12	C ₆ H ₁₂ O	591-78-6	100,2	8,00	-279,8	2407,7	996,1	8,01	0,10
13	C ₅ H ₈ O ₂	80-62-6	100,1	12,50	-348,7	2427,1	966,4	10,70	14,40
14	C ₅ H ₁₂ O	6032-29-7	88,1	9,00	-312,7	2381,5	965,5	8,65	3,87
15	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94,1	9,10	-96,4	2502,7	1231,5	10,00	9,88
16	C ₃ H ₆ O	123-38-6	58,1	16,00	-188,7	2427,6	988,7	16,30	1,84
17	C ₃ H ₈ O	71-23-8	60,1	13,50	-256,0	2372,7	988,5	13,45	0,37
18	C ₄ H ₈ O	109-99-9	72,1	11,80	-184,2	2446,1	957,9	11,40	3,41
19	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	74,1	9,50	-252,7	2401,8	1161,0	10,54	10,99
20	CH ₄ O	67-56-1	32,0	36,50	-205,0	2318,5	975,8	36,91	1,13
21	C ₅ H ₈ O ₂	140-88-5	100,1	11,80	-331,4	2440,0	985,0	10,87	7,90
22	C ₆ H ₁₂ O ₃	123-63-7	132,2	7,00	-636,0	2355,7	1251,0	8,73	24,64
23	C ₄ H ₈ O ₂	110-74-7	88,1	11,30	-500,0	2289,3	946,9	11,36	0,49
24	C ₅ H ₁₀ O	110-62-3	86,1	9,50	-267,3	2400,0	985,1	8,69	8,54
25	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	128,2	6,40	-342,7	2402,1	985,4	7,00	9,44
26	C ₇ H ₁₄ O	925-54-2	114,2	7,20	-317,5	2401,6	984,9	7,45	3,44
27	C ₆ H ₁₀ O	623-36-9	98,1	10,70	-201,8	2444,6	999,4	8,27	22,73
28	C ₁₁ H ₂₂ O	112-44-7	170,3	5,20	-419,1	2402,7	972,9	5,89	13,28
29	C ₄ H ₆ O	15798-64-8	70,1	15,50	-137,7	2480,2	1042,5	13,47	13,07
30	C ₈ H ₈ O	529-20-4	120,1	6,70	-113,2	2487,2	1223,4	7,45	11,26
31	C ₅ H ₁₀ O	96-22-0	86,1	7,70	-253,4	2409,0	1220,9	8,77	13,86
32	C ₇ H ₁₄ O	110-12-3	114,2	8,20	-350,9	2386,3	951,7	7,37	10,18
33	C ₉ H ₁₈ O	821-55-6	142,2	5,90	-340,8	2412,0	991,6	6,63	12,29
34	C ₈ H ₁₆ O	111-13-7	128,2	6,10	-345,1	2401,1	993,0	7,00	14,76
35	C ₆ H ₁₀ O ₂	502-44-3	114,1	9,60	-396,0	2409,7	968,5	9,01	6,20
36	C ₅ H ₁₂ O	137-32-6	88,1	9,00	-302,0	2388,0	970,5	8,70	3,30
37	C ₅ H ₁₂ O	598-75-4	88,1	8,00	-316,4	2379,3	938,4	8,63	7,93
38	C ₇ H ₁₆ O	543-49-7	116,2	7,49	-355,4	2391,5	960,3	7,60	1,42
39	C ₈ H ₁₈ O	123-96-6	130,2	7,03	-442,9	2369,4	937,0	7,03	0,07
40	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	158,3	5,50	-395,0	2406,6	974,2	6,32	14,83
41	C ₁₃ H ₂₈ O	112-70-9	200,4	5,00	-599,4	2375,8	929,8	5,24	4,85

Tabla B.7. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
42	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	242,4	5,00	-516,8	2411,7	935,3	4,57	8,66
43	C ₁₂ H ₂₆ O	10522-26-6	186,3	6,80	-514,5	2388,7	911,3	5,59	17,79
44	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	122,2	6,40	-163,0	2465,8	1150,8	7,24	13,15
45	C ₈ H ₁₀ O	108-68-9	122,2	6,40	-161,6	2466,5	1152,4	7,25	13,27
46	C ₈ H ₁₀ O	90-00-6	122,2	7,20	-145,2	2474,1	1130,0	7,34	2,01
47	C ₁₅ H ₂₄ O	25154-52-3	220,4	4,20	-387,3	2423,8	1002,4	4,72	12,44
48	C ₄ H ₁₀ O ₃	3068-00-6	106,1	13,20	-745,1	2212,6	865,6	11,86	10,12
49	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	110,1	9,80	-274,8	2475,7	1081,4	10,04	2,43
50	C ₆ H ₁₄ O ₃	77-99-6	134,2	9,70	-751,6	2303,8	895,2	8,33	14,16
51	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	102,1	9,60	-491,0	2338,0	933,0	9,33	2,85
52	C ₅ H ₁₀ O ₂	503-74-2	102,1	9,80	-502,5	2330,2	926,5	9,24	5,71
53	C ₇ H ₁₄ O ₂	4536-23-6	130,2	8,00	-613,9	2324,1	912,9	7,64	4,48
54	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	228,4	5,10	-833,5	2356,1	909,6	4,88	4,34
55	C ₉ H ₁₈ O ₂	3004-93-1	158,2	6,65	-661,6	2344,0	919,1	6,71	0,93
56	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	122,1	8,00	-385,2	2405,9	1009,7	7,62	4,80
57	C ₇ H ₆ O ₃	69-72-7	138,1	8,60	-495,8	2420,5	1010,4	8,66	0,74
58	C ₆ H ₁₀ O ₃	123-62-6	130,1	9,50	-679,1	2316,0	888,4	8,59	9,54
59	C ₅ H ₈ O ₂	591-87-7	100,1	11,80	-386,6	2399,0	952,8	10,34	12,33
60	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	50623-57-9	214,3	5,80	-697,8	2379,5	919,3	5,43	6,36
61	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	103-09-3	172,3	8,14	-628,0	2369,6	903,6	6,53	19,83
62	C ₉ H ₁₀ O ₂	140-11-4	150,2	8,40	-368,8	2435,2	985,1	7,51	10,59
63	C ₈ H ₁₆ O ₂	142-92-7	144,2	6,10	-577,9	2360,0	952,4	7,45	22,10
64	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	26761-40-0	446,7	2,90	-1196,9	2401,6	939,8	2,88	0,54
65	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	84-76-4	418,6	2,60	-1134,8	2402,9	963,5	3,12	20,03
66	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	3648-20-2	474,7	2,30	-1248,0	2401,8	959,6	2,69	16,83
67	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	4654-26-6	390,6	3,00	-1181,2	2388,5	943,3	3,27	9,02
68	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	109-43-3	314,5	5,60	-1156,7	2371,0	890,6	3,90	30,41
69	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	103-11-7	184,3	8,20	-526,1	2406,3	923,1	6,47	21,05
70	C ₈ H ₁₄ O ₂	97-86-9	142,2	7,40	-465,2	2400,3	962,9	7,85	6,03
71	C ₆ H ₁₀ O ₄	95-92-1	146,1	12,00	-806,3	2315,9	887,3	9,80	18,31
72	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	270,5	4,90	-820,3	2381,7	911,0	4,34	11,46
73	C ₁₂ H ₂₆ O	112-58-3	186,3	5,50	-482,0	2397,0	943,5	5,61	1,99
74	C ₅ H ₁₂ O	628-28-4	88,1	11,40	-258,1	2414,4	958,4	8,90	21,94
75	C ₁₆ H ₃₄ O	629-82-3	242,4	5,50	-582,8	2399,0	913,1	4,56	17,03
76	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	102,2	7,10	-306,5	2401,2	998,2	8,17	15,09
77	C ₆ H ₁₄ O	627-02-1	102,2	9,14	-333,5	2387,6	947,7	8,10	11,36
78	C ₉ H ₁₂ O	539-30-0	136,2	6,70	-165,8	2467,0	1095,8	6,79	1,34
79	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	170,2	6,00	-37,2	2507,4	1237,8	5,88	2,03
80	C ₈ H ₁₈ O	33021-02-2	130,2	7,06	-368,2	2397,9	958,1	7,14	1,13
81	C ₉ H ₁₈ O	925-78-0	142,2	7,45	-397,4	2392,0	939,3	6,57	11,81
82	C ₁₂ H ₂₄ O	123-18-2	184,3	5,03	-490,9	2390,6	954,9	5,55	10,42

Tabla B.7. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
83	C ₉ H ₁₂ O	122-97-4	136,2	6,40	-217,9	2445,8	1065,5	6,55	2,41
84	C ₁₁ H ₁₆ O	80-46-6	164,2	5,20	-300,9	2426,9	1030,9	5,72	10,09
85	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	112-47-0	174,3	7,84	-523,1	2408,2	929,7	6,97	11,09
86	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1002-84-2	242,4	5,10	-861,7	2358,8	904,0	4,63	9,27
87	C ₈ H ₁₆ O ₂	149-57-5	144,2	8,64	-559,5	2367,6	917,4	7,54	12,70
88	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	646-30-0	298,5	4,90	-984,0	2365,2	886,4	3,81	22,29
89	C ₉ H ₈ O ₂	140-10-3	148,2	7,40	-336,9	2445,2	1039,5	7,60	2,73
90	C ₅ H ₁₀ O ₂	589-40-2	102,1	9,70	-482,8	2343,7	934,9	9,39	3,20
91	C ₆ H ₁₂ O ₂	540-88-5	116,2	7,30	-516,5	2349,9	1025,9	8,53	16,81
92	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	28553-12-0	418,6	2,90	-1237,0	2389,2	938,4	3,02	4,27
93	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	194,2	8,20	-606,1	2451,6	974,5	8,28	1,01
94	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	110-33-8	314,5	5,60	-1161,6	2370,1	890,0	3,89	30,58
95	C ₆ H ₈ O ₄	624-48-6	144,1	10,40	-680,9	2387,3	1071,9	11,26	8,30
96	C ₅ H ₁₂ O	625-54-7	88,1	11,60	-315,8	2379,6	931,3	8,64	25,54
97	C ₆ H ₁₄ O ₂	111-76-2	118,2	10,00	-497,4	2370,9	925,2	9,01	9,85
98	C ₅ H ₁₂ O ₃	111-77-3	120,1	9,50	-670,3	2319,3	998,2	10,05	5,82
99	C ₈ H ₈ O ₂	99-93-4	136,1	7,20	-364,3	2429,5	1034,9	7,76	7,81
100	C ₁₁ H ₂₂ O	927-49-1	170,3	5,48	-387,4	2411,9	973,7	5,90	7,69
101	C ₉ H ₂₀ O	38514-05-5	144,3	9,07	-463,5	2374,9	897,9	6,62	27,00
102	C ₈ H ₁₄ O ₂	585-07-9	142,2	7,36	-498,2	2386,0	952,5	7,65	3,99
103	C ₉ H ₁₀ O ₃	498-02-2	166,2	7,70	-529,6	2423,6	974,3	7,67	0,37
104	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	152,1	8,80	-453,4	2453,9	1001,1	8,80	0,06
105	C ₅ H ₁₀ O ₃	97-64-3	118,1	10,60	-695,1	2283,9	896,2	10,06	5,13
106	C ₆ H ₁₀ O ₃	141-97-9	130,1	9,50	-586,2	2374,2	938,4	9,24	2,74
107	C ₉ H ₈ O ₃	1571-08-0	164,2	8,80	-476,1	2443,6	981,0	8,12	7,71
108	C ₉ H ₁₀ O ₂	99-75-2	150,2	9,50	-312,6	2460,0	996,1	8,06	15,20
109	C ₇ H ₁₄ O ₂	628-63-7	130,2	7,50	-383,3	2433,4	998,9	9,06	20,77
110	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	116,2	7,60	-485,6	2367,2	1002,4	8,73	14,84
111	C ₄ H ₈ O	123-72-8	72,1	12,50	-211,8	2423,4	990,9	11,15	10,83
112	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	88,1	11,50	-445,4	2337,0	1025,8	12,00	4,37
113	C ₄ H ₈ O	78-93-3	72,1	10,00	-238,6	2401,4	1156,1	10,89	8,93
114	C ₆ H ₁₄ O ₄	112-27-6	150,2	9,20	-804,2	2345,4	953,8	9,39	2,07
115	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	102,2	8,20	-316,0	2396,4	969,6	8,15	0,64
116	C ₈ H ₁₆ O	123-05-7	128,2	7,20	-348,5	2399,8	964,5	7,00	2,84
117	C ₁₃ H ₂₆ O	10486-19-8	198,3	5,00	-470,6	2402,8	956,2	5,29	5,80
118	C ₇ H ₁₄ O	106-35-4	114,2	7,30	-348,6	2387,3	969,5	7,37	0,97
119	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	182,2	5,40	49,9	2532,2	1336,4	5,36	0,77
120	C ₇ H ₁₆ O	624-22-6	116,2	9,00	-404,5	2370,1	921,6	7,49	16,72
121	C ₉ H ₂₀ O	628-99-9	144,3	6,64	-467,9	2373,4	934,0	6,61	0,39
122	C ₁₇ H ₃₆ O	1454-85-9	256,5	5,00	-722,9	2378,6	901,2	4,30	13,99
123	C ₈ H ₁₀ O	95-65-8	122,2	6,40	-156,6	2468,8	1157,9	7,28	13,73

Tabla B.7. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de correlação dos compostos C–H–O (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	VAER (%)
125	C ₆ H ₆ O ₃	87-66-1	126,1	10,80	-434,2	2460,0	1038,3	10,91	0,99
126	C ₄ H ₆ O ₂	107-93-7	86,1	15,10	-346,0	2412,1	951,9	13,66	9,52
127	C ₈ H ₆ O ₄	121-91-5	166,1	7,70	-803,0	2322,3	903,6	7,52	2,28
128	C ₉ H ₁₈ O ₂	591-68-4	158,2	7,50	-560,0	2381,0	929,5	7,16	4,50
129	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	112-14-1	172,3	8,14	-628,3	2369,5	903,5	6,52	19,84
130	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	123-95-5	340,6	2,30	-978,2	2421,3	1011,0	3,69	60,64
131	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,1	8,50	-285,0	2398,2	988,6	8,78	3,30
132	C ₆ H ₁₄ O	111-43-3	102,2	9,50	-293,0	2408,0	958,5	8,20	13,65
133	C ₁₂ H ₈ O	132-64-9	168,2	6,40	47,3	2536,8	1341,8	5,02	21,50
134	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	122,2	7,60	-146,2	2473,7	1111,3	7,34	3,44
135	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	506-12-7	270,5	4,90	-924,4	2362,1	897,0	4,18	14,73
136	C ₈ H ₁₄ O ₄	123-25-1	174,2	6,50	-913,1	2316,4	875,6	6,67	2,64
137	C ₈ H ₈ O ₂	118-93-4	136,1	7,20	-357,6	2433,0	1040,4	7,84	8,84
138	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	124,1	9,60	-325,8	2448,0	1007,6	8,78	8,53
139	C ₅ H ₁₂ O	628-32-0	88,1	9,00	-272,2	2405,9	985,8	8,84	1,80
140	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	131-16-8	250,3	5,30	-811,9	2406,1	952,9	5,66	6,84
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de correlação									9,44%
Coefficiente de correlação (R²) do conjunto de correlação									0,9319

Fonte: Produção do próprio autor

Tabla B.8. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (continua)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
1	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58,1	13,00	-215,70	2397,5	1208,0	14,97	15,16
2	C ₅ H ₁₂ O	71-41-0	88,1	10,00	-295,70	2391,7	958,3	8,73	12,69
3	C ₅ H ₁₂ O	75-85-4	88,1	9,00	-329,30	2371,5	958,1	8,57	4,77
4	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	74,1	11,00	-277,00	2383,6	962,8	10,33	6,13
5	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1	100,2	8,00	-291,20	2401,6	989,8	7,96	0,48
6	C ₄ H ₈ O	78-84-2	72,1	10,60	-215,80	2420,2	1106,9	11,11	4,80
7	C ₄ H ₆ O	4170-30-3	70,1	15,50	-109,70	2505,7	1089,9	14,15	8,74
8	C ₉ H ₁₈ O	108-83-8	142,2	6,20	-357,70	2406,0	977,1	6,61	6,62
9	C ₂ H ₆ O	64-17-5	46,1	19,00	-234,00	2353,1	1031,5	19,75	3,96
10	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	130,2	10,10	-536,50	2360,8	910,1	8,05	20,33
11	C ₄ H ₆ O ₂	96-33-3	86,1	12,00	-333,00	2424,8	1250,1	13,88	15,65
12	C ₃ H ₈ O ₂	109-86-4	76,1	14,00	-376,90	2383,3	1234,3	16,92	20,85
13	C ₄ H ₈ O ₂	554-12-1	88,1	13,00	-471,10	2314,6	909,2	11,69	10,09
14	C ₈ H ₄ O ₃	85-44-9	148,1	10,50	-460,37	2439,7	966,6	8,50	19,08
15	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	76,1	15,00	-429,80	2327,5	1267,8	15,65	10,06
16	C ₃ H ₆ O ₂	79-09-4	74,1	14,80	-455,80	2267,2	1036,7	15,36	3,79
17	C ₃ H ₈ O	67-63-0	60,1	12,70	-272,80	2356,2	1045,9	13,15	3,56
18	C ₄ H ₆ O ₂	108-05-4	86,1	13,40	-313,60	2443,6	1130,4	14,21	6,03
19	C ₃ H ₆ O	75-56-9	58,1	21,50	-94,68	2532,3	1063,8	19,94	7,26
20	C ₃ H ₆ O ₃	110-88-3	90,1	28,70	-465,76	2417,5	907,2	25,33	11,73
21	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	62,1	22,00	-394,40	2303,9	1122,1	23,42	6,44
22	C ₅ H ₈ O ₂	108-22-5	100,1	13,10	-386,20	2399,3	941,2	10,35	21,01
23	C ₆ H ₆ O ₂	108-46-3	110,1	9,80	-284,70	2468,8	1068,5	9,82	0,18
24	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	100,2	8,10	-291,83	2401,2	987,3	7,96	1,74
25	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	142,2	5,80	-363,93	2403,8	986,0	6,61	13,89
26	C ₇ H ₁₄ O	19269-28-4	114,2	7,20	-315,39	2402,6	985,9	7,45	3,51
27	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	156,3	5,40	-393,84	2402,5	980,6	6,23	15,39
28	C ₁₂ H ₂₄ O	112-54-9	184,3	5,00	-445,25	2402,7	966,6	5,58	11,55
29	C ₄ H ₆ O	78-85-3	70,1	14,60	-145,04	2473,5	1046,0	13,30	8,90
30	C ₇ H ₆ O ₂	90-02-8	122,1	8,40	-265,70	2479,5	1126,0	9,52	13,36
31	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	114,2	7,90	-348,20	2387,5	957,9	7,37	6,68
32	C ₇ H ₁₄ O	565-80-0	114,2	7,00	-311,30	2404,4	992,8	7,46	6,61
33	C ₅ H ₈ O ₂	123-54-6	100,1	11,40	-384,40	2400,7	958,3	10,36	9,08
34	C ₈ H ₈ O	98-86-2	120,1	6,70	-86,70	2500,3	1257,0	7,55	12,69
35	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2	100,1	10,60	-406,50	2384,2	956,2	10,17	4,10
36	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	130,2	7,70	-367,50	2398,2	919,5	7,14	7,26
37	C ₇ H ₁₆ O	111-70-6	116,2	7,20	-340,00	2398,2	971,7	7,62	5,86
38	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	130,2	6,40	-356,00	2402,5	976,6	7,15	11,74
39	C ₉ H ₂₀ O	143-08-8	144,3	6,10	-377,00	2404,3	970,2	6,71	10,06
40	C ₁₁ H ₂₄ O	112-42-5	172,3	5,20	-504,80	2382,9	949,7	5,90	13,45
41	C ₁₄ H ₃₀ O	112-72-1	214,4	5,00	-474,80	2410,8	949,7	5,05	0,92

Tabla B.8. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (continuação)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
42	C ₆ H ₁₂ O	108-93-0	100,2	8,10	-290,00	2402,2	988,2	7,97	1,64
43	C ₈ H ₁₀ O	526-75-0	122,2	6,40	-157,30	2468,5	1157,1	7,27	13,67
44	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	122,2	6,40	-161,70	2466,4	1152,3	7,25	13,26
45	C ₁₀ H ₁₄ O	98-54-4	150,2	5,30	-186,20	2461,6	1122,4	6,33	19,44
46	C ₆ H ₁₄ O ₂	107-41-5	118,2	7,40	-602,92	2315,6	927,1	8,45	14,17
47	C ₈ H ₁₈ O ₂	144-19-4	146,2	7,72	-497,18	2399,3	945,2	8,02	3,85
48	C ₅ H ₁₂ O ₄	115-77-5	136,1	12,50	-920,60	2234,3	864,1	10,44	16,49
49	C ₅ H ₁₀ O ₂	116-53-0	102,1	9,80	-495,40	2335,0	929,1	9,29	5,17
50	C ₅ H ₁₀ O ₃	105-58-8	118,1	11,00	-637,90	2324,9	910,6	10,58	3,84
51	C ₁₀ H ₂₂ O	693-65-2	158,3	6,00	-390,00	2408,1	962,9	6,32	5,28
52	C ₇ H ₈ O	100-66-3	108,1	9,00	-67,90	2515,0	1210,9	8,34	7,38
53	C ₈ H ₁₆ O	589-63-9	128,2	6,10	-349,30	2399,4	991,3	6,99	14,66
54	C ₅ H ₁₂ O ₂	625-69-4	104,1	11,20	-556,35	2310,9	898,4	9,25	17,38
55	C ₇ H ₁₂ O ₂	4351-54-6	128,2	8,00	-495,52	2371,6	946,7	7,96	0,44
56	C ₆ H ₁₄ O ₂	629-14-1	118,2	11,90	-410,30	2416,4	936,3	9,65	18,93
57	C ₁₀ H ₁₄ O	89-83-8	150,2	6,95	-184,60	2462,2	1045,5	6,34	8,84
58	C ₉ H ₁₀ O ₃	121-32-4	166,2	7,80	-532,30	2422,3	971,2	7,65	1,98
59	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	659-70-1	172,3	6,90	-644,74	2364,1	917,0	6,46	6,37
60	C ₇ H ₈ O	106-44-5	108,1	7,60	-125,35	2483,4	1184,8	8,10	6,58
61	C ₁₂ H ₂₆ O	112-53-8	186,3	5,10	-436,50	2408,6	963,7	5,62	10,21
62	C ₅ H ₁₀ O ₂	97-99-4	102,1	9,70	-369,00	2421,1	1079,6	10,35	6,69
63	C ₈ H ₁₀ O	123-07-9	122,2	7,20	-144,30	2474,6	1131,0	7,35	2,08
64	C ₆ H ₁₄ O ₂	149-31-5	118,2	11,50	-577,50	2328,9	889,1	8,56	25,59
65	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	200,3	5,10	-774,60	2349,8	922,1	5,47	7,21
66	C ₈ H ₈ O ₂	118-90-1	136,1	6,80	-320,60	2452,0	1092,3	8,28	21,83
67	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-46-4	116,2	9,80	-544,04	2334,5	912,1	8,37	14,60
68	C ₈ H ₁₆ O ₂	97-85-8	144,2	7,59	-542,90	2374,4	935,4	7,63	0,52
69	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	84-77-5	446,7	2,50	-1197,00	2401,6	957,6	2,88	15,37
70	C ₄ H ₁₀ O	78-92-2	74,1	9,80	-293,10	2371,6	1042,2	10,18	3,90
71	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-42-2	116,2	6,90	-486,20	2366,9	1151,3	8,72	26,42
72	C ₅ H ₁₀ O	107-87-9	86,1	8,20	-259,10	2405,3	1112,9	8,74	6,53
73	C ₇ H ₈ O	95-48-7	108,1	7,60	-128,57	2481,6	1180,4	8,08	6,31
74	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	114,2	7,10	-311,50	2404,4	990,1	7,46	5,10
75	C ₈ H ₁₄ O	645-62-5	126,2	8,10	-244,60	2437,2	993,9	7,04	13,04
76	C ₈ H ₈ O	104-87-0	120,1	6,70	-120,56	2483,6	1214,1	7,42	10,75
77	C ₉ H ₁₈ O	502-56-7	142,2	5,60	-344,90	2410,6	999,6	6,62	18,25
78	C ₁₂ H ₂₀ O	90-42-6	180,3	5,70	-324,00	2428,8	986,9	5,51	3,37
79	C ₇ H ₁₆ O	627-98-5	116,2	7,30	-404,31	2370,2	947,7	7,50	2,68
80	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	158,2	9,00	-575,60	2375,3	907,3	7,09	21,20
81	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	116,2	8,20	-512,00	2352,5	941,7	8,56	4,33
82	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	638-53-9	214,3	4,90	-806,60	2352,6	919,7	5,15	5,14

Tabla B.8. Resultados obtidos aplicando o método para a determinação do LSI ao conjunto de teste dos compostos C–H–O (conclusão)

Nº	Fórmula	CAS#	M (g / mol)	LSI (%)	$\bar{h}_{f,F}^0$ (kJ / mol)	T_{stq} (K)	T_{LSI} (K)	LSI_{calc} (%)	$VAER$ (%)
83	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	256,4	4,90	-730,00	2393,2	926,0	4,66	4,80
84	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	284,5	4,90	-819,10	2387,7	909,4	4,17	14,98
85	C ₈ H ₈ O ₂	99-94-5	136,1	8,06	-330,40	2447,0	1033,1	8,16	1,23
86	C ₈ H ₆ O ₄	88-99-3	166,1	7,70	-782,07	2334,8	911,8	7,63	0,96
87	C ₉ H ₄ O ₅	552-30-7	192,1	9,50	-894,81	2345,4	848,2	8,88	6,58
88	C ₆ H ₁₀ O ₂	925-60-0	114,1	9,90	-407,17	2403,0	959,2	8,89	10,16
89	C ₇ H ₁₄ O ₂	108-64-5	130,2	8,30	-527,20	2365,2	932,7	8,10	2,39
90	C ₆ H ₁₄ O	628-81-9	102,2	9,50	-328,70	2390,0	944,6	8,11	14,58
91	C ₈ H ₁₀ O	103-73-1	122,2	7,80	-101,60	2494,5	1154,7	7,57	2,93
92	C ₈ H ₁₈ O ₂	110-05-4	146,2	8,20	-340,80	2460,4	988,8	8,78	7,06
93	C ₉ H ₁₀ O ₃	104-01-8	166,2	8,10	-578,40	2401,4	948,0	7,23	10,68
94	C ₉ H ₁₈ O	4485-09-0	142,2	7,45	-398,30	2391,7	939,1	6,57	11,83
95	C ₉ H ₂₀ O	108-82-7	144,3	7,10	-469,54	2372,8	925,4	6,61	6,88
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de teste									9,22%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de teste									0,9229
Média do valor absoluto dos erros relativos (MVAER) do conjunto de total									9,35%
Coeficiente de correlação (R²) do conjunto de total									0,9286

Fonte: Produção do próprio autor