

BRUNA MARIA MARMENTINI VIVAS

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE LIMITES DE INFLAMABILIDADE E
TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO DE PETRO E BIOCOMBUSTÍVEIS EM
TUBO DE COMBUSTÃO**

CURITIBA

2010

BRUNA MARIA MARMENTINI VIVAS

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE LIMITES DE INFLAMABILIDADE E
TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO DE PETRO E BIOCOMBUSTÍVEIS EM
TUBO DE COMBUSTÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2010

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e proteção.

Aos meus pais e irmão, por me apoiarem incondicionalmente e sempre torcerem por mim, nunca me deixando desistir mesmo nos momentos mais difíceis.

Em especial agradeço ao meu Orientador Prof. Everton Fernando Zanoelo que me acompanhou e orientou desde o início deste trabalho, não medindo esforços para me auxiliar nos momentos difíceis dando-me ensinamentos, por acreditar na minha capacidade e pela amizade que construímos.

A UFPR, em especial ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química pela oportunidade concedida.

Aos professores do PPGEQ Papa Matar Nadiaye e Luiz Fernando de Lima Júnior pelo auxílio prestado na realização deste trabalho.

Ao amigo de mestrado Rodrigo Affonso Pfaffenzeller pelo apoio, pela disponibilidade de tempo e, principalmente, pela amizade.

As amigas Franciele Meira Ferreira, Gabrieli Alves de Oliveira e Cristina Benincá pela amizade, companheirismo e parceria.

Ao REUNI pelo auxílio financeiro.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Ensaio experimentais para a determinação de limites de inflamabilidade de vapores de diferentes combustíveis puros e em mistura foram realizados na presença de ar como oxidante. Os experimentos foram conduzidos em um tubo de combustão construído em vidro e operando a pressão atmosférica. Nas extremidades opostas da câmara cilíndrica de combustão foram acoplados uma fonte de ignição e um pré-misturador, utilizado para homogeneização da mistura comburente. Uma bomba peristáltica com controle de vazão e um soprador foram envolvidos no bombeamento dos combustíveis líquidos e de ar, respectivamente. As vazões do único combustível gasoso utilizado nos ensaios (GLP) e de ar necessário para combustão foram determinadas com auxílio de um rotâmetro. Uma serpentina inserida em uma câmara termicamente isolada, a temperaturas superiores a de ebulição dos combustíveis líquidos a pressão atmosférica, foi empregada para vaporização destas espécies químicas. As frações volumétricas mínimas e máximas de vapores de combustível nas misturas gasosas que ocasionaram a formação de uma chama estável quando submetidas à ignição definiram os limites inferiores e superiores de inflamabilidade dos combustíveis investigados, respectivamente. Os valores encontrados destes parâmetros para GLP, álcool etílico e acetona estão em acordo com os resultados reportados na literatura e corroboram a metodologia utilizada nos ensaios experimentais. As amostras de álcool anidro, gasolina e óleo diesel apresentaram os seguintes intervalos de inflamabilidade, respectivamente: $3,8 \pm 0,05$ % a $19,9 \pm 0,3$ %; $1,3 \pm 0,02$ % a $7,2 \pm 0,3$ %; $0,6 \pm 0,01$ % a $5,7 \pm 0,04$ %. Novamente, dados de diferentes fontes da literatura validam os resultados obtidos nesta investigação. A adição de biocombustíveis em petrocombustíveis demonstrou efeitos positivos análogos sobre os limites inferiores de inflamabilidade das misturas de álcool anidro-gasolina e biodiesel-óleo diesel. Entretanto, o limite superior da primeira mistura aumentou de forma aproximadamente linear quando o percentual de álcool anidro na gasolina foi variado de 0 a 25%, enquanto o mesmo parâmetro para a mistura biodiesel-óleo diesel decresceu de forma exponencial entre 0 a 50% de biodiesel. As temperaturas de auto-ignição do bioetanol da mistura comercial B4 (4% de biodiesel no petrodiesel) foram experimentalmente determinadas. O efeito da

temperatura sobre os limites de inflamabilidade deste último combustível também foi investigado.

ABSTRACT

A set of experiments was carried out to determine the flammability limits of pure and mixed fuels involving air as oxidant. The results were obtained in a combustion tube made of glass and operated at atmospheric pressure. An ignition source was inserted in one end of the cylindrical combustion chamber, while on the other was connected a mixing device to have a homogenous air-fuel vapors mixture. A variable speed tubing pump and a moderate pressure blower were used to pump liquid fuels and air, respectively. The flow rates of air and of the single gaseous fuel (LPG) involved in the experiments was measured and regulated through flow controllers. A serpentine copper tube placed inside a thermally isolated oven at a temperature higher than the boiling point of the liquid fuels was used to vaporize them. The lowest and highest volumetric fraction of vapor fuels that formed an stabilized flame when the air-fuel mixture received a discharge upper than the minimum ignition energy defines the lower and upper flammability limit, respectively. The found experimental values of these parameters for LPG, ethylic alcohol and acetone are in close agreement with results reported in the literature. This finding supports the reliability of the experimental apparatus and procedure involved in the experiments to determine the flammability limits. Samples of ethanol, gasoline and diesel presented the following flammability limits, respectively: 3.8 ± 0.05 % to 19.9 ± 0.3 %; 1.3 ± 0.02 % to 7.2 ± 0.3 %; 0.6 ± 0.01 % to 5.7 ± 0.04 %. Available data from different references have validated these results. Analogous positive effects on lower flammability limits were evidenced for ethanol-gasoline and biodiesel-diesel fuels when biofuels were added in petrofuels. However, the upper flammability limit of the first mixture show a linear increase when increasing ethanol from 0 to 25%, instead the same parameter for biodiesel-diesel mixture decreased exponentially in a range of 0 to 50% of biodiesel. The auto-ignition temperatures of the bioethanol and of the B4 commercial mixture (4% of biodiesel and petrodiesel to complete) were experimentally determined. The influence of temperature on the flammability limits of this last fuel was also investigated.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-Efeito da pressão sobre o LSI de uma mistura ar-combustível. Fonte: Adaptado SEGELER (1969).....	34
Figura 2.2 – Diagrama de inflamabilidade. Fonte: Adaptado NORMAN (2008).....	41
Figura 3.1 – Esquema experimental para determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis gasosos.....	44
Figura 3.2 – Esquema experimental para determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos.....	45
Figura 4.1 – Curva de calibração do rotômetro 1 utilizado para medidas de vazão de ar e GLP no esquema representado na Figura 3.1.....	54
Figura 4.2 - Comparação dos limites de inflamabilidade do GLP. Referências: 1 – COSTA, 2006; 2 – MISHRA e RAHMAN, 2003; 3 – KUO, 1986; 4 – STREHLOW, 1985; 5 - GLASSMAN, 1996. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....	55
Figura 4.3 – Comparação dos limites de inflamabilidade do Álcool Etílico. Referências: 1- BROOKS e CROWL, 2007; 2 – GLASSMAN, 1996; 3 – KIRK, 1981. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....	57
Figura 4.4 - Comparação entre valores de limites de inflamabilidade de álcool etílico utilizando a equação dos gases ideais (Equação 3.1, ID) e de Peng-Robinson (PR).....	58
Figura 4.5 – Comparação dos limites de inflamabilidade da Acetona. Referências: 1 – GLASSMAN, 1996; 2 – LEWIS, 1961; 3 – AUBERT, 1924. \diamond - Mistura inflamável; x - Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....	58

Figura 4.6 – Comparação dos limites de inflamabilidade do bioetanol (álcool etílico anidro). Referências: 1 – PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – SMITH e STINSON, 1952; 3 – DUCCINI, 2007; 4 – PEREIRA e ANDRADE, 2006. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....60

Figura 4.7 – Comparação dos limites de inflamabilidade da Gasolina. Referências: 1 - PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – ALMEIDA, 2006; 3 - – DUCCINI, 2007. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....61

Figura 4.8 – Comparação dos limites de inflamabilidade do Óleo Diesel. Referências: 1 - PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – FRANCO, 2007; 3 - HANSEN *ET AL.*, 2005. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.....62

Figura 4.9 – Região inflamável de misturas B-0 a B25 de bioetanol-gasolina. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável.....63

Figura 4.10 – Limites de inflamabilidade de misturas bioetanol-gasolina. Símbolos: resultados experimentais; Linhas: calculados com as Equações (2.7) e (2.8).....64

Figura 4.11 – Região inflamável de misturas BX, com porcentagens de biodiesel variando de 0 a 50% em volume. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável.....65

Figura 4.12 – Limites de Inflamabilidade das misturas de biodiesel-diesel.....65

Figura 4.13 – Influência da temperatura nos limites de inflamabilidade da mistura B4. \diamond : mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.....67

Figura 4.14 – Diagrama para determinação da temperatura de auto-ignição do álcool etílico e de comparação com dados da literatura. 1: TAI reportada por MUJUMDAR E MARKOWSKI (2006); 2: TAI reportada por HANSEN *ET AL.* (2005); 3: TAI reportada por SMITH e STINSON (1952) e THOMPSON (1929). \diamond : mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.....68

Figura 4.15 – Temperatura de auto-ignição da mistura B4. \diamond : mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.....69

Figura 4.16 – Seqüência de um evento de ignição em um tubo de combustão com mistura não-homogênea de GLP e ar. (intervalo de captura $\leq 0,01$ s) (velocidade de captura da filmagem ≤ 100 quadros s^{-1}).....70

Figura 4.17 – Seqüência de um evento de inflamação em um tubo de combustão com mistura não-homogênea de gasolina e ar (intervalo de captura $\leq 0,01$ s) (velocidade de captura da filmagem ≤ 100 quadros s^{-1}).....71

Figura 4.18 – Limites de inflamabilidade de misturas biodiesel - óleo diesel. Símbolos: resultados experimentais; Linha: calculado com a Equação (2.7).....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades da gasolina e do biodiesel.....	24
Tabela 2.2 – Propriedades do óleo diesel e do biodiesel.....	28
Tabela 2.3- Comparação dos limites de inflamabilidade de alguns combustíveis quando misturados a oxigênio puro e ao ar (GLASSMAN, 1996).....	33
Tabela 2.4- Efeito da temperatura inicial da mistura (T_0) sobre o intervalo de inflamabilidade de alguns combustíveis gasosos (SEGELER, 1969).....	33
Tabela 2.5- Limites de inflamabilidade de combustíveis no ar.....	35
Tabela 2.6 - Comparação da TAI de misturas metano-ar determinadas por diferentes métodos de ensaio à pressão atmosférica (NORMAN, 2008).....	39
Tabela 2.7- Temperatura de auto-ignição de álcool etílico a pressão atmosférica....	40
Tabela 3.1– Combustíveis utilizados nos experimentos.....	43
Tabela 3.2 – Temperatura de cada ensaio.....	49
Tabela 4.1 – Relação entre rotação da bomba peristáltica e vazão de líquido injetado no tubo de combustão.....	53
Tabela 4.2- Constantes da Equação (4.3), (4.4) e (4.5).....	73
Tabela 4.3- Comparação entre valores experimentais de LII e calculados de LIIG (Equação 4.7).....	74

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AEAC	Álcool etílico hidratado combustível
AEHC	Álcool etílico anidro combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS	British Standard
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DIN	German Standard
EN	European Standard
ER	Escala do Rotâmetro
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HNQ	Hidrocarbonetos não- queimados
IIG	Intervalo de ignição
IIN	Intervalo de inflamabilidade
LI	Limite de Inflamabilidade
LII	Limite Inferior de Inflamabilidade
LII _i	Limite Inferior de Inflamabilidade do combustível i
LII _m	Limite Inferior de Inflamabilidade da Mistura
LIIG	Limite inferior de ignição
LPM	Litros por minuto
LSI	Limite Superior de Inflamabilidade
LSI _i	Limite Inferior de Inflamabilidade do componente i
LSI _m	Limite Superior de Inflamabilidade da Mistura
LSIG	Limite superior de ignição
MEI	Mínima energia de ignição
MON	Motor Octane Number
NFPA	National Fire Protection Association
PROÁLCOOL	Programa Nacional de Produção de Etanol de Cana –de -Açúcar
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
RON	Research Octane Number
TAI	Temperatura de auto – ignição

LISTA DE SÍMBOLOS

P	pressão (atm)
PM	peso molecular (g g ^{mol} ⁻¹)
P_v	pressão de vapor (mmHg)
Q_l	vazão de líquido (l/ min)
Q_v	vazão de vapor (l/min)
R	constante dos gases (0,082 atm mol ⁻¹ K ⁻¹)
T_f	ponto de fulgor (°C)
T_{fs}	ponto de fulgor superior (°C)
T_{fi}	ponto de fulgor inferior (°C)
T_o	temperatura inicial da mistura
x_i	fração volumétrica do combustível i
χ_1, χ_2, χ_3	constantes das equações de Antoine e DIPPR

Letras Gregas

ε	diferença absoluta e em módulo entre os valores de LIIG e LIII
ρ_v	densidade do vapor (Kg/ m ³)
ρ_l	densidade do líquido (Kg/ m ³)

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIações E SIGLAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS.....	12
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 CONCEITO, IMPORTÂNCIA E DESCRIÇÃO SIMPLIFICADA DO FENÔMENO DE COMBUSTÃO	17
2.2 COMBUSTÍVEIS COMERCIAIS ENVOLVIDOS NOS EXPERIMENTOS: ORIGEM, PRODUÇÃO E PROPRIEDADES	19
2.2.1 Gasolina.....	20
2.2.2 Álcool Etílico Anidro	22
2.2.3 Óleo Diesel	24
2.2.4 Biodiesel	26
2.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA.....	28
2.3.1 Procedimento Experimental de Determinação de Limites de Inflamabilidade	31
2.3.2 Fatores que influenciam os limites de inflamabilidade	32
2.3.3 Valores Experimentais de Limites de Inflamabilidade e Metodologias de Cálculo destes Parâmetros	34
2.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 COMBUSTÍVEIS E OXIDANTES	42
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE	49
3.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO APARATO PARA LI	52
4.1.1 Experimentos de Calibração	52
4.1.2 Experimentos de Validação do Aparato para Determinação de LI	54

4.2 LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS COMERCIAIS.....	59
4.2.1 Petro e Biocombustíveis Puros	59
4.2.2 Misturas de Petro e Biocombustíveis	62
4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DA MISTURA B4	66
4.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO.....	67
4.4.1 Validação do aparato experimental.....	67
4.4.2 TAI da mistura B4	69
4.5 IMAGENS DE FORMAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA CHAMA EM DIFERENTES TUBOS DE COMBUSTÃO.....	70
4.6 ESTIMATIVA DO LIIG BASEADO EM DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR NO PONTO DE FULGOR E COMPARAÇÃO ENTRE LII EXPERIMENTAL E CALCULADO DE MISTURAS BX.....	72
5. CONCLUSÕES.....	76
6. PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

Os limites de inflamabilidade representam as frações volumétricas mínimas e máximas de combustível em uma mistura (envolvendo uma espécie oxidante) que quando sujeita a uma fonte de ignição gera uma chama estável. A importância do conhecimento desta propriedade é amplamente justificada pela demanda apresentada pela indústria, a qual requer estes dados com a finalidade de projetar e operar plantas químicas com segurança, bem como para o transporte seguro das matérias primas e produtos envolvidos nos processos (BUI-PHAM *ET AL.*, 1995; PFAHL *ET AL.*, 2000).

Valores experimentais de limite de inflamabilidade de determinados combustíveis puros são extensivamente reportados na literatura, enquanto que dados relativos a misturas são restritos a situações muito específicas de composição, bem como de número e de tipo de espécies químicas envolvidas. Embora haja a possibilidade de extrapolação de dados de combustíveis puros usando regras empíricas de mistura disponíveis na literatura (CROWL e LOUVAR, 2002), estas correlações não são universalmente aplicáveis e freqüentemente geram erros grosseiros (CROWL e LOUVAR, 2002). Os combustíveis objetos da presente investigação estão inseridos neste contexto, pois são caracterizados por uma mistura de componentes inflamáveis com limitada disponibilidade de dados de limites de inflamabilidade na literatura.

O objetivo principal da presente investigação é determinar os limites de inflamabilidade de petro e biocombustíveis puros e em mistura realizando experimentos em tubo de combustão. A investigação desta propriedade, essencialmente envolveu: *i*) uma etapa inicial de validação do aparato experimental e do procedimento de determinação dos limites de inflamabilidade envolvendo gás liquefeito de petróleo (GLP); *ii*) uma segunda etapa com o mesmo propósito da primeira, porém com álcool etílico e acetona, cujo elemento complicador é a vaporização das amostras líquidas; *iii*) e a operação principal de determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis comerciais (bioetanol, gasolina, óleo diesel, misturas de bioetanol-gasolina e de biodiesel-óleo diesel). A obtenção da temperatura de auto-ignição de bioetanol e da mistura comercial B4 (4% de biodiesel no petrodiesel), assim como a análise do efeito da temperatura sobre o limite inferior

e superior de inflamabilidade deste último combustível foram os últimos aspectos considerados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

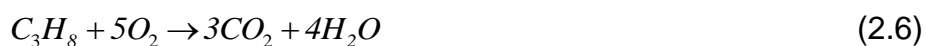
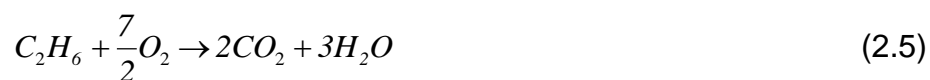
Neste capítulo serão inicialmente apresentados aspectos elementares do fenômeno de combustão, assim como informações reportadas na literatura sobre os combustíveis e misturas de combustíveis a serem investigados. As propriedades analisadas também serão definidas e a importância do conhecimento das mesmas será contextualizada. Dados de limites de inflamabilidade (LI) e de temperatura de auto-ignição (TAI) disponíveis na literatura serão reportados a fim de que possam ser utilizados na validação dos resultados experimentais.

2.1 CONCEITO, IMPORTÂNCIA E DESCRIÇÃO SIMPLIFICADA DO FENÔMENO DE COMBUSTÃO

De modo simplificado a combustão é definida como um fenômeno químico exotérmico, caracterizado por uma reação de oxidação (FERREIRA, 1988; WILDNER, 2006). Também pode ser explicado como a combinação química de uma substância que queima (combustível) com o oxigênio do ar (comburente), acompanhada de liberação de calor. Os calores de combustão ou poder calorífico fornecem a quantidade de energia liberada por unidade molar ou mássica de combustível em uma reação de oxidação total, a qual é definida como combustão completa (FELDER e ROUSSEAU, 1986; VLASSOV, 2001; WARNATZ *ET AL.*, 2001).

O calor produzido na combustão e o volume dos gases de exaustão são responsáveis pela geração de energia e trabalho, respectivamente. Devido a estas importantes implicações práticas o fenômeno de combustão tem sido extensivamente explorado. Para efeito de cálculos destas propriedades (cálculos estequiométricos e balanços de energia) é geralmente suficiente que se representem as reações de combustão através de um mecanismo que envolve uma única etapa de reação. Nestas reações (ver exemplos abaixo), independentemente do combustível, os elementos C, H e S são sempre oxidados a CO, CO₂, H₂O e SO₂, respectivamente.





Recentemente, principalmente devido aos problemas ambientais associados a queima de combustíveis, tais como formação de óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e matéria particulada, a combustão tem sido tratada de forma mais complexa, por meio de mecanismos detalhados envolvendo uma quantidade expressiva de reações químicas elementares. A fim de que se tenha uma idéia da complexidade do fenômeno e do grau de profundidade com que a combustão é tratada de forma contemporânea, basta imaginar que mesmo no caso de queima de um combustível puro como o metano, o mecanismo cinético envolve aproximadamente 58 reações elementares (KEE *ET AL.*, 1998).

O fenômeno de combustão pode ser dividido em quatro eventos que ocorrem em seqüência, iniciando-se pela ignição da mistura, desenvolvimento ou formação de uma chama, propagação ou deslocamento, e término ou extinção da chama (GUIBET, 1999). As características da propagação relativa da chama proveniente da combustão dependem substancialmente da mistura ar-combustível não queimada (HEYWOOD, 1998). O requisito mínimo para desencadeamento deste processo é que a mistura comburente esteja entre os limites de inflamabilidade e ao mesmo tempo tenha sido submetida a uma fonte externa capaz de fornecer uma energia de ignição suficiente para que a mistura atinja uma temperatura superior à de auto-ignição (SEGELER, 1969). Nesta situação, uma onda de combustão, caracterizada

pela visualização de uma chama estável, pode se propagar devido à transferência de calor e difusão em uma zona de aproximadamente 1,0 mm delimitada entre reagentes e produtos (KUO, 1986).

Quando a velocidade destas ondas é subsônica (LEWIS e VON ELBE, 1961) é dito que ocorreu um fenômeno de deflagração (VIDAL *ET AL.*, 2004). Nestes casos, uma diferença de pressão de aproximadamente 8:1 é estabelecida entre reagentes e produtos. Um fenômeno muito mais agressivo, reportado na literatura como detonação ou explosão (LEWIS e VON ELBE, 1961; VLASSOV, 2001; VIDAL *ET AL.*, 2004), é observado quando a velocidade da onda ultrapassa a velocidade do som. Nesta situação, a pressão atinge valores aproximadamente 40 vezes maiores que os valores da pressão da mistura reagente (VIDAL *ET AL.*, 2004).

2.2 COMBUSTÍVEIS COMERCIAIS ENVOLVIDOS NOS EXPERIMENTOS: ORIGEM, PRODUÇÃO E PROPRIEDADES

Um combustível é qualquer substância que reage com o oxigênio (ou outro oxidante) de forma a produzir calor e chama. Os combustíveis podem ser naturais (madeira, petróleo cru, gases naturais) ou artificiais (carvão vegetal, gasolina, nafta, diesel, álcoois, óleos combustíveis). Entretanto, independente do tipo, são principalmente constituídos pelos elementos carbono e hidrogênio, podendo também conter, em menor ou em maior quantidade, oxigênio, nitrogênio, enxofre, água e cinzas (FERREIRA, 1988). A quantidade destes constituintes é revelada por uma técnica denominada análise elementar.

A classificação mais usada dos combustíveis é segundo seu estado físico (sólido, líquido e gasoso), pois existem grandes diferenças na natureza da combustão, assim como nos meios de armazenagem e transporte, dependendo do estado em que se apresentam (VLASSOV, 2001). Em particular, no que se refere a presente investigação, o estado físico do combustível em condições atmosféricas é um aspecto importante, visto que complicações experimentais podem surgir devido à necessidade de geração de vapores de combustíveis líquidos, assim como de homogeneização de misturas ar-combustíveis sólidos. Apesar disto, para efeito de cálculos estequiométricos, de determinação teórica de limites de inflamabilidade e

temperatura de auto-ignição (ROTA e ZANOELO, 2003), a composição elementar do combustível é suficiente, sendo a natureza do mesmo um aspecto pouco relevante.

O petróleo é a principal matéria-prima para produção de combustíveis líquidos e gasosos (WILDNER, 2006). A maioria dos combustíveis derivados do petróleo é uma mistura de inúmeros hidrocarbonetos, sendo que a gasolina, por exemplo, envolve cerca de 40 hidrocarbonetos principais, além de muitas outras espécies em quantidades mínimas (WYLEN e SONNTAG, 1993). Atualmente, novas formas de energias renováveis estão surgindo no cenário mundial, diminuindo a hegemonia e a importância do petróleo na economia mundial. Por exemplo, a bioenergia resultante da utilização da biomassa tem resultado na produção de biocombustíveis, como etanol e biodiesel, além de carvão vegetal e biogás (ESPÍNOLA, 2009).

2.2.1 Gasolina

O petróleo possui uma gama significativa de derivados, porém, sem dúvida, o mais importante e de maior utilização é a gasolina, considerada uma fração leve do petróleo. Seu consumo é tão grande, que o único líquido que a supera em volume é a água (LEONTSINIS, 1982). Seu uso é muito difundido, existindo muita flexibilidade quanto a sua aplicação, embora classicamente seja destinada a utilização em motores de explosão. Este combustível é classificado de acordo com seu número de octanas, utilização e quantidades de álcool anidro presente. Os hidrocarbonetos componentes da gasolina fazem parte das séries parafínicas, olefínicas, naftênicas e aromáticas (LEONTSINIS, 1982).

A obtenção da gasolina envolve basicamente dois estágios de transformação do petróleo (LEONTSINIS, 1982). Tradicionalmente, o processo é iniciado com uma destilação, de onde resulta nafta e o gasóleo (SOARES, 2006). Este último é submetido a uma operação de craqueamento que consiste em provocar a ruptura das moléculas de hidrocarbonetos mais pesados para produção de uma mistura de espécies com ponto de ebulição na faixa da gasolina (LEONTSINIS, 1982), definida como nafta de craqueamento (SOARES, 2006).

Recentemente (década de 90), com o objetivo de diminuir a importação de petróleo e de expandir a matriz energética nacional, a adição de álcool etílico anidro a gasolina tem sido permitida. Do ponto-de-vista estritamente técnico, segundo alguns autores (YÜKSEL, 2004; PEREIRA e ANDRADE, 1998) a presença do álcool

provoca uma redução da emissão de monóxido de carbono. Estes resultados são corroborados por dados nacionais (CETESB, 2008) que indicam que a partir de 2005 os motores de combustão veicular utilizando álcool como combustível apresentaram emissões menores de CO do que os que consumiam gasolina C. Entretanto, os mesmos dados evidenciam um aumento de hidrocarbonetos não-queimados (HNQ) e de óxidos de nitrogênio (NO_x). De qualquer forma, teoricamente a adição de álcool deveria reduzir as emissões dos poluentes acima, visto que do ponto-de-vista puramente cinético o elevado teor de oxigênio do etanol (35% em massa) contribui para a oxidação completa, reduzindo a concentração de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados. O maior poder calorífico da gasolina (ver Tabela 2.1) contribui para aumento da temperatura de combustão, favorecendo teoricamente a formação de NO_x térmico e imediato. Entretanto, deve-se ressaltar que alterações das condições cinéticas em motores operando com diferentes tipos de combustíveis e problemas fluidodinâmicos podem alterar este efeito.

Ainda de acordo com a literatura a presença do álcool previne uma pré-ignição do combustível (LEONTSINIS, 1982), este último efeito atribuído ao poder antidetonante do referido combustível. Esta propriedade dos combustíveis tem relação com a velocidade de chama de uma mistura estequiométrica ar-combustível, condição em que classicamente se observam máximas velocidades de propagação da onda de combustão (STREHLOW, 1985).

A legislação federal brasileira, através da lei nº 8.723, de outubro de 1993, e alterações posteriores, dispõe no artigo 9º que o percentual de álcool na gasolina pode variar de 20 a 25 % de álcool etílico anidro (FERNANDES *ET AL.*, 2002). O valor exato na mistura comercial é definido por uma comissão governamental em função da disponibilidade de álcool e outras razões mercadológicas. Atualmente toda a gasolina vendida no Brasil contém 25% de etanol combustível anidro. O produto de tipo A é isento de etanol, enquanto que quando caracterizada a presença de álcool em qualquer percentual dentro do intervalo legalmente estabelecido e acima especificado, define-se o mesmo como do tipo C. Este aspecto legal é de extrema importância para os propósitos do presente trabalho, visto que será utilizado como referência para preparação das misturas álcool anidro-gasolina a serem investigadas.

Cabe ainda destacar que as mistura bioetanol-gasolina isentas de álcool e com 25 % de álcool anidro são corriqueiramente referidas na literatura com a

simbologia E-0 e E-25, respectivamente (CORSEUIL *ET AL.*, 2006). O mesmo esquema de nomenclatura, que também se aplica as demais misturas álcool-gasolina, será utilizado nesta investigação.

2.2.2 Álcool Etílico Anidro

O etanol, álcool de baixo peso molecular, é normalmente produzido pela fermentação de matrizes vegetais com alto teor de açúcares, seguido de destilação. Entretanto, também pode ser produzido por reação catalítica entre etano e água a uma temperatura aproximada de 240°C e a 100 atm (VLASSOV, 2001). No caso do Brasil, que foi o pioneiro na produção de álcool combustível para veículos automotivos (WILDNER, 2006), este combustível é obtido a partir da cana-de-açúcar (PEREIRA e ANDRADE, 1998), o que faz com que seja freqüentemente reportado como bioetanol, nomenclatura que também será adotada nesta investigação. Seu uso como fonte de calor é restrito, mas no estado anidro tem emprego em motores de explosão, puro ou, como anteriormente mencionado, misturado à gasolina (ZARPELON, 2004).

A legislação nacional, através da Resolução ANP número 36/2005 especifica dois tipos de etanol combustível em função do teor de água presente. O primeiro tipo é reportado na literatura como álcool etílico anidro combustível (AEAC), e a uma temperatura de 20°C pode apresentar até 0,48% em volume de água (BNDES, 2008). Na mesma temperatura de referência, um teor de água entre 4,02 e 4,87% deve estar presente no álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Visto que provavelmente a quantidade de H₂O interfere nos parâmetros investigados neste trabalho, no atual contexto é importante que se classifique de forma inequívoca a amostra de álcool a ser empregada nos ensaios quanto ao teor de água (BNDES, 2008).

O Programa Nacional de Produção de Etanol de Cana de Açúcar (PROÁLCOOL) foi instituído em 1975, com o objetivo de incentivar e subsidiar a produção de etanol que seria utilizado como combustível veicular. Em 1979, como resultado desta política de incentivos foi introduzido o primeiro veículo movido a etanol anidro. No início da década de 90 uma pesquisa realizada em uma das maiores capitais brasileiras (Salvador) revela a consolidação e o crescimento da importância do álcool como combustível. Naquela cidade, no período acima

mencionado, cerca de 41% dos veículos eram movidos a álcool anidro, enquanto os demais aproximadamente 50% utilizavam uma mistura gasolina-álcool (PEREIRA e ANDRADE, 1998). Segundo dados da ANP de 2009 (ANP, 2009), o consumo deste biocombustível atualmente ultrapassou o da gasolina.

Como combustíveis, além das diferenças evidenciadas na seção anterior (poder antidetonante e poluente), o álcool e a gasolina apresentam propriedades distintas que causam impacto em processos de combustão. Por exemplo, quando comparado à gasolina, o álcool apresenta um calor de combustão mais baixo, o que implica na necessidade de maior massa de etanol para produzir a mesma quantidade de energia no interior da câmara de combustão (CHIU *ET AL.*, 1979; HIRAI *ET AL.*, 1993). O álcool também apresenta uma entalpia de vaporização mais alta que a gasolina, que na presente investigação tem efeito sobre as condições necessárias para vaporização das amostras destes combustíveis envolvidas nos ensaios experimentais de determinação de limites de inflamabilidade. As razões estequiométricas diferentes das misturas ar-álcool e ar-gasolina influenciam diretamente nos cálculos de quantidade de ar teórico (GOMIDE, 1979; CHOPEY e HICKS, 1984; FELDER e ROUSSEAU, 1986) e tem efeito significativo sobre o equilíbrio entre as reações de oxidação e redução nos conversores catalíticos automotivos, favorecendo ou não a emissão de poluentes como os hidrocarbonetos não queimados. Também convém ressaltar, que ao contrário da gasolina, a qual destila em uma faixa de temperaturas, o álcool apresenta um ponto de ebulição único. Ainda como ressaltado por Pereira e Andrade (1998), considerando que os produtos da oxidação do álcool etílico anidro (CO , H_2O , NO_x) estão presentes no processo de foto-oxidação na atmosfera (ZANOELO, 2000), devem ser analisados cuidadosamente os impactos do uso do álcool ou das misturas álcool/ gasolina como combustível.

A Tabela 2.1 evidencia diferenças entre algumas propriedades do álcool etílico anidro e uma gasolina típica produzida no Brasil. Algumas destas propriedades, tais como ponto de fulgor e temperatura de ebulição, serão diretamente envolvidas na definição das condições experimentais e análise dos resultados obtidos nesta investigação. Por exemplo, a temperatura de ebulição é um importante parâmetro de referência para definição da temperatura a ser utilizada no vaporizador. A pressão de vapor no ponto de fulgor (embora não apresentada nesta tabela) será estimada através de equações que serão apresentadas no capítulo 4,

pois estes dados são importantes para estimativa do limite inferior de ignição, o qual se aproxima do limite inferior de inflamabilidade (KONG *ET AL.*, 2003).

Tabela 2.1. Propriedades da gasolina e do bioetanol.

Propriedade/Unidade	Gasolina	Bioetanol	Referência
Poder calorífico inferior (kJ kg ⁻¹)	43500	28225	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Densidade (kg l ⁻¹)	0,72-0,78	0,792	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Octanagem RON (Research Octane Number)	90-100	102-130	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Octanagem MON (Motor Octane Number)	80-92	89-96	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Calor latente de vaporização (kJ kg ⁻¹)	330-400	842-930	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Razão ar/combustível estequiométrica	14,5	9,0	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)
Temperatura de destilação (ebulição) (°C)	Até 205 ^a	78,5 ^b 78,3 ^c	^a VLASSOV (2001), ^b FELDER e ROUSSEAU (1986) ^c PEREIRA e ANDRADE (1998)
	38-204	78	NFPA (1977)
Ponto de fulgor (T _f) (°C)	-38	13	NFPA (1977)
	-43 ^a	11,3 ^b e 12,4 ^b	^a SANDERSON (1994) ^b KONG <i>ET AL.</i> (2003)

2.2.3 Óleo Diesel

O óleo diesel, óleo cru ou gasóleo, caracteriza-se por uma mistura de hidrocarbonetos com peso molecular entre o querosene e os óleos lubrificantes. Traços de enxofre, nitrogênio e oxigênio naturalmente são encontrados neste

combustível (LEONTSINIS, 1982). A obtenção do óleo diesel se dá através da destilação direta do petróleo, sendo que o grande número de hidrocarbonetos pesados presentes em sua composição gera produtos em faixas intermediárias de peso molecular ou temperatura de destilação, os quais são tradicionalmente denominados óleo diesel leve, óleo diesel médio e óleo diesel pesado (TAYLOR, 1988). Esta classificação do óleo diesel é importante para os propósitos da presente investigação, pois o efeito do peso molecular médio ou em outras palavras da composição do óleo, influencia significativamente os limites de inflamabilidade. Neste sentido, as amostras que serão utilizadas nos experimentos, se possível, devem ser caracterizadas quanto a esta tipologia. Ainda sobre esta questão, embora seja um aspecto menos relevante, este combustível também pode ser classificado de acordo com a finalidade de utilização, em óleo diesel automotivo, diesel padrão e diesel marítimo. Mais recentemente, em particular a partir de 2004, a fim de atender exigências legais estabelecidas por uma política ambiental mais rígida, o óleo combustível comercializado em capitais estaduais, com menor teor de enxofre, passou a ser definido como óleo metropolitano, enquanto que o destinado às demais localidades é reportado como óleo interior.

No que se refere à análise de riscos e a questão de segurança, aspectos estritamente vinculados as motivações do presente estudo, convém esclarecer que por ser menos volátil e possuir um ponto de fulgor mais elevado do que o da gasolina (LEONTSINIS, 1982), o armazenamento e manuseio do óleo diesel são operações que envolvem riscos moderados.

No Brasil, o consumo deste tipo de combustível teve um aumento significativo nos últimos anos, o que demandou um incremento de importação (GUARIEIRO, 2008). Neste cenário, a adição de biodiesel surgiu como uma excelente alternativa para diminuir o impacto econômico decorrente desta medida, visto que a utilização de somente 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel resultaria em uma economia de 380 milhões de dólares por ano ao país (ANP, 2009). Apesar desta motivação, assim como no caso da adição de álcool a gasolina, existem outras razões mercadológicas, técnicas e políticas envolvidas na substituição parcial do óleo diesel por biodiesel. Em particular, destaca-se o fato do biodiesel ser produzido a partir de fontes renováveis, o que o rotula um combustível ecologicamente correto.

Em acordo com a legislação federal brasileira, em particular com o disposto no artigo 2º da lei nº 11.097/2005, a resolução número 02, editada em 27 de abril de

2009 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e publicada no Diário Oficial da União em 18 de maio de 2009, estabelece que a partir de 1º de julho de 2009 o óleo diesel comercializado no Brasil deve conter o percentual obrigatório mínimo de 4% em volume de biodiesel. Embora para 2010 haja uma perspectiva de incremento de uma unidade percentual desta fração de biodiesel no diesel, atualmente a mistura comercializada no Brasil é exclusivamente B4. Como no caso das normas que estipulam as misturas comerciais de bioetanol e gasolina, este aspecto legal é novamente relevante para os objetivos desta investigação, dado que definirão as misturas investigadas.

Convém esclarecer que as misturas de biodiesel ao óleo diesel são definidas genericamente como misturas BX, sendo X é o percentual em volume de biodiesel adicionado ao óleo. A solubilidade do biodiesel em petrodiesel é uma propriedade que permite a preparação de misturas em todas as concentrações do biocombustível (KNOTHE *ET AL.*, 2005).

2.2.4 Biodiesel

De um modo geral, o biodiesel foi definido como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, denominado B100 (SRIVASTAVA *ET AL.*, 2000; LEUNG *ET AL.*, 2006), proveniente de fontes renováveis, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) (KRAUSE, 2008). Normalmente é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos de óleos alimentares, por uma reação de transesterificação onde a gordura reage na presença de um catalisador com um álcool para formar os ésteres (NETO *ET AL.*, 2000; KNOTHE *ET AL.*, 2005).

Os biodieseis têm se apresentado como uma alternativa economicamente viável para a redução do consumo de combustíveis derivados de petróleo. Particularmente no Brasil, a substituição dos óleos combustíveis derivados do petróleo vem sendo implementada pelo aumento progressivo da fração de biodiesel adicionada ao diesel convencional (KRAUSE, 2008; ANDRADE, 2003). Esta tendência foi iniciada em 2002, quando o Ministério de Ciência e Tecnologia apresentou o programa chamado PRÓ BIODIESEL (KRAUSE, 2008), sendo que o primeiro resultado concreto emergente desta política de incentivos foi a introdução

formal do biodiesel na matriz energética brasileira através da lei nº11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005.

Dentre as vantagens da utilização deste tipo de biocombustível destaca-se o fato do mesmo ser considerado um combustível limpo (LIN *ET AL.*, 2006). Essencialmente este último aspecto é relacionado ao equilíbrio entre as taxas de emissão e consumo de CO₂ envolvidas na combustão e na fotossíntese necessária ao crescimento da planta que origina a matéria prima do biocombustível, respectivamente. Devido a esta característica, o biodiesel tem sido apontado como uma alternativa para a redução do impacto do efeito estufa. Além disso, quando comparado ao diesel convencional, tem sido provado que o biodiesel apresenta maior biodegradabilidade, bem como reduz a emissão de poluentes atmosféricos, tais como; matéria particulada, hidrocarbonetos não queimados, monóxido e dióxido de carbono e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (DORADO *ET AL.*, 2003), este último aspecto vinculado ao teor médio de oxigênio de aproximadamente 11%. Do ponto de vista puramente técnico, os biodieseis também apresentam maior poder lubrificante, maior ponto de fulgor e maior número de cetanos (RYAN *ET AL.*, 1984; RAMOS, 1999; ALCÂNTARA *ET AL.*, 2000), características importantes em combustão.

A Tabela 2.2 reporta diferenças entre algumas propriedades de óleo diesel e biodiesel também referidas na Tabela 2.1 para gasolina e bioetanol. Novamente, o ponto de fulgor e a temperatura de ebulição são parâmetros diretamente vinculados a proposta deste trabalho, cuja explicação foi anteriormente apresentada. Assim como a octanagem, apresentada para álcool e gasolina, o número ou índice de cetanos tem efeito importante sobre a formação de NO_x e matéria particulada (KWANCHAREON *ET AL.*, 2007) para o biodiesel. Teoricamente, espera-se que quanto menor o número de cetanos maior o atraso na ignição e maior o acúmulo da mistura na câmara de combustão, o que ocasiona uma rápida liberação de calor com conseqüente aumento da temperatura e formação de NO_x (SHI *ET AL.*, 2005). Entretanto, como já evidenciado para misturas de álcool e gasolina, devido a problemas fluidodinâmicos nos motores e outros aspectos cinéticos, alguns pesquisadores tem observado um comportamento que contradiz a hipótese acima, visto que nestas situações foi evidenciado um aumento da concentração de NO_x devido à adição de biodiesel ao diesel, apesar do maior índice de cetanos do biodiesel (KWANCHAREON *ET AL.*, 2007). De qualquer forma, convém notar que o

menor poder calorífico do diesel (ver Tabela 2.2) contribui para redução da temperatura de combustão, contribuindo negativamente para a formação de NO_x térmico e imediato (MAFRA *ET AL.*, 2010).

Tabela 2.2- Propriedades do óleo diesel e biodiesel.

Propriedade/Unidade	Diesel	Biodiesel	Referência
Poder calorífico inferior (kJ kg ⁻¹)	45000	39600	KWANCHAREON <i>ET AL.</i> (2007)
	46173	40606	LIN (2006)
Densidade (kg l ⁻¹)	0,8354	0,8786	KWANCHAREON <i>ET AL.</i> (2007)
Índice de cetanos	47,64	55,4	KWANCHAREON <i>ET AL.</i> (2007)
	50,9	45,8	LIN (2006)
		49,2- 50,4	RASHI e ANWAR (2008)
Temperatura de destilação (ebulição) (°C)	Até 350 ^a	-	VLASOV (2001) ^a
Ponto de fulgor (T _f) (°C)	69	122	KWANCHAREON <i>ET AL.</i> (2007)
	65	129,1	LIN (2006) (de soja)

2.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA

Os limites de inflamabilidade inferior (LII) e superior (LSI) correspondem respectivamente às frações volumétricas (ou percentual em volume) mínimas e máximas de combustível em uma mistura comburente que quando submetida a uma fonte de ignição provoca uma combustão auto-sustentada (GLASSMAN, 2001). De forma simplificada, este conceito de LI estabelece que uma mistura ar-combustível somente será inflamável quando sua composição, em termos de quantidade de combustível, estiver dentro do intervalo de inflamabilidade (IIN), cujos extremos são definidos pelo limite inferior e superior de inflamabilidade do combustível investigado (SHELDON, 1984; CROWL e LOUVAR, 2002).

Sobre esta questão conceitual desta propriedade fundamental de sistemas explosivos, a qual deveria ser sempre levada em consideração no desenvolvimento de teorias de combustão (MISHRA *ET AL.*, 2003), cabe ainda destacar dois significativos aspectos. Em primeiro lugar, convém esclarecer que quando uma mistura comburente é submetida à ignição com conseqüente formação de uma chama que rapidamente se extingue, assume-se que a mistura está dentro do intervalo de ignição (IIG), o qual é estabelecido pelos limites inferior (LIIG) e superior de ignição (LSIG) (VIDAL *ET AL.*, 2004). O LIIG é sempre menor do que o LII, enquanto que o LSIG é sempre maior do que o LSI, o que significa que o intervalo de ignição é mais amplo que o de inflamabilidade. Baseado nesta observação extensivamente reportada na literatura, alguém poderia deduzir que por uma questão de prevenção seria mais importante estudar os limites de ignição dos combustíveis. Entretanto, para propósitos de segurança de processos, isto é, de evitar riscos de incêndios e explosões, a habilidade da mistura de propagar uma chama é uma característica mais importante do que a capacidade de iniciação (formação) da chama (COWARD e JONES, 1952). Devido a esta questão tradicionalmente na literatura são reportados dados de limites de inflamabilidade de combustíveis e não de ignição (LEWIS, 1961; STREHLOW, 1985; KUO, 1986; GLASSMAN, 1996).

Um segundo ponto importante, envolvendo o conceito de limites de inflamabilidade, tem relação com a mínima energia de ignição (MEI). Os combustíveis, quando misturados a um oxidante, requerem uma quantidade de energia maior ou igual a MEI para combustão. A MEI tem sido extensivamente estudada (STREHLOW, 1985; CROWL e LOUVAR, 2002) e dentre outros aspectos, tem sido constatado que esta propriedade depende essencialmente do tipo de combustível, pressão e temperatura.

A importância dos limites de inflamabilidade é um aspecto relevante que tem gerado inúmeras investigações com os mais variados propósitos. Por exemplo, PFAHL *ET AL.* (2000) investigaram os limites de inflamabilidade de várias misturas envolvendo as espécies H_2 , CH_4 , NH_3 , N_2O , O_2 e N_2 . Estudos têm evidenciado que depósitos (tanques) subterrâneos de lixo nuclear, onde esta mistura de gases é usualmente encontrada, podem apresentar concentrações de hidrogênio superiores ao limite de inflamabilidade deste combustível. Como conseqüência, uma liberação

de material radioativo poderia ocorrer devido a danos estruturais nos tanques de armazenamento causados por uma acidental explosão ou queima desta mistura.

Motivados pelo fato de que misturas de H_2 e CO são encontradas em vários processos industriais, tais como na reforma a vapor de combustíveis fósseis para produção de hidrogênio e em reatores nucleares, onde vários acidentes têm sido relatados (WIERZBA e KILCHYK, 2001), os limites de inflamabilidade desta mistura a temperaturas moderadamente elevadas foram investigados por WIERZBA e KILCHYK (2001).

Uma grande aplicação prática dos limites de inflamabilidade é nas indústrias que utilizam os secadores por atomização (spray dryers) em alguma etapa do processo (MUJUMDAR, 2006). A secagem de alguns produtos com potencial de combustão, sejam sólidos ou líquidos, origina vapores que em contato com o ar e uma fonte de ignição, podem causar explosões e incêndios. As situações nas quais o risco de acidentes é mais eminente são aquelas em que a temperatura utilizada nos equipamentos de secagem é bem superior ao ponto de fulgor do combustível (MUJUMDAR, 2006).

SOCHET e GILLARD (2002) investigaram experimentalmente os limites de inflamabilidade de vapores de querosene em tanques de combustível de aeronaves com o propósito de definir protocolos de segurança de bordo.

Estudos teóricos também têm sido desenvolvidos com o propósito de estimar limites de inflamabilidade, geralmente de misturas. Dentre estes pode-se citar o trabalho BUI-PHAN *ET AL.* (1995) que visava o cálculo de LI de uma certa mistura com a finalidade de evitar experimentos adicionais previamente iniciados para projetar e operar um novo processo em desenvolvimento pela empresa Dow Chemical Company. Nesta área também destaca-se o trabalho de SUNG e HUANG (2001), os quais verificaram o efeito teórico da adição de gás de reforma sobre os limites de inflamabilidade e sobre o atraso na auto-ignição de n-butano e iso-butano, visando estender os limites de inflamabilidade destes combustíveis para redução de emissões de hidrocarbonetos em motores de combustão durante o período de partida a frio.

Apesar dos casos expostos, de maneira geral os limites de inflamabilidade são utilizados para minimizar ou prevenir riscos e explosões em processos. Por exemplo, através da avaliação de requisitos de ventilação usados no manuseio de gases e vapores (ALBAHRI, 2003).

2.3.1 Procedimento Experimental de Determinação de Limites de Inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade são definidos experimentalmente determinando composições da mistura de combustível/ar envolvida. Normalmente, a determinação dos limites é realizada através da observação visual da propagação da chama em um tubo de combustão (LEWIS e VON ELBE, 1961). Em 1950, um tubo de vidro padrão (KUO, 1986) com 1,22 metros de comprimento e diâmetro interno de 5 centímetros foi selecionado para ser o padrão utilizado na análise para verificar se uma mistura é suficientemente capaz de propagar uma chama na ausência de uma fonte de ignição. A mistura é submetida a uma fonte de ignição até alcançar uma temperatura na qual a chama é propagada (GLASSMAN, 1996; KUO, 1986; STREHLOW, 1985), obtendo dados para o limite inferior e superior de inflamabilidade, de modo a caracterizar a porcentagem limite da mistura quando o oxidante esta em excesso e depois, determinar a porcentagem da mistura quando o combustível está em excesso (LEWIS e VON ELBE, 1961).

Muitas normas são utilizadas para determinação dos limites de inflamabilidade (SCHROEDER, 2005), como a norma Alemã DIN 51 649-1 (GERMAN STANDARD, 2001), na qual é utilizado um vaso de ignição que é um tubo de vidro vertical, diâmetro interno 60 mm, comprimento 300 mm, na pressão atmosférica, usando uma fonte de ignição que provoca uma faísca de alta voltagem, o critério para verificação dos limites de inflamabilidade é o desprendimento da chama (observação visual), a norma da Comunidade Européia EN 1839T (EUROPEAN STANDARD, 2003), método do tubo, é idêntica a utilizada na norma alemã DIN 51 649-1, com variação no diâmetro interno do tubo de combustão, para verificar os limites de inflamabilidade deve ocorrer o desprendimento e propagação da chama pelo menos de 100mm (observação visual).

A norma Americana ASTM E 681-01 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001) faz uso de um tubo de vidro, na pressão atmosférica, cuja fonte de ignição é uma faísca de alta voltagem, que se encontra longe do tubo, o critério para verificação dos limites é o desprendimento e propagação da chama, que são observados visualmente (SCHROEDER, 2005; ALBAHRI, 2003). Este último método de ensaio deve ser utilizado para medir e descrever as propriedades dos materiais, produtos, ou conjuntos, em resposta ao calor e chama sob condições controladas de laboratório e não deverá ser utilizado para descrever ou avaliar o

risco de incêndio sob condições reais. No entanto, os resultados deste método de ensaio podem ser utilizados como elementos para avaliações de riscos eminentes de explosões e incêndios (ASTM 681). Nos valores de limite inferior de inflamabilidade, não existe diferença entre os limites obtidos utilizando as três normas citadas acima, no limite superior existe uma pequena diferença entre a norma EN 1839T (European Standard, 2003) e a norma ASTM E 681-01 (American Society for Testing and Materials, 2001) (SCHROEDER, 2005).

O tamanho do tubo utilizado na determinação dos limites de inflamabilidade tem uma relação entre a pressão e os limites de inflamabilidade (KUO, 1986; SCHROEDER, 2005), quando o tamanho do vaso diminui, o efeito da pressão sob os limites começam a ter maior importância (KUO, 1986).

É importante especificar a direção de propagação da chama, pois os limites para uma propagação ascendente são, normalmente, maiores do que os limites verificados para uma propagação descendente (GLASSMAN, 1996; MISHRA, 2003). Testes realizados para determinar os limites de inflamabilidade do GLP, utilizando a norma de procedimento sugerida por Burnes of Mines (MISHRA, 2003) forneceram resultados coerentes, tanto em fluxo ascendente como em fluxo descendente.

2.3.2 Fatores que influenciam os limites de inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade dependem de diversas variáveis, além do tipo de mistura combustível. Em geral resultados experimentais são influenciados pela geometria do aparelho utilizado na obtenção dos dados, pela potência da fonte de ignição, pelo grau de mistura dos reagentes, pela concentração de oxigênio e diluentes, assim como pela temperatura e pressão (SHELDON, 1984).

Um aspecto que merece destaque é que sistematicamente são observadas maiores variações nos valores do limite superior de inflamabilidade do que do limite inferior de Inflamabilidade (GLASSMAN, 2001). Este ponto é claramente evidenciado na Tabela 2.3 (GLASSMAN, 1996), onde são reportados dados de LI de alguns combustíveis envolvendo ar e oxigênio como oxidantes. A razão para tal comportamento reside nas propriedades termofísicas da mistura comburente, as quais não se alteram significativamente na presença de ar ou oxigênio puro quando a mistura é pobre em combustível.

Tabela 2.3- Comparação dos limites de inflamabilidade de alguns combustíveis quando misturados a oxigênio puro e ao ar (GLASSMAN, 1996).

Combustível	LII (%)		LSI (%)	
	Ar	Oxigênio	Ar	Oxigênio
H ₂	4	4	75	94
CO	12	16	74	94
NH ₃	15	15	28	79
CH ₄	5	5	15	61

A temperatura inicial da mistura gasosa ar-combustível apresenta sempre um efeito positivo sobre o intervalo de inflamabilidade, isto é, um aumento deste fator provoca uma redução do limite inferior e uma elevação do superior (SEGELER, 1969; KUO, 1986; STREHLOW, 1985). Além disso, foi constatado experimentalmente (KUO, 1986) que os limites de inflamabilidade variam linearmente com a temperatura (ZABETAKIS, 1965; MUJUMDAR, 2006). Entretanto, há de se mencionar que esta observação não se aplica a temperaturas muito próximas a de auto-ignição (NORMAN, 2008). A Tabela 2.4 evidencia a ligeira ampliação do intervalo de inflamabilidade (IIN) do metano, hidrogênio, monóxido de carbono e etano com o aumento da temperatura inicial da mistura ar-combustível.

Tabela 2.4- Efeito da temperatura inicial da mistura (T_o) sobre o intervalo de inflamabilidade de alguns combustíveis gasosos (SEGELER, 1969)

T _o (°C)	IIN do CH ₄ (%)	IIN do H ₂ (%)	IIN do CO (%)	IIN do C ₂ H ₄ (%)
17	6,3–12,9	9,4–71,5	16,3–70,0	3,45–13,7
100	5,93–13,7	8,8–73,5	14,8–71,5	3,20–14,1
200	5,50–14,6	7,9–76,0	13,5–73,0	2,95–14,9
300	5,10–15,5	7,1–79,0	12,4–75,0	2,75–17,9
400	4,80–16,6	6,3–81,5	11,4–77,5	2,50

Via de regra os valores tabelados dos limites de inflamabilidade são obtidos para a pressão atmosférica (SCHROEDER, 2005). Próximo da pressão atmosférica os valores não variam de forma significativa (ZABETAKIS, 1965). Todavia, em pressões inferiores a atmosférica a tendência geral (SEGELER, 1969) é de

contração do intervalo de inflamabilidade, com elevação do limite inferior e redução do superior. Em pressões superiores a atmosférica o limite inferior tende a permanecer estável enquanto o limite superior apresenta um crescimento (SEGELER, 1969; KUO, 1986; STREHLOW, 1985; MUJUMDAR, 2006), como pode ser observado na Figura 2.1.

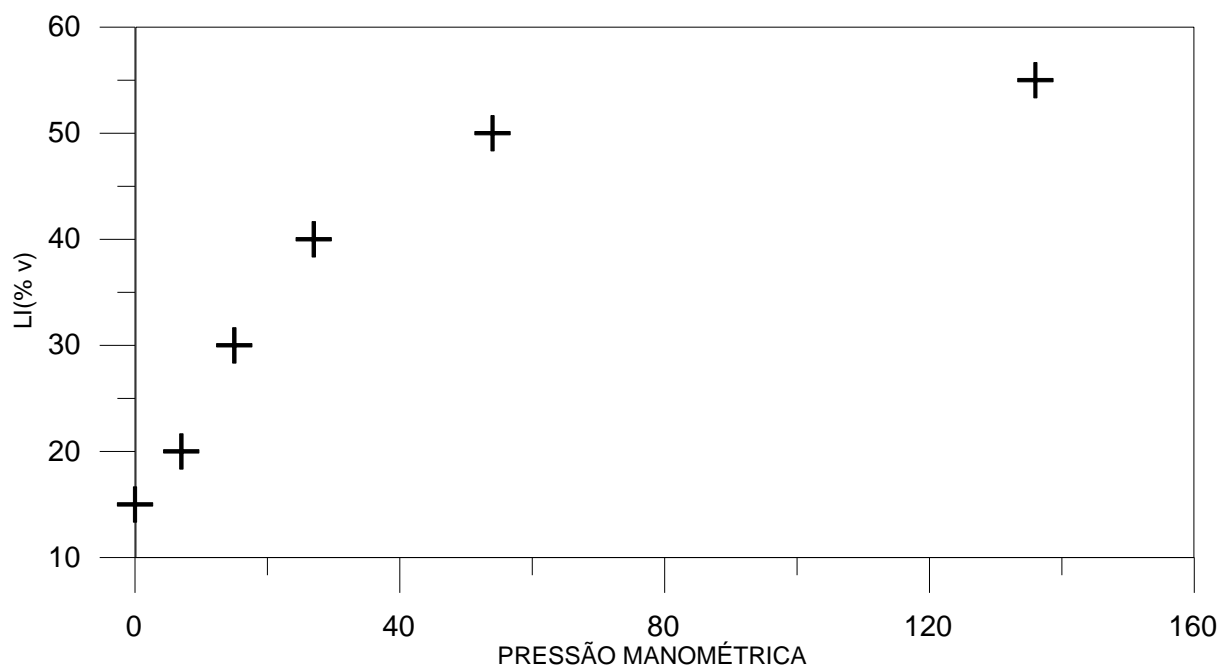


Figura 2.1- Efeito da pressão sobre o LSI de uma mistura ar-combustível. Fonte: Adaptado SEGELER (1969).

2.3.3 Valores Experimentais de Limites de Inflamabilidade e Metodologias de Cálculo destes Parâmetros

Com o propósito de validação dos resultados experimentais obtidos nesta investigação, a Tabela 2.5 apresenta os limites de inflamabilidade reportados na literatura de todos os combustíveis investigados. Embora os valores de LI do propano e butano não tenham sido obtidos, os mesmos constam na tabela abaixo porque serão utilizados para estimativa dos LI do GLP por uma regra empírica de mistura. Os limites de inflamabilidade do biodiesel, de acordo com nosso conhecimento são inexistentes na literatura, assim como de misturas de bioetanol-gasolina e biodiesel-diesel.

Tabela 2.5- Limites de inflamabilidade de combustíveis no ar.

Combustível	LII (% volume)	LSI (% volume)	Referência
GLP	1,8-2,8	8,4–9,5	COSTA (2006)
	1,81	8,86	MISHRA E RAHMAN (2003)
Propano	2,05	11,38	KUO (1986)
	2,1	9,5	STREHLOW (1985)
	2,2	9,5	GLASSMAN (1996)
Butano	1,04	9,46	KUO (1986)
	1,8	8,4	STREHLOW (1985)
	1,98	8,4	GLASSMAN (1996)
Álcool Eílico	3,7	19	BROOKS e CROWL (2007)
	4,3	19	GLASSMAN (1996)
	4,3	19	KIRK (1981)
Acetona	2,6	13	GLASSMAN (1996)
	3	13	LEWIS (1961)
	2,9	11.6	AUBERT (1924)
Bioetanol	3,3	19	PÉREZ <i>ET AL.</i> (2006)
	4,3	19	DUCCINI (2007)
	4,3	19	PEREIRA e ANDRADE (2006)
	3,3	19	NFPA (1977)
	3,28	18,95	SMITH e STINSON (1952)
Gasolina	1	6,7	DUCCINI (2007)
	1,4	7,6	ALMEIDA (2006)
	1,4	7,6	PÉREZ <i>ET AL.</i> (2006)
	1,4	7,4	NFPA (1977)
Óleo Diesel	0,7	5	FRANCO (2007)
	0,6	5,6	PÉREZ <i>ET AL.</i> (2006)
	0,6	5,6	HANSEN <i>ET AL.</i> (2005)

Basicamente, o cálculo de limites de inflamabilidade pode ser realizado de três modos distintos: i) modelos termodinâmicos para combustíveis puros ou para misturas (ALBAHRI, 2003; VIDAL *ET AL.*, 2004); ii) estimativa de velocidades de chama envolvendo teorias de combustão (1. teoria térmicas de Mallard e Le

Chatelier's; de Damköhler; de Bartholomé; de Emmons, Harr e Strong; de Bechert; 2. teoria fundamental de Lewis e von Elbe; de Zeldovich, Frank-Kamenetsky e Semenov; de Boys e Corner, de Hirschfelder e Curtiss; de von Karman e Penner; 3. teorias de difusão de Tanford e Pease, de van Tiggelen, de Manson, de Gaydon e Wolfhard; 4. teoria contemporânea) (KUO, 1986), o qual é o procedimento mais freqüentemente empregado (SMOOKE *ET AL.*, 1983; BUI-PHAM *ET AL.*, 1995; BIKAS e PETERS, 2001); iii) ou modelos semi-empíricos (JONES, 1938; BRITTON, 2002), normalmente dependentes do conhecimento de propriedades como o calor de combustão, o ponto de fulgor ou a fração volumétrica do combustível em uma mistura em proporções estequiométricas.

Neste trabalho será aplicado o procedimento de cálculo de limites de inflamabilidade utilizando a equação de Le Chatelier (2.7 e 2.8). Nesta investigação será exclusivamente utilizada para o GLP, misturas álcool-gasolina e biodiesel-óleo diesel. Esta expressão foi proposta em 1889 por Le Chatelier e Boudoward (STREHLOW, 1985). Embora seja antiga e de simples utilização, têm sido reportado em qualquer livro didático de combustão (STREHLOW, 1985; CROWL e LOUVAR, 2002), assim como em artigos científicos (WIERZBA e KILCHYK, 2001; ALBAHRI, 2003), principalmente devido a sua consistência quando aplicada a misturas que contém hidrogênio, monóxido de carbono ou hidrocarbonetos ordinários (STREHLOW, 1985). Esta evidência tem sido confirmada experimentalmente para misturas envolvendo metano, propano, etileno e propileno (KONDO *ET AL.*, 2006).

$$LH_m = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LH_i} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

$$LSI_m = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LSI_i} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

Nas Equações (2.7) e (2.8), n é o número de espécies combustíveis, enquanto o subscrito i e m denotam propriedades dos combustíveis puros e da mistura, respectivamente. x_i representa a fração volumétrica do constituinte i .

Geralmente, os limites de inflamabilidade de misturas hidrogênio/metano e hidrogênio/propano em temperaturas elevadas obedecem razoavelmente bem a

regra da Le Chatelier se a concentração de hidrogênio na mistura for inferior a 70% (STREHLOW, 1985). No entanto, os limites experimentais da mistura hidrogênio-etileno desviam-se significativamente daqueles calculados (WIERZBA e ALE, 2000), o que evidencia as limitações da regra (STREHLOW, 1985). Deve-se ainda atentar ao fato de que para misturas de combustíveis líquidos é necessário determinar a composição de vapor (AFFENS e McLAREN, 1972) do líquido antes de aplicar a regra de Le Chatelier. Para calcular a fração de vapor é utilizada uma combinação entre a Lei de Raoult e a Lei de Dalton, porém, para alguns hidrocarbonetos essa combinação das duas Leis não possibilita o cálculo das frações de vapor (MELLANI, 1950), o que dificulta a utilização da regra de Le Chatelier.

Um último ponto que merece menção, relacionado ao cálculo de limites de inflamabilidade, é o estreito vínculo entre esta propriedade e o ponto de fulgor, cuja questão já havia sido antecipada neste capítulo (SOCHET e GILLARD, 2002; ALBAHRI, 2003). O ponto de fulgor representa a menor temperatura do líquido capaz de produzir uma quantidade suficiente de vapor para formar uma mistura com ar que quando sofre ignição entra em combustão, mas apenas brevemente (CROWL e LOUVAR, 2002). Devido a este conceito, pode-se dizer que o vapor gerado no ponto de fulgor define o limite inferior de ignição e aproxima-se do limite inferior de inflamabilidade. Neste sentido, na ausência de dados de limites de inflamabilidade, um procedimento freqüentemente utilizado é a estimativa da pressão de vapor do combustível no ponto de fulgor através de um modelo termodinâmico (SOCHET e GILLARD, 2002; ALBAHRI, 2003). A razão entre a pressão de vapor e a pressão total representa o limite inferior de inflamabilidade. Na presente investigação esta metodologia será aplicada para acetona, bioetanol e gasolina, no intuito de validar o procedimento, para posterior estimativa de valores consistentes de LII de biodiesel puro.

2.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO

A menor temperatura na qual um material pode inflamar sem a presença de uma fonte de ignição (ZABETAKIS, 1965; TETTEH *ET AL.*, 1996; ALBAHRI e GEORGE, 2003; NORMAN, 2008) é chamada temperatura de auto-ignição (TAI). Também pode ser definida como a temperatura necessária para que os elementos

do sistema ar-combustível iniciem um regime explosivo (GLASSMAN, 1996). Esta variável está relacionada com as propriedades de transporte e físico-químicas dos compostos envolvidos (TETTEH *ET AL.*, 1996). É consideravelmente mais alta que a temperatura de ebulição e extremamente maior que o ponto de fulgor (CÔRREA e DUTRA FILHO, 2008).

A temperatura de auto-ignição é um dos parâmetros de segurança mais importantes utilizados para caracterizar situações de perigo de acidentes em operações com substâncias químicas (ALBAHRI e GEORGE, 2003; NORMAN, 2008), como armazenamento de materiais sólidos (GLASSMAN, 1996), por exemplo. Esta propriedade, assim como no caso dos limites de inflamabilidade, é referência no projeto seguro de equipamentos, de processo e de sistemas de combustão (NORMAN, 2008).

A temperatura de auto-ignição de misturas gasosas varia em função dos mesmos fatores que afetam a velocidade de uma reação química homogênea, exceto pela temperatura inicial dos reagentes. Portanto, pode-se afirmar que existe um efeito significativo da pressão, do tipo e concentração do combustível (CARON *ET AL.*, 1999; ROTA e ZANOELO, 2003) e do tempo de residência da mistura. Segundo a literatura (NORMAN, 2008), o volume e o material do vaso utilizado no ensaio também pode ter influência sobre a temperatura de auto-ignição. Um aumento da pressão provoca uma maior frequência de colisões entre as partículas, o que provoca um abaixamento da temperatura de auto-ignição (CARON *ET AL.*, 1999; ROTA e ZANOELO, 2003, NORMAN, 2008).

No que se refere às técnicas experimentais de determinação da TAI, convém esclarecer que tem sido constatado variações desta propriedade dependendo do tipo de aparato experimental e método empregado na sua determinação (TETTEH *ET AL.*, 1996; ALBAHRI e GEORGE, 2003). Na literatura são encontrados métodos de ensaios normalizados para determinar a TAI como EN 14522, DIN 51 794, ASTM E659-78 e BS 4056-66, todos estes realizados em pequenos vasos e a pressão atmosférica (NORMAN, 2008). Além destes inúmeros procedimentos é comum a criação de arranjos experimentais particulares por cada pesquisador (NORMAN, 2008). A Tabela 2.6 evidencia o efeito destas condições experimentais diferentes sobre os valores de temperatura de auto-ignição.

Tabela 2.6 - Comparação da TAI de misturas metano-ar determinadas por diferentes métodos de ensaio à pressão atmosférica (NORMAN, 2008).

TAI (°C)	Metodologia	Referência
520	DIN 14011	FREYTAG (1965)
537	NFPA (1951)	ZABETAKIS <i>ET AL.</i> (1954)
540	ASTM D- 2155	COFFEE (1980)
540	NFPA 325M	AFFENS e SHEINSON (1980)
595	DIN 51794	CHEMSAFE (2006)
617	Vaso Cilíndrico fechado (0,8 dm ³)	REID <i>ET AL.</i> (1984)
620	EN 14522	NORMAN (2008)
640	Vaso Cilíndrico fechado (1 dm ³)	KONGO <i>ET AL.</i> (1995)
650	DIN 14011	AFFENS e SHEINSON (1980)

A norma ASTM E659-78 especifica o método utilizado para determinar a temperatura de auto-ignição. Por este método a determinação ocorre através da inserção de uma pequena amostra em um frasco que contém ar aquecido a uma temperatura pré-determinada, deixando o frasco contendo a amostra em um local escuro, podendo ser visualizada uma chama ou um aumento da temperatura da mistura gasosa dentro do frasco. O procedimento é repetido para uma série de volumes de amostra e a menor temperatura pré-determinada dentro do frasco na qual ocorra formação de chama é dita temperatura de auto-ignição (ASTM E659-78).

Na norma europeia EN 14522, aprovada em 1º de agosto de 2005, o aparelho de teste padrão consiste em um erlenmeyer de 200 ml de vidro posicionado dentro de um forno aquecido eletricamente que contém ar quente, os combustíveis líquidos são alimentados por uma seringa. O aparelho deve ser colocado em uma sala escura para possibilitar a visualização da chama que deve ocorrer em até 5 minutos após a injeção do combustível para que possa ser considerada como uma auto-ignição. A temperatura de auto-ignição é determinada através da variação da temperatura do recipiente de ensaio e do combustível utilizado (EN 14522, 2005).

Muitos padrões de testes são encontrados na literatura para determinação da TAI na pressão atmosférica e seguem o mesmo padrão, injeção de líquido ou gás quente num reservatório aberto (NORTON, 2008). Algumas limitações são comuns a todas essas normas como: os testes só são válidos para pressão atmosférica, a

mistura ar/combustível não é homogênea, a maioria dos ensaios utiliza erlenmeyers abertos de borosilicato, logo não é possível utilizar outro tipo de material, pois o material do recipiente influencia no valor da TAI e por ser um recipiente aberto ao meio ambiente pode ocorrer evaporação dos componentes mais voláteis, os procedimentos consideram apenas o ar como oxidante, não há resultados com o oxigênio, a determinação da temperatura de auto-ignição se dá através do critério visual, os recipientes de ensaio são muito menores que as instalações industriais, sendo a TAI dependente do volume, é preciso conhecer a relação com o volume para poder utilizar os dados obtidos em uma escala industrial (NORTON, 2008).

A Tabela 2.7 apresenta valores de temperatura de auto-ignição de álcool etílico para efeito de comparação e validação do valor obtido nesta investigação para o mesmo combustível.

Tabela 2.7- Temperatura de auto-ignição de álcool etílico a pressão atmosférica

Combustível	TAI (°C)	Referência
Álcool Etílico	363	MUJUMDAR (2006)
	366	HANSEN <i>ET AL.</i> (2005)
	392	SMITH e STINSON (1952)
	392	THOMPSON (1929)
	420	API (1998), GOLDEMBERG e MACEDO (1994)

A Figura 2.2 representa um diagrama de inflamabilidade, onde vários aspectos mencionados neste capítulo podem ser observados de forma simplificada e rápida. Por exemplo, a mesma evidencia o efeito linear da temperatura sobre os limites de inflamabilidade, assim como o aumento do intervalo de inflamabilidade devido ao aumento da temperatura. Este esquema também demonstra que o ponto de fulgor é aproximadamente menor do que a temperatura que provoca a combustão da mistura, enquanto a TAI é a menor temperatura de uma mistura dentro do intervalo de inflamabilidade que torna-se inflamável sem a presença de uma fonte de ignição.

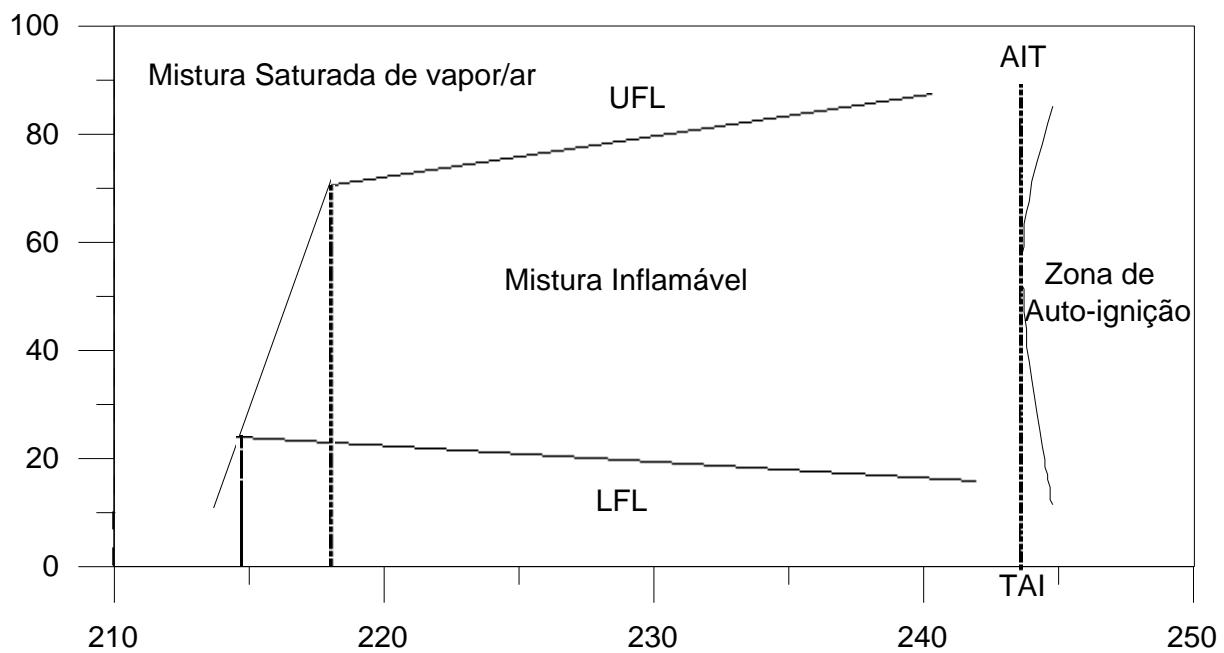


Figura 2.2 – Diagrama de inflamabilidade. Fonte: Adaptado NORMAN (2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os combustíveis envolvidos nos experimentos, bem como uma descrição detalhada dos equipamentos e procedimentos adotados para determinação dos limites de inflamabilidade e temperatura de auto-ignição.

3.1 COMBUSTÍVEIS E OXIDANTES

Os reagentes utilizados neste trabalho limitam-se aos combustíveis e o oxidante da reação de combustão. Visto que o limite superior de inflamabilidade é significativamente diferente quando obtido na presença de ar ou oxigênio, convém ressaltar que em todos os ensaios realizados utilizou-se ar a pressão atmosférica (aproximadamente entre 685 e 695 mmHg) e com umidade absoluta variando entre 0,005 e 0,02 kg kg⁻¹ de ar seco. Observa-se que mesmo em uma condição extrema de umidade absoluta, que corresponde a uma umidade relativa de 100%, a fração volumétrica de água alimentada com o ar é desprezível, de modo que variações deste fator não devem alterar os parâmetros investigados. Este fato é corroborado pela literatura, onde a umidade do ar de oxidação é uma variável completamente negligenciada.

Os critérios utilizados para a escolha dos combustíveis utilizados nos experimentos baseiam-se na disponibilidade de dados na literatura (etapa de validação), bem como na relevância destes no que se refere à necessidade de limites de inflamabilidade e temperatura de auto-ignição. Em particular, estes combustíveis foram classificados quanto ao estado físico, à pureza e a origem, visto que estes fatores causam impactos sobre procedimentos ou resultados obtidos. No presente contexto, entende-se por origem o fato do combustível derivar de uma matriz vegetal (biocombustível) ou fóssil (petrocombustível). A Tabela 3.1 caracteriza os combustíveis utilizados nos ensaios quanto a estes quesitos.

Os ensaios com o gás liquefeito de petróleo foram realizados com o objetivo de testar o aparato experimental, em especial aspectos críticos como eficiência do pré-misturador, a potência da fonte de ignição e a inexistência de zonas mortas no tubo de combustão. Os combustíveis líquidos puros como o álcool etílico e a

acetona foram empregados para validação do procedimento de vaporização de amostras líquidas e eliminação de problemas de condensação na alimentação do tubo de combustão.

Tabela 3.1– Combustíveis utilizados nos experimentos.

Combustível	Estado	Composição/pureza	Origem
GLP	Gás	50% propano e 50% butano	Fóssil
Álcool Etílico	Líquido	99,8% de pureza	Vegetal
Acetona	Líquido	99% de pureza	-
Álcool Anidro	Líquido	-	Vegetal
Gasolina	Líquido	-	Fóssil
Óleo Diesel	Líquido	-	Fóssil
Biodiesel	Líquido	-	Vegetal

O GLP utilizado nos ensaios é proveniente da empresa COPAGÁS, adquirido em cilindro de 13 kg, o Álcool Etílico foi fornecido pela empresa SYNTH, possui uma pureza de 99,8%, a Acetona é proveniente da VETEC - Química Fina. Os combustíveis comerciais, Álcool Etílico Anidro (AEAC), Gasolina e Óleo Diesel Metropolitano (óleo diesel médio) foram doados pela refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) pertencente à PETROBRÁS S.A. O biodiesel utilizado nos ensaios foi doado pela Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), produzido a partir de óleo de soja, é composto por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos.

Somente após ensaios preliminares envolvendo os combustíveis apresentados nos parágrafos anteriores, validados por comparação entre os resultados obtidos com dados análogos da literatura, foram realizados os experimentos para determinação dos limites de inflamabilidade do bioetanol, da gasolina, do diesel, de misturas bioetanol-gasolina e de misturas de biodiesel-diesel. Um procedimento análogo de utilização dos combustíveis foi adotado para a determinação da temperatura de auto-ignição, porém envolvendo somente amostras de álcool etílico e da mistura B4, sendo que os dados de TAI relativos ao primeiro combustível foram utilizados para validação dos experimentos.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os sistemas experimentais utilizados na determinação dos limites de inflamabilidade e temperatura de auto-ignição de combustíveis gasosos e líquidos, respectivamente.

Na Figura 3.2, identifica-se um forno ou estufa. Este fato decorre da necessidade de vaporização das amostras líquidas de combustível que deveriam ser alimentadas no tubo de combustão. Dentre as várias configurações de vaporizadores reportadas na literatura, optou-se por um sistema que ocasionasse a mudança de fase durante a passagem do líquido em uma serpentina inserida em um ambiente aquecido (câmara de aquecimento). Em particular, utilizou-se uma serpentina de cobre de aproximadamente 1,5 m de comprimento por 12,7 mm de diâmetro interno, a qual foi disposta em uma estufa ou em um forno, dependendo do combustível investigado, como demonstrado na Figura 3.2. A obtenção de vapores acima da temperatura de saturação no tubo de combustão foi controlada por ajuste da temperatura na câmara de aquecimento. A não visualização de condensado no tubo de combustão foi assumida como garantia de vaporização completa da amostra.

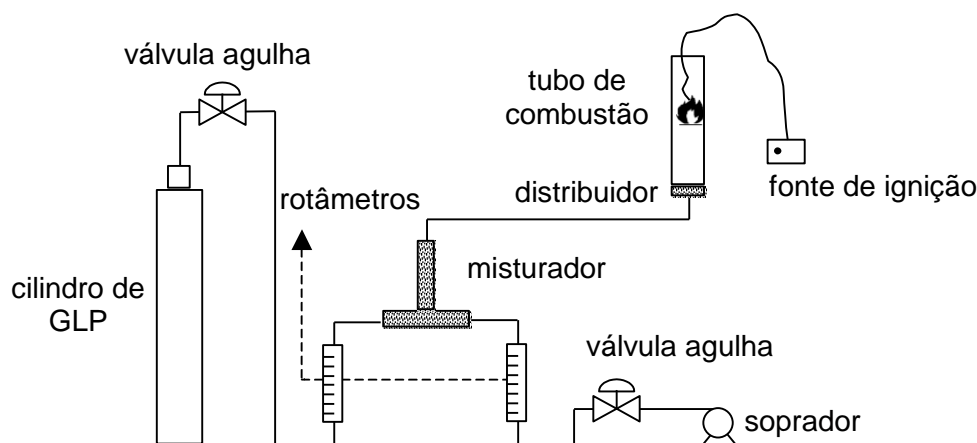


Figura 3.1 – Esquema experimental para determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis gasosos.

Uma estufa com circulação de ar (NOVA ÉTICA, modelo 400-2ND), dotada de controlador de temperatura, foi empregada em ensaios que requeriam temperaturas de vaporização inferiores a 300 °C. Para operações superiores a 300°C e inferiores a 1500°C utilizou-se um forno construído com material refratário (LINN ELEKTRO

THERM GMBH, modelo KK260-SO1060) e equipado com controlador de temperatura (modelo CC405).

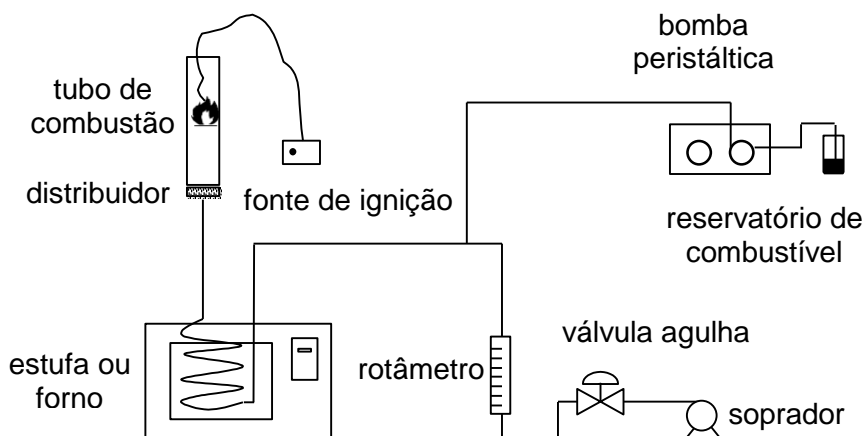


Figura 3.2 – Esquema experimental para determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos.

Outra diferença importante entre as Figuras 3.1 e 3.2 é que os ensaios com combustíveis líquidos também demandaram um sistema de bombeamento com controle de vazão. Devido aos valores requeridos para esta variável foi utilizada uma bomba peristáltica (MILAN, modelo 1001), observada na Figura 3.2, com capacidade ajustável de bombeamento no intervalo de $0,1 \text{ ml min}^{-1}$ a 10 ml min^{-1} . Ensaios de calibração foram realizados a fim de obter uma correlação entre a vazão volumétrica de líquido e o número de rotações por minuto impresso ao dispositivo de bombeamento.

Dentre os testes padrões de determinação de limites de inflamabilidade anteriormente apresentados, os quais basicamente dividem-se em ensaios em bombas e tubos de combustão, optou-se neste trabalho pelos últimos. Nestes, o intervalo de inflamabilidade é detectado em ensaios onde é observada a formação de uma chama estável em um tubo cilíndrico de vidro aberto para a atmosfera (tubo de combustão). A norma Alemã DIN 51 649-1 (German Standard, 2001), a da Comunidade Européia EN 1839T (European Standard, 2003), e Americana ASTM E 681-01 (American Society for Testing and Materials, 2001) padronizam este procedimento. Em particular, os presentes testes seguiram orientações da norma Americana ASTM E 681-01 (American Society for Testing and Materials, 2001),

envolvendo um tubo de combustão com dimensões ligeiramente diferentes das recomendadas, mas ainda dentro do intervalo de variação permitido.

Experimentos preliminares aos realizados com combustíveis comerciais foram requeridos com o objetivo de validação do aparato e do procedimento de determinação dos limites de inflamabilidade. Essencialmente, o esquema reportado na Figura 3.1 foi projetado com este propósito. Os ensaios com esta configuração experimental envolveram unicamente GLP e foram realizados em temperaturas entre 20°C e 25°C. O combustível foi alimentado no misturador a partir de um cilindro pressurizado, sendo sua vazão controlada com o auxílio de uma válvula agulha e medida através de um rotâmetro, como indicado na Figura 3.1. A operação de bombeamento do oxidante foi realizada com um soprador (HONG RI, modelo HR-28) com capacidade máxima de 3,5 LPM. O rotâmetro utilizado na medida de oxidante é idêntico ao rotâmetro envolvido na leitura de vazão do GLP. Ambos são referidos neste trabalho como rotâmetro 1 (DIGIFLOW, modelo RMA-26), eram construídos em vidro e apresentavam vazão mínima e máxima iguais a 0,01156 e 0,17914 LPM, respectivamente.

Um idêntico procedimento de calibração foi adotado para ambos os rotâmetros. O método consistiu em fixar o indicador de vazão do rotâmetro em uma determinada posição da escala de leitura do mesmo através da passagem controlada de ar pelo interior do dispositivo. O mesmo fluxo foi direcionado a uma bureta onde se encontrava uma película móvel formada com detergente líquido. O volume de ar deslocado, indicado pela película, em um certo intervalo de tempo permitia uma leitura precisa de vazão, a qual era correlacionada ao valor apontado pelo indicador na escala do rotâmetro. O procedimento foi repetido até o maior valor de vazão indicado pelo rotâmetro.

Ar e GLP foram continuamente alimentados em um misturador de vidro de entrada lateral, na forma de T com diâmetro interno de 1 mm, largura igual a 80 mm e altura de 300 mm. Esferas de vidro com diâmetros entre 3 e 5 mm foram empacotadas no misturador a fim de aumentar a turbulência e promover a homogeneização da mistura. Com a mesma finalidade, um difusor de sílica com 30 mm de altura, e diâmetro externo idêntico ao diâmetro interno do tubo de combustão, foi acoplado a base da câmara de reação. Após um período de aproximadamente 5 min de circulação ininterrupta da mistura ar-combustível no misturador e na câmara de combustão acionava-se a fonte de ignição, a qual

dispunha de um terminal conectado a uma vela de ignição inserida no tubo de combustão, e outro a rede elétrica. O tubo de combustão foi construído em vidro e apresentava 300 mm de comprimento, 14 mm de diâmetro interno e 19 mm de diâmetro externo. A ocorrência de uma chama estável propagando-se ao longo do tubo caracterizava a presença de uma mistura com fração volumétrica de combustível dentro do intervalo de inflamabilidade. Os testes foram repetidos em triplicata e a mistura foi definida como inflamável somente se a combustão foi observada em cada uma das dez vezes em que a fonte de ignição foi acionada sem manipulação das vazões de combustível e ar. Os limites de inflamabilidade foram obtidos variando-se as vazões de combustível e de ar na mistura até que os percentuais de combustível fossem tais que não provocassem a formação, propagação e sustentação da chama.

Como anteriormente mencionado, o aparato experimental utilizado para determinar os limites de inflamabilidade de combustíveis gasosos teve que ser modificado, quando foram analisados combustíveis líquidos. Devido a esta alteração uma nova etapa de validação do esquema representado na Figura 3.2 foi necessária. Em especial foram obtidos dados de limites de inflamabilidade de álcool etílico e acetona, cuja validade será avaliada por comparação com dados dos mesmos parâmetros reportados na literatura.

Após serem explicadas as principais diferenças entre os esquemas para investigação de combustíveis gasosos e líquidos, convém ainda esclarecer alguns aspectos, tais como temperatura de ensaios e sistema de bombeamento de oxidante envolvido na determinação de limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos. Por exemplo, deve-se esclarecer que a temperatura utilizada no forno/estufa em cada um destes novos ensaios de validação é maior que a temperatura de ebulição do combustível puro. No caso dos experimentos com álcool etílico e acetona foi adotada uma mesma temperatura, igual a 200°C.

Na configuração experimental indicada na Figura 3.2 a alimentação de ar foi feita através de um compressor (SCHULZ, série 1850735) com capacidade máxima de 85 l min⁻¹ e potência de ½ HP. A vazão de ar foi manualmente controlada através de uma válvula agulha e medida por dois novos rotâmetros, dependendo da vazão requerida de oxidante. O primeiro destes rotâmetros (DIGIFLOW, modelo RMA-26), aqui mencionado como rotâmetro 2, era construído em policarbonato transparente com intervalo de leitura de 0,5 a 5,0 LPM e precisão de 4%. O segundo rotâmetro

(Central Scientific Company), denominado nesta investigação de rotâmetro 3, apresentava uma estrutura metálica e um corpo de vidro e permitia leituras máximas de vazão iguais a 20 LPM. Em particular, os ensaios de determinação dos limites inferiores envolveram o rotâmetro 3, enquanto os de obtenção dos limites superiores envolveram o rotâmetro 2. A utilização de dois rotâmetros foi necessária porque a vazão mínima de combustível para uma alimentação contínua gerava uma vazão de vapor, que requeria uma quantidade de ar para obtenção do LII, superior a máxima obtida com o rotâmetro 2.

Devido a vazão do compressor ser muito superior a requerida nos ensaios, e dada a impossibilidade de controle da mesma sem provocar um aumento da pressão no sistema, foi projetado um sistema de purga para liberar o excesso de ar proveniente do compressor. A mistura de ar e combustível ocorreu ainda fora da estufa/forno, por injeção lateral de combustível na linha de ar. Um termômetro digital portátil (INSTRUTHERM, modelo TH-060) conectado a um termopar do tipo K foi utilizado para medida da temperatura da mistura dentro do tubo de combustão, previamente calibrado.

Assim como nos ensaios com combustíveis gasosos, a quantidade de combustível ou ar na mistura foi variada até que os limites (inferior e superior) de inflamabilidade fossem obtidos. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Alguns cálculos preliminares foram realizados no sentido de estimar a vazão volumétrica de vapor combustível e os limites de inflamabilidade em porcentagem volumétrica de combustível na mistura. Este procedimento é baseado em um balanço de massa em regime permanente entre um ponto a montante e a jusante da estufa, o qual é representado pela Equação (3.2). Conhecida a densidade do líquido (ρ_l) e vazão do líquido (Q_l) e estimando-se a densidade do vapor (ρ_v) através da equação dos gases ideais (Equação 3.1), calcula-se imediatamente a vazão de vapor combustível (Q_v) alimentada no tubo de combustão.

$$\rho_v = \frac{P M}{RT} \quad (3.1)$$

$$Q_v = \frac{\rho_l Q_l}{\rho_v} \quad (3.2)$$

Na Equação (3.1), P representa a pressão atmosférica, T a temperatura da mistura no tubo de combustão, PM é o peso molecular do combustível e R a constante dos gases.

3.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE

A Tabela 3.2 apresenta a temperatura utilizada para vaporização das amostras líquidas de cada combustível ou mistura investigada, bem como o ambiente onde encontrava-se inserida a serpentina utilizada para obtenção dos vapores. A determinação dos limites de inflamabilidade destes combustíveis e misturas envolveu o mesmo método (ASTM E 681-01) e aparato utilizado para validação dos experimentos com álcool etílico e acetona.

Tabela 3.2 – Temperatura de cada ensaio

Combustível	Ambiente de vaporização	T (°C)
Bioetanol	Estufa	200
Gasolina	Estufa	220
Óleo Diesel	Forno	385
Mistura bioetanol-gasolina	Estufa	230
Mistura biodiesel-óleo diesel	Forno	350

As misturas de bioetanol e gasolina foram preparadas de maneira a obter 10 amostras de 100 ml com percentuais de álcool etílico anidro no intervalo de 2,5 a 25% (máximo permitido pela legislação brasileira) com diferença de 2,5 pontos percentuais entre cada amostra. Os ensaios foram realizados de modo idêntico aos realizados com combustíveis puros, isto é, para cada uma das misturas (E-2,5; E-5; E-7,5; E-10; E-12,5; E-15; E-17,5; E-20; E-22,5; E25) variou-se a quantidade de ar até a obtenção dos limites superior e inferior de inflamabilidade. As Equações (3.1) e (3.2) foram novamente empregadas na determinação das porcentagens volumétricas de combustível na mistura. Os testes foram feitos em duplicata.

Embora a legislação brasileira permita somente a comercialização de misturas E-20 a E-25, a presente investigação dos limites de inflamabilidade envolve também amostras com quantidades inferiores a 20% em volume de álcool. Basicamente, esta decisão é motivada pela utilização de misturas menores ou iguais

a E10 em grandes mercados consumidores de combustíveis, como os EUA e China e Austrália (BNDES, 2008; FIGUEIRA, 2005; ZARPELON, 2004; AMBROZIN *ET AL.*, 2009).

Na determinação dos limites de inflamabilidade das misturas de biodiesel e óleo diesel, o primeiro passo foi a definição das misturas a serem investigadas. Como anteriormente havia sido detalhado, a legislação brasileira estipula em 4% o máximo percentual permitido de biodiesel no diesel. Entretanto, visto que no futuro a fração de biodiesel no óleo diesel deve ser aumentada foram feitos experimentos com misturas contendo até 50% de biodiesel. Em particular, foram preparados 100 ml de cada uma das misturas B0,5, B2, B4, B10, B15, B20, B25, B30 e B40. Como especificado na Tabela 3.2, a temperatura requerida para a vaporização das misturas BX foi de 350°C.

O efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade da mistura B4 foi investigado. Os ensaios foram realizados segundo o esquema representado na Figura 3.2, porém com temperaturas da ordem de 310 a 390 °C, com variação de 20°C entre cada prova.

3.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO

Como citado anteriormente, existem diversos métodos normatizados para determinação da TAI. Entretanto, em algumas situações é necessário o desenvolvimento de um método que seja adequado ao aparato disponível. Nesta investigação, a técnica empregada baseia-se no fato de que acima de uma dada temperatura não mais é possível determinar os limites de inflamabilidade dos combustíveis líquidos. O diagrama apresentado na Figura 2.2 indica claramente que este limite é estabelecido pela temperatura de auto-ignição do combustível na mistura. Obviamente, nestas condições a ignição não é observada simplesmente porque os gases presentes no tubo de combustão são caracterizados por uma mistura majoritária de H₂O e CO₂. Neste contexto, o procedimento de determinação da TAI consistiu em aumentar a temperatura de uma mistura com quantidade de combustível dentro dos limites de inflamabilidade até o ponto em que não mais era observada a formação e propagação de uma chama estável no tubo de combustão.

Na etapa de validação deste procedimento foi utilizado álcool etílico, cujos dados de TAI estão disponíveis na literatura e encontram-se resumidos na Tabela 2.5. Os testes de ignição foram realizados no mesmo aparato experimental e norma (ASTM E 681-01) empregados na determinação dos limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos. Foram feitos ensaios nas temperaturas de 300°C, 350°C, 355°C, 360°C, 380°C e 400°C.

Após esta etapa de validação do aparato experimental com álcool etílico, passou-se a determinação da temperatura de auto-ignição da mistura B4. Na escolha das temperaturas a serem adotadas nos ensaios foram tomados como referência os resultados obtidos nos ensaios que mostram a influência da temperatura nos limites de inflamabilidade do B4. Em particular, foram testadas as temperaturas de 390, 400°C e 420°C. A menor temperatura do ensaio que não propiciou a formação de uma chama foi definida como a temperatura de auto-ignição da mistura B4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente aproximadamente na mesma ordem adotada no capítulo anterior. Em resumo, serão reportados os dados experimentais relativos aos ensaios de calibração e de validação do aparato, os valores de limites de inflamabilidade de combustíveis comerciais puros e em mistura, assim como o efeito da temperatura sobre os LI da mistura B4. Os resultados referentes aos experimentos de determinação de temperatura de auto-ignição também serão demonstrados e discutidos. Por fim, apresentaremos duas seqüências de imagens captadas durante os ensaios realizados para a determinação dos limites de inflamabilidade de dois combustíveis, utilizando tubos de combustão com formatos diferentes.

4.1 ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO APARATO PARA LI

4.1.1 Experimentos de Calibração

No procedimento experimental de determinação dos parâmetros investigados foram requeridas medidas de vazão e temperatura. Com este propósito foram utilizados três diferentes rotâmetros, um sensor de temperatura e uma bomba peristáltica, como evidenciado nas Figuras 3.1 e 3.2. Todos estes dispositivos foram calibrados e os resultados são reportados a seguir.

A Tabela 4.1 evidencia a relação entre a rotação impressa da bomba peristáltica e a vazão de líquido obtida. Visto que a menor escala da bomba em rotações por minuto é igual a uma unidade, a fim de reduzir o erro nas medidas de vazão de combustível o seletor de rotações foi sempre ajustado para um número inteiro de rotações. Por esta razão, os resultados referentes à calibração da bomba são apresentados em uma tabela e não na forma usual de um gráfico com uma conseqüente equação de calibração.

Tabela 4.1 – Relação entre rotação da bomba peristáltica e vazão de líquido injetado no tubo de combustão.

Rotação da bomba (rpm)	Vazão de líquido (ml/min)
1	0,3
2	0,4
3	0,5
4	0,6
5	0,7
6	0,8
7	0,95
8	1,1
9	1,2
10	1,3
11	1,4
12	1,5
13	1,6
14	1,7
15	1,8

A curva de calibração do rotâmetro 1 é reportada na Figura 4.1. Resultados idênticos de calibração foram obtidos envolvendo o rotâmetro para medida da vazão de ar e de GLP. Um polinômio de segundo grau, com parâmetros ajustados pelo método de otimização de Levenberg-Marquardt (HIMMELBLAU, 1989) e coeficiente de determinação igual a 0,975, é representado pela Equação (4.1), sendo Q_v a vazão em $ml\ s^{-1}$ e ER o valor correspondente do indicador de leitura do rotâmetro.

$$Q_v = 0,1926 + 0,0737(ER) + 0,0075(ER)^2 \quad (4.1)$$

O rotâmetro 2 foi adquirido previamente calibrado, sendo que as vazões foram diretamente lidas na escala do dispositivo. O rotâmetro 3 foi calibrado na faixa de 0 a 5 LPM com o auxílio do rotâmetro 2. Uma função identidade com coeficiente de determinação próximo a unidade foi obtida e portanto os resultados de calibração não necessitam ser reportados.

A equação de calibração do termopar (Equação 4.2) utilizado para medidas de temperatura foi obtida por ajuste linear utilizando o mesmo método de otimização anteriormente reportado, envolvendo medidas de temperatura com o citado sensor (T_t em °C) e um termômetro de referência (T em °C).

$$T = 0,9653T_t + 4,1887 \quad (4.2)$$

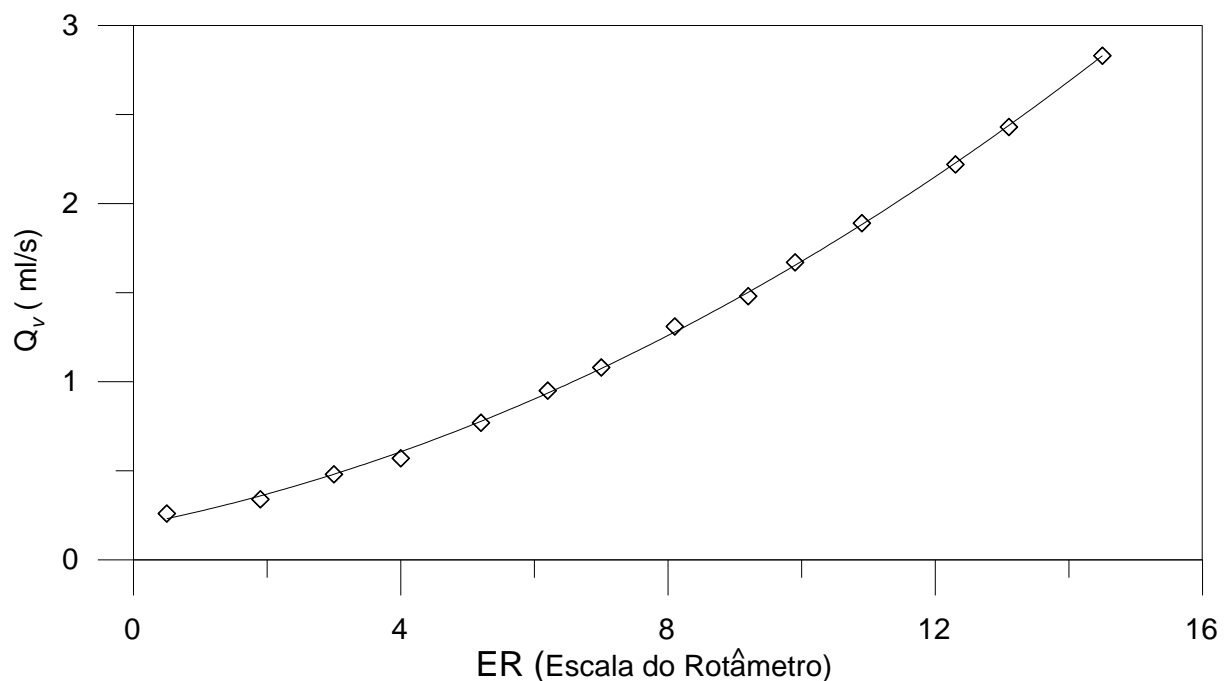


Figura 4.1 – Curva de calibração do rotâmetro 1 utilizado para medidas de vazão de ar e GLP no esquema representado na Figura 3.1.

Nos ensaios realizados com combustível líquido a eficiência do sistema de vaporização foi comprovada pela não observação de formação de condensado no tubo de combustão.

4.1.2 Experimentos de Validação do Aparato para Determinação de LI

Para que o aparato experimental pudesse ser utilizado sem restrições nos experimentos de determinação dos limites de inflamabilidade das misturas de combustíveis foi necessário testá-lo com combustíveis cujos dados de limites fossem reportados da literatura. Dessa forma, seria validado o aparato e também garantida a confiabilidade dos resultados obtidos.

Na Figura 4.2 as barras verticais limitadas por traços horizontais representam os intervalos de inflamabilidade do GLP determinados previamente ou reportados por diferentes autores. Duas barras horizontais denotam o intervalo de incerteza na medida dos limites superiores e inferiores de inflamabilidade. Os pontos decorrentes dos experimentos realizados neste trabalho estão representados por losangos quando a mistura comburente forma uma chama estável e pelo símbolo x quando não ocorreu combustão. Os mesmos valores experimentais são comparados com resultados de cinco diferentes referências.

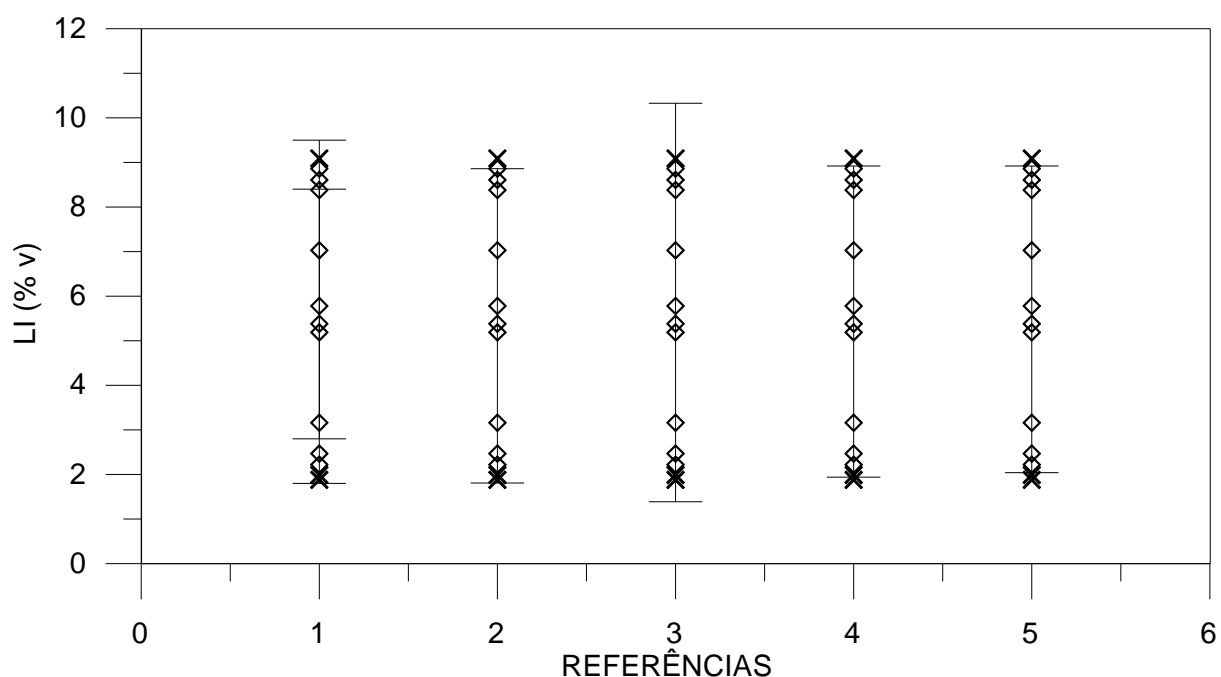


Figura 4.2 - Comparação dos limites de inflamabilidade do GLP. Referências: 1 – COSTA, 2006; 2 – MISHRA e RAHMAN, 2003; 3 – KUO, 1986; 4 – STREHLOW, 1985; 5 - GLASSMAN, 1996. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra-Intervalo de inflamabilidade da literatura.

Uma análise dos resultados apresentados na Figura 4.2 evidencia o preciso acordo entre os valores experimentais e os reportados nas referências 1, 4 e 5. Nestas situações, pode-se afirmar que os valores de LI são coincidentes se considerados os erros experimentais nos resultados obtidos nesta investigação e/ou nos oriundos da literatura. Particularmente neste trabalho, o limite inferior de inflamabilidade do GLP está entre 2,0% e 2,2%, enquanto que o mesmo parâmetro para o LSI oscila entre 8,9% e 9,1% em volume de combustível.

Exceto pelo limite superior da referência 3, um ligeiro desacordo entre os resultados obtidos e os demais dados reportados na literatura (referências 2 e 3) é evidenciado. Nestas circunstâncias, sistematicamente o intervalo de inflamabilidade da literatura é superior ao obtido nesta investigação. Estes desvios residuais podem ser atribuídos a pequenas diferenças nas condições experimentais adotadas nos diferentes trabalhos, a erros não especificados nas medidas reportadas na literatura, assim como a uma possível diferença de composição do GLP envolvido nestes ensaios. Sobre este último aspecto, deve-se ressaltar que as quantidades de propano e butano nas amostras de GLP utilizadas neste estudo e na literatura não foram precisamente definidas. A diferença entre os limites de inflamabilidade do propano e butano (ver Tabela 2.5) corrobora a hipótese de um efeito significativo da incerteza na composição do GLP sobre os desvios observados.

Consideradas as devidas ressalvas, pode-se afirmar que o aparato experimental é válido para obtenção de limites de inflamabilidade de qualquer combustível gasoso. Neste sentido, a estimativa experimental correta destes parâmetros para combustíveis líquidos a temperatura ambiente e pressão atmosférica, depende essencialmente da vaporização das amostras líquidas a serem inseridas no tubo de combustão. Sendo assim, como exaustivamente já mencionado, para ensaios com combustíveis líquidos o aparato experimental sofreu algumas mudanças, o que demandou novos testes de validação.

Os combustíveis líquidos utilizados nesta etapa de verificação da validade do novo sistema experimental (indicado na Figura 3.2) foram o álcool etílico e a acetona. As Figuras 4.3 e 4.5 apresentam uma comparação entre os valores de limites de inflamabilidade destes combustíveis obtidos nesta investigação com dados previamente determinados de diferentes fontes. Visto que a simbologia utilizada nestas figuras é idêntica a envolvida na Figura 4.2, cujo significado foi anteriormente descrito, explicações ulteriores sobre a leitura e interpretação dos dados não serão apresentadas.

Examinando as Figura 4.3 e Figura 4.5 pode-se perceber que o percentual de combustível na mistura comburente em todos os ensaios com formação de chama estável está dentro dos intervalos de inflamabilidade reportados em diferentes fontes da literatura. Este comportamento valida o procedimento de determinação de limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos a temperatura ambiente e a pressão atmosférica.

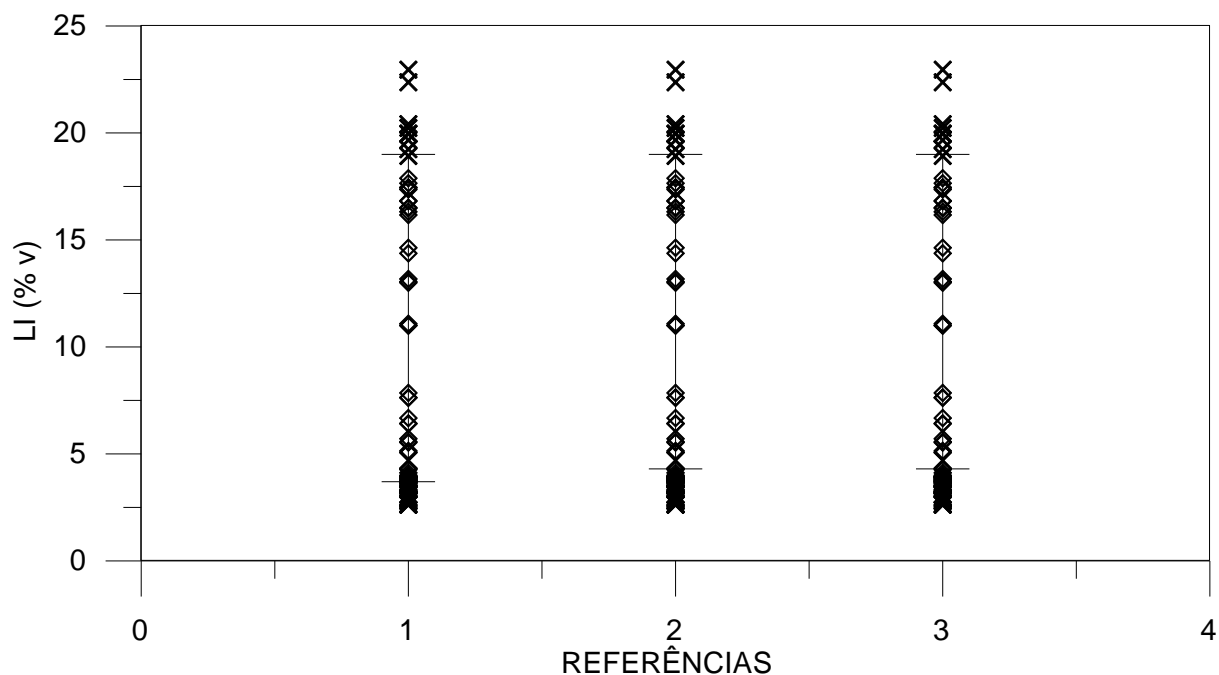


Figura 4.3 – Comparação dos limites de inflamabilidade do Álcool Etílico. Referências: 1- BROOKS e CROWL, 2007; 2 – GLASSMAN, 1996; 3 – KIRK, 1981. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.

Para calcular os limites dos combustíveis líquidos foram utilizadas as Equações (3.1) e (3.2) que fornecem a porcentagem volumétrica de vapor de combustível na mistura ar/combustível.

A equação dos gases ideais (Equação 3.1), requerida para determinação da densidade do combustível na fase vapor, foi envolvida no cálculo dos valores experimentais de limites de inflamabilidade do álcool etílico. A Figura 4.4 apresenta o impacto da utilização de uma diferente equação de estado (PENG e ROBINSON, 1976) sobre os limites de inflamabilidade determinados. Valores análogos da propriedade investigada são evidenciados quando da aplicação destas diferentes expressões. Neste sentido, devido a maior simplicidade da equação dos gases ideais, a mesma foi empregada para estimativa da densidade de vapor de todos os demais combustíveis líquidos envolvidos nesta investigação.

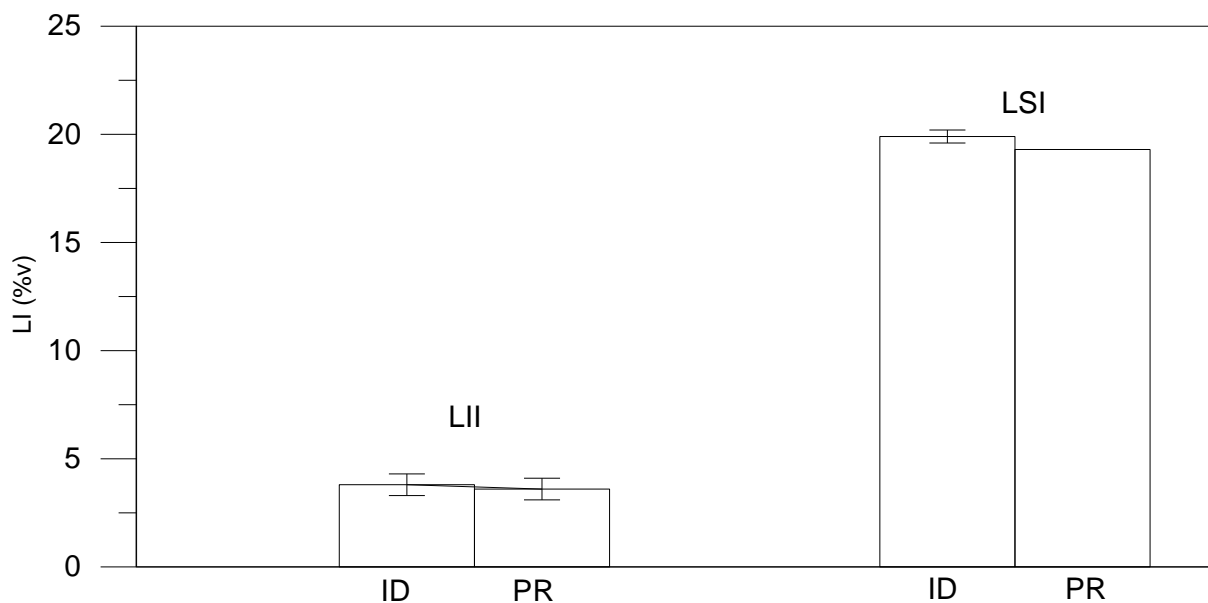


Figura 4.4 - Comparação entre valores de limites de inflamabilidade de álcool etílico utilizando a equação dos gases ideais (Equação 3.1, ID) e de Peng-Robinson (PR).

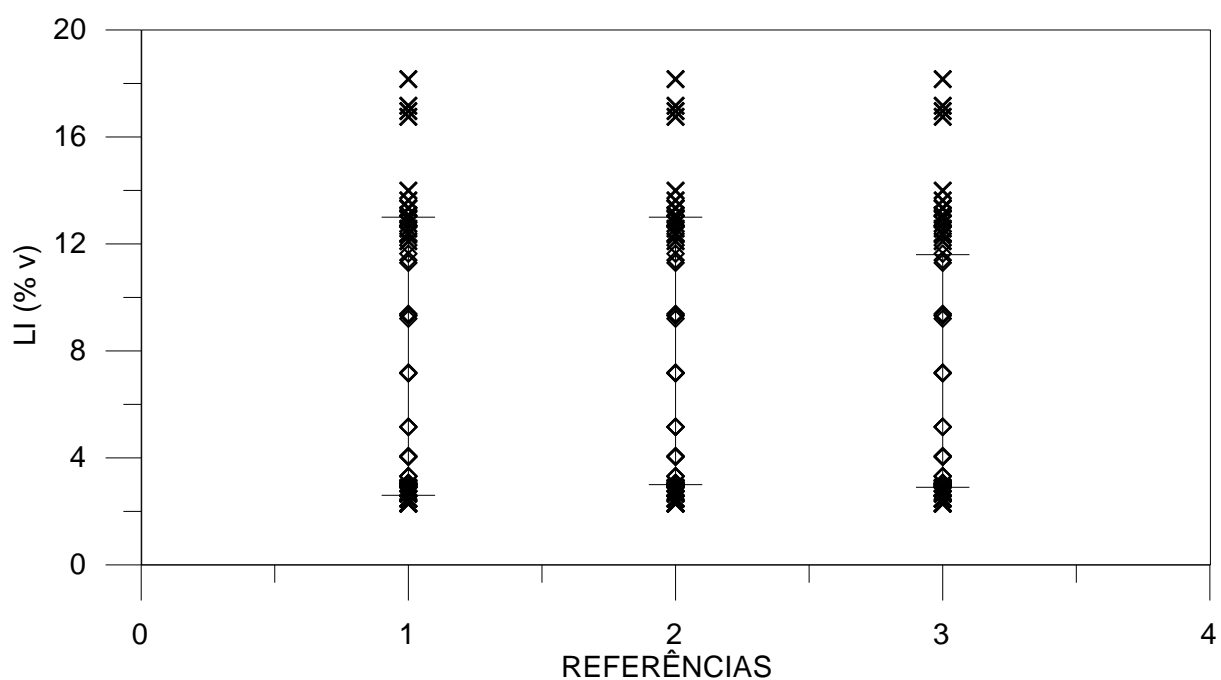


Figura 4.5 – Comparação dos limites de inflamabilidade da Acetona. Referências: 1 – GLASSMAN, 1996; 2 – LEWIS, 1961; 3 – AUBERT, 1924. \diamond - Mistura inflamável; x - Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.

Para o etanol os valores experimentais obtidos para o limite inferior estão entre 3,5% e 3,6%, enquanto que para o limite superior foram encontrados percentuais em volume entre 18,9% e 20,4%. No que se refere à acetona, os dados

obtidos revelam que quantidades superiores a $2,8 \pm 0,1\%$ e inferiores a $12,7 \pm 0,6\%$ em volume de combustível em uma mistura com ar quando submetidas a uma fonte de ignição com energia superior a MEI provocam a formação de uma chama estável.

A maior dificuldade encontrada na realização dos ensaios com amostras líquidas de combustível foi evitar a condensação no tubo de combustão. Para tal, além do sistema de vaporização com controle de temperatura anteriormente descrito, foi necessário o pré-aquecimento do tubo em temperaturas próximas a da estufa/forno, e posterior isolamento térmico do mesmo. Apesar destes cuidados, ocorria condensação após um certo período de exposição do tubo a temperatura ambiente. Porém com o freqüente aquecimento do tubo e monitoramento da temperatura, esta pequena dificuldade foi sanada.

4.2 LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS COMERCIAIS

4.2.1 Petro e Biocombustíveis Puros

Nesta investigação foram testados combustíveis comerciais utilizados em motores de combustão e que farão parte das misturas de petro e biocombustíveis, principal foco deste trabalho. Os resultados experimentais obtidos para o bioetanol, gasolina e diesel são apresentados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente. Estas figuras seguem o modelo anteriormente adotado para apresentação dos resultados dos experimentos envolvendo GLP, álcool etílico e acetona.

Uma comparação entre as Figuras 4.6 e 4.3 indica que os limites de inflamabilidade do bioetanol (álcool etílico anidro) e do álcool etílico hidratado são muito próximos. De fato, este comportamento era esperado, visto os dados preliminares de LI apresentados na Tabela 2.5 para os mesmos combustíveis, assim como a reduzida diferença na composição destes.

Os resultados de LI do bioetanol reportados na Figura 4.6, quando comparados com dados da literatura, novamente revelam a consistência do aparato experimental e do procedimento, bem como a atenção na condução dos experimentos realizados nesta investigação. Os pontos experimentais representados por losangos estão dentro do intervalo de limite de inflamabilidade indicado pelas referências bibliográficas analisadas. Os limites, inferior e superior, calculados

através dos dados obtidos experimentalmente para o bioetanol estão entre 3,7% a 3,8% e 19,6% a 20,2%, respectivamente.

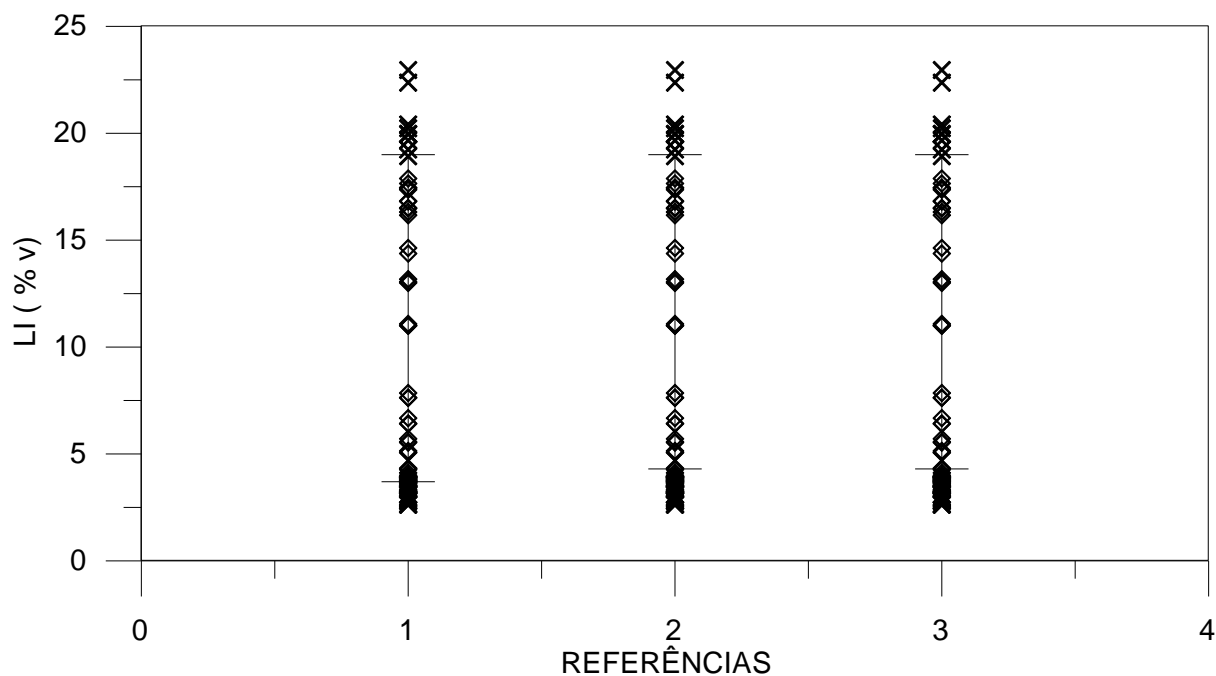


Figura 4.6 – Comparação dos limites de inflamabilidade do bioetanol (álcool etílico anidro). Referências: 1 – PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – SMITH e STINSON, 1952; 3 – DUCCINI, 2007; 4 – PEREIRA e ANDRADE, 2006. ◇- Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.

Nos ensaios realizados com gasolina, a determinação dos limites de inflamabilidade não apresentou nenhuma complicação. Após definir a temperatura da estufa e verificar a vaporização completa da gasolina, as porcentagens de combustível em que ocorreu formação da chama foram rapidamente encontradas. Os resultados experimentais decorrentes dos ensaios com este combustível permitiram encontrar valores do limite inferior e superior de inflamabilidade na faixa de 1,3% e de 6,9% a 7,5%, respectivamente.

A clássica comparação entre valores experimentais e encontrados na literatura adotada inúmeras vezes nesta investigação revela que também para a gasolina os resultados obtidos são consistentes com os dados disponíveis em outras fontes. Exceto pelo limite superior reportado por DUCCINI (2007), os resultados são congruentes.

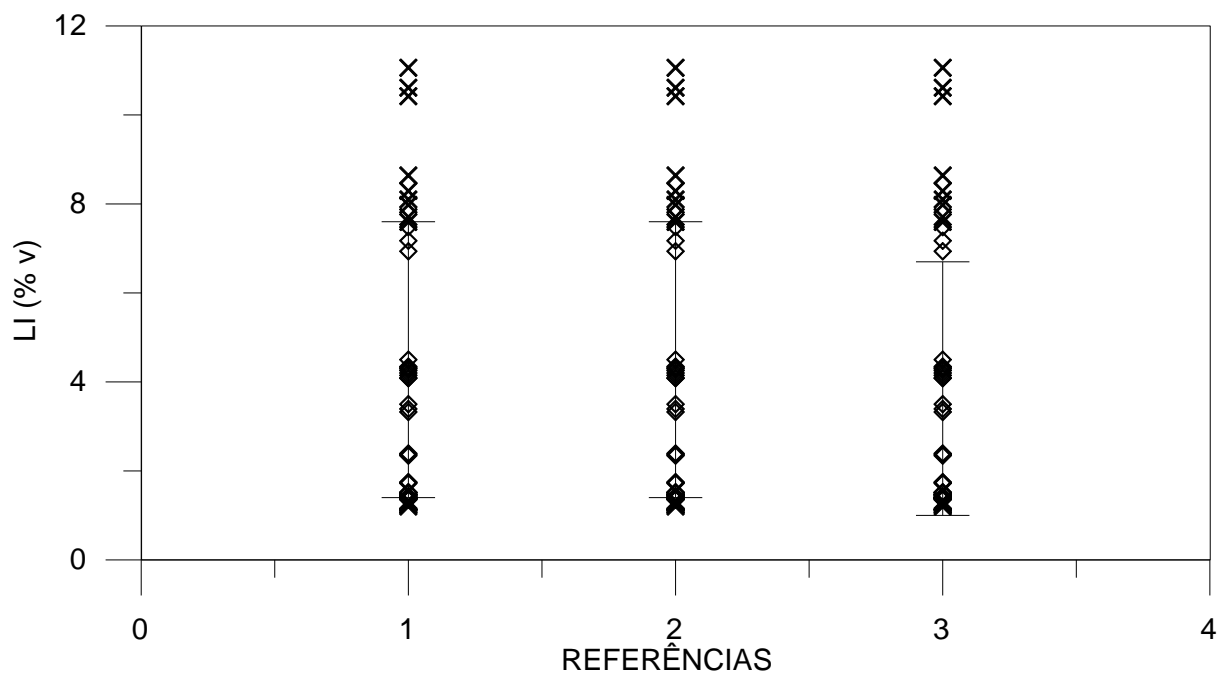


Figura 4.7 – Comparação dos limites de inflamabilidade da Gasolina. Referências: 1 - PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – ALMEIDA, 2006; 3 - – DUCCINI, 2007. ◇- Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.

O último combustível puro testado antes da determinação experimental dos limites de inflamabilidade das misturas foi o óleo diesel. Este experimento foi de grande relevância na validação do aparato, pois a temperatura de ebulição do óleo é maior do que de todos os combustíveis anteriormente considerados. O ensaio foi realizado no forno, o que muda ligeiramente o arranjo dos equipamentos. A dificuldade encontrada na realização deste ensaio foi definir a temperatura de operação do forno para que a vaporização do óleo diesel fosse completa. Inúmeros testes foram exclusivamente realizados com este propósito. Entretanto, após o ajuste desta variável os ensaios foram realizados sem maiores problemas e os valores dos limites de inflamabilidade foram prontamente calculados usando as Equações (3.1) e (3.2). O limite inferior de inflamabilidade do diesel, segundo os experimentos conduzidos nesta investigação, estaria entre 0,56% e 0,58%, enquanto o superior encontra-se entre 5,6% e 5,7% em volume de combustível. Na Figura 4.8 estão os dados experimentais de LI do diesel comparados com os reportados na literatura, conforme representação gráfica repetidamente adotada. Novamente, os resultados estão coerentes com os existentes, validando o aparato

para combustíveis de menor volatilidade, como misturas de biodiesel-óleo diesel, cujos dados são indisponíveis na literatura.

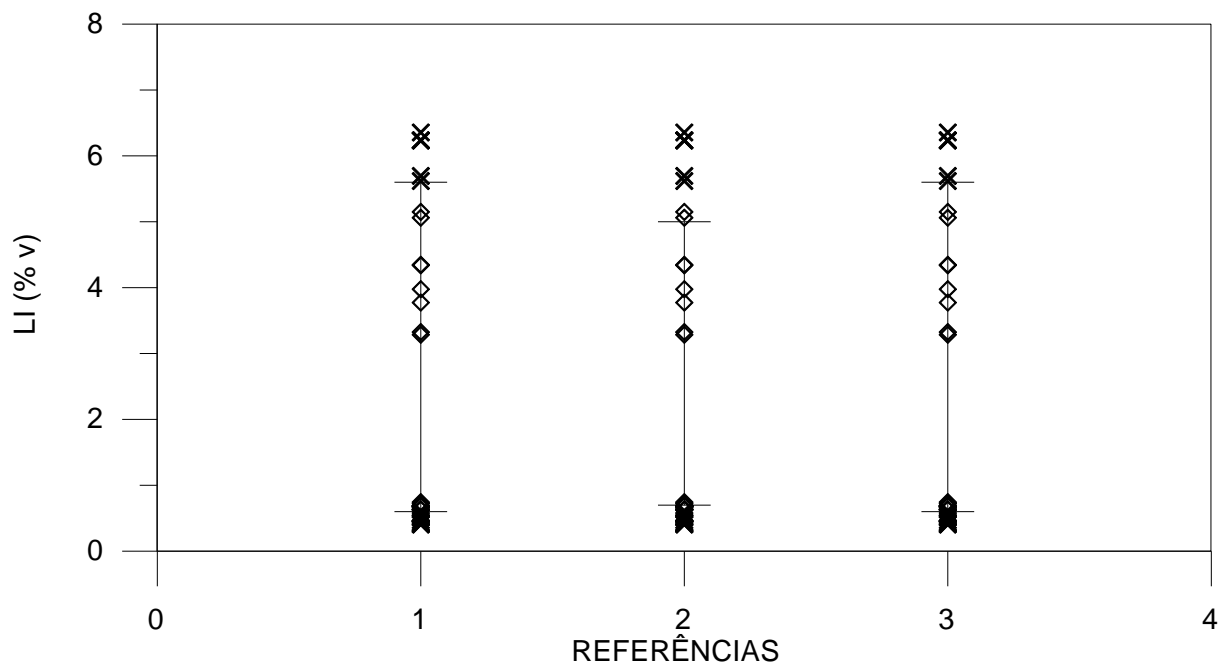


Figura 4.8 – Comparação dos limites de inflamabilidade do Óleo Diesel. Referências: 1 - PÉREZ *ET AL.*, 2006; 2 – FRANCO, 2007; 3 - HANSEN *ET AL.*, 2005. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável; Barra- Intervalo de inflamabilidade da literatura.

4.2.2 Misturas de Petro e Biocombustíveis

Como a determinação experimental dos limites de inflamabilidade das misturas de petro e biocombustíveis é um trabalho pioneiro, esta foi realizada após a validação do aparato, a fim de que os resultados obtidos fossem confiáveis.

A Figura 4.9 mostra a região de inflamabilidade das misturas bioetanol-gasolina. A ordenada e a abscissa denotam os respectivos percentuais de vapor de gasolina e álcool etílico anidro misturados ao ar. Como nos gráficos anteriores, os losangos indicam misturas que proporcionaram a formação, propagação e sustentação de uma chama. Neste sentido, os losangos mais próximos aos símbolos que indicam a inexistência de combustão (x), os quais são separados por uma linha, delimitam a região inflamável da mistura. A inexistência de valores limites de álcool na mistura que confinariam a zona de combustão na extremidade direita do

diagrama é decorrente da realização de ensaios com no máximo 25% de álcool líquido adicionado à gasolina.

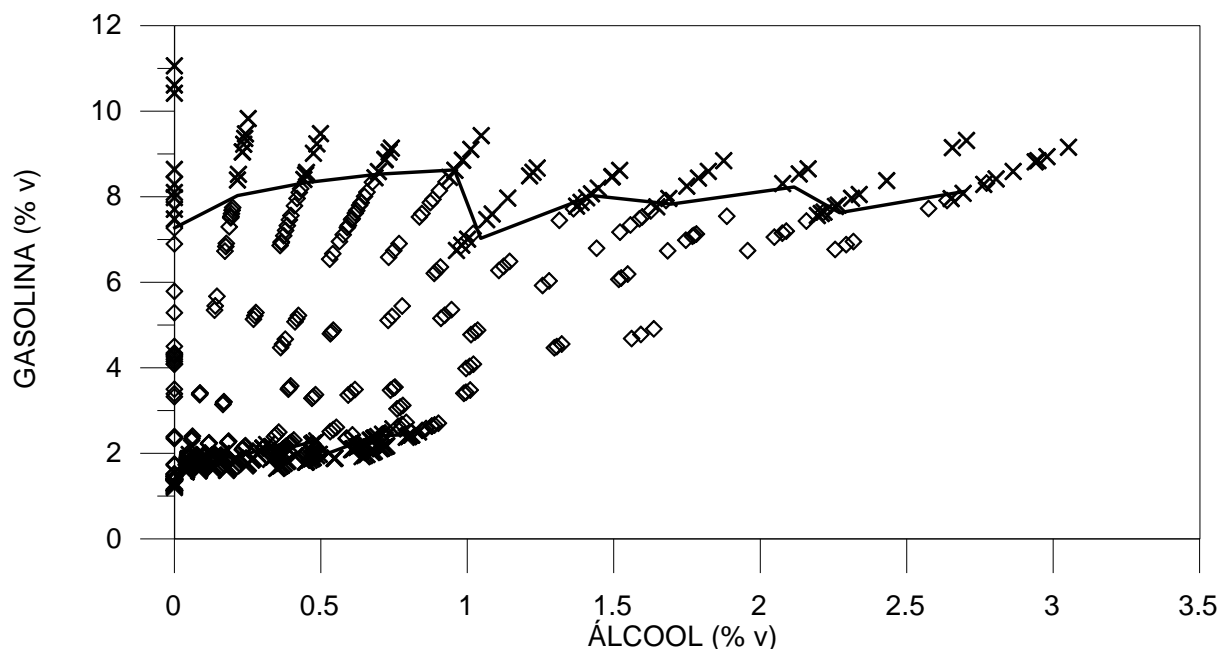


Figura 4.9 – Região inflamável de misturas B-0 a B25 de bioetanol-gasolina. ◇- Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável.

No diagrama representado pela Figura 4.9 os limites de inflamabilidade são definidos pela soma das porcentagens volumétricas de álcool anidro e gasolina. A Figura 4.10 demonstra o efeito da adição de bioetanol sobre os limites inferiores e superiores de inflamabilidade. Essencialmente, observa-se que o aumento da quantidade de álcool provoca um incremento aproximadamente linear de ambos os limites de inflamabilidade, os quais tendem aos valores dos limites do álcool anidro puro.

A Figura 4.10 também valida a aplicação da regra de Le Chatelier para a mistura bioetanol-gasolina, visto a reduzida diferença entre os valores experimentais e calculados dos limites de inflamabilidade das misturas. Estes resultados também corroboram o procedimento experimental de investigação da propriedade de interesse (LI) para misturas de combustíveis líquidos.

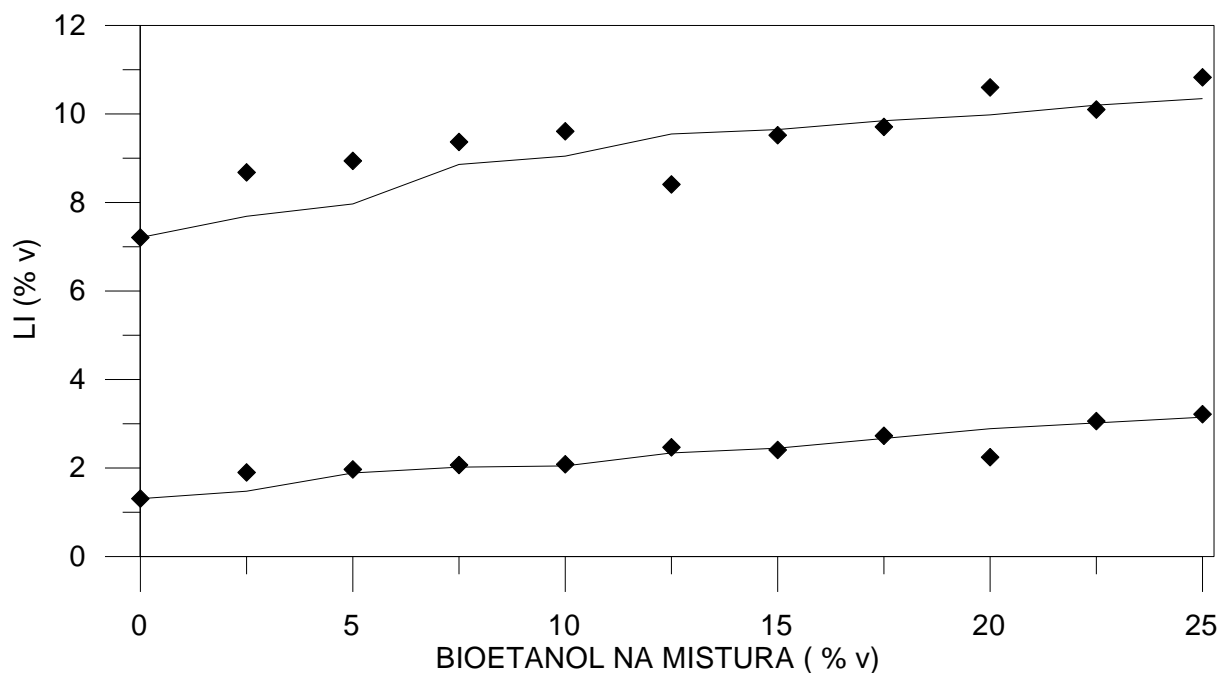


Figura 4.10 – Limites de inflamabilidade de misturas bioetanol-gasolina. \diamond : dados experimentais; — : modelo (Equações 2.7 e 2.8).

A região de inflamabilidade de misturas B0,5, B2, B4, B10, B15, B20, B25, B30 e B40, de biodiesel-diesel, é representada na Figura 4.11. O diagrama é de fácil leitura, visto que o mesmo é análogo ao apresentado na Figura 4.9. Em ambos os casos a soma dos percentuais indicados na abscissa e ordenada em uma determinada condição crítica de combustão, indicada pela linha contínua, determina os limites de inflamabilidade. Os percentuais de ar envolvido nos experimentos cujos resultados são reportados nas Figuras 4.9 e 4.11 não são explicitamente apresentados nestes diagramas, mas podem ser prontamente obtidos visto que a soma dos valores indicados pelas coordenadas de cada ponto com a quantidade de ar deve resultar em 100%.

A Figura 4.12 demonstra os valores dos limites de inflamabilidade obtidos experimentalmente para as misturas de biodiesel-diesel até uma porcentagem de 40% de biodiesel adicionado à mistura.

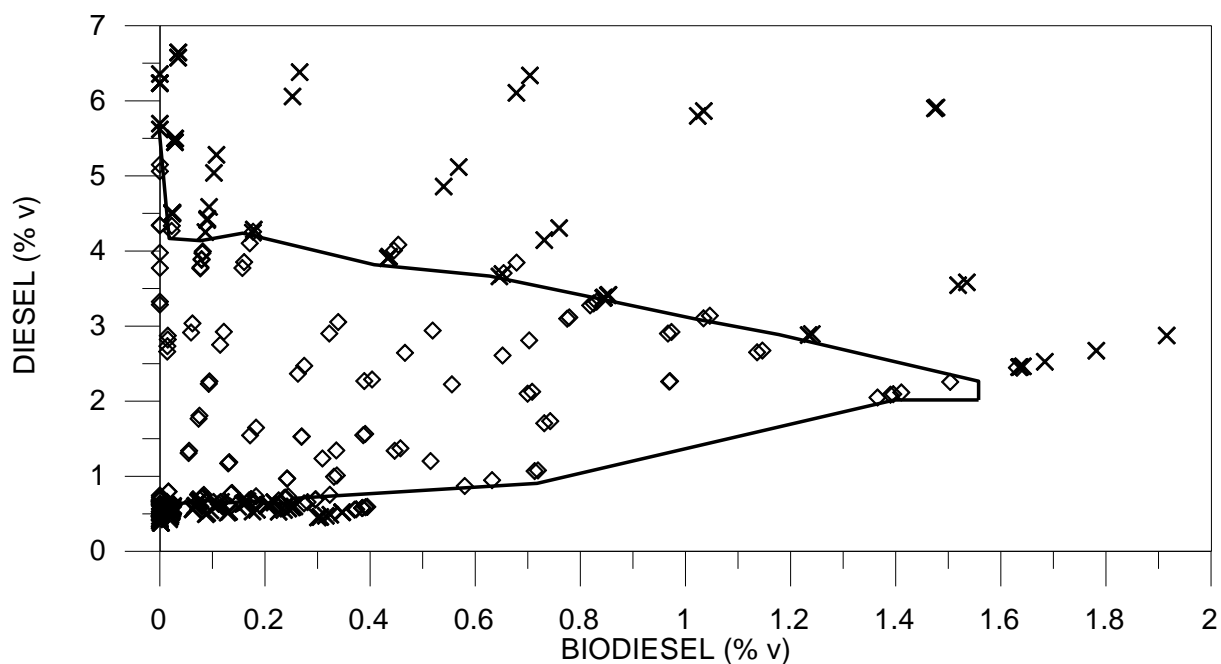


Figura 4.11 – Região inflamável de misturas BX, com porcentagens de biodiesel variando de 0 a 50% em volume. \diamond - Mistura inflamável; x- Mistura não-inflamável.

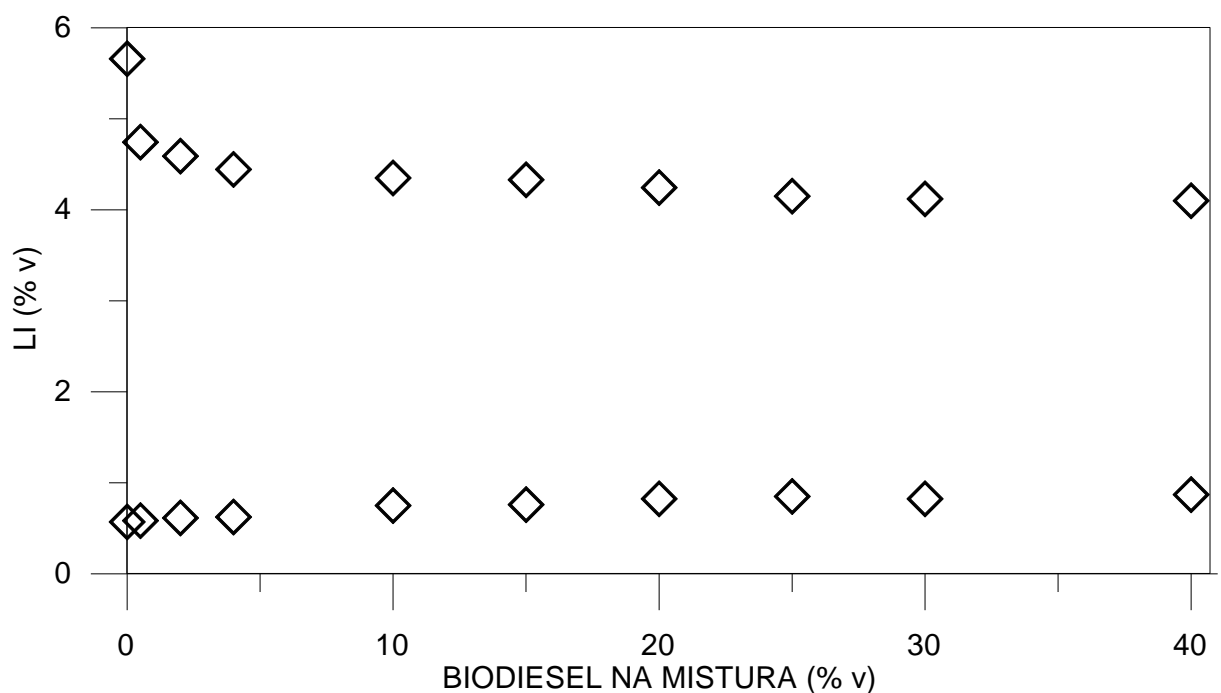


Figura 4.12 – Limites de Inflamabilidade das misturas de biodiesel-diesel.

A redução exponencial do limite superior de inflamabilidade devido à adição de biodiesel é o aspecto marcante na Figura 4.12, uma vez que contraria o andamento aguardado por aplicação da regra de Le Chatelier. Apesar desta

evidência, o limite inferior apresenta resultados que qualitativamente não devem ser conflitantes com as Equações (2.7) e (2.8), pois um aumento aproximadamente linear do LII é observado devido à adição de biodiesel ao diesel. Em síntese, pode-se dizer que o aumento da proporção de biodiesel provoca uma contração dos limites de inflamabilidade das misturas BX.

A comparação entre os LI experimentais e calculados realizada anteriormente para a mistura bioetanol-gasolina e observada na Figura 4.10 não poderá ser repetida para as misturas BX devido à indisponibilidade dos limites inferiores e superiores do biodiesel puro. Entretanto, na seqüência desta investigação será apresentado um procedimento aproximado de estimativa dos limites de inflamabilidade envolvendo dados de pressão de vapor, o qual será validado e posteriormente aplicado para cálculo dos limites inferiores das misturas de biodiesel-diesel envolvendo a expressão de Le Chatelier.

4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DA MISTURA B4

Na Figura 4.13 é demonstrado como a temperatura afeta os limites de inflamabilidade. As linhas contínuas representam os limites, inferior e superior, determinados em cada temperatura. Entre essas linhas está a região onde ocorre a formação da chama estável, representada pelos losangos. Neste sentido, qualquer mistura de combustível e oxidante externa a esta zona indica uma mistura que não apresentará possibilidade de combustão sustentada. Nenhum indício de formação de chama foi observado em ensaios realizados a temperaturas superiores a 390°C, independente da quantidade de combustível.

O efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade da mistura B4, indicado na Figura 4.13, está em acordo com o comportamento reportado na literatura (SEGELER, 1969; KUO, 1986; STREHLOW, 1985; ZABETAKIS, 1965; MUJUMDAR, 2006), o qual indica uma variação linear de ambos os limites, inferior e superior, com incremento do intervalo de inflamabilidade, devido ao aumento da temperatura.

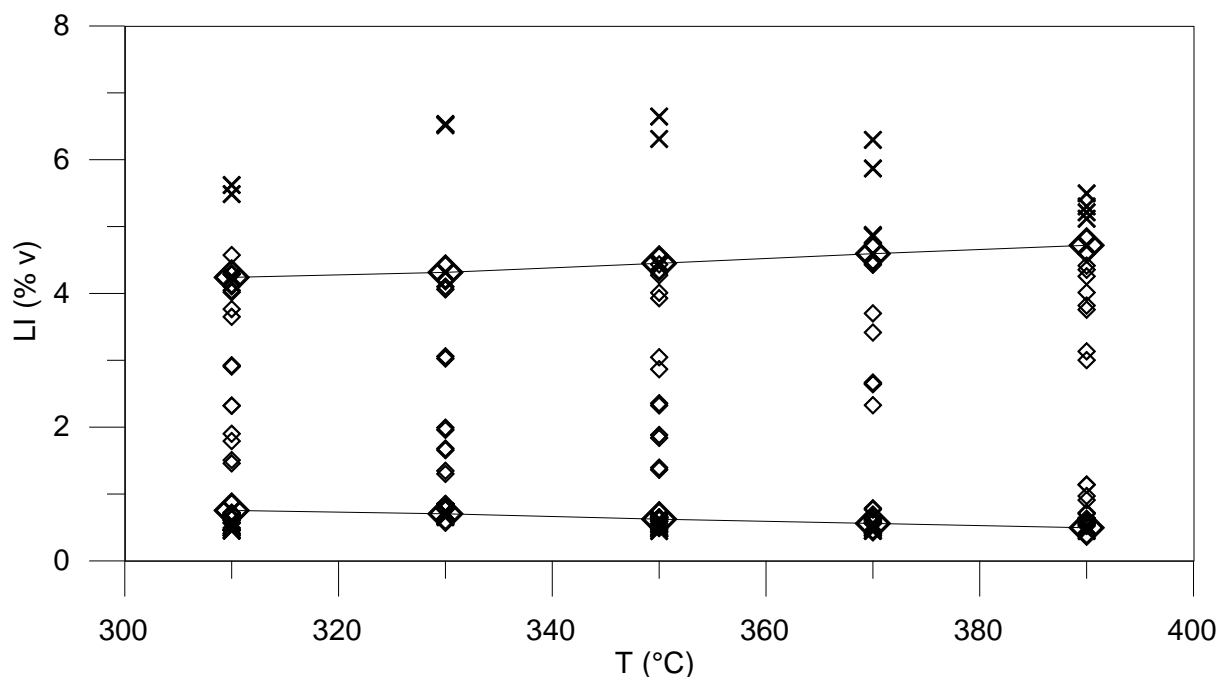


Figura 4.13 – Influência da temperatura nos limites de inflamabilidade da mistura B4. ◇: mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.

4.4 TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO

Ao determinar a influência da temperatura nos limites de inflamabilidade das misturas combustíveis percebeu-se que a partir de certos valores deste fator não se conseguia verificar formação da chama. Como a mistura testada estaria dentro dos limites de inflamabilidade deduziu-se que a chama deveria estar ocorrendo dentro do forno. Neste contexto, a mistura alimentada no tubo de combustão consistiria principalmente de água, nitrogênio e dióxido de carbono e não por vapores de combustível misturados ao ar.

4.4.1 Validação do aparato experimental

A metodologia utilizada para determinação da temperatura de auto-ignição segue o raciocínio apresentado no parágrafo anterior. Devido à especificidade do experimento, uma etapa de validação do método se fez necessária. Estes testes foram realizados com álcool etílico anidro, cujos valores de temperatura de auto-ignição da literatura são reportados na Tabela 2.7.

Na Figura 4.14, os losangos novamente representam os limites de inflamabilidade do álcool etílico anidro em temperaturas pré-determinadas, enquanto a linha contínua conectando esses losangos evidencia a tendência de expansão dos limites com o aumento da temperatura inicial da mistura. A linha pontilhada na horizontal representa uma extrapolação linear dos limites até a temperatura de 400°C, que representa o maior valor de TAI do álcool etílico reportado na Tabela 2.7. Os pontos experimentais onde não ocorreu visualização da chama estão representados pelo símbolo x.

Uma análise dos resultados experimentais reportados na Figura 4.14 revela que em temperaturas superiores a 360°C a mistura não inflama com o acionamento da fonte de ignição. Visto que o menor valor de temperatura próximo a 360°C que permitiu a visualização de uma chama estável foi 355°C, conclui-se que a temperatura de auto-ignição do álcool etílico é aproximadamente igual a 357 ± 3 °C.

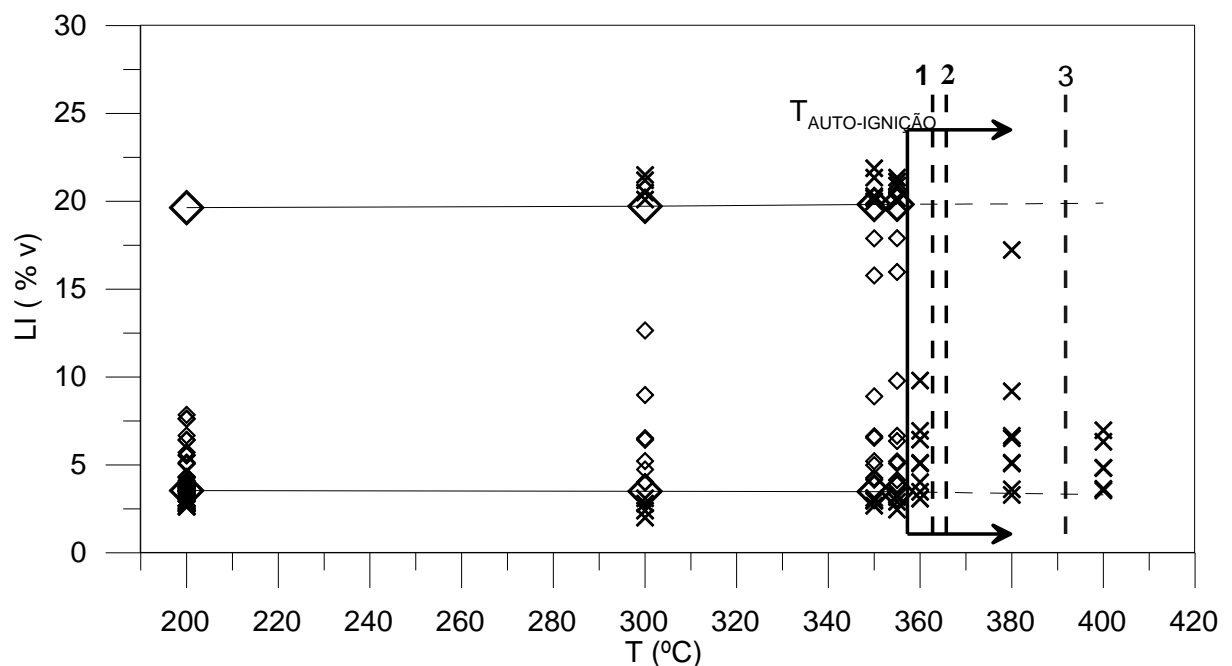


Figura 4.14 – Diagrama para determinação da temperatura de auto-ignição do álcool etílico e de comparação com dados da literatura. 1: TAI reportada por MUJUMDAR E MARKOWSKI (2006); 2: TAI reportada por HANSEN *ET AL.* (2005); 3: TAI reportada por SMITH e STINSON (1952) e THOMPSON (1929). \diamond : mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.

A Figura 4.14 compara o valor experimental da TAI com dados da literatura, comprovando que a metodologia testada esta coerente e fornece resultados de temperatura de auto-ignição do combustível muito próximos aos valores encontrados na literatura. A maior diferença é encontrada quando se toma como referência antigas fontes de dados, o que endossa ainda mais a consistência do procedimento.

4.4.2 TAI da mistura B4

A determinação da temperatura de auto-ignição da mistura B4 seguiu um procedimento idêntico ao adotado na obtenção experimental da TAI do álcool etílico anidro. Os resultados obtidos permitiram a construção de um diagrama equivalente ao reportado na Figura 4.14, porém somente dois novos conjuntos de experimentos, a temperaturas superiores a 390°C, foram realizados. Os demais dados apresentados na Figura 4.15 haviam sido anteriormente obtidos e encontram-se também reportados na Figura 4.13. Baseado neste novo diagrama, a temperatura de auto-ignição da mistura B4 é aproximadamente igual a 395 ± 5 °C.

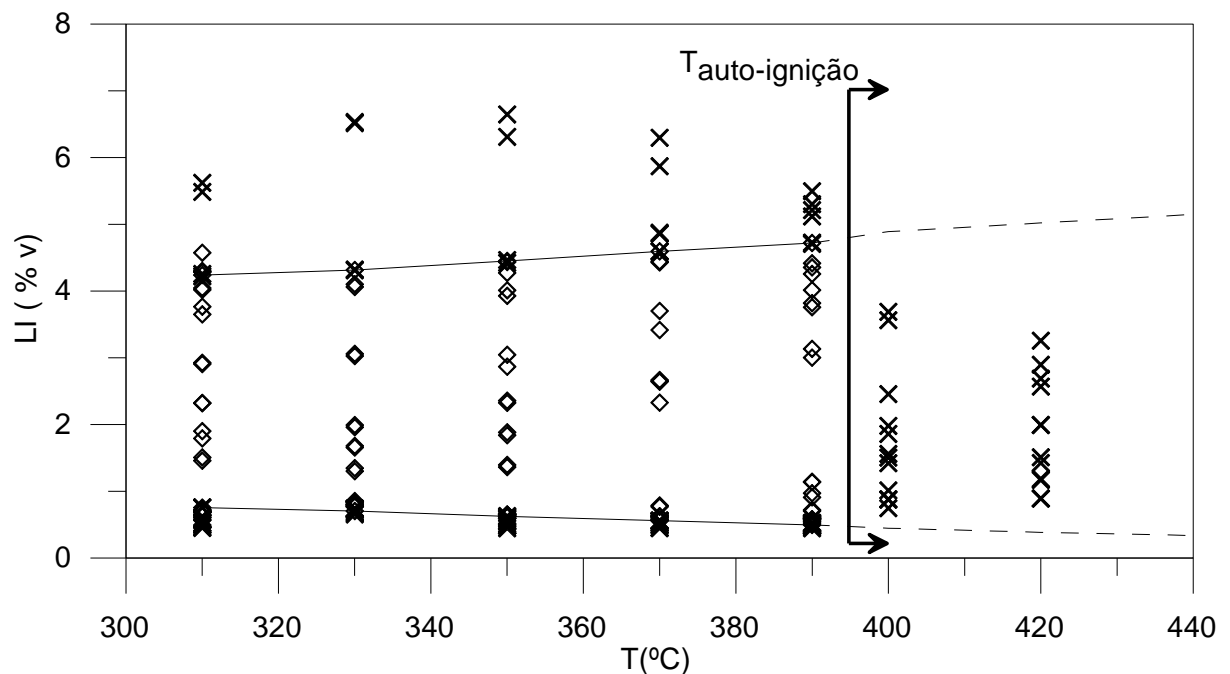


Figura 4.15 – Temperatura de auto-ignição da mistura B4. ◇: mistura inflamável; x: mistura não-inflamável.

4.5 IMAGENS DE FORMAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA CHAMA EM DIFERENTES TUBOS DE COMBUSTÃO

Nesta secção podem ser visualizados os dois tipos de tubos de combustão e os dois sistemas de ignição testados nos experimentos.

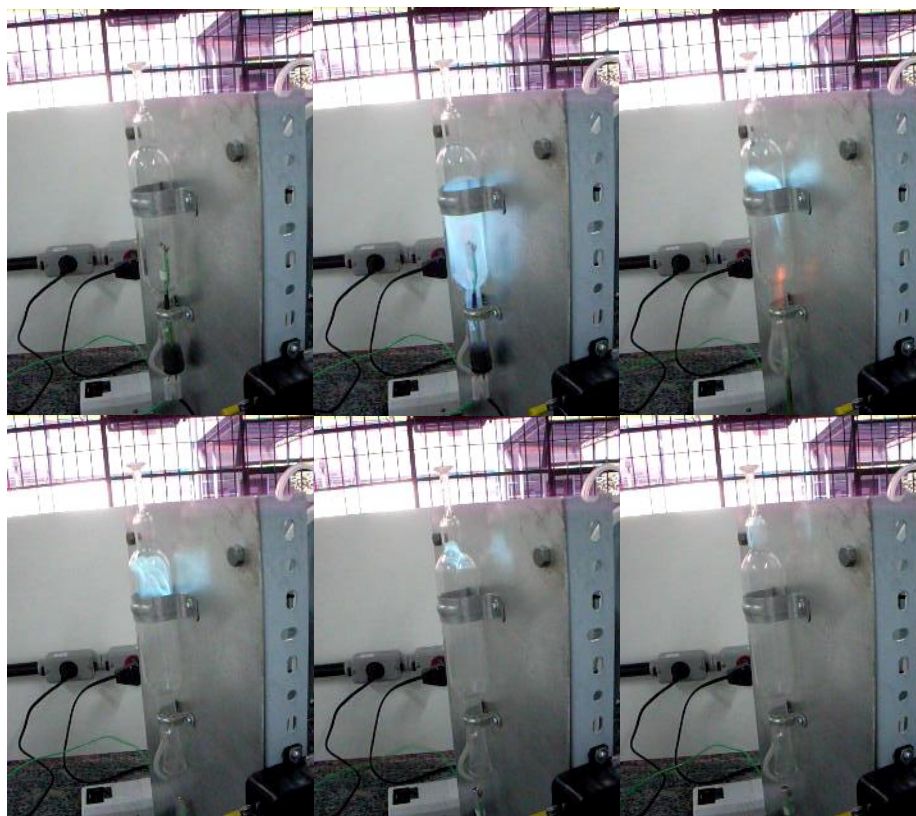


Figura 4.16 – Seqüência de um evento de ignição em um tubo de combustão com mistura não-homogênea de GLP e ar. (intervalo de captura $\leq 0,01$ s) (velocidade de captura da filmagem ≤ 100 quadros s^{-1}).

A Figura 4.16 apresenta um experimento de ignição em um tubo cilíndrico com as extremidades abauladas e reduzidas. A primeira imagem da seqüência antecede a queima, enquanto que as demais demonstram a propagação da chama formada após o acionamento do dispositivo que fornecia a energia necessária para combustão. No momento da ignição (2ª imagem) observa-se a instantânea oxidação do combustível na metade inferior do tubo. A 3ª imagem evidencia a formação de uma onda de pressão (uma pequena explosão) na parte inferior do tubo que ocasionou a expulsão dos terminais de ignição da parte interna da câmara. A

mancha incandescente nesta imagem, um pouco abaixo do centro do tubo, evidencia a energia liberada nos terminais de ignição. Devido à combustão da mistura na parte inferior do tubo (observada na 2ª imagem), a partir da 3ª imagem registra-se a propagação vertical da chama em direção à extremidade superior do tubo até a completa extinção provocada pela interrupção da alimentação da mistura comburente.



Figura 4.17 – Seqüência de um evento de inflamação em um tubo de combustão com mistura não-homogênea de gasolina e ar (intervalo de captura $\leq 0,01$ s) (velocidade de captura da filmagem ≤ 100 quadros s^{-1}). A chama provocada pela ignição da gasolina apresentou coloração azulada, o que a torna facilmente visível.

Apesar do aparente sucesso do ensaio reportado na Figura 4.16, repetidos experimentos nas mesmas condições não geraram resultados análogos. Eventualmente ocorria a combustão (explosão), porém com maior frequência não observava-se a desejada formação da chama. Este comportamento indesejado foi principalmente atribuído à forma do tubo, que ocasionava a alimentação de uma mistura não-homogênea. Os terminais de ignição que consistiam em uma resistência elétrica ligada a rede também apresentaram comportamentos anômalos nos diferentes ensaios.

Devido à natureza dos problemas registrados no sistema experimental que gerou as imagens apontadas na Figura 4.16, uma nova e definitiva configuração experimental foi utilizada. Basicamente, optou-se por um tubo de combustão cilíndrico e um sistema de ignição com formação de centelha, como evidenciado na Figura 4.17. Nesta figura, pode-se visualizar um dos inúmeros testes bem sucedidos de determinação dos parâmetros investigados. Em particular este ensaio foi conduzido próximo ao limite inferior de inflamabilidade da gasolina. Nestas condições a velocidade da mistura era superior a de propagação da chama, o que resultou em um deslocamento da chama para a parte superior do tubo. Na seqüência de imagens, a alimentação de combustível foi interrompida provocando uma inversão do sentido de propagação da chama de modo a provocar a queima do combustível ainda não oxidado, localizado na parte inferior do tubo. Observa-se que a chama mantém-se até o momento em que se extingue qualquer traço de combustível na mistura.

4.6 ESTIMATIVA DO LIIG BASEADO EM DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR NO PONTO DE FULGOR E COMPARAÇÃO ENTRE LII EXPERIMENTAL E CALCULADO DE MISTURAS BX

A razão entre a pressão de vapor do combustível no ponto de fulgor e a pressão atmosférica (neste trabalho aproximadamente igual a 686 mmHg) define os limites de ignição, os quais são próximos aos limites de inflamabilidade (KONG *ET AL.*, 2003) (Equação 4.7). A utilização do ponto de fulgor inferior (T_{fi}) nas equações de pressão de vapor permite a estimativa do limite inferior de ignição (LIIG),

enquanto que o ponto de fulgor superior (T_{fs} , o qual é raramente disponível na literatura) determina o LSI_G.

A Equação (4.3) (FELDER e ROUSSEAU, 1986), e (4.4) são equações de pressão de vapor de Antoine, enquanto que a Equação (4.5) é denominada DIPPR (DAUBERT e DANNER, 1985). Nestas expressões P_v representa a pressão de vapor em mmHg, T_f é o ponto de fulgor inferior ou superior do combustível puro em °C, χ_1 , χ_2 e χ_3 são constantes reportadas na literatura para faixas específicas de temperatura.

$$\log_{10}(p_v) = \chi_1 - \frac{\chi_2}{\chi_3 + T_f} \quad (4.3)$$

$$\log_{10}\left(\frac{1,013 \times 10^5 p_v}{760}\right) = \chi_1 - \frac{\chi_2}{\chi_3 + T_f + 273} \quad (4.4)$$

$$\ln\left(\frac{1,013 \times 10^5 p_v}{760}\right) = \chi_1 + \frac{\chi_2}{(T_f + 273)} + \chi_3 \ln(T_f + 273) \quad (4.5)$$

A pressão de vapor do biodiesel foi estimada através da Equação (4.4) e Equação (4.6), assumindo a seguinte composição de biodiesel produzido a partir de óleo de soja (YUAN ET AL., 2005): C14:0=0,1; C16:0=10,3; C18:0=4,7; C18:1=22,5; C18:2=54,1 e C18:3=8,3%.

$$p_v = \sum_{i=1}^n x_i p_{vi} \quad (4.6)$$

$$LIIG = 100 \left(\frac{p_v}{P} \right) \quad (4.7)$$

Tabela 4.2- Constantes da Equação (4.3), (4.4) e (4.5)

Combustível	χ_1	χ_2	χ_3	Referência
Gasolina (Eq. 4.5)	36,7035	-3753,68	-2,38407	CRUZ ET AL. (2002)

Continuação da Tabela 4.2				
Combustível	χ_1	χ_2	χ_3	Referência
Acetona (Eq. 4.3)	7,02447	1161	224	FELDER e ROUSSEAU, (1986)
Bioetanol (Eq. 4.3)	8,04494	1554,3	222,65	FELDER e ROUSSEAU, (1986)
C14:0 (Eq. 4.4)	9,6258	2194,36	-95,50	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)
C16:0 (Eq. 4.4)	9,5714	2229,94	-111,01	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)
C18:0 (Eq. 4.4)	9,3746	2174,39	-131,23	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)
C18:1 (Eq. 4.4)	9,9155	2583,52	-96,15	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)
C18:2 (Eq. 4.4)	8,2175	1450,62	-188,03	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)
C18:3 (Eq. 4.4)	8,1397	1387,93	-196,16	YUAN <i>ET AL.</i> (2005)

Na Tabela 4.3 são inicialmente reportados valores de limites inferiores de ignição de acetona, bioetanol e gasolina. Uma comparação destes dados com os resultados experimentais de limites de inflamabilidade obtidos nesta investigação evidencia a proximidade entre estas propriedades e permite a estimativa de um valor consistente de limite de ignição do biodiesel puro, o qual assume-se que seja igual ao do limite inferior de inflamabilidade deste combustível.

Tabela 4.3- Comparação entre valores experimentais de LII e calculados de LIIG (Equação 4.7).

Combustível	T_{fi} (°C)	LIIG _{calc.} (%)	LII _{exp.} (%)	ε (%)
Acetona	-20	3,14	2,76	0,38
Bioetanol	11,3 a 13,0	3,89	3,76	0,13
Gasolina	-43 a -38	2,14	1,31	0,83
Biodiesel	129,1	0,037		

Na Tabela 4.3 ε representa a diferença absoluta e em módulo entre os valores de LIIG e LIII. O ponto de fulgor da acetona apresentado acima é reportado por NFPA (1977), enquanto que os demais valores desta variável haviam sido anteriormente apresentados nas Tabela 2.1 e 2.2.

A disponibilidade de um resultado concreto de limite inferior de inflamabilidade do biodiesel permite a aplicação da regra de Le Chatelier para estimativa dos limites das misturas biodiesel-diesel. Os resultados reportados na Figura 4.18 sustentam a adequação da regra para estas misturas.

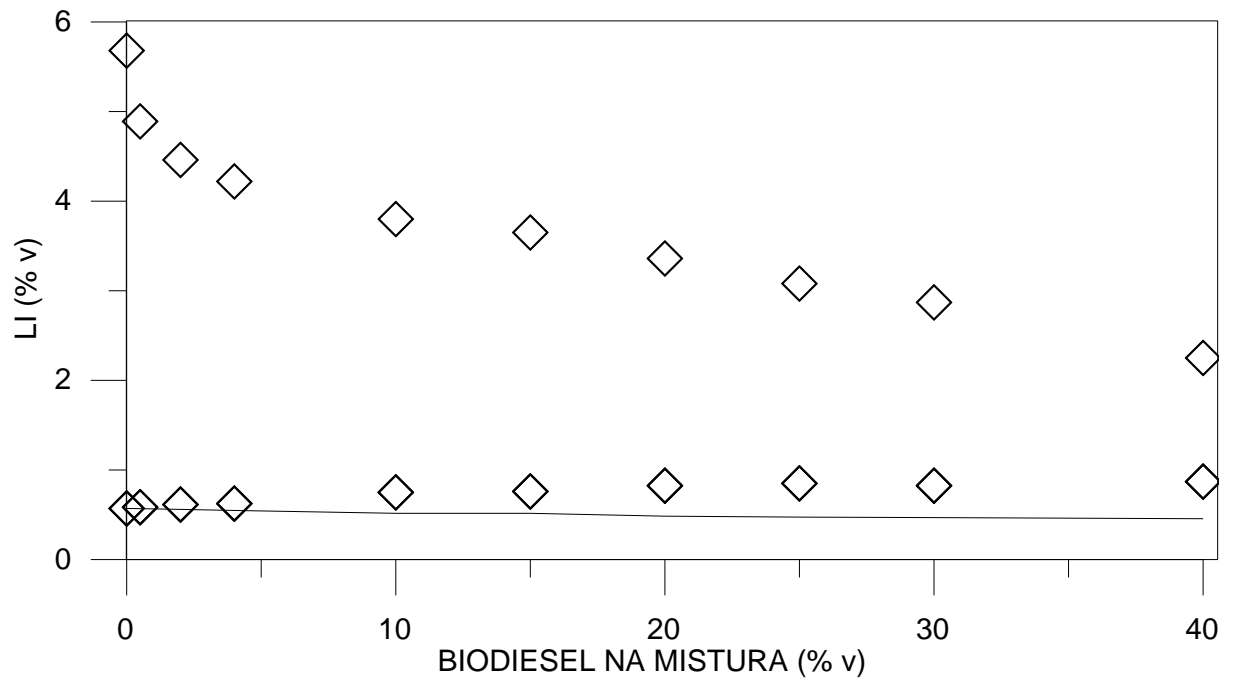


Figura 4.18 – Limites de inflamabilidade de misturas biodiesel - óleo diesel. Símbolos: resultados experimentais; Linha: calculado com a Equação (2.7) .

5. CONCLUSÕES

As diferenças residuais entre os valores experimentais e reportados na literatura de limites de inflamabilidade do GLP, álcool etílico e acetona validam os aparatos e os procedimentos de determinação utilizados para combustíveis gasosos e líquidos. A amostra de bioetanol demonstrou-se inflamável entre 3,76 e 19,91 % de combustível no ar, enquanto que a gasolina apresentou um intervalo menor de inflamabilidade, o qual variou de 1,31 a 7,21 %. Um limite inferior (0,57 %) e superior (5,66%) de inflamabilidade ainda menores que os da gasolina foram observados para o óleo diesel, com ulterior estreitamento do intervalo de inflamabilidade. Apesar da complexidade do fenômeno de ignição, estes resultados evidenciam um aparente vínculo entre a volatilidade e os LI de combustíveis líquidos. Dados de diferentes referências corroboram a consistência dos resultados obtidos. A adição de bioetanol a gasolina e de biodiesel ao óleo diesel provocou um incremento aproximadamente linear dos limites inferiores de inflamabilidade das misturas. Um comportamento análogo foi observado para os limites superiores de inflamabilidade quando o percentual de álcool anidro na gasolina foi variado de 0 a 25%. Entretanto, este mesmo parâmetro para a mistura biodiesel-óleo diesel decresceu de forma aproximadamente exponencial entre 0 e 40% de biodiesel. Um incremento da temperatura ocasionou um alargamento do intervalo de inflamabilidade da mistura B4, o que já havia sido extensivamente reportado na literatura para outros combustíveis. A mistura B4 apresentou uma temperatura de auto-ignição da ordem de 395°C, enquanto um valor igual a 355-360°C, validado por comparação com dados da literatura, foi experimentalmente obtido para o bioetanol. Os limites de inflamabilidade das misturas de biocombustível e petrocombustível investigadas, assim como a TAI da B4 são resultados indisponíveis na literatura, os quais poderão ser utilizados como referência no projeto de equipamentos e operações de transformação ou transporte destes combustíveis.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES

Como sugestões apresentadas para dar continuidade a este trabalho, primeiramente seria realizar experimentos para determinar os limites de inflamabilidade utilizando outras misturas de combustíveis, e na sequência realizar experimentos com combustíveis para determinar a velocidade de chama por imagens e também utilizando modelos matemáticos.

REFERÊNCIAS

AFFENS, W. A.; McAllen, G. W. Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air. Chemical Dynamics Branch, Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington, 1972.

AFFENS, W. A.; SHEISON, R. S. Auto-ignition: The importance of the cool flame in the Two Stage Process. Chem. Eng. Prog. Loss Prevention 13, 83– 88, 1980.

ALBAHRI, T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. Chemical Engineering Science, 58, 3629- 3641, 2003.

ALBAHRI, T. A., GEORGE, R. S. Artificial neural network investigation of the structural group contribution method for predicting pure components auto-ignition temperature. Fuel Chemistry Division Preprints, 48. 430- 431, 2003.

ALCÂNTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M.J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy- bean oil, used frying oil and tallow. Biomass & Bioenergy, 18, 515- 527, 2000.

ALMEIDA, S. C. Junior, I. M. Conversão de motores diesel para gás natural. 11º Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Curitiba, Brasil, 2006.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. Química Nova, 32 (7), 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 681-01. Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases), West Conshohocken, Pennsylvania, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E659-78. Standard Test Method for Autoignition Temperature of liquids Chemicals, 2000.

ANDRADE B. E. "PROBIODIESEL - Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos". In: I Seminário de Biodiesel do Paraná, 2003.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, 2010.

API. Academic Performance Index, 1998.

AUBERT, M. Les combustibles liquides et le problem du comburant national. Paris, Gauthier- Villars, 1924.

BIKAS, G.; PETERS, N. Kinetics modeling of n- decane combustion and autoignition. Combustion and Flame, 126, 1456- 1475, 2001.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento. Disponível em <http://www.bndes.gov.br> , 2008.

BUI-PHAM, M. N., LUTZ, A. E., MILLER, J. A., DESJARDIN, M., O'SHAUGHNESSEY, D. M., ZONDLAK, R. J. Rich Flammability Limits in CH₃OH/CO/diluent Mixtures. Combustion Science and Technology, 109, 71-91, 1995.

BRITTON, L. G. Using heat of oxidation to evaluate flammability hazards. Process Safety Progress, 21(1), 31- 54, 2002.

BROOKS, M. R.; CROWL, D. A. Flammability envelopes of methanol, ethanol, acetonitile and toluene. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, v.20, p.144- 150, 2007.

CARON, M.; GOETHALS, M.; DE SMEDT, G.; BERGHMANS, J.; VLIENGENS, S.;VAN'T OOST, E.; VANDER AARSSSEN, A. Pressure dependence of the autoignition temperature of methane/ air mixtures. Journal of Hazardous Materials A65, 233- 244, 1999.

CETESB. Companhia ambiental do estado de São Paulo. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2008.

CHEMSAFE, Database of evaluated safety characteristics, DECHEMA, BAM und PTB, Frankfurt/M., Germany, Update 2006.

CHOPEY, N. P.; HICKS, T. G. Handbook of chemical engineering calculations. McGraw-Hill, 1984.

CHUI, G. K.; ANDERSON, R. D.; BARKER, R. E.; PINTO, F. B. P. In Proceedings of the Third International Symposium on Alcohol Fuels Technology - vol. II, Asilomar, CA, USA, 1979.

COFFEE, R. D. Cool flames and autoignitions: Two oxidation processes. Loss Prevention: A CEP Technical Manual, Volume 13, 74– 78, 1980.

CÔRREA, C. J. A.; DUTRA FILHO, G. D. Dispositivos e comandos elétricos de baixa e média tensão. CEFET. Pelotas, 2008.

CORSEUIL, H. X.; SCNEIDER,, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA, C. J. Solução corretiva baseada no risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006.

COSTA, F. Fundamentos sobre Gases Combustíveis, 2006.

CROWL. D. A., LOUVAR, F. Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, 2nd edition, NY, Prentice Hall, 2002.

CRUZ, M. J. F.; CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas. 2º Congresso Brasileiro P&D em petróleo & gás, 2002.

COWARD, H. F., JONES, G. W. Limits of flammability of gases and vapors. Bulletin 503, Bureau of Mines, 1952.

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. Data compilation Tables of Properties of Pure Compounds, AIChE, New York, 1985.

DORADO M. P., BALLESTEROS E., ARNAL J. M., GOMEZ J., LOPEZ F. L. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. Fuel, 82, 1311– 5, 2003.

DUCCINI, L. E. A. Análise funcional e energética de sistemas de partida fria para motores bicomustíveis. Universidade de São Paulo- Escola Técnica, São Paulo, 2007.

EN 14522. Determination of the minimum ignition temperature of gases and vapours, CEN, 2005.

ESPÍNOLA, A. A. Processo de certificação do etanol Brasileiro. Revista Ciências Gerenciais, vol. XIII (17), 2009.

EUROPEAN STANDARD. EN1 839. Determination of explosion limits of gases and vapors, 2003.

FELDER, R. M.; ROUSEEAU, R. W. Elementary principles of chemical processes, 1986.

FERNADES, M. B.; BRICKUS, L. S. R.; MOREIRA, J. C; CARDOSO, J. N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. Chemosphere, 47, 417- 425, 2002.

FERREIRA, C. M. Curso de Informação sobre Combustíveis e Combustão, Instituto Brasileiro de Petróleo, 11º Edição, 1988.

FRANCO, A. C. L. Análise técnico-econômica da substituição parcial do combustível Diesel pelo Gás Natural em motores marítimos na região Amazônica. Dissertação de mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

FREYTAG, H. Handbuch der Raumexplosionen, Verlag Chemie - GMBH, Weinheim/Bergstr, 1965.

GERMAN STANDARD, 2001. DIN 51 649-1. Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen.

GLASSMAN, I. Combustion, Third Edition, Academic Press, 2001.

GOLDEMBERG, J.; MACEDO, I. C. Brazilian alcohol program: an overview. Energy for Sustain. (I), 17- 22, 1994.

GOMIDE, R. Estequiometria Industrial, 1979.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. Química Nova, 31, (2), 421- 426, 2008.

GUIBET, J.; FAURE-BINCHEM, E. Fuels and Engines. Edition Technip, Paris, 1999.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol- Diesel fuels blends – a review. Bioresource Technology 96, 277- 285, 2005.

HEYWOOD, J. B. International Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, 1988.

HIRAI, E. Y.; CARVALHO, H.; LINKE, R. R. A.; BRANCO, G. M.; FARAH, E. L.; In VII Simpósio de Engenharia Automotiva (VII SIMEA) - 01 a 03/09/1993.

HIMMELBLAU, D.M.; EDGAR, T.F.; Optimization of Chemical Process. McGraw-Hill, 1989.

JONES, G. W. Inflammation limits and their practical application in hazardous industrial operations. Chemical Reviews, 22(1), 1- 26, 1938.

KEE R. J., GRCAR J. F., MILLER J. A., MEEKS E., SMOOKE M. D. Premix: A Fortran Program For Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames. Sandia Report, 1998.

KIRK. Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, Volume 15; John Wiley & Sons: New York, 398, 1981.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. The biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign, Illinois, 2005.

KONDO,S.; TAKIZAWA, K.; TAKAHASHI, A.; TOKUHASHI, K. Extended Le Chatelier's formula and Nitrogen dilution effect on the flammability limits. Fire Safety Journal, 2006.

KONG, D.; ECKHOFF, R. K.; ALFERT, F. Auto-ignition of CH₄/air,C₃H₈/air, CH₄/C₃H₈/air an CH₄/CO₂/air using a 1l ignition bomb, Journal Of Hazardous Materials 40, 69– 84. 1995.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal. (Tese de doutorado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

KUO, K. K. Principles of Combustion, John-Wiley and Sons, 1986.

KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI- IN, S. Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. Science Direct, 86, 1053- 1061, 2007.

LEONTSINIS, E. Curso de informação sobre combustíveis e combustão. Rio de Janeiro, I.B.P., 1982.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degardation of biodiesel under different storage conditions. Bioresource Technology 97, 250- 256, 2006.

LEWIS B., VON ELBE G. Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd Edition, Academic Press, 1961.

LIN, C. Y.; LIN, H. A.; HUNG, L. B. Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process. Science Direct 85, 1743- 1749, 2006.

MAFRA, M. R.; FASSANI, F. L.; ZANOELO, E. F.; BIZZO, W. A. Influence of swirl number and fuel equivalence ratio on no emission in na experimental LPG – Fired Chamber. Applied Thermal Engineering, inpress 2010.

MELLAN, I. Industrial solvents. 2nd edition, Reinhold, New York, 1950.

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

MUJUMDAR, A. S.; MARKOWSKI, A. S. Handbook of Industrial Drying. Cap.48- Safety Aspects of Industrial Dryers. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

NFPA (National Fire Protection Association). Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids. NFPA nº 325M, Boston, 1977.

NETO, P. R. C; ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova 23, 531- 537, 2000.

NORMAN, F. Influence of process conditions on the auto-ignition temperature of gas mixtures. (Tese de Doutorado). Katholieke Universiteit Leuven. Faculteit Ingenieurswetenschappen. Departament Werktuigkunde Afdeling Toegepaste Mechanica en Energie Conversie, junho, 2008.

PENG, S.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fund., V.8, pg. 59-64, 1976.

PEREIRA, P. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. Instituto de Química, UFBA, Salvador, Bahia, 1998.

PÉREZ, P. E.; CARVALHO, J. A.; CARROCI, L. R. Substituição do óleo diesel por álcool etílico hidratado na queima direta, uma comparação. AGRENER GD, 2006.

PFAHL, U. J., ROSS, M. C., SHEPHERD, J. E., PASAMEHMETOGLU, K. O., UNAL, C. Flammability Limits, Ignition Energy and Flame Speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂O-O₂-N₂ Mixtures. Combustion and Flame, 123, 140- 158, 2000.

RASHID, U., ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. Fuel, 87, 265- 273, 2008.

RAMOS, L. P. In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, 17 a 20 de maio; p. 233, 1999.

REID, A. B.; ROBINSON, C.; SMITH, D. B. Spontaneous Ignition of Methane: Measurement and Chemical Model, 20th International Symposium on Combustion, 1833– 1843, 1984.

ROTA, R., ZANOELO, E. F. Prediction of the auto-ignition hazard of industrial mixtures using detailed kinetic modeling. Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, 2940- 2945, 2003.

SANDERSON, J. Flash point temps can help validate witness statements. Fire Findings, 2(3) (Summer 1994), 1- 3, 1994

SCHROEDER, V.; Holtappels, K. Explosion Characteristics of Hydrogen-Air and Hydrogen- Oxygen Mixtures at Elevated Pressures, 2005.

SEGELER, C. G. Gas Engineers Handbook. American Gas Association, Industrial Press Inc., New York, 1969.

SHELDON, M. A study of the flammability limits of gases and vapors. *Fire Prevention*, 174, 23– 31, 1984.

SHI, X.;YU, Y.;HE, H.;SHUAI, S; WANG, J.; LI, R. Emission characteristics using methyl soyate- ethanol- diesel fuel blends on a diesel engine. *Science Direct*, 84, 1543- 1549, 2005.

SMITH, M.; STINSON, K. W. *Fuels and Combustion*. First Edition, Mc Graw-Hill, 1952.

SMOOKE M. D., MILLER J. A., KEE, R. J. Determination of adiabatic flame speeds by boundary value methods. *Combustion Science and Technology*, 34, 85, 1983.

SOARES, M. Aplicação da biofiltração no tratamento de vapores de gasolina. (Tese de Doutorado). Programa de Pós Graduação em Processos Tecnológicos, UFPR, Curitiba, 2006.

SOCHET, I, GILLARD, P. Flammability of kerosene in civil and military aviation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 335- 345, 2002.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides based diesel fuels. *Sustainable Energy Reviews* 4, 111- 133, 2000.

STREHLOW, R. A. *Combustion Fundamentals*, McGraw-Hill, 1985;

SUNG, C. J., HUANG, Y., ENG, J. A. Effects of Reformer Gas Additions on the Laminar Flame Speeds and Flammability Limits of n-Butane and iso-Butane Flames. *Combustion and Flame*, 126, 1699- 1713, 2001.

TAYLOR, C. F. *Análise dos motores de combustão interna*. Volume 2. Editora Edgar Blücher, São Paulo, 1988.

TETTEH, J.; METCALFE, E., HOWELLS, S. L. Optimisation of radial basis and backpropagation neural networks for modelling auto-ignition temperature by

quantitative-structure property relationships. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (32), 177- 191, 1996.

THOMPSON, N. J. Auto- Ignition Temperatures of Flammable liquids. *Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2), 133- 139, 1929.

VIDAL, M.; ROGERS, W. J.; HOLSTE, J. C.; MANNAN, M. S. A review of estimation methods for flash point and flammability limits. *Process safety Progress*, 23, 2004.

VLASSOV, D. *Combustíveis, Combustão e Câmaras de Combustão*, 2001.

WARNATZ, J.; RIEDEL, U.; GUTHEIL, E.; MAAS, U.; AOUINA, Y. Mathematical modeling of droplet heating, vaporization, and ignition including Detailed chemistry. *Combustion Science and Technology*, 173, 2001.

WIERZBA, I., ALE, B. B. Rich flammability limits of fuel mixtures involving hydrogen at elevated temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 75- 80, 2000.

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

WILDNER, F. D. Estudo experimental da variação de velocidade de combustão para diferentes combustíveis, relações de mistura e relações de compressão em um motor ASTM CFR. (Dissertação de Mestrado). UFRGS, 2006.

WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*, 3ª edição. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1993.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling predictions for pure methyl esters and biodiesel fuel. *Science Direct*, 84, 943- 950, 2005.

YÜKSEL, F.; YÜKSEL, B. The use of ethanol- gasoline blend as a fuel in na S.I. engine. Renewable Energy 29, 1181- 1191, 2004.

ZABETAKIS, M. G. Flammability Charaeteristics of combustible gases and vapors. Washington, U.S. Dept of the Interior, Bureau of Mines, 1965.

ZANOELO, E. F. Experimental and modeling study of selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia and urea. (TESE DE DOUTORADO). Politécnico Di Milano, 2000.

ZAPERLON, F. As especificações do álcool focadas para o Mercado mundial. Ethanol Guide. Guia Internacional do Etanol, 2004.