

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Determinação Experimental e Predição dos
Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e
Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica**

Autor: Juan Gabriel Quintero Cartagena

Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento

Itajubá, Setembro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Determinação Experimental e Predição dos
Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e
Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica**

Autor: **Juan Gabriel Quintero Cartagena**

Orientador: **Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento**

Curso: **Mestrado em Engenharia Mecânica**

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Setembro de 2013

M.G. – Brasil

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

Q78d

Quintero Cartagena, Juan Gabriel

Determinação experimental e predição dos limites de infla_ mabilidade do etanol anidro e hidratado para uso na Indústria Aeronáutica / Juan Gabriel Quintero Cartagena. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

169 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez.
Coorientador: Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Limite de inflamabilidade. 2. Etanol. 3. Aviação comercial.
I. Coronado Rodriguez, Christian Jeremi, orient. II. Nascimento, Marco Antônio Rosa, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Juan Gabriel Quintero Cartagena

**Determinação Experimental e Predição dos
Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e
Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 08 de agosto de 2013, conferindo ao autor o título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez - IEM/UNIFEI (Orientador)

Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento - IEM/UNIFEI (Co-Orientador)

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr – UNESP/GUAR

Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior – IEM/UNIFEI

Itajubá
2013

Dedicatória.

*A mis padres,
por su amor, ejemplo, fuerza y motivación.*

*A mi hermana,
por su incansable e incondicional apoyo.*

*A Natalia,
por ser siempre mi inspiración.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez, por sua ótima orientação e dedicação, mas principalmente por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento, pela colaboração.

Ao meu amigo e colega Elkin Ivan Gutierrez, pela orientação, colaboração e valiosas sugestões na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do laboratório Felipe Solferini, Beatriz Gonçalves e Marcos Henrique, pela ajuda na execução das experiências.

Aos colegas do grupo GETEC pelo apoio e amizade.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, pela assistência no meu tempo de estudo.

Aos meus amigos pelos momentos de lazer, especialmente a Ruben Miranda, Ana Paula e a meus colegas de República Artur Beloto, Caike Takahashi, Mateus Costa e Bruno Felipe, pelo convívio e pelas risadas.

Ao CNPq, Capes, FAPESP e FAPEMIG (TEC-APQ-00467-11) pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

*“O que dá o verdadeiro sentido ao encontro é a busca,
e é preciso andar muito para se alcançar o que está perto”*

José Saramago

Resumo.

QUINTERO, J. G. C. (2013), Determinação Experimental e Predição dos Limites de Inflamabilidade do Etanol Anidro e Hidratado para Uso na Indústria Aeronáutica, Itajubá, 169p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Neste trabalho se apresenta um estudo para a determinação dos limites de inflamabilidade para o etanol hidratado e para o etanol anidro, os quais podem ser um substituto total ou parcial do combustível tradicional na aviação comercial. A determinação destes limites foi realizada experimentalmente seguindo a norma padrão ASTM E681 em que as condições de pressão e temperatura pretendem simular as condições que se podem encontrar no depósito do combustível de um avião em voo. O objetivo básico é ter informação desta propriedade dos combustíveis para cada etanol testado, pois é um parâmetro importante na segurança para evitar riscos de incêndios e explosões. Obteve-se resultados experimentais para cada etanol a 5 diferentes pressões e com esses resultados utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta para prever inflamabilidade a outras condições não testadas. Assim se apresenta uma ampla informação sobre a inflamabilidade destes combustíveis.

Palavras-chave

Limites de Inflamabilidade, Etanol, Aviação Comercial.

Abstract

QUINTERO, J. G. C. (2013), Experimental Determination and Prediction of the Limits of Flammability of Ethanol Anhydrous and Hydrated for Use in Aircraft Industry, 169p. Dissertation (Masters Degree in Energy Conversion) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

This dissertation presents a study to determine the limits of flammability for the hydrated ethanol and for the anhydrous ethanol that can both replace, totally or partially, the standard fuel in commercial aviation. The determinations of these limits were accomplished experimentally following the ASTM E681 standards in which the pressure conditions and temperature, to simulate the in-flight conditions of a fuel tank. The main objective is to obtain information about this property of the fuels for each tested ethanol once that is an important parameter to avoid risks of fire and explosions. Experimental results were obtained for each ethanol at 5 different pressures and with those results the Response Surface Methodology were applied to predict the flammability in other conditions not tested. Thus a wide study over flammability of these fuels is presented.

Keywords

Flammability Limits, Ethanol, Commercial Aviation

Sumario

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	x
TERMINOLOGIA	xiii
Caracteres latinos.....	xiii
Caracteres gregos.....	xiii
Subscritos	xiii
Abreviaturas.....	xiv
Siglas	xiv
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	4
1.2 Desenvolvimento do trabalho.....	5
CAPÍTULO 2	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Importância da inflamabilidade no sector aeronáutico.....	7
2.1.1 Inflamabilidade em combustíveis aeronáuticos.....	8
2.1.2 O combustível alternativo para a aviação comercial	9
2.2 O Fenômeno da combustão	10
2.2.1 Ponto de fulgor (<i>flash point</i>).....	11

2.2.2 Deflagração e detonação.....	12
2.3 Limites de Inflamabilidade.....	12
2.3.1 Influencia da temperatura.....	14
2.3.2 Influencia da pressão.....	18
2.3.3 Influencia da energia de ignição.....	20
2.3.4 Influencia da concentração de oxigênio e diluentes.....	22
2.3.5 Influencia da direção de propagação da chama.....	26
2.4 Determinação dos limites de inflamabilidade.....	28
2.4.1 Método experimental.....	28
2.4.1.1 Critério visual.....	35
2.4.1.2 Critério do aumento da pressão.....	36
2.4.2 Metodologias para predizer os limites de inflamabilidade.....	37
CAPÍTULO 3.....	43
DISPOSITIVO PARA A DETERMINAÇÃO DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E DO ETANOL HIDRATADO.....	43
3.1 Sistemas que compõem o dispositivo de determinação de inflamabilidade.....	45
3.1.1 Sistema de controle.....	45
3.1.2 Sistema de fornecimento de gases.....	46
3.1.3 Sistema de aquisição de dados e monitoramento.....	47
3.1.4 Dispositivos de medição das variáveis.....	48
3.2 Procedimento experimental.....	49
CAPÍTULO 4.....	52
VOLUME DO ETANOL PARA FORMAR UMA MISTURA INFLAMÁVEL.....	52
4.1 Volume mínimo e máximo para o etanol anidro.....	52
4.2 Volume mínimo e máximo para o etanol hidratado.....	59
CAPÍTULO 5.....	63
DADOS EXPERIMENTAIS.....	63
5.1 Gestão da informação.....	64

5.1.1 Registro de dados	64
5.1.1.1 Registro manual.....	64
5.1.1.2 Registro no SCADA.....	64
5.1.1.3 Registro de vídeo.....	67
5.1.2 Captura de dados	69
5.2 Limites de inflamabilidade para o etanol anidro e etanol hidratado.....	70
5.2.1 Limite inferior de inflamabilidade.....	71
5.2.1.1 Etanol Anidro	72
5.2.1.2 Etanol Hidratado.....	77
5.2.2 Limite Superior de inflamabilidade.....	82
5.2.2.1 Etanol Anidro	82
5.2.2.2 Etanol Hidratado.....	86
CAPÍTULO 6.....	91
ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	91
6.1 Etanol anidro	92
6.2 Etanol hidratado.....	97
CAPITULO 7.....	102
PREDIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL	102
7.1 Metodologia de superfície de resposta MSR.....	103
7.1.1 Ferramenta computacional utilizada (modefrontier)	105
7.1.1.1 Etapa de treino ou aprendizagem.....	106
7.1.1.2 Etapa de validação.....	106
7.1.1.3 Modelo estatístico Kringing	110
7.2 Validações dos resultados da MSR com os dados experimentais.....	110
7.3 Influências do teor de água do etanol nos limites de inflamabilidade.....	115
7.4 Algoritmo de predição.....	117
CAPÍTULO 8.....	118
CONCLUSÕES.....	118

CAPÍTULO 9	120
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	121
APÊNDICE A	129
CAPTURA DE DADOS	129
A.1 Etanol Anidro	129
A.2 Etanol hidratado.....	135
APÊNDICE B.....	140
RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS	140
B.1 Limite Inferior.....	140
B.1.1 Etanol Anidro.....	141
B.1.2 Etanol Hidratado	144
B.2 Limite Superior	147
B.2.1 Etanol Anidro.....	147
B.2.2 Etanol Hidratado	151
APÊNDICE C	155
LIMITES DE INFLAMABILIDADE PREVISTOS PELA METODOLOGIA DE SUPERFICIE DE RESPOSTA	155
APENDICE D	160
ALGORITMO DE PREDIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE PARA ETANOL	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Mudança de uma mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constante-----	15
Figura 2.2. Forma geral dos limites de inflamabilidade de um combustível em ar a uma pressão constante-----	16
Figura 2.3. Dependência da temperatura no LSI em uma mistura de monóxido de carbono em ar -----	18
Figura 2.4. Efeito da pressão nos limites de inflamabilidade no ar -----	19
Figura 2.5. Efeito das altas pressões nos limites de inflamabilidade -----	20
Figura 2.6. Diagrama de inflamabilidade com variação da concentração de oxigênio -----	23
Figura 2.7. Efeito dos gases inertes nos limites de inflamabilidade do metano-----	24
Figura 2.8. Variação da pressão após a ignição de uma mistura inflamável em um recinto protegido ou desprotegido -----	26
Figura 2.9. Limites de inflamabilidade do metano em frascos de diferentes tamanho-----	30
Figura 2.10. Métodos de testes de inflamabilidade -----	31
Figura 2.11. Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma DIN 51649. Determinação pelo critério visual-----	33
Figura 2.12. Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma ASTM E918. Determinação pelo critério de aumento da pressão -----	34
Figura 2.13. Dispositivos padrões de determinação experimental dos limites de inflamabilidade. -----	34

Figura 2.14. Critério de liberação de chama ou auréola para proclamar uma mistura inflamável de acordo com a EN 1839 -----	35
Figura 2.15. Frasco de teste para determinação dos limites de inflamabilidade segundo ASTM E681 -----	36
Figura 3.1. Camara de aquecimiento -----	44
Figura 3.2. Esquema do dispositivo de inflamabilidade-----	45
Figura 3.3. Sistema de controle -----	46
Figura 3.4. Sistema de fornecimento de gases -----	47
Figura 3.5. Sistema de aquisição de dados e monitoramento -----	48
Figura 4.1. Volume mínimo de etanol anidro para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas -----	57
Figura 4.2. Volume máximo de etanol anidro para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas -----	57
Figura 4.3. Volume mínimo etanol anidro em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas -----	58
Figura 4.4. Volume máximo etanol anidro em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas -----	58
Figura 4.5. Volume mínimo de etanol hidratado para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas-----	60
Figura 4.6. Volume máximo de etanol hidratado para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas-----	61
Figura 4.7. Volume mínimo etanol hidratado em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas -----	61
Figura 4.8. Volume mínimo etanol hidratado em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas -----	62

Figura 5.1. Deslocamento do frente de chama desde a fonte para o topo. Teste N°130 -----	68
Figura 5.2. Deslocamento do frente de chama desde a fonte para as paredes. Teste N°137 ---	68
Figura 5.3. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior -----	73
Figura 5.4. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite inferior-----	75
Figura 5.5. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite inferior-----	75
Figura 5.6. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite inferior-----	76
Figura 5.7. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite inferior-----	76
Figura 5.8. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite inferior-----	78
Figura 5.9. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite inferior -----	79
Figura 5.10. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite inferior-----	79
Figura 5.11. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite inferior-----	80
Figura 5.12. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite inferior-----	80
Figura 5.13. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite superior -----	83
Figura 5.14. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite superior -----	83
Figura 5.15. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite superior -----	84
Figura 5.16. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite superior -----	84
Figura 5.17. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite superior -----	85
Figura 5.18. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite superior -----	87
Figura 5.19. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite superior-----	87
Figura 5.20. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite superior-----	88
Figura 5.21. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite superior-----	88

Figura 5.22. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite superior-----	89
Figura 6.1. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 101 kPa -----	94
Figura 6.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 80 kPa -----	95
Figura 6.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 60 kPa -----	95
Figura 6.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 20 kPa -----	96
Figura 6.5. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 101 kPa-----	98
Figura 6.6. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 80 kPa -----	98
Figura 6.7. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 60 kPa -----	99
Figura 6.8. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 40 kPa -----	99
Figura 6.9. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 20 kPa -----	100
Figura 6.10. Efeito do conteúdo de água nos limites de inflamabilidade, para 101 kPa-----	101
Figura 7.1. Metodologia de valorização da inflamabilidade-----	104
Figura 7.2. Desvio dos pontos da predição com os pontos experimentais -----	108
Figura 7.3. Maiores desvios dos pontos da predição com os pontos experimentais-----	109
Figura 7.4. Comparação entre a predição e os dados experimentais para o etanol anidro a 101 kPa -----	112
Figura 7.5. Comparação entre a predição e os dados experimentais para o etanol hidratado a 40 kPa -----	113
Figura 7.6. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidro a diferentes pressões-	114
Figura 7.7. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol hidratado a diferentes pressões	114
Figura 7.8. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidro a 40 kPa -----	115

Figura 7.9. Limite inferior de inflamabilidade a 101 kPa para três diferentes teores de água no etanol-----	116
Figura 7.10. Limite superior de inflamabilidade a 101 kPa para três diferentes teores de água no etanol-----	117
Figura C.1. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 90 kPa -----	156
Figura C.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 70 kPa -----	156
Figura C.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 50 kPa -----	157
Figura C.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 30 kPa -----	157
Figura C.5. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 90 kPa-----	158
Figura C.6. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 70 kPa-----	158
Figura C.7. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 50 kPa-----	159
Figura C.8. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 30 kPa-----	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Temperatura de autoignição de alguns hidrocarbonetos -----	16
Tabela 2.2. Energia mínima de ignição para algumas substancias-----	21
Tabela 2.3. Comparação dos limites de inflamabilidade em ar e em oxigênio-----	23
Tabela 2.4. Mínimo teor de gás inerte para suprimir a inflamabilidade de algumas substâncias no ar-----	25
Tabela 2.5. Efeitos da direção nos limites de inflamabilidade -----	28
Tabela 5.1. Exemplo do registro de dados manuais de cada teste -----	64
Tabela 5.2. Exemplo de dados armazenados pelo sistema SCADA-----	67
Tabela 5.3. Exemplo de dados capturados pelo aplicativo de MATLAB-----	69
Tabela 5.4. Especificações do etanol anidro -----	70
Tabela 5.5. Propriedades fisico-quimicas do etanol anidro -----	70
Tabela 5.6. Especificações do etanol hidratado-----	71
Tabela 5.7. Propiedades fisico-quimicas do etanol hidratado -----	71
Tabela 5.8. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior -----	72
Tabela 5.9. Características das medições para o limite inferior do etanol anidro-----	74
Tabela 5.10. Características das medições para o limite inferior do etanol hidratado -----	77
Tabela 5.11. Valores da constante a para a Equação (5.11) -----	82
Tabela 5.12. Características das medições para o limite superior do etanol anidro -----	82

Tabela 5.13. Características nas medições para o limite superior do etanol hidratado	86
Tabela 5.14. Valores das constantes a , b e c para a Equação (5.21)	90
Tabela 7.1. Exemplo dos dados de treino para gerar a MSR, fragmento	107
Tabela A.1. Dados capturados para o etanol anidro.	134
Tabela A.2. Dados capturados para o etanol hidratado.	139
Tabela B.1. Características das medições para o limite inferior do etanol anidro.	141
Tabela B.2. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior.	141
Tabela B.3. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite inferior.	142
Tabela B.4. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite inferior.	142
Tabela B.5. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite inferior.	143
Tabela B.6. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite inferior	143
Tabela B.7. Características das medições para o limite inferior do etanol hidratado.	144
Tabela B.8. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite inferior.	144
Tabela B.9. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite inferior.	145
Tabela B.10. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite inferior.	145
Tabela B. 11. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite inferior.	146
Tabela B. 12. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite inferior.	146
Tabela B.13. Características nas medições para o limite superior do etanol anidro.	147
Tabela B.14. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite superior.	148
Tabela B.15. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite superior.	149
Tabela B. 16. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite superior.	150

Tabela B.17. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite superior. -----	150
Tabela B.18. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite superior. -----	151
Tabela B.19. Características nas medições para o limite superior do etanol hidratado. -----	151
Tabela B.20. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite superior. ---	152
Tabela B.21. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite superior. ----	152
Tabela B.22. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite superior. ----	153
Tabela B.23. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite superior. ----	153
Tabela B.24. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite superior. ----	154

TERMINOLOGIA

Caracteres latinos

<i>C</i>	Concentração
<i>m</i>	Massa
<i>P</i>	Pressão
<i>T</i>	Temperatura
<i>y</i>	Fracção molar

Caracteres gregos

ρ	Massa específica
--------	------------------

Subscritos

<i>0</i>	Condições padrões
<i>est</i>	Estequiométrico
<i>i</i>	Elemento i
<i>máx</i>	Máximo
<i>min</i>	Mínimo
<i>reag</i>	Reagentes

Abreviaturas

<i>CAD</i>	Desenho auxiliado por computador (<i>Computer Aided Design</i>)
<i>CAE</i>	Engenharia auxiliada por computador (<i>Computer Aided Engineering</i>)
<i>CMO</i>	Concentração mínima de oxigênio
<i>CNTP</i>	Condição normal de temperatura e pressão
<i>CWT</i>	Reservatório no centro das asas (<i>Center Wing Tank</i>)
<i>EMI</i>	Energia mínima de ignição
<i>LII</i>	Limite inferior de inflamabilidade
<i>LSI</i>	Limite superior de inflamabilidade
<i>MM</i>	Massa molecular
<i>MSR</i>	Metodologia de superfície de resposta
<i>ppm</i>	Partes por milhão
<i>TAI</i>	Temperatura de autoignição
<i>rpm</i>	Revoluções por minuto
<i>RLC</i>	Regra de Le Chatelier
<i>SCADA</i>	Sistema de aquisição de dados (<i>Supervisory Control And Data Acquisition</i>)
<i>vol</i>	Volume

Siglas

<i>ASTM</i>	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
<i>CRC</i>	Conselho de Coordenação de Pesquisa (<i>Coordinating Research Council</i>)
<i>DIN</i>	Instituto Alemão para Normatização (<i>Deutsches Institut für Normung e.V.</i>)
<i>EUA</i>	Estados Unidos de América
<i>FFTG</i>	Grupo de Trabalho de Inflamabilidade do Combustível (<i>Fuel Flammability Task Group</i>)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os aviões comerciais impactam fortemente ao meio ambiente devido às suas emissões de poluentes gerados pela combustão nos motores das aeronaves. Atualmente as emissões da navegação aeronáutica comercial representam cerca de 2% das emissões mundiais de CO₂ (e outros gases), e devido ao rápido crescimento do tráfego aéreo; faz-se necessário tomar ações para a redução das emissões dos gases de efeito estufa na aviação.

Uma alternativa é o uso de biocombustíveis que podem substituir parcial ou totalmente os combustíveis derivados do petróleo. Muitos países, em uma ação conjunta entre o governo e a indústria privada têm realizado importantes esforços e vêm trabalhando nesse tema com alguns progressos. Por outro lado, os governos começam a estudar a possibilidade de criar normas futuras para a utilização de uma quantidade de teor do biocombustível no total do combustível do avião, assim como acontece com os automóveis em geral. De fato, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials ASTM*) publicou em junho de 2011 a aprovação de misturar até 50% aproximadamente do biocombustível no tradicional combustível da aviação comercial.

A associação europeia de companhias aéreas (AEA) também afirmou o compromisso com o meio ambiente e com a redução das emissões de CO₂. Eles também expressaram a disposição de

cooperar com as autoridades competentes visando uma transição eficaz neste setor para os combustíveis de nova geração.

Várias companhias aéreas do mundo têm feito voos experimentais, até mesmo voos comerciais com o uso de diversos biocombustíveis. A companhia aérea LUFTHANSA utilizou em um avião Airbus A321 uma mistura com 50% de biocombustível feito com óleo vegetal. Este avião realiza quatro voos por dia, ida e volta, entre as cidades de Hamburgo e Frankfurt. Também, a companhia aérea espanhola IBERIA realizou seu primeiro voo comercial em um Airbus A320 que tinha uma mistura com o 25% de biocombustível obtido da Camélia, cobrindo a rota entre Madri e Barcelona. O primeiro voo experimental feito por um avião comercial utilizando biocombustível da América do Sul foi realizado pela companhia aérea chilena LAN. Este voo foi realizado entre as cidades de Santiago e Concepción por um Airbus A320 e utilizou uma mistura com um 31% de um biocombustível feito com resíduos de óleo vegetal.

O Brasil já tem feito uma grande contribuição para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, um exemplo é o uso do etanol derivado da cana de açúcar que pode ser usado em aproximadamente 87% dos veículos automotivos novos. Esta mesma fonte de energia renovável está potencializando uma quantidade importante de aeronaves leves, usadas principalmente em trabalho agrícola. O modelo Ipanema 202A da fabricante brasileira de aviões EMBRAER foi o primeiro avião fabricado em série no mundo com a certificação para poder usar etanol como combustível. Outro modelo da EMBRAER, o Jato E195 a serviço da companhia aérea AZUL, realizou o primeiro voo experimental desde a cidade de Campinas até a cidade de Rio de Janeiro. Este voo realizado em junho de 2012, na véspera da conferência da ONU sobre o desenvolvimento sustentável (RIO+20), utilizou biocombustível da cana de açúcar, que segundo um comunicado feito por a companhia aérea, pode reduzir até em 82% a poluição do ar gerado por combustível fóssil usado tradicionalmente (CIESP, 2013).

Portanto, o biocombustível que poderia ser usado na aviação comercial deve ser totalmente confiável, com a qualidade certificada, completamente caracterizado para que as aeronaves tenham um ótimo desempenho e evitar qualquer acidente causado pela manipulação do novo combustível.

Os limites de inflamabilidade desempenham um papel importante na caracterização de um combustível, porque estes limites são usados para a prevenção de incêndios e explosões

inesperadas. O papel que desempenha a inflamabilidade, na caracterização dos riscos e explosões tem sido por muito tempo reconhecido pela parte acadêmica e industrial. Os eventos catastróficos como a explosão do gás natural em Connecticut (EUA) em fevereiro de 2010 e a explosão da British Petroleum no golfo de México em abril do mesmo ano, chamam novamente a atenção ao entendimento das misturas inflamáveis (Ma, 2011), assim como os mais recentes ocorridos este ano em EUA, como a explosão na fábrica de fertilizantes em Texas e a explosão da usina petroquímica em Luisiana.

Como a maioria de hidrocarbonetos é altamente volátil em condições de operação relativamente normais, requer-se um conhecimento detalhado da inflamabilidade para evitar risco de explosão destes vapores no local de trabalho, ou no caso de um avião, em tanques de armazenagem. Na literatura são apresentados diferentes valores dos limites de inflamabilidade para vários hidrocarbonetos, porém nas aplicações industriais a maioria desses hidrocarbonetos é submetida a uma grande variedade de condições, como diferentes pressões e temperaturas, variação no teor de oxigênio, presença de gases inertes, misturas de gases combustíveis, etc. Condições que geralmente ocorrem durante a trajetória de voo de um avião. Desta forma é necessário criar fontes de informações exatas para os limites de inflamabilidade, desses diferentes eventos, e assim ter um manuseio seguro dos combustíveis na indústria aeronáutica ou em qualquer outro tipo de indústria.

Os limites de inflamabilidade são divididos em dois tipos, i) Limite inferior de inflamabilidade LII, no qual abaixo desse valor o teor de combustível não é suficiente para a propagação da chama; ii) Limite superior de inflamabilidade LSI no qual acima desse valor a mistura é muito rica em combustível para propagar a chama. Tal como acontece com a maioria dos aspectos de inflamabilidade, os limites de inflamabilidade dependem dos aparelhos de testes e as condições operacionais nas quais são executados esses testes. Na prática, os limites de inflamabilidade também são afetados por alguns fatores como a temperatura, a pressão, teor de oxigênio, teor de gás inerte, dimensionamento dos aparelhos de testes, direção da chama, turbulência, etc. (Bond, 1991). Uma mudança apropriada em qualquer um desses fatores pode fazer que uma mistura altere seu comportamento, passando de inflamável para não inflamável ou vice-versa. Segundo a maioria de pesquisadores na área, os fatores que influenciam nos limites de inflamabilidade são a pressão e a temperatura. Eles observaram uma maior variação nos valores do limite superior de inflamabilidade do que no limite inferior, a razão para tal comportamento tem seu fundamento nas propriedades termo-físicas da mistura, que se alteraram significativamente na

presença de ar ou oxigênio puro quando a mistura está com pouco combustível (Coward e Jones, 1952).

A grande maioria dos valores na literatura dos limites de inflamabilidade são obtidos a pressões atmosféricas. Em pressões sub-atmosféricas, a tendência geral é de reduzir a faixa de inflamabilidade, com elevação do limite inferior e redução do limite superior. À pressão acima da atmosférica, o limite inferior tende a permanecer estável e o limite superior apresenta um aumento.

1.1. Objetivos

Este trabalho de dissertação tem como objetivo geral a determinação experimental e predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidro e do etanol hidratado para diferentes pressões na faixa de temperatura entre 25 e 200°C. A determinação experimental será realizada seguindo a norma padrão ASTM E681 (ASTM, 1985).

Também em este trabalho, pretende-se cumprir os seguintes objetivos específicos com o fim de alcançar o objetivo geral proposto:

1. Realizar testes experimentais para dos tipos de etanol anidro, um com grau INPM 99,5 e outro com grau INPM 92, para a determinação do volume mínimo e máximo de etanol fornecido no frasco no qual a mistura de ar-combustível tem propagação da chama. Este processo será realizado para cada pressão de trabalho com variação da temperatura.
2. Gerar gráficos que representem os limites de inflamabilidade dos dois combustíveis para as diferentes pressões em função da concentração de etanol e da temperatura. Para isso é preciso transformar os valores encontrados experimentalmente para cada etanol dos volumes mínimos e máximos de etanol necessários para ter presença da propagação de chama no frasco de combustão, em valores que sejam representativos para qualquer volume no qual esteja contida uma mistura de ar com etanol anidro ou hidratado.
3. Usar a metodologia de superfície de resposta por meio de ferramenta computacional comercial chamada ModeFrontier®, e utilizando os resultados experimentais, para prever os limites de inflamabilidade do etanol para outras condições de pressão não testadas. Essas

predições devem ser possíveis com mudanças em cada variável entre a gama no qual foi realizado os experimentos, ou seja, variação da pressão entre 20 kPa e 101 kPa, temperatura entre 25 e 200°C e inclusive com variação do teor de água do etanol entre 0,5 e 8%. Os resultados da previsão serão validados com os resultados experimentais

1.2 Desenvolvimento do trabalho

Esta dissertação está estruturada, além deste primeiro Capítulo introdutório, em outros 6 capítulos, que são descritos a continuação:

No Capítulo 2 se apresenta a revisão bibliográfica dos limites de inflamabilidade, fazendo foco nas variáveis que influenciam este fenômeno.

No Capítulo 3 é mostrado o processo experimental para a determinação dos limites de inflamabilidade de acordo com a norma padrão adotada, assim como os equipamentos utilizados no estudo.

O Capítulo 4 mostra-se a metodologia de cálculo e os valores dos volumes mínimos e máximos teóricos para formar uma mistura inflamável com o etanol anidro e o etanol hidratado. Esses valores são fundamentais para se ter uma noção no início da determinação experimental.

No Capítulo 5 apresentam-se os valores dos volumes encontrados experimentalmente para cada condição de teste (pressão e temperatura). Também se apresenta a tendência que é observada para cada limite.

No Capítulo 6 mostra a metodologia para transformar os valores dos volumes mínimos em máximos em valores de concentração de combustível em porcentagem de volume, que podem ser usados para qualquer espaço onde esteja contido o gás combustível. Além disso são apresentados em forma gráfica os valores dos limites de inflamabilidade para cada etanol em cada pressão de teste.

No Capítulo 7 é apresentado o uso da metodologia de superfície de resposta para prever os limites de inflamabilidade para o etanol que contém um teor de água entre 0,5 e 8%.

No Capítulo 8 são apresentadas as conclusões de este trabalho

No Capítulo 9 apresenta-se as sugestões para os trabalhos futuros para dar continuidade a esta pesquisa.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância da inflamabilidade no sector aeronáutico

Desde a introdução do querosene como combustível para o transporte aéreo civil na década de 1950, os projetistas aeronáuticos têm sido cuidadosos sobre o espaço vazio em tanques de combustível de aviação; porque eles podem conter uma mistura de vários vapores, combustível e ar, que pode inflamar na presença de uma fonte de ignição, quando esta mistura estivesse dentro dos limites de inflamabilidade dos combustíveis em uso. Após o acidente do voo TWA 800 em 1996, que caiu perto da costa de Nova York, a preocupação com a formação de vapores em tanques de combustível da aeronave aumentou consideravelmente. Estudos sobre aquele acidente determinaram que a razão fundamental foi uma explosão no interior do tanque de combustível-CWT (asa do avião). Um fator importante para o TWA 800 foi uma pequena massa de combustível na CWT. Em baixas razões de massa por volume, a pressão do vapor do combustível Jet-A diminuiu, devido ao esgotamento dos componentes mais voláteis do combustível (Shepherd et al., 1997). O combustível e o ar contido no interior do tanque foram aquecidos pelo sistema de ar condicionado (*air packs*) situado diretamente embaixo do CWT. Este incrementou a vaporização do combustível na região do espaço vazio do tanque, formando uma mistura inflamável, que depois provocou o acidente. Desde então, os estudos sobre limite de inflamabilidade para a indústria aeronáutica têm sido cada vez mais importantes no projeto de aeronaves. (FFTG, 1998; Shepherd et al., 2000).

As condições necessárias para a ignição e propagação de chama no interior do tanque de combustível da aeronave dependem de vários parâmetros que incluem o tipo de combustível, a temperatura, a pressão do tanque, e a concentração de oxigênio. Também a espuma e pulverização de combustível, que pode-se formar durante o reabastecimento, ou durante um voo com a liberação de oxigênio do combustível, pode aumentar os limites de inflamabilidade dos combustíveis. Neste sentido, quando se trabalha com limites de inflamabilidade dos combustíveis para a indústria aeronáutica, os seguintes detalhes devem ser levados em conta: mudanças de altitude, mudanças de temperatura, mudanças de espaço vazio, ventilação do tanque, mudanças de estado de combustível (spray) por agitação devido ao movimento de aeronaves, e as misturas de combustível durante as operações de reabastecimento (Coronado et al., 2012).

2.1.1 Inflamabilidade em combustíveis aeronáuticos

Há pelo menos 23 especificações ASTM D1655 para os combustíveis Jet A ou Jet A-1, que estabelecem limites máximos ou mínimos para propriedades ou medidas indicadas. A diferença das nove especificações necessárias do combustível diesel ou seis da gasolina automotiva na ASTM (Goodger, 1982). De acordo com a norma padrão ASTM D1655, existem três tipos de combustível de turbina de aviação: a base de querosene, Jet A e Jet A-1 (faixa de ponto de ebulição aproximado de 160-300 ° C) e baseado em nafta o Jet B (faixa de ebulição aproximada de 50-300 ° C). A diferença entre os Jet A e Jet A-1 é que o ponto de congelamento do Jet A-1 é -47 ° C e Jet A é de -40 ° C. Jet B é pouco utilizado hoje em dia, exceto em algumas operações árticas, embora seja essencialmente o mesmo combustível JP-4, o combustível padrão militar dos EUA em uso até aproximadamente de 10 anos atrás. Os atuais combustíveis de aviação militares dos EUA são JP-8, que é quase equivalente ao Jet A, e JP-5, que tem um elevado ponto de fulgor (FFTG, 1998). O combustível Jet A, Jet A-1 e JP-8 são geralmente misturas de centenas de compostos, apenas controlados pelos intervalos de ponto de ebulição definidos. As análises atuais podem identificar mais de 200 espécies químicas em amostras de combustíveis (Mayfield, 1996). O Jet A é composto na ordem de 75-85% de parafina, tanto de cadeia linear e cíclica, com o balanço de compostos quase inteiramente aromáticos (Dukek, 2000).

Quanto às propriedades de inflamabilidade dos combustíveis de aviação, os dois parâmetros mais utilizados são o ponto de fulgor e os limites de inflamabilidade definidos em termos altitude

e temperatura. Os atuais métodos padronizados para a determinação do ponto de inflamação são ASTM D56 e ASTM 3828 (Summer, 2003).

Segundo Coronado et al. (2012), os limites de inflamabilidade de um determinado combustível fornecem mais informações do que o ponto de fulgor, especialmente quando se apresenta como regiões de inflamabilidade do combustível em termos de altitude e temperatura. Em qualquer altura (pressão), um combustível terá um limite de inflamabilidade inferior e um limite de inflamabilidade superior. Dentro destes limites, a ignição de vapores pode ocorrer, enquanto que do lado de fora dos limites, nenhum fenômeno de combustão deve ser observado.

2.1.2 O combustível alternativo para a aviação comercial

A indústria aeronáutica é um setor que evolui rapidamente. Estima-se para o setor um crescimento de 5% por ano até 2030, superior a melhorias de eficiência esperada do combustível de aproximadamente 3%; o que implica que o consumo de combustível e as emissões continuarão aumentando (Rosillo-Calle et al., 2012). A indústria aeronáutica avançará no transporte de 2,4 bilhões de passageiros em 2010, para um estimado de 16 bilhões de passageiros em 2050. É um negócio que envolve atualmente perto de 15750 aviões comerciais no ano 2009 e espera-se um crescimento para 32000 aviões comerciais no ano 2028 (Airbus, 2009). Atualmente, a maioria deles opera com um produto combustível que provem dos combustíveis fósseis, contribuindo ao redor do 2-3% das emissões globais de carbono (Blakey et al., 2011). A razão relativa do crescimento do sector, junto com as preocupações em torno ao impacto ambiental e a segurança futura no abastecimento de combustíveis provocou uma forte pesquisa na possibilidade do uso de combustíveis alternativos para as turbinas de aviação. Diferente ao uso dos combustíveis alternativos nos outros setores, a aviação apresenta uma maior restrição nos combustíveis candidatos por diferentes fatores que limita a faixa de possibilidades. Fatores como a combustão confiável e segura, o combustível candidato dever ser totalmente intercambiável pelo combustível atual para evitar problemas como da logística nos aeroportos, além de ser adequado para seu uso na tecnologia dos motores aeronáutico existentes.

Blakey et al. (2011) dá uma listagem de características gerais requeridas para que um combustível seja usado na aviação.

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

Como alguns destes parâmetros são contraditórios, isto reflete a complexidade da situação. Assim, os combustíveis alternativos devem ser examinados quanto à sua capacidade para cumprir estes requerimentos, como os combustíveis convencionais fazem. Adicionalmente, qualquer novo combustível para aeronaves deverá ser compatível com todos os materiais encontrados nos sistemas de combustível de aviões, incluindo revestimentos do tipo epóxi e selos elastômeros, por exemplo, as ligas metálicas.

2.2 O Fenômeno da combustão

Segundo Carvalho Júnior e McQuay (2007), o processo de combustão caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e o oxidante, acompanhada por liberação de calor. Em geral, os elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são carbono, hidrogênio e enxofre. O calor produzido pela combustão e o volume de gases de combustão são responsáveis pela geração de energia e trabalho, respectivamente. O fenômeno da combustão pode ser dividido em quatro fases:

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

3. Propagação da chama.

4. Extinção da chama.

Para que ocorram estas quatro fases, além de uma fonte de ignição precisa-se que a mistura gás-vapor esteja dentro do intervalo de inflamabilidade. Quando estas condições são alcançadas, uma onda de combustão, que se caracteriza pela visualização de uma chama estável, pode-se propagar devido à transferência de calor e de difusão (Kuo, 2005).

No estudo da combustão, a determinação de uma mistura estequiométrica envolve o cálculo das quantidades necessárias de combustível e oxigênio para a combustão completa. No caso do ar, este é o fornecedor de oxigênio. A quantidade necessária de ar em qualquer reação é obtida levando em conta outros gases inertes que são encontrados no ar com relação à reação principal.

As unidades mais comuns para a combustão teórica e também para os limites de inflamabilidade são:

- Percentagem de combustível por volume de uma mistura inflamável.
- Massa de combustível por unidade de volume de ar.
- Relação de massa de combustível/ ar.

2.2.1 Ponto de fulgor (*flash point*)

É a temperatura na qual a pressão de vapor da substância é tal para dar uma concentração de vapor que corresponde ao limite inferior LII. Há dois métodos para a determinação do ponto de fulgor, o teste do recipiente fechado e o teste de recipiente aberto (Mannan, 2005). Geralmente, os métodos que utilizam recipientes fechados são utilizados para as substâncias que contêm uma temperatura de ponto de fulgor baixa e dão valores menores do que os obtidos com os recipientes abertos, embora as diferenças sejam pequenas. Em todos os casos, o processo envolve um aquecimento lento do líquido em contato com o ar, aplicando uma fonte de ignição, a intervalos predeterminados e de registro da temperatura de combustão.

Um combustível que possui o ponto de fulgor abaixo da temperatura ambiente e pode criar misturas inflamáveis com o ar nas condições ambientes é geralmente mais perigoso que outro combustível com um ponto de fulgor maior. Deste modo, qualquer combustível torna-se perigoso quando é aquecido a uma temperatura maior que o seu ponto de fulgor. O ponto de fulgor é um parâmetro de segurança para a classificação do risco dos combustíveis.

2.2.2 Deflagração e detonação

Uma vez que a mistura inflamável seja acesa, se a chama resultante não for apagada, a chama pode juntar-se à fonte de ignição ou ela pode-se propagar a partir da fonte. Se ela se espalha a partir da fonte de ignição, a velocidade desta propagação da onda pode ser classificada como subsônica ou supersônica (Zabetakis, 1965). Se for subsônica, a velocidade de propagação das ondas é menor do que a velocidade do som, de modo que a pressão de queda do frente de chama será relativamente pequena. Este fenômeno é conhecido como deflagração. Se for supersônica, pode haver uma queda de pressão significativa do frente de chama e leva a um fenômeno muito mais agressivo conhecido como explosão.

A concentração de pressão é particularmente elevada onde a detonação é causada por um grande aumento na pressão devido à deflagração. A distância necessária para uma deflagração resulta em uma detonação que depende da mistura inflamável, pressão, temperatura e fonte de ignição. Com uma poderosa fonte de ignição, a detonação pode ocorrer imediatamente após a ignição. No entanto, a energia de ignição necessária para iniciar uma detonação geralmente é muitas ordens de magnitude maior do que a energia necessária para iniciar uma deflagração (Zabetakis, 1965).

2.3 Limites de Inflamabilidade

Uma mistura gás-vapor, com incapacidade de ignição espontânea, é considerada dentro dos limites de inflamabilidade quando após de fornecida a energia por uma fonte externa de ignição a chama se propaga. Este estado da mistura combustível é idealmente independente do volume do

recipiente em que está confinado o gás e da potência da fonte de ignição. O término dessa propagação pode ser causada pela mudança da pressão, a diminuição da temperatura inicial, a diluição da mistura inflamável com um gás inerte ou a inibição química da reação em cadeia de frente de chama (Lovachev et al., 1973). Então, a fronteira na qual a mistura torna-se incapaz de propagação da chama é conhecida como os limites de inflamabilidade. Essa fronteira não é bem delineada, em alguns experimentos pode-se observar que a transição é estreita e em outros que a transição é ampla. Segundo Lovachev et al. (1973), isso dificulta uma definição clara e única dos limites de inflamabilidade. Estas dificuldades ao construir uma definição suficientemente universal sobre os limites de inflamabilidade são devidas a poucas pesquisas sobre este fenômeno perto do limite assim como os mecanismos da formação e extinção da chama.

Usando a definição feita por Zabetakis (1965), uma mistura homogênea de combustível e ar é inflamável quando através dela pode-se propagar uma chama livremente dentro de um intervalo limitado de composição, quando uma fonte de ignição (por exemplo, uma faísca ou uma chama piloto) faz presença, isso em termos de quantidade de combustível. As extremidades desse intervalo de inflamabilidade são definidas pelo LII para as misturas mais diluídas e pelo limite superior de inflamabilidade LSI para as misturas mais concentrada.

Então, uma mistura inflamável só pode ser queimada em um intervalo de composição. Abaixo de um limite de composição, a mistura é muito pobre, e acima do outro limite da composição, a mistura é muito rica. Assim, as concentrações entre esses limites constituem a faixa de inflamabilidade. Portanto, os limites inferior e superior de inflamabilidade correspondem respectivamente à fração de volume (ou a percentagem de volume) mínima e máxima de combustível num oxidante e quando esta mistura é submetida a uma fonte de ignição provoca uma combustão autossustentada (Glassman e Yetter, 2008). Os limites de inflamabilidade também são conhecidos como limites explosivos (De Smedt et al., 1999).

Os limites de inflamabilidade são muitas vezes utilizados por profissionais de segurança e processo de proteção para avaliação, prevenção e minimização dos perigos de incêndio e explosão, além do design de mecanismos ou ações de proteção. Também se reconhece que os testes feitos para a determinação dos limites de inflamabilidade são, na maioria, em circunstâncias ideais (pressão e temperatura padrão) e não podem ser garantias para todas as aplicações possíveis e impor

margens de segurança para ter em conta outros fatores como processos de flutuação, as misturas não homogêneas e erros de medição (Brandes e Ural, 2008).

Os limites de inflamabilidade são afetados por muitos parâmetros, entre eles os mais conhecidos e estudados são pressão, temperatura, concentração de oxigênio, a energia de ignição, a direção de propagação da chama, campo gravitacional, etc. Os aparelhos para medir experimentalmente os limites de inflamabilidade e a norma padrão usados para a medição também afetam os valores dos limites de inflamabilidade. Por isso é preciso ter cuidado no uso dos dados dos limites de inflamabilidade porque podem variar muito dependendo das condições de operação em que esteja a substância. Por exemplo, o LII de um gás inflamável resultante de um vazamento em uma instalação industrial pode ser encontrado com facilidade, pois geralmente esses dados estão disponíveis às condições ambientais. Porém se for para manter uma mistura inflamável que entra em um reator a uma concentração abaixo do intervalo de inflamabilidade com certas condições de pressão e temperatura, precisa-se de um cuidado mais aprofundado, visto que os dados para essas condições podem não estar disponíveis facilmente (Mannan, 2005).

Resumindo, a determinação da inflamabilidade depende de diversas variáveis, assim uma mistura inflamável pode se tornar uma mistura não inflamável ou uma mistura não inflamável em uma mistura inflamável por uma mudança em um ou mais de alguns fatores.

2.3.1 Influencia da temperatura

Uma pesquisa em gases e vapores combustíveis feita por Zabetakis (1965), indicaram que os limites de inflamabilidade da maior parte dos combustíveis não são estáveis na mudança da temperatura. Quando a temperatura aumenta a faixa de inflamabilidade é maior, o limite inferior diminui e o limite superior aumenta. Em outras palavras, o intervalo inflamável se torna mais amplo. Consequentemente, algumas misturas ar-combustível podem virar inflamáveis por aumento da temperatura e passar de um estado não inflamável a uma temperatura inicial para um estado inflamável a uma temperatura maior. Isso pode ser representado na Figura 2.1, mostrado na linha que liga os pontos A e B (Zabetakis, 1965).

Quando uma mistura inflamável é aquecida a uma alta temperatura esta provoca uma reação que pode progredir rapidamente o suficiente para inflamar a mistura. A temperatura mais baixa na qual um material se inflama sem a presença de uma fonte de ignição é chamada de temperatura de autoignição (Zabetakis, 1965). De outra maneira, a temperatura de autoignição a ignição espontânea a uma pressão específica de uma mistura de combustível, é a temperatura em que a mistura se inflama espontaneamente em um intervalo finito de tempo, que corresponde a o tempo de atraso após da ignição (Coward e Jones, 1952). A zona de autoignição também é representada na Figura 2.1. Um estudo de Zabetakis (1965), também apresentou a TAI para misturas estequiométricas para os primeiros 10 hidrocarbonetos parafínicos que podem ser observados na Tabela 2.1. Algumas substâncias possuem uma TAI muito baixa, por exemplo, 90°C para o dissulfuro de carbono. A TAI também pode ser definida como a temperatura necessária para os elementos de um sistema combustível-ar começarem um regime explosivo (Glassman e Yetter, 2008). Esta variável está relacionada com propriedades de transporte físico envolvido na composição (Tetteh et al., 1996), é consideravelmente maior do que o ponto de ebulição e extremamente maior do que o ponto de fulgor. Assim como os limites de inflamabilidade, a temperatura de autoignição de misturas de gás é um dos parâmetros mais importantes para caracterizar riscos de acidentes e em segurança de operações com substâncias combustíveis, por isso é referência ao manuseio seguro de equipamentos e processos.

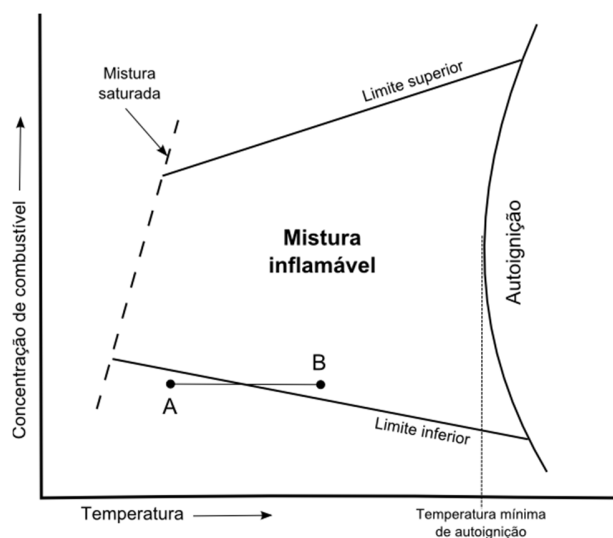


Figura 2.1. Mudança de uma mistura não inflamável para inflamável. Efeito da temperatura a uma pressão constante (Zabetakis, 1965)

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

Tabela 2.1. Temperatura de autoignição de alguns hidrocarbonetos (Zabetakis, 1965)

Se a temperatura de uma mistura inflamável para o limite superior de inflamabilidade é diminuída quando a pressão é constante, pode-se encontrar outra temperatura de modo que o limite superior de inflamabilidade coincide com o ponto de orvalho do combustível (ou de um dos constituintes da mistura). Esta temperatura é a temperatura superior do intervalo de inflamabilidade à pressão constante. Se a temperatura continua diminuindo, todas as concentrações ficam sobre a curva de equilíbrio vapor-ar (ponto de orvalho), que é uma mistura inflamável até que na curva é encontrado um ponto que coincide com o limite inferior de inflamabilidade, este ponto também corresponde aproximadamente ao *flash point* do combustível, se a pressão é 1atm. Ele pode ser visto na Figura 2.2 (Coward e Jones, 1952).

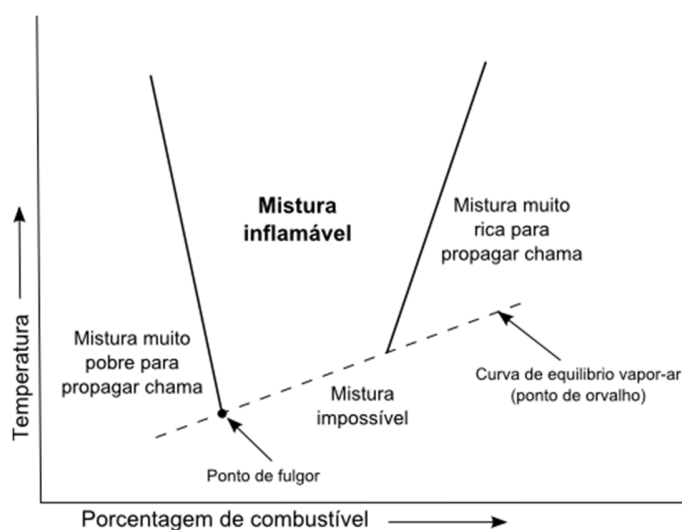


Figura 2.2. Forma geral dos limites de inflamabilidade de um combustível em ar a uma pressão constante (Coward e Jones, 1952)

Geralmente o aumento da temperatura tende a ampliar a faixa de inflamabilidade. Zabetakis et al. (1951) observaram que para a maioria dos hidrocarbonetos o LII diminui aproximadamente 8% por aumento de 100°C de temperatura na mistura. Segundo esta regra, a mistura que contém

um teor infinitesimal do combustível pode ter propagação da chama se a temperatura é elevada para cerca de 1275°C (25 +100/ 0.08), isto foi confirmado posteriormente em um relatório da *Bureau of Mines* (Zabetakis, 1965).

Os limites de inflamabilidade têm sido determinados em um amplo intervalo até a temperatura de autoignição. As maiores diferenças entre os limites de inflamabilidade e a dependência que estes tem com a temperatura, em uma ampla faixa de temperatura, são discutidos por Coward e Jones (1952). Apresentam uma dependência linear entre a concentração e a temperatura para misturas ricas e pobres. Também outros pesquisadores sustentam argumentos teóricos e experimentais para uma dependência não linear (Zabetakis et al., 1951; Baratov, 1959). A Figura 2.3 mostra resultados obtidos por Roszkowski (1891) para o limite superior em uma mistura monóxido de carbono e ar. Pode-se observar que o aumento linear a baixas temperaturas depois começa diminuir marcadamente na faixa de 200-250°C. Igualmente na Figura 2.3 mostram-se os resultados obtidos por White (1925). Nela se apresenta uma dependência linear para a mesma mistura. Da mesma maneira, uma comparação feita por Craven e Foster (1966) dos resultados obtidos por eles e os resultados reportados por Brinkley e Van Dolah (1962) para uma mistura combustível de etileno mostraram que para temperatura ambiente os dois resultados concordavam, porém para valores de temperaturas mais elevadas, na faixa de 250-300°C os resultados apresentam divergências. A causa pode ter sido tempos diferentes para manter a amostra no frasco antes de ser acesa.

Não há como estimar de forma confiável a fração de combustível que se pode oxidar antes da combustão, embora essa possibilidade seja mencionada por alguns pesquisadores. Se uma mistura é mantida no recipiente de combustão durante um tempo suficiente pode tornar-se muito pouco inflamável, de acordo com Manson e Wheeler (1920), uma mistura inflamável de metano de 18,7% com o ar torna-se não inflamável, após 5 segundos a 700 ° C. se a temperatura é maior, o tempo necessário para que uma mistura torna-se não inflamável vai sendo menor. Assim, a temperaturas elevadas a concentração do oxigênio diminui por causa da oxidação do combustível. Uma pesquisa feita por Bunev (1972) apresenta o efeito da pre-oxidação e dependência que tem o limite de inflamabilidade superior com o tempo que uma mistura combustível é mantida a certa temperatura antes da ignição. Ele encontrou que há alguma dependência com o tempo quando a temperatura é superior a 240°C e para valores menores de 240°C era praticamente independente.

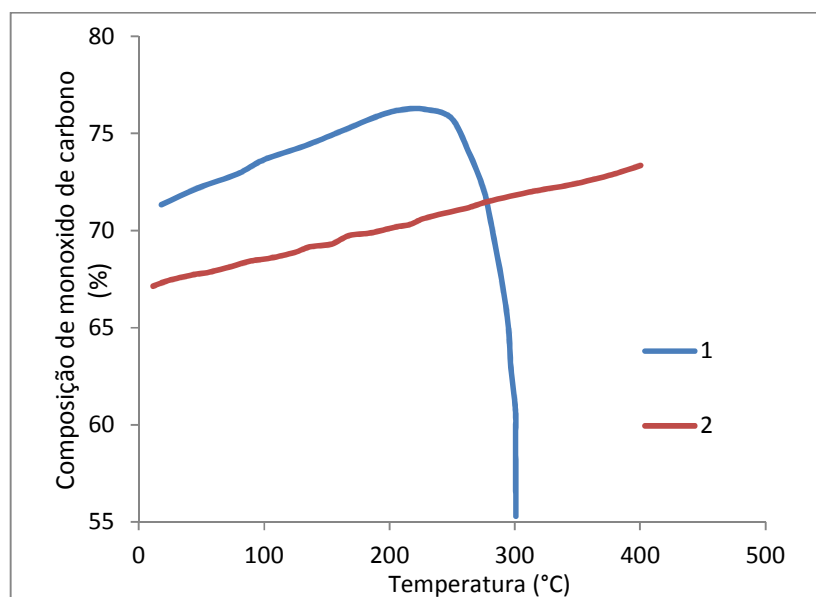


Figura 2.3. Dependência da temperatura no LSI em uma mistura de monóxido de carbono em ar. (1) segundo Roszkowski (1891). (2) segundo White (1925).

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

2.3.2 Influência da pressão

Os limites de inflamabilidade são afetados pela pressão. As mudanças nos limites quando a pressão é modificada não são simples nem uniformes, sendo específicas para cada substância. Ao reduzir a pressão o intervalo de inflamabilidade pode se estreitar, o LII aumentar e o LSI diminuir

até que os dois limites coincidam e assim a mistura torna-se não inflamável. Esse efeito mostra-se na Figura 2.4. O contrário ocorre com o aumento da pressão, com o qual a faixa de inflamabilidade se expande porque diminui o LII e aumenta o LSI. Esse efeito é muito mais acentuado no limite superior. Isto é mostrado na Figura 2.5 para o gás natural. Nos hidrocarbonetos superiores o aumento da pressão causa um aumento anormal no LSI com a presença de uma região de chamas frias (Hsieh e Townend, 1939). Porém, o aumento da pressão nem sempre amplia a faixa de inflamabilidade, em alguns casos pode reduzir (Mannan, 2005).

Segundo Shu et al. (2002) apud Zhao (2008), a pressão só tem um ligeiro efeito sobre o LII, exceto para pressões baixas (<6,661 kPa) nas quais as chamas não se propagam, enquanto o LSI aumenta consideravelmente quando aumenta a pressão. Assim, para um determinado valor da temperatura, o LSI aumentará quando a pressão aumentar, porém o LII só terá uma leve variação.

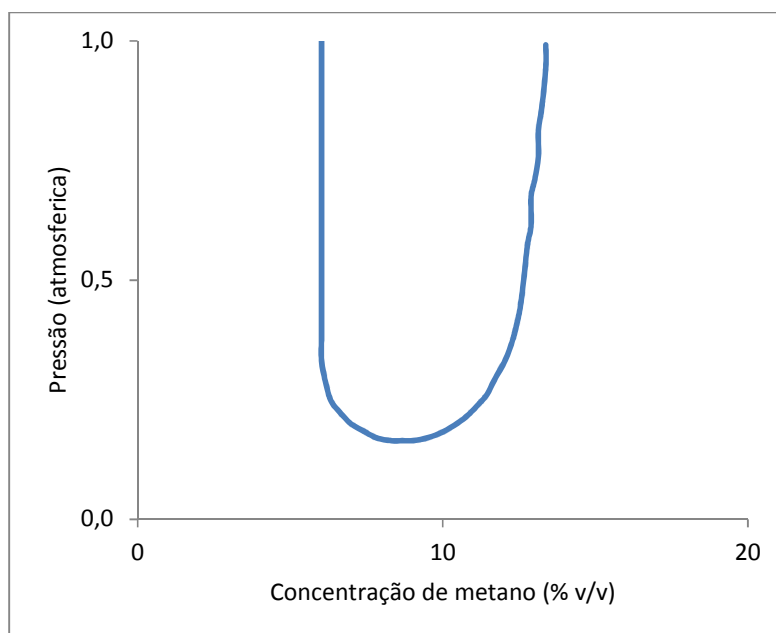


Figura 2.4. Efeito da pressão nos limites de inflamabilidade no ar. (Coward e Jones, 1952)

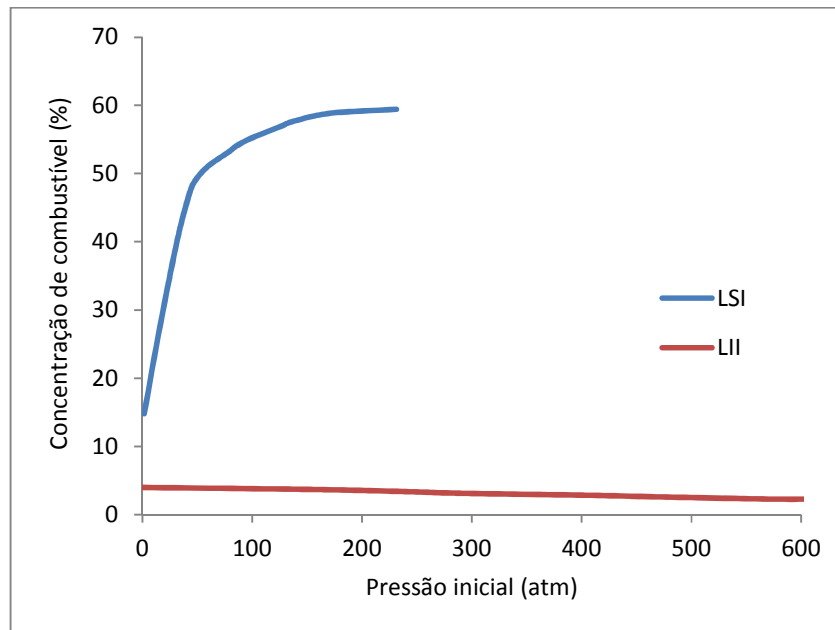


Figura 2.5. Efeito das altas pressões nos limites de inflamabilidade (Zabetakis, 1965)

Trabalho feito pelos pesquisadores Gibbon et al. (1994) para um número limitado de solventes encontrou-se que ao aumentar a pressão aumenta o LSI, mas inesperadamente o LII também aumentou. Segundo Lovachev et al. (1973), para pressões inferiores à pressão atmosférica, os limites de inflamabilidade atingem a certa pressão crítica a qual representa o limite inferior para esse tamanho do recipiente. Para uma pressão maior à atmosférica os limites de inflamabilidade têm diversos comportamentos (Coward e Jones, 1952), geralmente aumenta os intervalos dos limites de inflamabilidade, porém há outras misturas que apresentam um comportamento oposto. Com alguns outros combustíveis, o intervalo de inflamabilidade tem comportamento variável, primeiro a faixa de inflamabilidade diminui e depois aumenta. Resumindo, o efeito da pressão sobre os limites de inflamabilidade são muito menos previsíveis que o efeito da temperatura. Assim, o aumento da pressão pode causar em alguns casos diminuição do LII e em outros casos causar um aumento deste.

2.3.3 Influência da energia de ignição

Uma mistura inflamável incapaz de ter uma ignição espontânea deve ser acesa desde uma fonte externa. Essa fonte deve ter a energia suficiente para garantir a propagação sustentada da

chama. A energia de ignição é a energia fornecida a uma mistura inflamável por uma fonte de ignição capaz de elevar um volume da mistura a uma temperatura requerida para dar origem a uma chama contínua através do restante da mistura. Então, a ignição de uma mistura inflamável de gás-ar por uma fonte de ignição elétrica só é possível se esta fonte de ignição tem uma energia necessária. Há uma energia mínima de ignição (EMI) que geralmente se produz perto da composição estequiométrica. Os valores de EMI para algumas substâncias são apresentadas na Tabela 2.2.

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

Tabela 2.2. Energia mínima de ignição para algumas substancias (Mannan, 2005)

Geralmente as misturas inflamáveis de gás ou vapor precisam de uma energia de ignição para iniciar uma combustão. As composições de uma mistura inflamável que depende da intensidade da fonte de ignição para poder queimar são definidas como limites de ignição, ao contrário dos limites de inflamabilidade que são independentes da intensidade da fonte de ignição. A maioria das misturas inflamáveis podem ser acesas por uma faísca que tem um conteúdo de energia relativamente pequeno (1 a 100 mJ) mas a uma densidade de potência grande (maiores a 1 megawatt/cm³) (Zabetakis, 1965).

Analisando mais profundamente a área de não-inflamabilidade observa-se que algumas reações exotérmicas ocorrem nas proximidades da fonte de ignição e liberam calor para fornecer luz e geram pressões (Brandes e Ural, 2008). Quando uma mistura de gás é submetida a uma fonte de ignição e como resultado aparecem chamas que rapidamente extintas, assume-se que essa mistura esteja dentro do intervalo de ignição o que é definido pelos limites inferior e superior de ignição (Vidal et al., 2004). O intervalo de ignição é sempre maior do que o intervalo de

inflamabilidade, o limite inferior de ignição é inferior ao limite inferior de inflamabilidade e o limite superior de ignição é maior que o limite superior de inflamabilidade (Marmentini, 2010). Na área perto do limite de ignição a combustão é incompleta, a chama começa a ser propagada, mas se auto-extingue em algum momento antes de ser completamente consumida a mistura não queimada (Brandes e Ural, 2008). Os limites de ignição dependem da energia fornecida pela fonte de ignição e não com base apenas no combustível, temperatura e pressão, como os limites de inflamabilidade. Para uma melhor interpretação entre os limites de ignição e os limites de inflamabilidade, é conveniente marcar os limites de ignição em função da energia da fonte de ignição.

2.3.4 Influencia da concentração de oxigênio e diluentes

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

O conteúdo de oxigênio também desempenha um papel importante para a determinação dos limites de inflamabilidade. Geralmente, os limites inferiores de inflamabilidade para diferentes concentrações de oxigênio são quase iguais aos limites inferiores de inflamabilidade no ar, pois o LII é uma condição pobre em combustível e qualquer excesso de oxigênio irá agir simplesmente como um diluyente. Assim, os valores do LII não mudam para uma atmosfera de 100% de oxigênio, embora o LSI aumente sensivelmente quando aumenta o teor de oxigênio (Zhao, 2008), esse efeito é mostrado na Tabela 2.3. Quando se diminui a concentração de oxigênio no ar, o LII e o LSI vão convergir em um ponto no qual a concentração é chamada de concentração mínima de oxigênio (CMO). Para uma concentração menor que a CMO as chamas não se propagam, mesmo que a energia da fonte de ignição seja grande demais. Um exemplo do comportamento dos limites de inflamabilidade quando há uma variação na concentração de oxigênio é apresentada na Figura 2.6 para uma mistura metano-oxigênio-nitrogênio (Zabetakis, 1965). Nesta figura ilustra-se o efeito do teor de oxigênio nos limites de inflamabilidade da mistura, em que se pode observar que o teor

mínimo de oxigênio está por volta de 12%. O aumento do teor de oxigênio reduz a energia de ignição e a distância extinção das misturas metano-nitrogênio-oxigênio (Mannan, 2005).

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

Tabela 2.3. Comparação dos limites de inflamabilidade em ar e em oxigênio (Carvalho Júnior e McQuay, 2007)

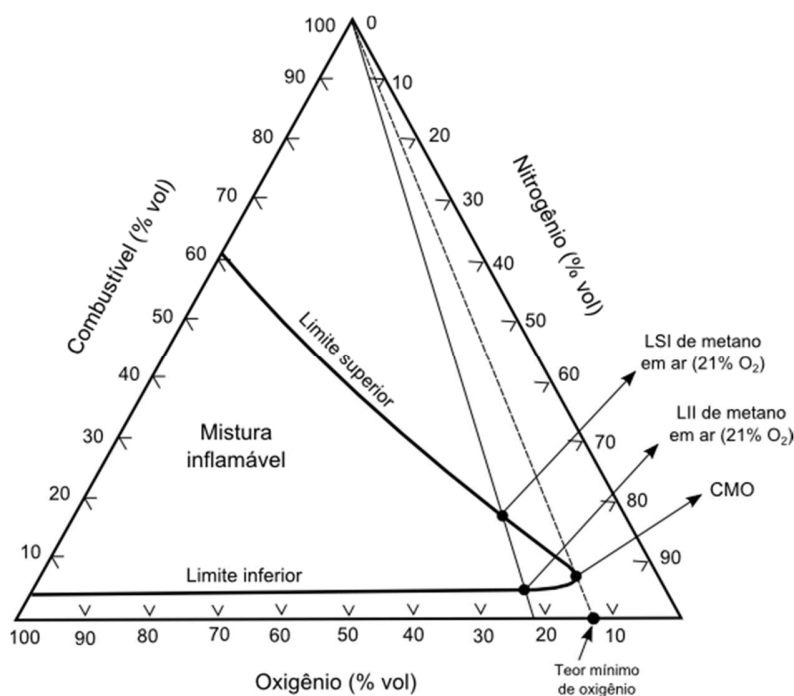


Figura 2.6. Diagrama de inflamabilidade com variação da concentração de oxigênio (Zabetakis, 1965)

Os aditivos inertes, ou seja, substâncias que não são combustíveis nem oxidantes, são usados para o controle de fogo e explosões. Estes aditivos são adicionados nas misturas inflamáveis para tentar obter outra nova mistura que fique fora da faixa de inflamabilidade. Assim, os limites de inflamabilidade também são afetados por gases inertes como o nitrogênio, dióxido de carbono ou vapor. A Figura 2.7 mostra o efeito dos gases inertes para o metano. O conteúdo mínimo do gás inerte para remover a inflamabilidade de algumas substâncias no ar é apresentado na Tabela 2.4. Pode-se observar que o dióxido de carbono causa maior estreitamento na faixa de inflamabilidade que o nitrogênio. Para muitas misturas inflamáveis, essa mistura pode se tornar não inflamável por meio da adição de aproximadamente 30% de dióxido de carbono ou aproximadamente 40% de nitrogênio (Mannan, 2005). Também há limites de inflamabilidade para a combustão em 100% de oxigênio. Em geral, o LII de um gás inflamável é quase o mesmo em oxigênio e no ar, mas o LSI é maior no oxigênio. Assim, o intervalo de inflamabilidade no oxigênio é mais amplo que no ar.

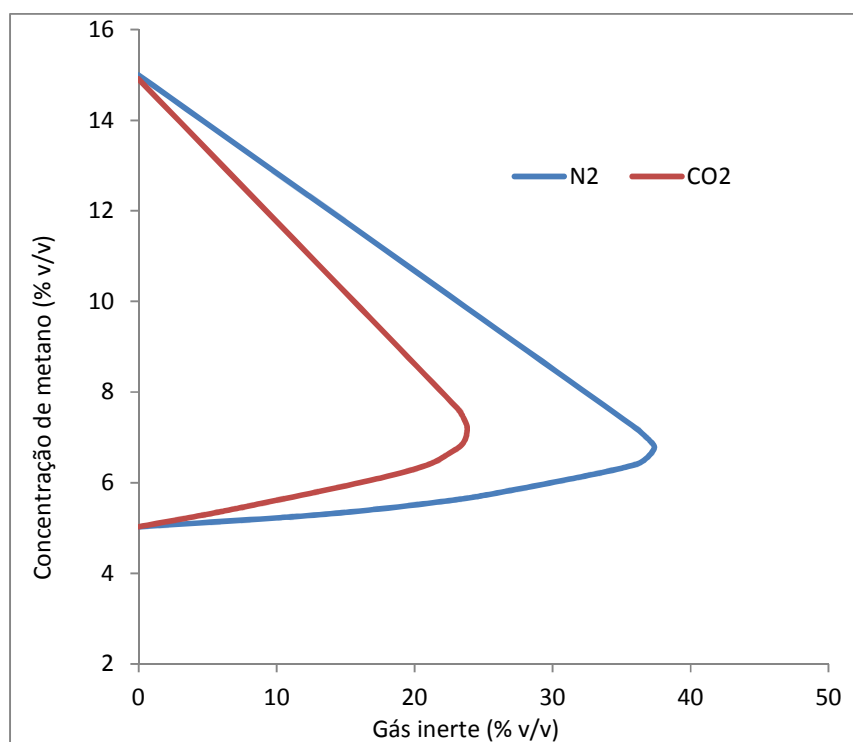


Figura 2.7. Efeito dos gases inertes nos limites de inflamabilidade do metano (Zabetakis, 1965)

Substancia	Nitrogênio (% v/v)	Dióxido de carbono (% v/v)
Metano	38	24
Etano	46	33
Propano	43	30
n-Butano	41	28
n-Pentano	43	29
n-Hexano	42	29
Etileno	50	41
Propileno	43	30
Benzeno	45	32

Tabela 2.4. Mínimo teor de gás inerte para suprimir a inflamabilidade de algumas substâncias no ar (Mannan, 2005)

Misturas inflamáveis podem ser formadas por acidente ou projeto. Quando são formadas a partir de acidentes é desejável para reduzir a concentração de combustível adicionar rapidamente ar ou gás inerte suficiente para atingir uma mistura não inflamável, em algumas circunstâncias pode ser possível aumentar a concentração de combustível para produzir também uma mistura não inflamável (Zabetakis, 1965). Operar acima do limite superior de inflamabilidade não é uma prática muito comum, mas só é permitida depois de uma análise de risco adequada e a implementação de medidas de segurança (Coward e Jones, 1952).

Em princípio, um risco de explosão de um gás pode ser eliminado ou pela remoção de toda a mistura inflamável ou todas as fontes de ignição. No entanto, isso nem sempre é prático, já em muitas operações industriais requerem a presença de misturas inflamáveis e fontes de ignições reais ou potenciais. Portanto, precauções especiais devem ser tomadas para minimizar os danos que resultariam se um incêndio acidental viesse ocorrer. Uma dessas precauções envolve o uso de atuadores explosivos tentando adicionar um material inerte a uma reação para que a reação explosiva seja suprimida antes que ocorra dano estrutural. A Figura 2.8 mostra como a pressão varia com ou sem a precaução tomada, a adição de gás inerte é iniciada quando o aumento da pressão excede certo valor. A pressão aumenta momentaneamente após a adição de gás inerte, mas depois a pressão cai rapidamente onde a combustão do gás é suprimida (Zabetakis, 1965).

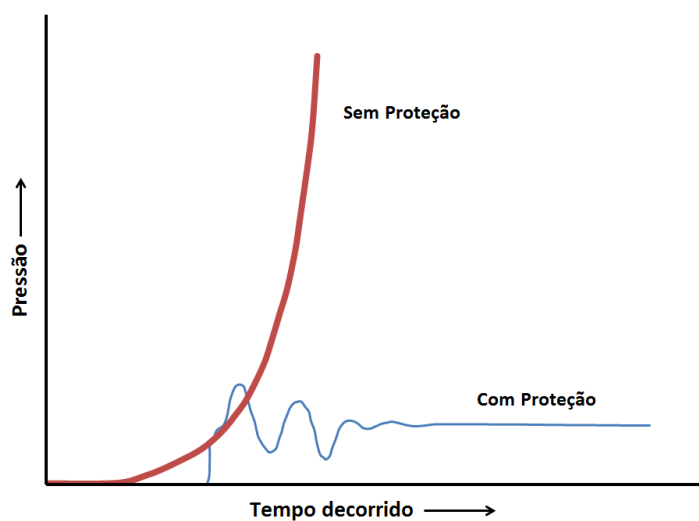


Figura 2.8. Variação da pressão após a ignição de uma mistura inflamável em um recinto protegido ou desprotegido (Zabetakis, 1965)

2.3.5 Influencia da direção de propagação da chama

Sempre é tema de discussão o efeito da convecção nos limites de inflamabilidade e mais propriamente a diferença que tem com a propagação da chama para cima e para baixo. Em geral é aceito que a convecção ajuda na propagação da chama para cima do tubo ampliando o intervalo de inflamabilidade (Egerton e Pawling, 1948). Penner e Mullins (1959) acreditam que a velocidade da combustão aumenta quando a direção do fluxo de calor convectivo coincide com a direção da propagação da chama. Por outro lado, as misturas que não são inflamáveis na ausência de convecção podem ter propagação da chama quando a convecção aparece (Lovachev et al., 1973). Alguns outros pesquisadores consideram que a convecção desempenha um papel negativo na propagação da chama (Lovachev et al., 1973), afirmam que se são reduzidos os fatores que geram a convecção é possível que o intervalo de inflamabilidade aumente. A convecção é uma das principais razões para o aparecimento de um limite superior de pressão num recipiente fechado (Babkin e V'Yun, 1972)

A diferença entre os valores dos limites com a propagação para cima ou para baixo também é exposto por Drozdov e Zel'dovich (1943), que afirmam que essa diferença é devida às velocidades diferentes da chama e a transferência de calor para as duas direções da propagação. Linnett e

Simpson (1957) acreditam que a superfície de uma chama de propagação para cima sob a ação de convecção é maior e a velocidade da chama é correspondentemente superior à propagação descendente. Para Lewis e Von Elbe (1987), a diferença dos limites segundo a direção da propagação da chama se explica no conceito do alongamento da chama, a propagação ascendente sofre menor alongamento e conseqüentemente pode-se propagar em uma mistura mais diluída.

À medida que a chama se aproxima do limite, a sua velocidade diminui e torna-se menor do que a de convecção. Por consequência, perto dos limites a convecção pode ter um efeito predominante no comportamento da chama, em sua forma, em sua estrutura, em sua velocidade de propagação em várias direções, etc. Coward e Brinsley (1914), e outros investigadores descobriram que a chama torna-se flutuante perto dos limites e altera a sua forma, que se torna semelhante a uma nuvem de gás aquecido. Aliás, também há outros dois aspectos do comportamento da chama por causa da convecção. A convecção pode deslocar a chama para algum extremo do frasco como um fluxo de acompanhamento dando uma falsa impressão de propagação. A convecção pode contribuir também para a combustão, transportando a chama livre para a parede onde ela irá falhar devido a perdas de calor (Lovachev et al., 1973).

Antigamente, alguns pesquisadores demonstraram que os limites de inflamabilidade são mais amplos com a propagação da chama para cima que com a propagação da chama para baixo. Depois se mostrou que para a propagação da chama na direção horizontal os valores os limites de inflamabilidade estão entre os valores da propagação para cima e para baixo (Britton, 2002). Perto dos limites de inflamabilidade a chama não pode viajar para baixo porque a flutuabilidade cria uma corrente convectiva para cima, mas é possível uma propagação para cima, isto porque a flutuabilidade ajuda na propagação. Assim, para estudos da combustão se prefere a propagação para baixo, pois não há efeitos da flutuabilidade. Portanto a propagação para cima é mais recomendável para a segurança industrial (Babrauskas, 2003). A Tabela 2.5 mostra que os valores do LSI são mais afetados pela direção da propagação (as diferenças estão dentro da dispersão dos dados experimentais) (White, 1925).

Mistura	Direção	LII (%vol)	LSI (%vol)
Metano-ar	Para cima	5,35	14,85
	Horizontal	5,4	13,95
	Para baixo	5,95	13,35
Pentano-ar	Para cima	1,42	8,0
	Horizontal	1,44	7,45
	Para baixo	1,48	4,64
Benzeno-ar	Para cima	1,45	7,45
	Horizontal	1,46	6,65
	Para baixo	1,48	5,55

Tabela 2.5. Efeitos da direção nos limites de inflamabilidade (White, 1925)

Lewis e Von Elbe (1987), enfatizam que a determinação experimental dos limites de inflamabilidade tem sido mais confiável para propósitos práticos, também ilustram o efeito da direção da propagação da chama, em que a convecção desempenha um papel importante porque as correntes da convecção que são geradas têm a capacidade de extinguir a chama. A extinção pode ser causada pelo alongamento da chama, pois as chamas com velocidade baixa, como ocorre no limite de inflamabilidade, são suscetíveis a alongar-se e conseqüentemente a extinguir-se. Este efeito concorda com a faixa mais estreita de inflamabilidade com a propagação para baixo que com a propagação para cima.

2.4 Determinação dos limites de inflamabilidade

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

2.4.1 Método experimental

Os limites de inflamabilidade são obtidos experimentalmente determinando as composições de combustível-ar. A mistura é submetida a uma fonte de ignição a uma temperatura em que a

chama se propaga, são obtidos dados para os limites inferior e superior de inflamabilidade, de modo a caracterizar o limite percentual da mistura quando o oxidante está em excesso, e após, determinar o percentual da mistura quando o combustível está em excesso.

Décadas atrás, o *U.S. Bureau of Mines* (agora chamado de *Pittsburgh Research Laboratories*) realizou extensos testes de inflamabilidade a um grande número de combustíveis e publicou limites de inflamabilidade na literatura. Estes dados estão incluídos praticamente em todos os códigos, normas, textos e livros (Brandes e Ural, 2008).

Resultados de inumeráveis testes realizados por diferentes pesquisadores para a determinação da inflamabilidade ao longo do tempo mostram que esses valores dos limites são dependentes do dimensionamento dos aparelhos de ensaios (Britton, 2002). Por exemplo, Coward e Jones (1952) usaram um tubo cilíndrico de 5 cm de diâmetro para determinar os limites de inflamabilidade de diferentes gases e vapores, mas posteriormente Zabetakis (1965) sugeriu que esse diâmetro é pequeno para a determinação da inflamabilidade dos hidrocarbonetos halogenados. Assim, o tamanho dos tubos utilizados na determinação dos limites de inflamabilidade tem uma relação entre pressão e limites de inflamabilidade, quando o tamanho do vaso diminui, o efeito da pressão sobre os limites de inflamabilidade começam a ser mais importante (Marmantini, 2010).

Pesquisa feita por Takahashi et al. (2003) para a determinação dos limites de inflamabilidade do metano e do propano foi realizada usando diferentes frascos de combustão esféricos e cilíndricos, com variação no tamanho. Essa pesquisa concluiu que: para frascos cilíndricos de altura relativamente pequena, os limites de inflamabilidade são determinados pelo efeito do resfriamento nas paredes dos frascos, além da acumulação do gás quente logo abaixo do topo do frasco. À medida que a altura e o diâmetro do cilindro aumentam esses efeitos serão insignificantes. Na Figura 2.9 mostra-se a relação dos limites de inflamabilidade do metano na variação do tamanho do frasco (Takahashi et al., 2003).

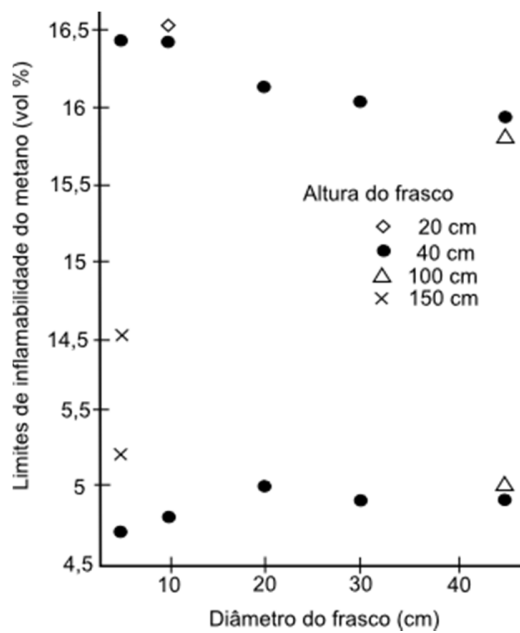


Figura 2.9. Limites de inflamabilidade do metano em frascos de diferentes tamanho (Takahashi et al., 2003)

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

Atualmente existe na literatura um grande número de dados de pesquisa encontrados dos limites de inflamabilidade do combustível puro e em menor grau para a mistura de combustível. Os critérios utilizados para determinar esses limites de inflamabilidade são o critério visual e o julgamento de aumento de pressão. A Figura 2.10 mostra as normas utilizadas para a determinação do limite inferior de inflamabilidade (LII), o limite superior de inflamabilidade (LSI) e do limite de concentração de oxigênio (LCO).

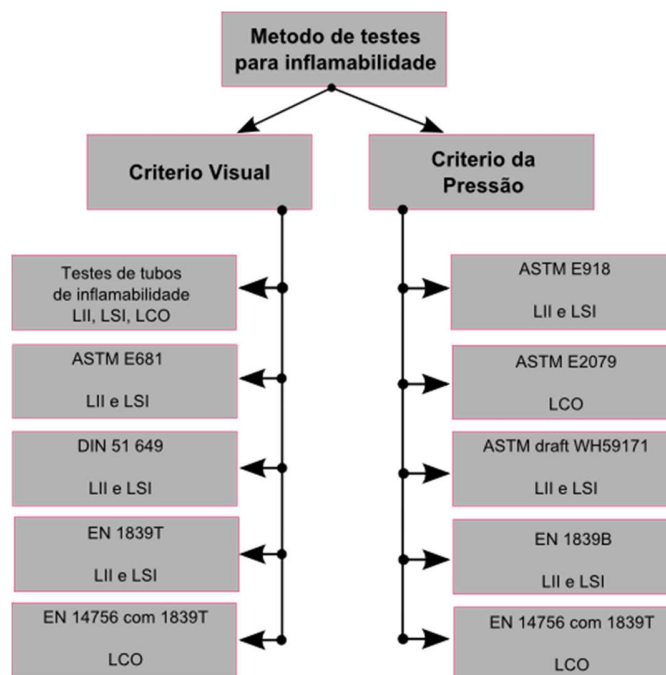


Figura 2.10. Métodos de testes de inflamabilidade (Coronado et al., 2012).

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials* ASTM) adotou três métodos para determinar os limites de inflamabilidade, são eles: o ASTM E681 (ASTM, 1985), o ASTM E2079 (ASTM, 2001) e o ASTM E918 (ASTM, 2011). Estes diferem na forma e tamanho do recipiente da combustão, na intensidade da fonte de ignição e no critério de identificação da inflamabilidade (critério visual ou critério do aumento da pressão). Do mesmo modo, na Europa os dois os métodos padrões para a determinação de inflamabilidade são o DIN 51649 (DIN, 1986) e o EN 1839 (DIN, 2004) (subdividido em EN1839T e EN 1839B), nos quais as diferenças também estão na forma e tamanho do frasco, na potência e localização da faísca e no critério de identificação dos limites de inflamabilidade. Uma das principais diferenças entre os padrões utilizados são os aparelhos utilizados para determinação dos limites de inflamabilidade. Em padrões europeus um cilindro vertical é usado onde os volumes são muito menores que o recipiente esférico usado no padrão norte-americano. Por exemplo, a DIN 51649 requer um cilindro de diâmetro 60 milímetros e volume de 0,85L, da mesma forma, o padrão EN 1839 usa um cilindro de diâmetro 80 milímetros e um volume de 1,5L, enquanto os recipientes esféricos da ASTM são de 5L ou 12L com um diâmetro interior de 222 milímetros e 295 milímetros, respectivamente. Os volumes de 12L são usados para combustível que mostra uma grande zona de transição entre as áreas inflamáveis e não inflamáveis (Brandes e Ural, 2008)

Diferentes países usam padrões diferentes que implicam resultados diferentes dos valores dos limites de inflamabilidade, isso cria um problema para as empresas, pois muitas vezes têm dificuldades em selecionar o maior valor para a sua aplicação adequada. Quatro aparelhos diferentes e procedimentos para a determinação dos limites de inflamabilidade são aceitos internacionalmente. O método mais conhecido é o indicado por a *U.S. Bureau Mines* no qual anos atrás foram determinados uma grande quantidade de valores de inflamabilidade utilizando um cilindro de vidro vertical onde a fonte de ignição é uma faísca ou uma chama piloto e a inflamabilidade era julgada por o critério visual. Para a norma ASTM E681 o recipiente de combustão é um frasco de vidro esférico e a fonte de ignição é uma faísca no centro da esfera produzida por dois eletrodos, aqui o critério visual determina a inflamabilidade. A outra norma padrão que descreve o método para a determinação de inflamabilidade é a DIN 51649, aqui é usado um tubo de vidro vertical, dois eletrodos são a fonte de ignição localizada na parte inferior do tubo. Em este método a determinação dos limites de inflamabilidade é pelo critério do desprendimento da chama desde a fonte de ignição. O quarto método conhecido, a norma ASTM E918, também usa como frasco de combustão um recipiente esférico de 20 litros com dois eletrodos para provocar a faísca como fonte de ignição. Em este método a inflamabilidade é determinada por o aumento da pressão registrada, ou seja, a pressão da explosão dever exceder um determinado valor.

A fonte de ignição também desempenha um papel importante, por isso cada norma permitiu algumas fontes de ignição. A norma europeia EN 1839 permite ao sistema de ignição de centelha de indução e o sistema de ignição de fio fusível. A norma americana permite da mesma forma o sistema de ignição de fio fusível além do sistema de ignição do arco elétrico direto.

Assim, na tentativa por padronizar os métodos usados para a determinação de inflamabilidade, a comissão europeia TC 305 recomenda o uso dos aparelhos com o tubo de vidro da norma DIN 51649 e a ASTM E918 da esfera de aço de 20L devido à grande quantidade de dados determinados em esses aparelhos. Um estudo feito por De Smedt et al. (1999), comparou estes dois métodos, tentando encontrar uma maneira de converter os dados de um aparelho para o outro. Esse estudo de comparação entre os dois métodos aceitados internacionalmente para a determinação dos limites de inflamabilidade de gases a pressão atmosférica e temperatura ambiente encontraram diferenças significativas (perto de 1 % vol) no limite superior de inflamabilidade para os hidrocarbonetos testados. De Smedt et al. (1999) propõem um novo critério para criar um acordo dos resultados obtidos pelos dois métodos.

Assim, os métodos para a determinação dos limites de inflamabilidade são divididos em duas categorias principais:

- Método do critério visual.
- Método do aumento da pressão.

As Figura 2.11 e Figura 2.12 mostram, por exemplo, dois esquemas que representam um dispositivo para a determinação de inflamabilidade pelo critério visual e pelo critério de aumento da pressão, respectivamente. A Figura 2.13 mostra fotografias de 4 diferentes dispositivos para a determinação experimental dos limites de inflamabilidade.

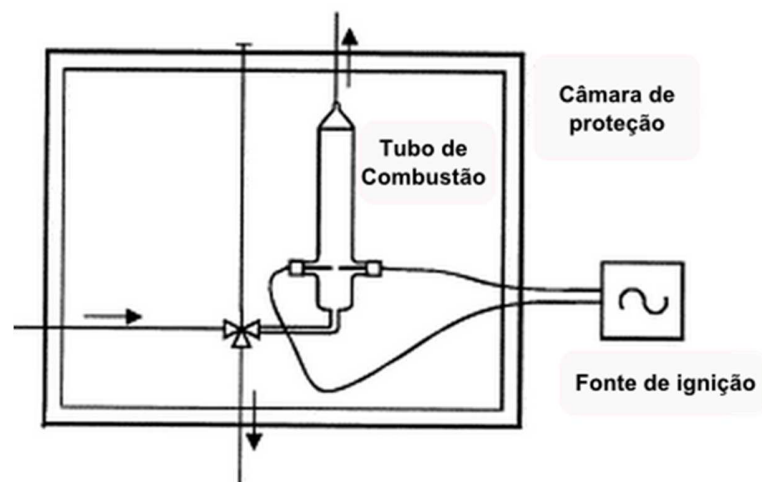


Figura 2.11. Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma DIN 51649.
Determinação pelo critério visual. (De Smedt et al., 1999)

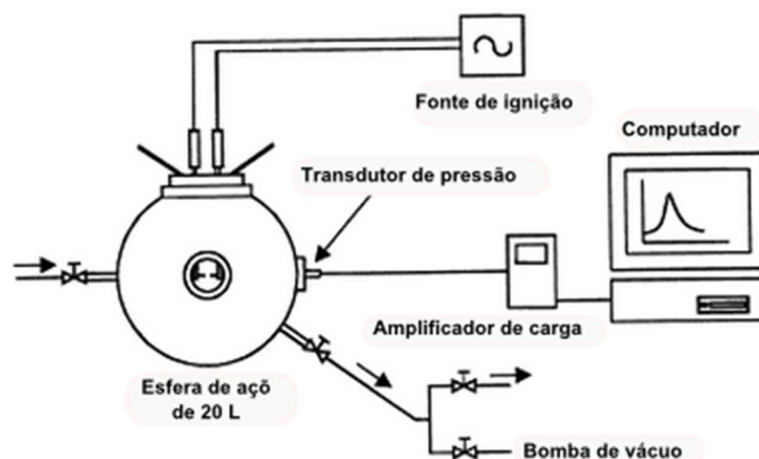


Figura 2.12. Esquema do dispositivo de inflamabilidade segundo a norma ASTM E918.
Determinação pelo critério de aumento da pressão (De Smedt et al., 1999)

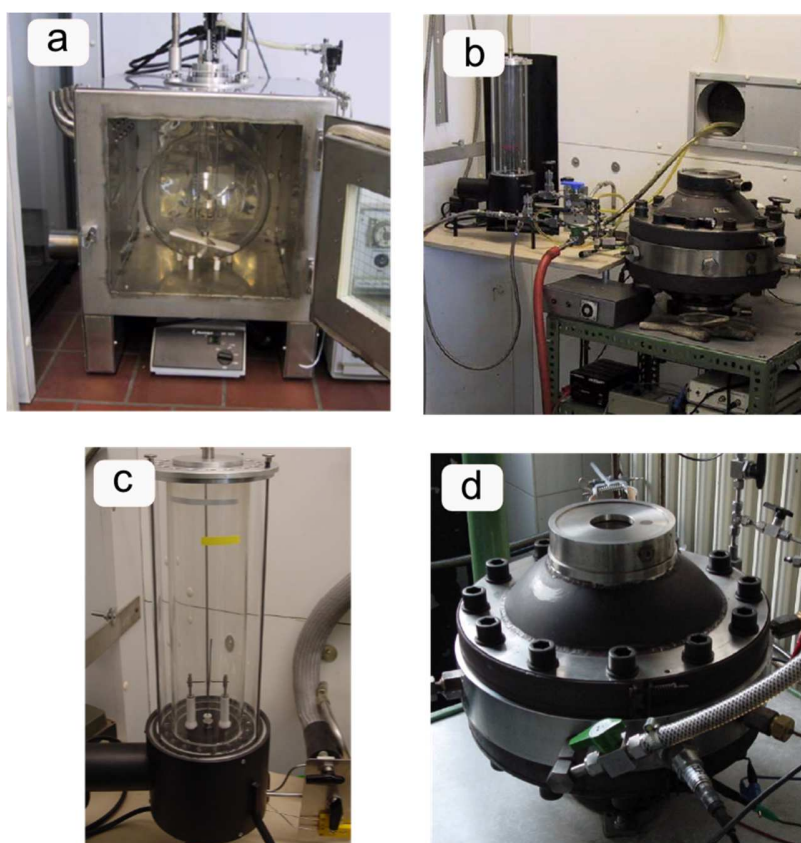


Figura 2.13. Dispositivos padrões de dterminação experimental dos limites de inflamabilidade.
(a) ASTM E681; (b) DIN 51649; (c) EN 1839 T; (d) EN 1839 B (SAFEKINEX, 2006)

2.4.1.1 Critério visual

No método por critério visual, a inflamabilidade é considerada pela observação visual, de modo que os recipientes da mistura são transparentes, mas incapaz de suportar a carga produzida pela deflagração completa, de modo que o recipiente é ventilado para evitar aumento excessivo da pressão.

O método visual é inerentemente subjetivo, porque sobre o limite de inflamabilidade da mistura são chamas finas não contínuas. Além disso, qualquer observador não consegue distinguir a propagação da chama devido ao movimento de combustão autossustentável, do movimento da chama devido ao efeito conhecido como *Buoyant Rise* ou do movimento da chama devido ao fluxo de convecção induzido pela ventilação de descarga. Portanto, uma prática comum é a obtenção de um registro de vídeo de alta velocidade de cada teste.

O padrão europeu e padrão americano também têm algumas diferenças nos critérios visuais. O padrão EN 1839 fornece dois critérios visuais, o primeiro é chamado de "desprendimento da chama". Este critério requer que o movimento ascendente da chama da ignição tenha uma separação de pelo menos 10 cm. O segundo critério utilizado por este padrão europeu exige que a auréola causada pela combustão, quando a faísca é contínua, deve chegar ao topo do tubo ou a uma altura não inferior de 24 centímetros. A Figura 2.14 mostra esquematicamente a interpretação desses critérios.

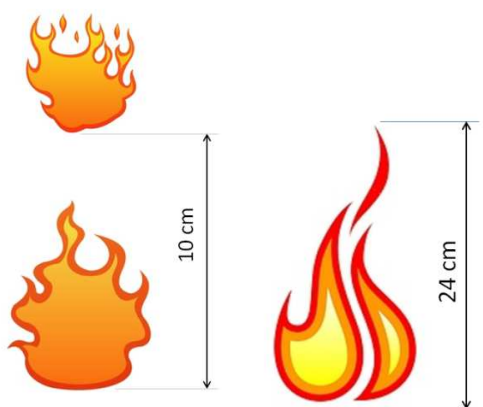


Figura 2.14. Critério de liberação de chama ou auréola para proclamar uma mistura inflamável de acordo com a EN 1839

Da mesma forma, o padrão americano ASTM E681 também tem dois critérios visuais para a determinação de inflamabilidade. O primeiro diz que ao considerar uma mistura inflamável em uma garrafa de 5L, a frente da chama deve se mover para cima e para fora se afastando da fonte de ignição para as paredes do recipiente esférico ou, pelo menos, 13 milímetros a partir da parede. O segundo critério é aplicado para o recipiente de 12L. Nestes casos deve-se observar que a propagação da frente de chama se move para cima e para os lados a partir da fonte de ignição ao longo de um arco que é maior do que um ângulo de 90° medido a partir do ponto de ignição para as paredes do recipiente. A chama deve ser contínua através das paredes da garrafa ao longo das setas como mostrado na Figura 2.15.

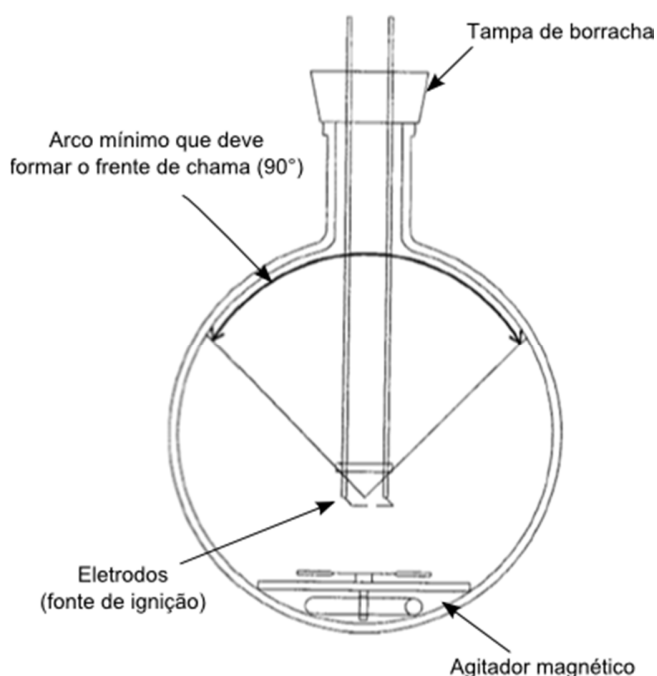


Figura 2.15. Frasco de teste para determinação dos limites de inflamabilidade segundo ASTM E681

2.4.1.2 Critério do aumento da pressão

Neste método, o tamanho do recipiente é determinante, por conseguinte, não é permitido testar em recipientes pequenos. Por exemplo, a norma europeia EN 1839 não permite ensaios em recipientes menores de 5L. Segundo Takahashi et al. (2003), se o recipiente for grande o suficiente,

os valores experimentais dos limites de inflamabilidade podem aproximar-se a valores que seriam obtidos em um espaço aberto.

Para o método do aumento da pressão, os recipientes utilizados por este método são projetados para suportar a pressão de carga máxima da explosão e geralmente são construídos a partir de metal, alguns gabinetes são construídos com janela de observação. É feito em frascos esféricos com a fonte de ignição localizada no centro do frasco, geralmente de aço. Este método, para determinação dos limites de inflamabilidade consiste no aumento de pressão entre 3% e 7% da pressão inicial. Burgess et al. (1982) publicaram dados de um frasco esférico de 25,5 litros, o qual incorporou o critério de aumento da pressão de 7%, enquanto Cashdollar et al. (2000) publicaram dados para frascos de 20 e 120 litros, com o critério de pressão de 3% e 7%.

De Smedt et al. (1999) apresentam uma comparação entre as normas DIN 51649 (critério visual) e a ASTM E918 (critério de um aumento da pressão), mostrando correlações lineares dos limites de inflamabilidade entre estas duas normas, sendo possível converter dados dos limites de inflamabilidade de uma norma para a outra. Nessa pesquisa, também se mostra que se o critério de pressão mínimo reduz em 1% os valores dos limites de inflamabilidade aproximam aos valores encontrados pela norma DIN 51649, justificando que o motivo da diminuição do valor de corte no critério do aumento da pressão é devido a que a chama se propaga para cima, reagindo somente a mistura que está acima da fonte de ignição. Concluindo que o valor de 7% é um valor muito alto e é escolhido um valor de 2% como o critério de corte para a determinação da inflamabilidade.

2.4.2 Metodologias para prever os limites de inflamabilidade

As características de inflamabilidade de substâncias químicas são muito importantes para considerações de segurança no armazenamento, processamento e manuseio. Essas características, que incluem o ponto de inflamação, a temperatura de autoignição, e os limites superior e inferior de inflamabilidade, são algumas das especificações de segurança mais importantes que devem ser consideradas na avaliação do potencial de risco de inflamabilidade de uma substância química. Idealmente, são necessários os dados experimentais dos limites de inflamabilidade das substâncias, porém geralmente são escassos, são difíceis de obter, ou em alguns casos eles não existem, principalmente nas condições em que as substâncias estão sujeitas aos processos industriais. Assim,

quando os valores experimentais não estão disponíveis, deve ser usados métodos de previsão para estimar a inflamabilidade. Por isso, para as condições nas quais não existem dados de inflamabilidade experimentais, alguns pesquisadores desenvolveram equacionamentos e modelos para poder prever esses limites de inflamabilidade necessários para a segurança. Esses modelos são geralmente derivações teóricas de resultados experimentais.

Geralmente, as metodologias de cálculo para a determinação dos limites de inflamabilidade são feitas de três maneiras diferentes:

- Os modelos termodinâmicos para o combustível puro ou mistura.
- Estimar velocidade da chama envolvendo teorias de combustão
- Os modelos semi-empíricos, geralmente dependem do conhecimento das propriedades, como calor de combustão, do ponto de fulgor ou da fração de volume de combustível em uma mistura de proporções estequiométricas.

Por causa da não linearidade das propriedades térmicas se tem uma maior dificuldade em aplicar a teoria de chama para o cálculo de inflamabilidade (Ma, 2011). Segundo Ma (2011), embora haja bancos de dados com correlações polinomiais para as propriedades térmicas de algumas substâncias, como as disponibilizadas por o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology, NIST) ou em alguns manuais de propriedades químicas de autores como Yaws (1998), esses dados não são fáceis de se obter por cálculos manuais. Portanto uma aproximação de um valor meio é geralmente usada.

Pode-se encontrar na literatura, de maneira empírica, que as concentrações nos limites inferior e superior de inflamabilidade são aproximadamente a metade e duas vezes a concentração estequiométrica de uma mistura inflamável, respectivamente. Portanto, pode-se deduzir que a concentração estequiométrica de tal mistura encontra-se entre o LII e o LSI, assim como demonstra as relações empíricas de Jones apresentadas por Albahri (2003).

$$LII = 0,55C_{est} \quad (2.1)$$

$$LSI = 1,5C_{est} \quad (2.2)$$

onde C_{est} é a concentração estequiométrica do produto inflamável para uma combustão completa no ar. Esta regra empírica entre o LII e o LSI com a relação estequiométrica mostra uma maior confiabilidade na estimativa do limite inferior, enquanto erros significativos são observados nos valores do limite superior (Ramiro e Aísa, 1998). Além disso, essas relações são apenas aproximadas não é aplicável para os compostos de baixo peso molecular (Sheldon, 1984), o que demonstra a necessidade de métodos de predição mais precisos.

Bodurtha (1980) e Crowl e Louvar (2001) apud Albahri (2003), também apresentaram uma estimativa grosseira da LII no ar, o qual pode ser obtido usando a seguinte regra empírica desenvolvida por Spakowski.

$$LII = -\frac{4354}{\Delta H_{comb}} \quad (2.3)$$

onde ΔH_{comb} é o calor de combustão superior em kJ/kmol e o LII é o volume em porcentagem.

Igualmente, Britton (2002) desenvolveu um método para calcular o LII para um combustível puro no ar sob condições atmosféricas utilizando o calor da combustão como um parâmetro. Ele propõe a seguinte equação (Vidal et al., 2004).

$$LII = c_0 * \frac{S}{\Delta H_{comb}^2} \quad (2.4)$$

onde S é a relação de oxigênio para combustível, c_0 é uma constante com base em metano, que tem o menor calor de oxidação de um hidrocarboneto. Segundo Vidal et al. (2004), os valores destas constantes são:

$$c_0 = 9,216 * 10^4 \quad \text{para hidrocarbonetos}$$

$$c_0 = 1,032 * 10^5 \quad \text{para outros combustíveis CHON}$$

Coronado et al. (2012) apresentam equações para a determinação do LII a pressão atmosférica. Essas equações estão em função da pressão de vapor do combustível e o número de

moles mínimo requerido para ter uma reação de combustão, como se pode notar nas equações (2.5) e (2.6) respectivamente.

$$LII = \frac{p_f}{p_0} * 100 \quad (2.5)$$

na qual p_f é a pressão de vapor do combustível para o ponto de fulgor e p_0 é a pressão atmosférica padrão.

$$LII = \frac{100}{1 + n_a} \quad (2.6)$$

Onde n_a é o numero de moles do ar por mol de combustível.

Assim, conhecendo o valor do LII ou o LSI a 278K para 1atm de pressão, pode-se determinar o valor dos limites para qualquer temperatura usando as equações (2.7) e (2.8) apresentadas por Coronado et al. (2012).

$$LII_T = LII_{298K} * [1 - 0,00078(T - 298)] \quad (2.7)$$

$$LSI_T = LSI_{298K} * [1 + 0,000721(T - 298)] \quad (2.8)$$

Spalding (1955) apud Mannan (2005), apresentou uma teoria para a determinação dos limites de inflamabilidade. Ele diz que qualquer teoria para prever a inflamabilidade deve levar em conta a perda de calor. É uma teoria para chama laminar unidimensional, e tem como novidade permitir a perda de calor por radiação. Mannan (2005) diz que outros pesquisadores como Zel'dovich (1941) também trabalharam em teorias para os limites de inflamabilidade baseados na radiação do calor. Mais tarde, argumentaram que a teoria da radiação de calor é dificilmente compatível com fenômenos experimentais, assim como é apresentado em um trabalho feito por Egerton e Pawling (1948) no qual se mostra que é pequena a perda de calor por radiação. Embora o modelo de Spalding represente uma abordagem viável para a propagação da chama unidimensional, para os experimentadores a atribuição de perda de calor para a radiação não é considerada como satisfatória (Mannan, 2005).

Até agora, a regra de Le Chatelier (RLC) tem sido a fórmula mais simples de usar para a determinação dos limites de inflamabilidade de misturas de combustíveis, embora seja muito antiga, é simples de usar, principalmente devido à sua consistência quando aplicada a misturas que contêm hidrogênio, carbono monóxido e hidrocarbonetos comuns (Marmentini, 2010). As equações (2.9) e (2.10) são formas equivalentes da RLC apresentadas por Mashuga e Crowl (2000) para a determinação do LII e o LSI.

$$LII = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{LII_i}} \quad (2.9)$$

$$LSI = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{LSI_i}} \quad (2.10)$$

Mashuga e Crowl (2000) também revelaram uma derivação teórica da RLC para calcular os limites de inflamabilidade de misturas com muitas suposições para se adaptar às condições experimentais no limite inferior de inflamabilidade.

Em um estudo feito por Kondo et al. (2008) para determinar os limites de inflamabilidade para diferentes misturas binárias e ternárias, observaram que os limites inferiores tem concordância com os valores calculados pela RLC, porém o limite superior não tem. Eles encontraram que os desvios são na maioria para concentrações baixas. Também modificaram a RLC para se ajustar melhor aos valores encontrados dos limites superiores de inflamabilidade. Esse procedimento reduziu a diferença que tinha entre os valores calculados e encontrados para uma terceira parte do valor inicial. Na maioria dos casos, os valores observados dos limites de inflamabilidade determinados experimentalmente são menores que os valores calculados pela RLC, em outros casos a diferença não é significativa ou no máximo chegam ser iguais aos valores calculados (Kondo et al., 2008).

Pela dificuldade de tratar a contribuição dos diluentes usando a RLC, Ma (2011) propõe uma metodologia baseada no balanço térmico para a determinação dos limites de inflamabilidade. A vantagem de esta metodologia é a separação da soma do aquecimento e resfriamento. É equivalente à RLC, mas aumenta a flexibilidade no trato com várias combinações de combustível-oxigênio-diluyente. Ao igual que à RLC, este método é baseado na temperatura de chama adiabática

constante, porém a RLC não diferencia entre as variações do potencial de enfreamento, por isso a RLC é limitada no tratamento com novos diluentes. Portanto o método proposto por Ma (2011) é uma extensão da RLC, mas incorpora o potencial de resfriamento dentro da estimativa.

Outro método utilizado para a determinação dos limites de inflamabilidade e outras propriedades dos combustíveis é o Método de Contribuição de Grupos Estruturais, conhecido também pelas siglas em língua inglesa como SGCM. Este método é utilizado para pesquisar os grupos estruturais que contribuem significativamente às características gerais de inflamabilidade. Esse conceito teórico há sido explicado por Benson e Buss (1958). Eles indicaram este método como uma poderosa ferramenta para prever as propriedades das substâncias puras ou para a mistura de várias substâncias. Estas propriedades podem ser a temperatura de autoignição ou ignição espontânea, o ponto de fulgor, os limites inferior e superior de inflamabilidade, temperatura crítica, pressão crítica, etc. O método tem aplicações comerciais em programas computacionais como o ASTM CHEETAH® e o CRANIUM® para determinar as propriedades de substâncias puras.

Albahri (2003) desenvolveu um método de contribuição de grupo estrutural para prever a temperatura do ponto de fulgor, a temperatura de ignição espontânea, e os limites inferior e superior de hidrocarbonetos puros. Ele assegura que o método apresentado tem maior precisão que outros métodos propostos por High e Danner (1987) e Seaton (1991), e pode ser aplicado com menos dificuldade em utilizar apenas a estrutura molecular do composto. Segundo Albahri (2003), as propriedades de inflamabilidade são algumas das propriedades macroscópicas de compostos que estão relacionadas com a estrutura molecular e determinam a magnitude e tipos predominantes das forças intermoleculares. O conceito de estrutura sugere que uma propriedade macroscópica pode ser calculada a partir de contribuições de grupo. As características relevantes da estrutura estão relacionadas com os átomos e os grupos atômicos, tipo de vínculo, etc. O autor atribuiu fatores de ponderação para determinar a propriedade usando uma operação algébrica que resume as contribuições de partes da molécula.

Capítulo 3

DISPOSITIVO PARA A DETERMINAÇÃO DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL ANIDRO E DO ETANOL HIDRATADO

Neste trabalho foi usada uma câmara de aquecimento para a determinação dos limites de inflamabilidade do etanol anidro e hidratado. A câmara montada no laboratório de motores térmicos nas oficinas da Unifei, fazem parte de Proj. FAPEMIG Proc N° TEC-APQ-00467-11 coordenado pelo orientador deste trabalho com vigência desde fevereiro de 2012 até fevereiro de 2014. A câmara foi montada seguindo as orientações da norma ASTM E681 com as modificações pertinentes, principalmente para trabalhar a pressões reduzidas. A câmara tem como frasco de combustão um recipiente esférico de 20 litros. O volume do frasco desta câmara foi aumentado segundo a norma padrão (5 – 12 l) já que não há alguma regra para a determinação dos limites a pressões reduzidas e elevadas temperaturas (Coronado et al., 2012). Como foi descrito no capítulo anterior, quanto maior é o volume do recipiente, os limites de inflamabilidade têm valores próximos aos limites de inflamabilidade em espaço aberto (Takahashi et al., 2003). A Figura 3.1 mostra a câmara usada e o frasco de combustão.



Figura 3.1. Camara de aquecimento

A injeção do combustível é realizada por meio de uma seringa hipodérmica de 1 mL. O etanol é injetado quando a pressão do recipiente estiver numa pressão menor que 2 kPa isto para garantir a evaporação do combustível levando em conta a pressão de saturação do etanol usado nesta pesquisa. Utilizou-se um evaporador na entrada do combustível para ajudar a ter uma rápida evaporação do etanol especialmente a temperaturas menores. Utilizou-se o evaporador unicamente para a determinação do LSI, já que para estas situações é necessário injetar elevadas quantidades de combustível, no contrário que para o LII.

O recipiente esférico possui uma tampa de material especial e resistente a mudanças bruscas de temperatura, a tampa está ligada a quatro hastes, cada uma com uma mola para mantê-la segura no recipiente de combustão no caso de um aumento súbito da pressão. Dois eletrodos localizados no meio do frasco, com uma separação de 6,4 mm (1/4 polegada) e uma energia de ignição de 0,2 mJ, porque é a energia mínima de ignição dos hidrocarbonetos recomendada no Conselho de Organização de Pesquisa (*Coordinating Research Council CRC*) (CRC, 1983). O recipiente também está equipado com um transdutor de pressão de alta precisão e dois termopares; um localizado no topo do frasco e outro no meio do frasco. Com estes dispositivos podem-se registrar os valores da pressão e da temperatura antes e durante a combustão. Um sistema de supervisão e aquisição de dados recebem os sinais enviados pelos dispositivos e os converte em dados para depois ser coletados em um computador. Um esquema dos dispositivos para a determinação dos limites de inflamabilidade é mostrado na Figura 3.2.

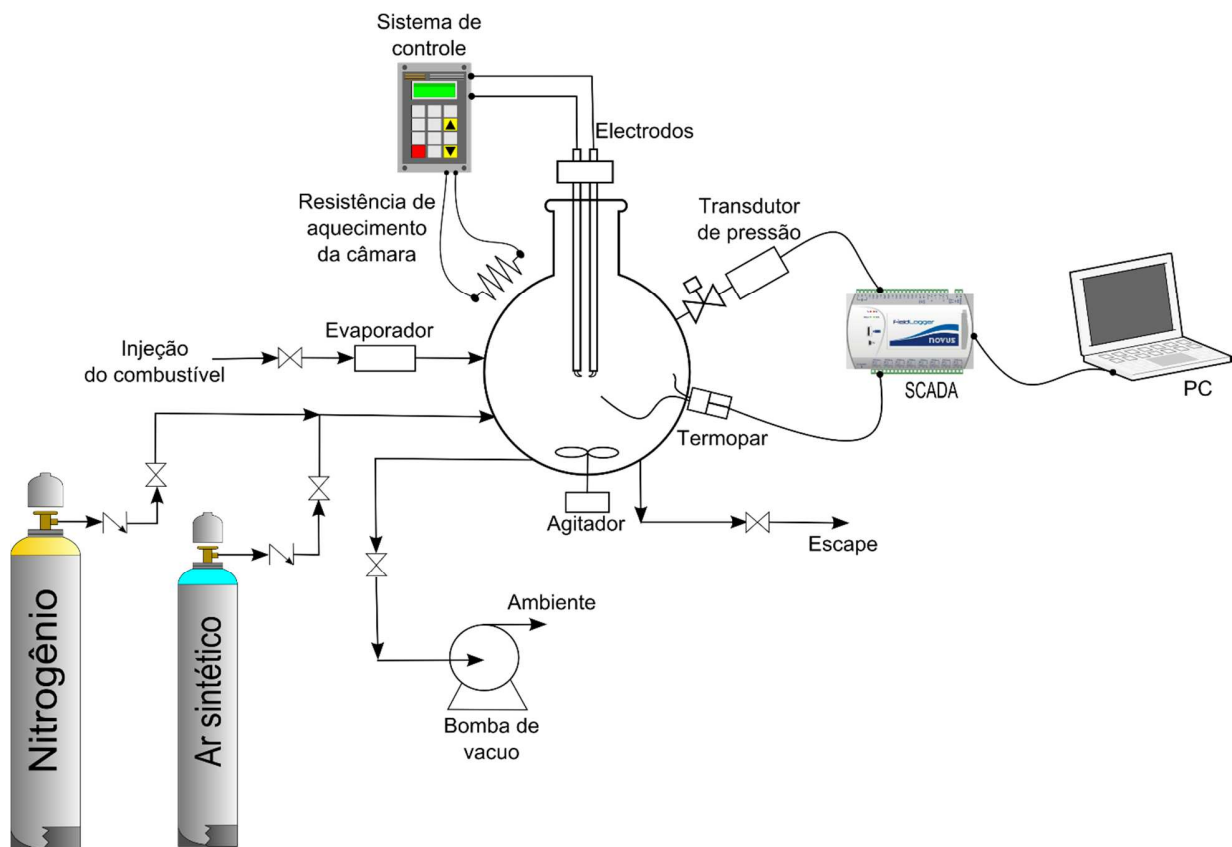


Figura 3.2. Esquema do dispositivo de inflamabilidade

3.1 Sistemas que compõem o dispositivo de determinação de inflamabilidade

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

3.1.1 Sistema de controle

Com este dispositivo é possível configurar as variáveis e condições na qual serão realizados os testes, por exemplo, fornecer o valor da temperatura de trabalho. Para aquecer a câmara usam-se resistências elétricas distribuídas uniformemente pela câmara. Com o sistema de controle

também é possível configurar a temperatura do evaporador, acionar a bomba de vácuo e os ventiladores para homogeneizar o ar quente dentro da câmara, acionar o *timer* para fixar o tempo de ignição recomendada pela norma.



Figura 3.3. Sistema de controle

3.1.2 Sistema de fornecimento de gases

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

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

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

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

- THC < 0,1
- H₂O < 3



Figura 3.4. Sistema de fornecimento de gases

3.1.3 Sistema de aquisição de dados e monitoramento

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

- Entradas analógicas: 8
- Entradas/saídas digitais: 8
- Saídas à rele: 2

- Memória interna: 2Mb
- Taxa de amostragem: 1000 m/s



Figura 3.5. Sistema de aquisição de dados e monitoramento

3.1.4 Dispositivos de medição das variáveis

As variáveis a serem controladas são três: i) pressão, ii) temperatura e iii) volume de etanol fornecido. Para cada uma da medição dessas variáveis há diferentes equipamentos, alguns deles interligados ao SCADA para o registro automático.

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

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

Para a medição de temperatura de registro é usado um termopar tipo K, o qual permite medição de temperaturas de -200 até os 1200°C aproximadamente e com uma sensibilidade também aproximada de 41 μ V/°C. Na medição do volume de etanol fornecido utiliza-se seringas hipodérmicas, as quais tem um volume máximo de 1 ml com uma tolerância ou limite máximo de erro de +/- 0,02 ml.

Como existe interesse em testar o etanol como um combustível alternativo na aviação comercial, sendo esse o principal escopo desta pesquisa, os testes são feitos na faixa da pressão entre 101 e 20 kPa. Isto considerando que a altitude de cruzeiro é de 40000 pés (aproximadamente 18 kPa). A temperatura de ensaio na câmara de aquecimento será na faixa de 25 a 200°C.

Nas experiências é preciso que no frasco de teste tenha a pressão de vapor suficiente para o etanol formar uma mistura inflamável no ar a pressão atmosférica e pressões negativas (embaixo da pressão atmosférica) a diferentes temperaturas. A ignição é dada pelo o arco elétrico formado entre os dois eletrodos. A inflamabilidade é determinada pelo critério visual com ajuda de uma câmara de vídeo de alta velocidade levando em conta as dificuldades para observar o comportamento da chama. Antes de iniciar cada teste é necessário fazer uma purga com algum gás inerte, nesta pesquisa usou-se N₂, para retirar os possíveis resíduos de produtos de combustão de testes anteriores.

3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental efetuado é seguindo as indicações da norma padrão ASTM E681. Consiste em alguns passos simples, mas que tem que ser cumpridos rigorosamente para ter maior sucesso e credibilidade dos resultados. A duração de cada teste foi de aproximadamente 20 min. As diferenças de tempo de cada ensaio foram principalmente pela quantidade de combustível fornecido em cada teste (para maiores volumes precisavam-se o uso de uma quantidade maior de seringas) e pela evaporação do líquido. Os passos básicos para a execução de cada testes foram:

1. Ajustar o frasco na temperatura desejada

2. Fazer duplo *check* na bancada
3. Medir pressão atmosférica do ambiente
4. Purgar o frasco a uma pressão entre 1 – kPa (10 – 20 mmHg). Foi usado N₂
5. Colocar o volume desejado de etanol (utilizando a seringa hipodérmica)
6. Ligar o agitador magnético (400 rpm)
7. Quando a amostra tiver vaporizado (utilizar vapor de vapor como referência), permitir o ingresso do oxidante (ar sintético) lentamente.
8. Verificar os parafusos de retenção da proteção da tampa do frasco
9. Manter-se ligado o agitador por dois minutos e depois desligar
10. Desligar as luminárias do quarto (para evitar o reflexo do vidro na janela de observação).
11. Registrar a temperatura e pressão no interior do frasco
12. Iniciar a gravação do vídeo
13. Ativar os elétrodos.
14. Observar a propagação da chama
15. Anotar os dois valores de volume da amostra para o LII
16. Iniciar os testes com os volumes para o LSI. Da mesma forma que no caso anterior, vários volumes de amostras do líquido combustível são requeridos a fim de encontrar o mínimo e máximo volume da amostra para achar o LSI

17. Anotar os dois valores, tanto do LII como do LSI nos quais se propagará uma chama e no qual não se propagará a chama.

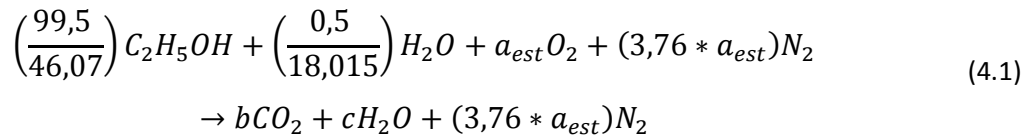
Capítulo 4

VOLUME DO ETANOL PARA FORMAR UMA MISTURA INFLAMÁVEL

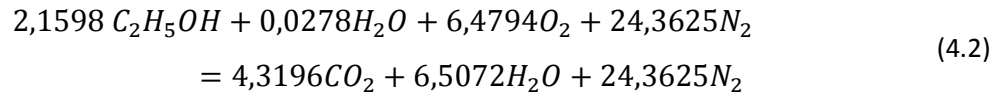
Coronado et al. (2012), tendo como base a norma padrão americana ASTM E681, apresentam uma metodologia para encontrar o volume do etanol necessário para se formar uma mistura inflamável com o ar, a pressão de 1atm e 25°C. Neste estudo, será utilizada a mesma metodologia para encontrar os valores dos volumes mínimos e máximos para o recipiente usado nesta pesquisa, ou seja, volume do frasco de vidro borosilicatado de 20 l (exatamente 20,716 l)

4.1 Volume mínimo e máximo para o etanol anidro

Utilizando a fórmula química do etanol anidro, com 99,5 de grau INPM (as informações gerais deste combustível são apresentadas na Seção 5.2, exatamente na Tabela 5.4 e na Tabela 5.5), e sabendo que a massa molecular do etanol e da água são 46, 07 gr/mol e 18,015 gr/mol respectivamente, pode-se expressar a reação de combustão estequiométrica para o etanol anidro como:



balanceando a reação de combustão:



a concentração estequiométrica C_{est} do etanol com o ar é:

$$C_{est} = \frac{n_{etanol}}{n_{reag}} \quad (4.3)$$

onde; n_{reag} é o número de mols dos reagentes, n_{etanol} é o número de mols do etanol e C_{est} é a concentração estequiométrica.

$$C_{est} = \frac{2,1598}{2,1598 + 0,0278 + 6,4794 + 24,3625} = 0,06539 = 6,539\%$$

Da literatura tem-se, que a concentração mínima de etanol (LII) é aproximadamente 3,7% (Brooks e Crowl, 2007) e a concentração máxima (LSI) é de aproximadamente 19% (Hansen et al., 2005), portanto é possível achar o número de mols mínimo e máximo da mistura para que seja inflamável.

Assim, o número de mols para o LII do etanol anidro em uma mistura com o ar pode-se determinar da seguinte maneira:

$$\frac{n_{LII}}{n_{LII} + (n_{reag} - n_{etanol})} = C_{min} \quad (4.4)$$

onde; n_{LII} é o número de mols mínimo para ter uma mistura inflamável e C_{min} é a concentração mínima de etanol (0,037).

$$\frac{n_{LII}}{n_{LII} + 0,0278 + 6,4794 + 24,3625} = 0,037$$

$$n_{LII} = 1,186$$

e número de mols para o LSI

$$\frac{n_{LSI}}{n_{LSI} + (n_{reag} - n_{etanol})} = C_{max} \quad (4.5)$$

onde; n_{LSI} é o número de mols máximo para ter uma mistura inflamável e C_{max} é a concentração máxima de etanol, que é igual a 0,19

$$\frac{n_{LSI}}{n_{LSI} + 0,0278 + 6,4794 + 24,3625} = 0,19$$

$$n_{LSI} = 7,24104$$

Lembrando que o volume molar de um gás perfeito em condições normais de temperatura e pressão CNTP (1 atm, 0 °C) é 22,4 litros, em 20,716 litros de gás a 1 atm e 25 °C, temos o seguinte número de mols:

$$n = \frac{20,716 \text{ L}}{22,400 \text{ L}} * \frac{273,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}}$$

$$n = 0,8472$$

Portanto, o número de mols totais de etanol anidro neste volume será de 0,8472. Para calcular o número de mols mínimo e máximo da mistura que são necessários no recipiente de 20,716 l pode-se proceder com uma relação simples a partir da reação de combustão.

$$\frac{n}{n_{LII/LSI} + (n_{reag} - n_{etanol})} = \frac{y_{min/max}}{n_{LII/LSI}} \quad (4.6)$$

onde; $y_{min/max}$ número de mols mínimo e máximo do etanol anidro em 20,716L.

$$\frac{0,8472}{1,186 + 0,0278 + 6,4794 + 24,3625} = \frac{y_{min}}{1,186}$$

$$y_{min} = 0,03134 \text{ mols min de etanol anidro}$$

$$\frac{0,8472}{7,24104 + 0,0278 + 6,4794 + 24,3625} = \frac{y_{max}}{7,24104}$$

$$y_{max} = 0,1609 \text{ mols max de etanol anidro}$$

A massa mínima e máxima de etanol anidro para formar com ar uma mistura inflamável no LII e no LSI respectivamente em um frasco de vidro de 20,716 litros será.

$$m_{min/max,anidro} = MM_{anidro} * y_{min/max} \quad (4.7)$$

$$m_{min,anidro} = 46,07 \frac{g}{mol} * 0,0313 \text{ mol}$$

$$m_{min,anidro} = 1,4439 \text{ g}$$

$$m_{max,anidro} = 46,07 \frac{g}{mol} * 0,1609 \text{ mol}$$

$$m_{max,anidro} = 7,4158 \text{ g}$$

A massa específica do etanol anidro é de 791,5 g/L (Paz, 2007). Assim podemos encontrar o volume mínimo e máximo.

$$vol_{min/max} = (m_{min/max,anidro})/\rho_{anidro} \quad (4.8)$$

$$vol_{min} = \frac{1,439 \text{ g}}{791 \text{ g/L}}$$

$$vol_{min} = 1,8243 \text{ ml}$$

$$vol_{max} = \frac{7,390 \text{ g}}{791 \text{ g/L}}$$

$$vol_{max} = 9,3692 \text{ ml}$$

Por meio desta metodologia, é possível também determinar o volume mínimo e máximo do etanol anidro para um recipiente de 5 ou 12 litros usados nas normas padrão de ASTM E681, para diferentes temperaturas. Da Figura 4.1 à Figura 4.2 apresenta-se a comparação entres os dois volumes da norma padrão e o volume usado nesta pesquisa. Estes gráficos também podem ser referência no momento de fornecer a quantidade de etanol quando se esteja executando alguma experimentação utilizando os volumes dos frascos indicados pela norma ASTM E681.

No caso de usar recipientes com volumes maiores indicados pela norma padrão, e seguindo as indicações feitas por Takahashi et al. (2003) o qual diz que para recipientes de maior volume os valores experimentais dos limites de inflamabilidade podem se aproximar a valores que seriam obtidos em um espaço aberto, também são apresentados os valores dos volumes mínimos e máximos, Figura 4.3 e Figura 4.4 respectivamente, para frascos de combustão maiores aos indicados pela norma padrão usada. Estes volumes são apresentados em função de alguns valores da temperatura (25, 50, 100 e 200°C).

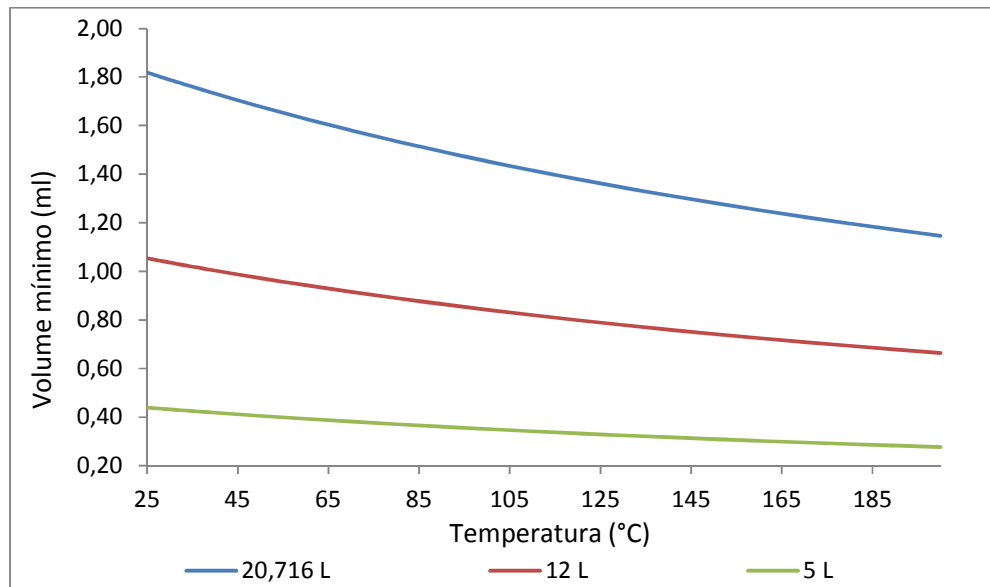


Figura 4.1. Volume mínimo de etanol anidro para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas

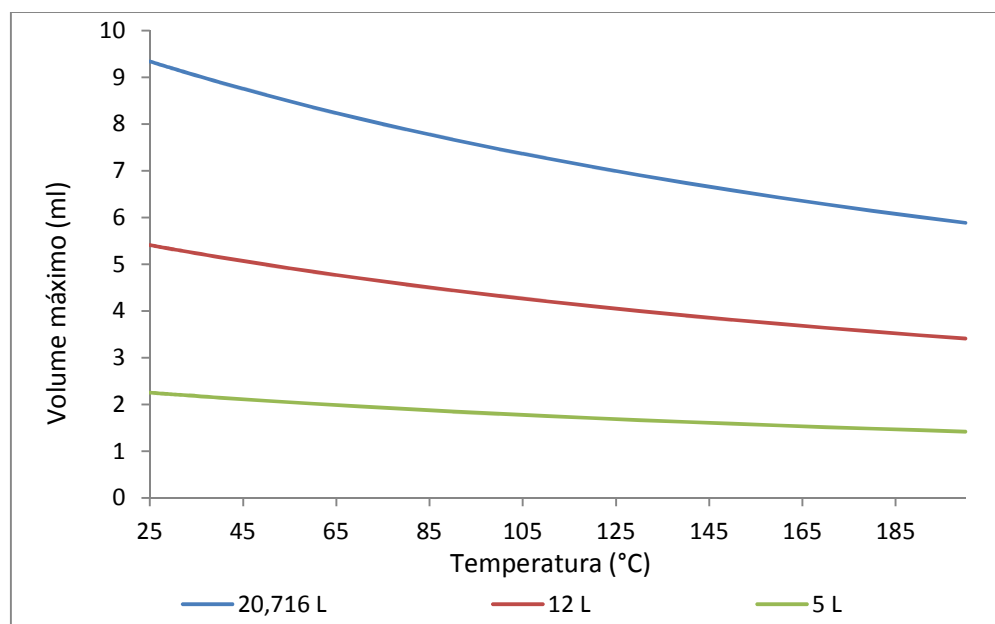


Figura 4.2. Volume máximo de etanol anidro para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas

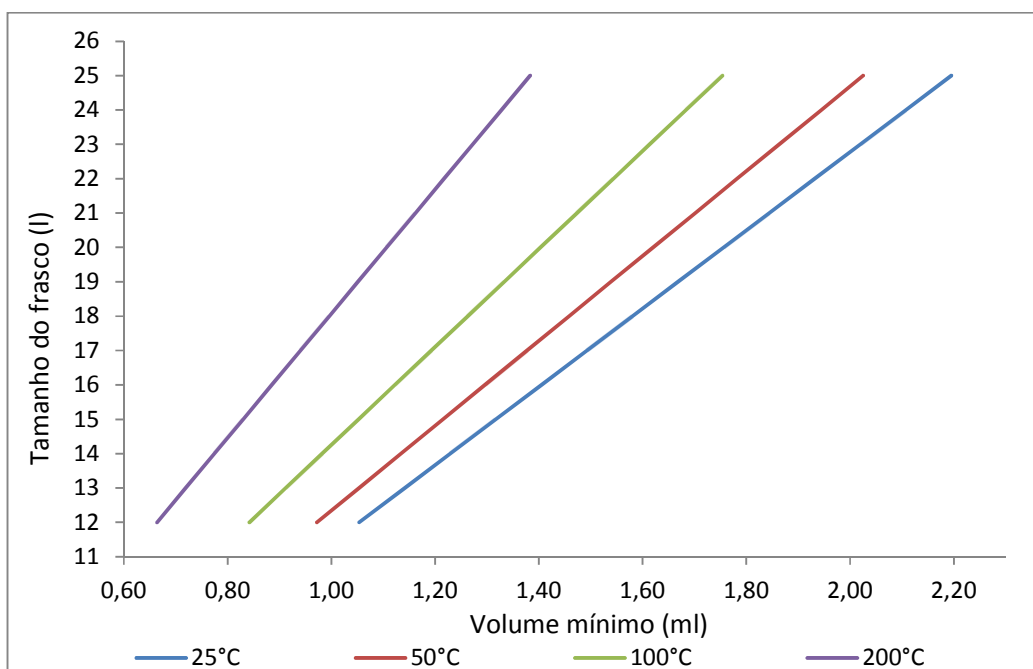


Figura 4.3. Volume mínimo etanol anidro em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas

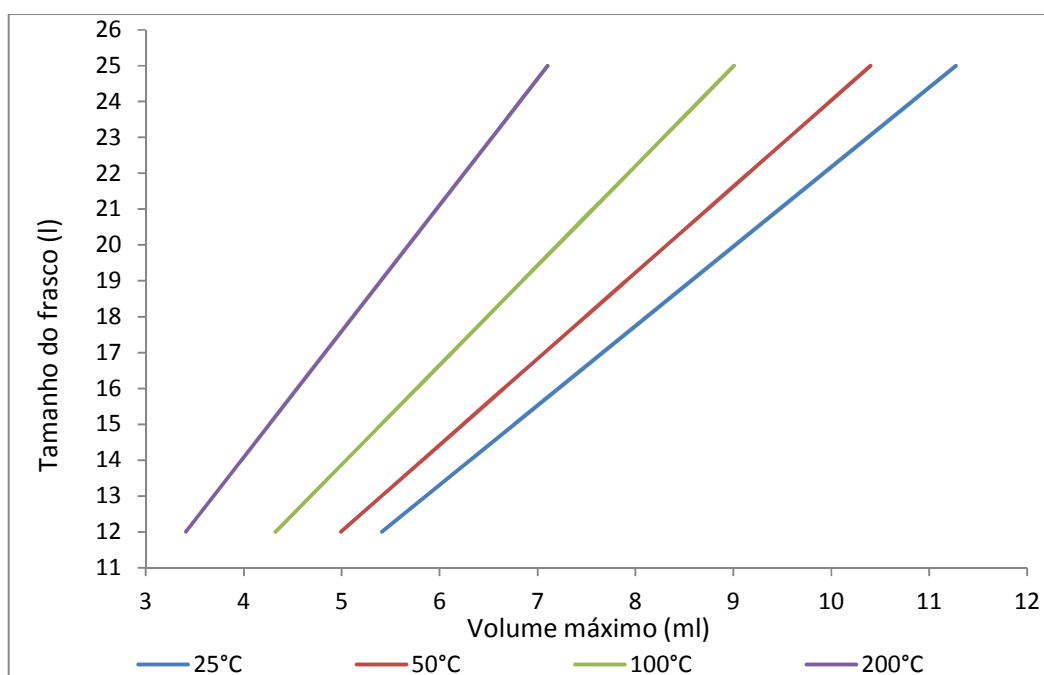
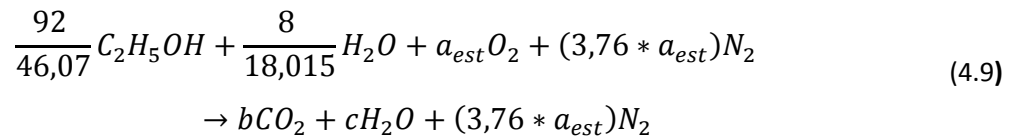


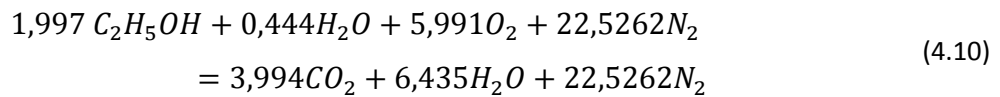
Figura 4.4. Volume máximo etanol anidro em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas

4.2 Volume mínimo e máximo para o etanol hidratado

O etanol hidratado usado nos experimentos, com 92% etanol e 8% de água em massa (as informações gerais deste combustível são apresentadas na Seção 5.2, na Tabela 5.6 e na Tabela 5.7), e conhecendo a massa molecular destes dois elementos, podemos ter a equação estequiométrica de combustão para este combustível.



Balaceando a equação de combustão:



Seguindo o mesmo procedimento de cálculo que no caso do etanol anidro (Equação (4.1) até Equação (4.8)), foi calculado a massa mínima e máxima para formar uma mistura inflamável do etanol hidratado com ar no recipiente de 20,716 L.

$$m_{min, hidratado} = 1,3733 \text{ g}$$

$$m_{max, hidratado} = 7,0553 \text{ g}$$

Para este tipo de combustível se tem que a massa específica é 807,5 g/L (Paz, 2007). Portanto podemos encontrar os volumes mínimo e máximo para este combustível.

$$vol_{min, hidratado} = 1,7011 \text{ ml}$$

$$vol_{max, hidratado} = 8,7372 \text{ ml}$$

Da mesma maneira como foi feito para o etanol anidro (Seção 4.1), na Figura 4.5 e na Figura 4.6 se apresentam os valores dos volumes mínimos e máximos, respectivamente, do etanol hidratado para os recipientes indicados pela norma padrão (5 e 12 L) junto com o recipiente

utilizado nesta pesquisa, para diferentes temperaturas. Assim como também se apresentam na Figura 4.7 e na Figura 4.8 os valores dos volumes mínimos e máximos de etanol que deve ser fornecido para obter uma mistura inflamável com o ar, para frascos de combustão de volumes maiores aos indicados pela norma padrão (maior a 12 litros).

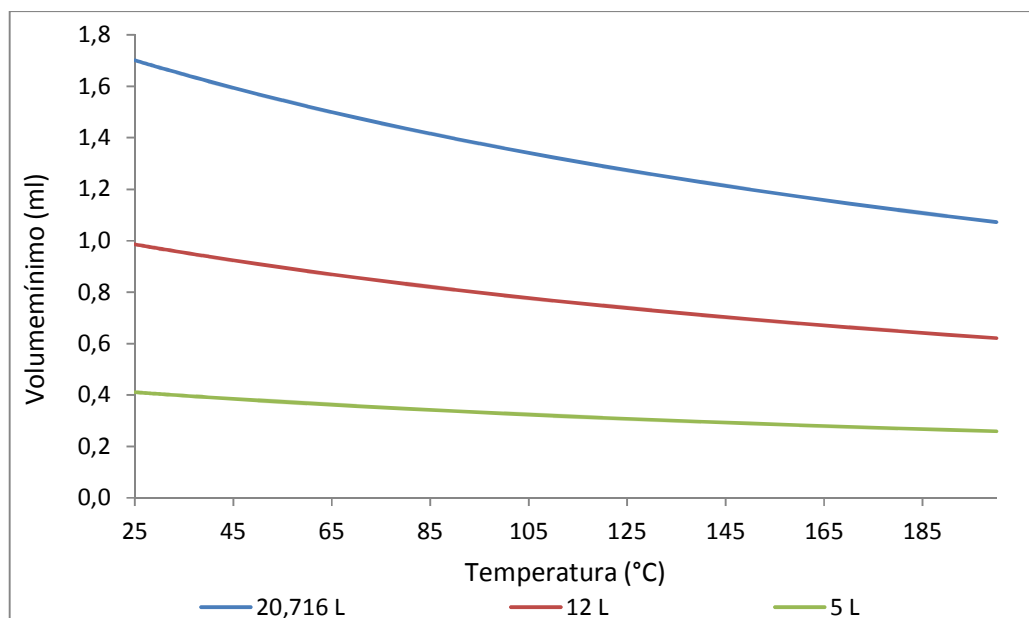


Figura 4.5. Volume mínimo de etanol hidratado para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas

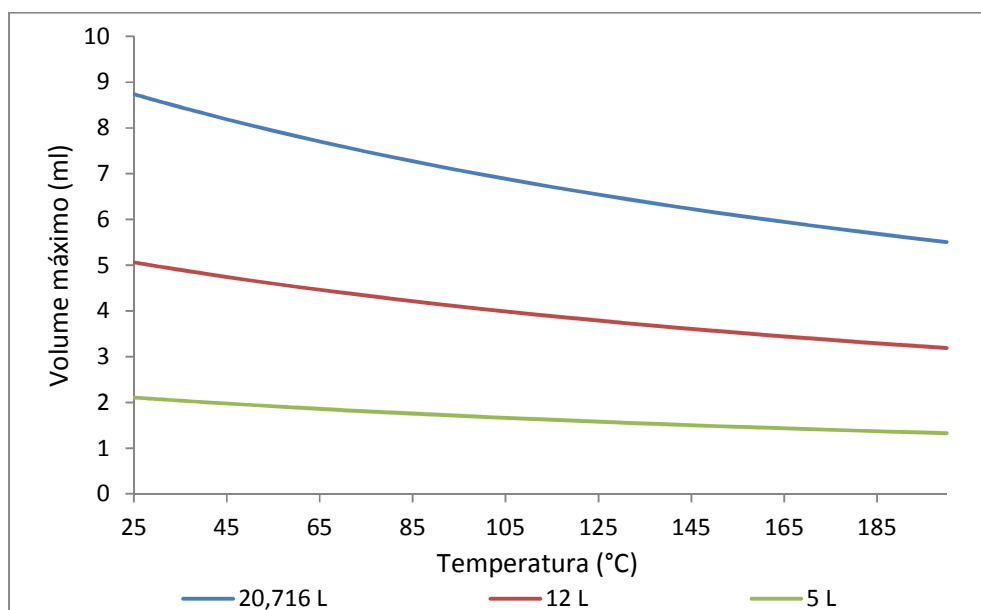


Figura 4.6. Volume máximo de etanol hidratado para recipientes de 5, 12 e 20,716 litros a diferentes temperaturas

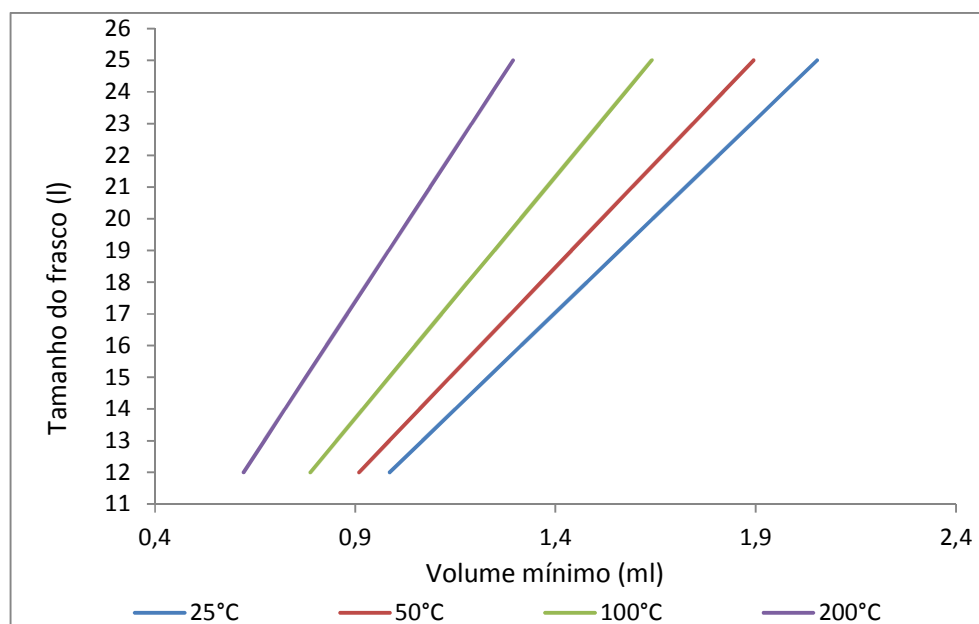


Figura 4.7. Volume mínimo etanol hidratado em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas

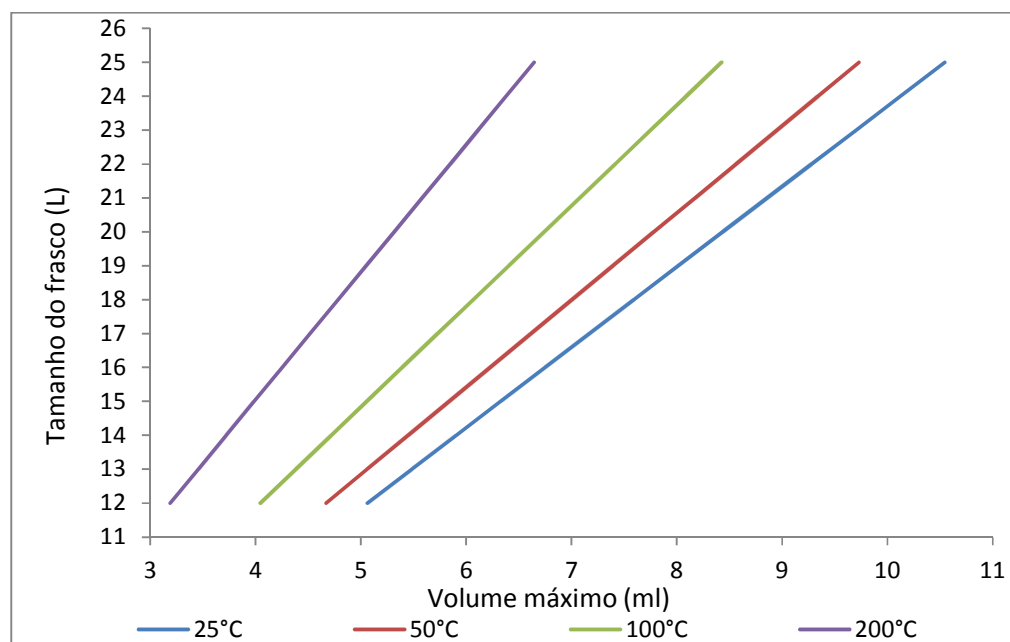


Figura 4.8. Volume mínimo etanol hidratado em função do tamanho do recipiente para diferentes temperaturas

Capítulo 5

DADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes experimentais para a determinação dos limites de inflamabilidade do etanol anidro e do etanol hidratado em um recipiente de vidro de 20,716 litros. O procedimento foi realizado para determinar os volumes mínimos (no caso do limite inferior) e máximos (no caso do limite superior) do etanol para o qual este combustível tem propagação da chama, e seguidamente, um valor próximo para o qual não há propagação. Assim, para esta forma estabelecer a faixa em que está localizado o limite de inflamabilidade. A determinação foi feita seguindo os parâmetros da norma ASTM E681 que utiliza o critério visual, com apoio de uma câmara de vídeo de alta velocidade na qual se registrou cada experiência para verificar o comportamento da propagação da chama. Também se mostra neste capítulo os métodos de gestão dos dados obtidos no percurso das experiências os quais gerarão tabelas e gráficas para a análise dos resultados do capítulo seguinte.

5.1 Gestão da informação

5.1.1 Registro de dados

A informação de cada teste foi obtida por três maneiras diferentes. Registro manual, registro de dados pelo sistema SCADA e registro de vídeo.

5.1.1.1 Registro manual

Para o registro manual foi levado em conta as seguintes informações:

- Número do teste
- Condições do ambiente da mistura ar-combustível antes da ignição (pressão e temperatura)
- Volume de etanol fornecido para o teste
- Data e hora da experiência.
- Se houve ou não propagação da chama.

As informações de cada teste foram inseridas em uma planilha de controle, na Tabela 5.1 se apresenta um exemplo das informações tomadas para um teste (teste N° 317).

Data	03/05/2013	317
Pressão, kPa	80	
Temp. °C	40	
Volume, ml	6,0	
Hora	15:06	
Nome do arquivo	P80-T40-V6,1	
Inflamabilidade	SIM	

Tabela 5.1. Exemplo do registro de dados manuais de cada teste

5.1.1.2 Registro no SCADA

O sistema SCADA registrava dados cada 10 milissegundos e armazenava na memória interna do dispositivo para posteriormente essa informação ser exportada a um arquivo de texto. É

preciso ressaltar que alguns dados não foi possível registrar (11% dos dados aproximadamente) devido a erros de leitura do sistema de aquisição de dados possivelmente por alguma interferência eletromagnética ou instabilidade na rede elétrica, mas foram registrado todos os testes experimentais pelo método manual. Os dados armazenados pelo dispositivo são:

- Data da experiência
- Hora da experiência
- Pressão
- Temperatura (termopar tipo K)
- Temperatura (termopar tipo E)

Por armazenar dados em um curto intervalo de tempo, o sistema SCADA gera uma grande quantidade de dados no percurso de cada experiência o qual se faz inadequado anexar todos os registros nesta pesquisa. A Tabela 5.2 apresenta um os dados armazenados também para o teste N° 317. Esses dados representam um minuto de teste, com intervalo de cada segundo, lembrando que o SCADA registra dez dados cada segundo, mas é também inadequado apresentar todos os valores aqui porque a tabela é muito extensa. Pode-se observar que para o segundo 03 do teste (quando marca a hora 15:06:03) tem-se o valor mais elevado da pressão (133,7 kPa) e um segundo depois o valor mais elevado da temperatura (71,1°C). Isso também pode ser uma indicação que o teste teve inflamabilidade, embora o critério usado nesta pesquisa seja o critério visual, esses dados podem ser usados em um trabalho futuro para estudar a ligação que tem esse critério visual com o aumento da pressão e a temperatura na determinação da inflamabilidade em esse tipo de dispositivo usado.

Data	Hora	Pressão	Temperatura
03/05/2013	15:06:00	80,50	40,40
03/05/2013	15:06:01	80,80	40,40
03/05/2013	15:06:02	81,10	40,40
03/05/2013	15:06:03	133,70	44,70
03/05/2013	15:06:04	93,30	71,10
03/05/2013	15:06:05	84,60	69,50
03/05/2013	15:06:06	82,50	68,90
03/05/2013	15:06:07	80,60	67,80
03/05/2013	15:06:08	79,60	67,00
03/05/2013	15:06:09	78,40	66,10
03/05/2013	15:06:10	76,80	65,50

03/05/2013	15:06:11	76,00	64,70
03/05/2013	15:06:12	76,60	64,00
03/05/2013	15:06:13	76,40	63,60
03/05/2013	15:06:14	76,20	62,90
03/05/2013	15:06:15	76,30	62,20
03/05/2013	15:06:16	74,50	61,60
03/05/2013	15:06:17	76,00	61,10
03/05/2013	15:06:18	75,10	60,50
03/05/2013	15:06:19	75,40	60,10
03/05/2013	15:06:20	76,00	59,40
03/05/2013	15:06:21	72,60	58,90
03/05/2013	15:06:22	70,30	58,40
03/05/2013	15:06:23	67,00	57,70
03/05/2013	15:06:24	64,90	57,30
03/05/2013	15:06:25	63,60	56,60
03/05/2013	15:06:26	61,20	55,80
03/05/2013	15:06:27	59,70	55,20
03/05/2013	15:06:28	57,20	54,40
03/05/2013	15:06:29	55,80	53,90
03/05/2013	15:06:30	54,90	53,20
03/05/2013	15:06:31	52,60	52,60
03/05/2013	15:06:32	50,90	51,90
03/05/2013	15:06:33	50,30	51,10
03/05/2013	15:06:34	48,80	50,50
03/05/2013	15:06:35	47,80	50,10
03/05/2013	15:06:36	46,70	49,50
03/05/2013	15:06:37	45,50	49,00
03/05/2013	15:06:38	43,80	48,50
03/05/2013	15:06:39	42,50	47,90
03/05/2013	15:06:40	42,10	47,30
03/05/2013	15:06:41	41,00	46,80
03/05/2013	15:06:42	39,70	46,40
03/05/2013	15:06:43	38,60	46,10
03/05/2013	15:06:44	38,40	45,70
03/05/2013	15:06:45	37,50	45,30
03/05/2013	15:06:46	35,70	44,90
03/05/2013	15:06:47	34,40	44,70
03/05/2013	15:06:48	34,60	44,40
03/05/2013	15:06:49	33,30	44,10
03/05/2013	15:06:50	32,50	44,00
03/05/2013	15:06:51	31,70	44,00
03/05/2013	15:06:52	31,40	43,80
03/05/2013	15:06:53	30,70	43,50
03/05/2013	15:06:54	29,70	43,30

03/05/2013	15:06:55	28,90	43,10
03/05/2013	15:06:56	28,30	43,00
03/05/2013	15:06:57	27,60	42,90
03/05/2013	15:06:58	27,40	42,90
03/05/2013	15:06:59	26,80	42,80

Tabela 5.2. Exemplo de dados armazenados pelo sistema SCADA

5.1.1.3 Registro de vídeo

Esta ferramenta é muito indispensável quando o critério visual é utilizado para a determinação dos limites de inflamabilidade, devido às frentes de chama terem um comportamento complexo, é difícil determinar se uma mistura foi ou não inflamável nas condições do teste. Na análise dos resultados ante a dúvida, o arquivo da filmagem ajudou a decidir a inflamabilidade. Assim a câmera de alta velocidade foi utilizada para filmar cada experiência e por meio de um programa de edição de vídeo é possível observar minuciosamente o comportamento da chama para catalogar a inflamabilidade de uma mistura. Por outro lado, o registro de vídeo permitiu observar as diferentes características de combustão que tem os dois limites; por exemplo, para o LII se observa que a velocidade de combustão é muito mais rápida, similar a uma detonação, com o frente de chama se deslocando desde a fonte de ignição para as paredes. Pelo contrário, o LSI tem uma velocidade de chama mais baixa, mais similar a uma deflagração, e a frente de chama se desloca geralmente desde a fonte de ignição para cima e após chegar ao topo do frasco começa a descer o frente de chama até chegar perto do meio do recipiente. A Figura 5.1 mostra o comportamento quando a frente de chama se desloca desde a fonte de ignição para o topo do frasco, e a Figura 5.2 mostra o comportamento quando a frente de chama se desloca desde a fonte para as paredes.

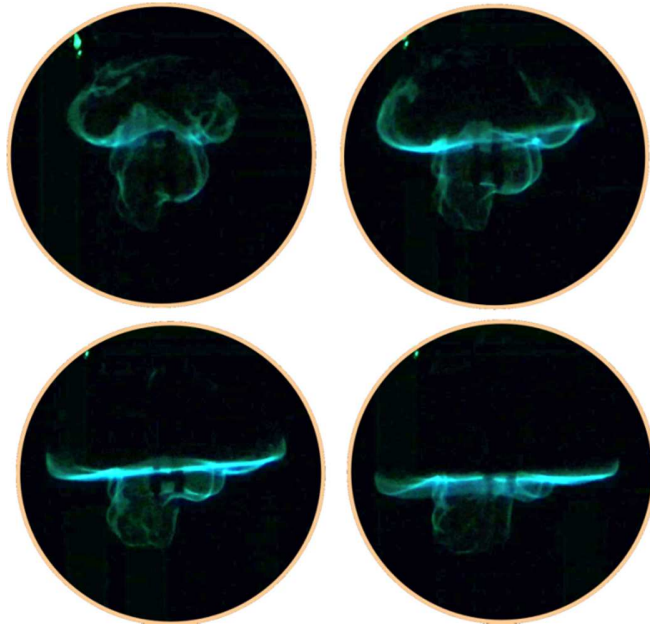


Figura 5.1. Deslocamento do frente de chama desde a fonte para o topo. Teste N°130

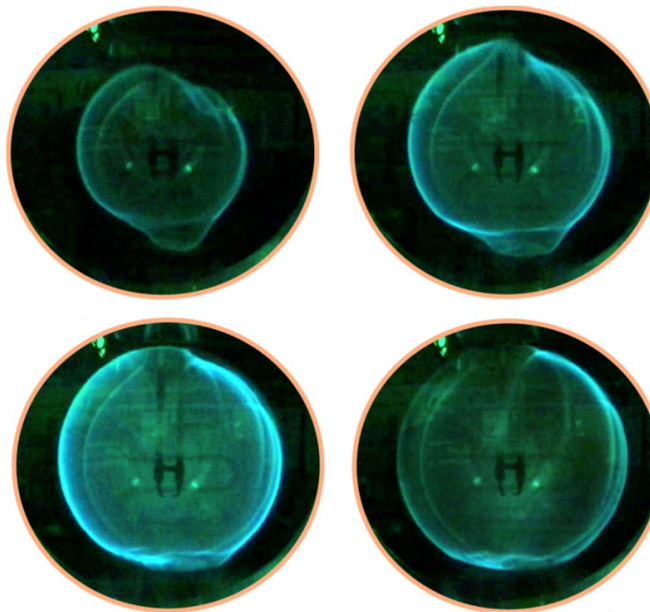


Figura 5.2. Deslocamento do frente de chama desde a fonte para as paredes. Teste N°137

5.1.2 Captura de dados

Foi desenvolvido um aplicativo em MATLAB® para capturar alguns valores das variáveis armazenadas pelo sistema de aquisição de dados. Estas variáveis a capturar são:

- O valor médio da temperatura e pressão antes da ignição
- Valores máximos da temperatura e pressão depois da ignição.

Esses valores para todos os testes armazenados pelo sistema de aquisição de dados podem ser observados no Apêndice A. Neste apêndice, são apresentados os dados que foram capturados pelo aplicativo feito em MATLAB®. Esses dados exatos capturados para todos os testes têm a informação da pressão e temperatura real antes da ignição da mistura e os máximos valores no caso de houver propagação. Esses valores da pressão e temperatura máxima não são muito representativos em alguns casos já que quando a mistura atingia uma alta pressão, a tampa do frasco estourava e o frasco ficava aberto para as condições atmosféricas, assim o aumento da pressão e a temperatura paravam rapidamente. Dependendo da velocidade da queima da mistura, esta pressão na qual a tampa estourava era variável, mas geralmente ocorria por volta de 170 kPa. No caso dos testes que o aumento da pressão não conseguiu estourar a tampa podem ser importantes para alguns estudos posteriores. Na Tabela 5.3 apresenta a modo de exemplo os valores capturados pelo aplicativo para o teste N°317. Pode-se observar que os valores concordam com os exemplos mostrados anteriormente para o mesmo teste.

Número de Exp	Pressão de trabalho	Temperatura de trabalho	Pressão máxima	Temperatura máxima
317	80,618	40,482	165,8	71,3

Tabela 5.3. Exemplo de dados capturados pelo aplicativo de MATLAB

5.2 Limites de inflamabilidade para o etanol anidro e etanol hidratado

O etanol anidro usado nesta pesquisa é composto por 99,5% de etanol puro e 0,5% de água (99,5° INPM). É chamado também de álcool etílico absoluto e foi fornecido pela empresa LABSYNTH Produtos Para Laboratórios Ltda, localizada na cidade de Diadema-SP A fabricação deste combustível foi feita o 03 de agosto de 2012 com validade de 3 anos, e com o número do lote de fabricação 157307. As especificações e as informações das propriedades físico-químicas do combustível fornecidas pela empresa fabricante encontram-se na Tabela 5.4 e Tabela 5.5 respectivamente:

Teor de etanol (por volume)	99,5% min
Acidez (meq/g)	0,0005
Alcalinidade (meq/g)	0,0002
Água (H₂O)	0,2%
Metanol (CH₃OH)	0,1%
Resíduos após da evaporação	0,0001%

Tabela 5.4. Especificações do etanol anidro

Aspecto	Líquido límpido, incoloro
Odor	Alcoólico
Ponto de fusão	-114,5°C
Ponto de ebulição	78°C
Ponto de fulgor	17°C
Taxa de evaporação	1,66 (acetato de n-butila=1)
Inflamabilidade	12°C
Pressão de vapor	40 mmHg (a 19°C)
Densidade de vapor (20°C)	800 g/L
Temperatura de auto-ignição	363°C
Temperatura de decomposição	243°C
Inflamabilidade	12°C

Tabela 5.5. Propriedades físico-químicas do etanol anidro

O etanol hidratado usado em esta pesquisa é 92° INPM, ou seja, é composto aproximadamente por 92% de etanol puro mais 8% de água. É um etanol comercial, pode-se conseguir em qualquer posto de abastecimento de combustível veicular. Paz (2007) apresentam algumas especificações do etanol hidratado e algumas propriedades físico químicas do combustível que foi utilizado na sua pesquisa, são mostradas na Tabela 5.6 e Tabela 5.7, respectivamente.

Teor de etanol (por volume)	92,6%
Teor de hidrocarbonetos (por volume), máx.	3,0 %
Resíduo por evaporação	5 mg/100ml
Íon cloreto, máx.	1 mg/kg
Íon sulfato máx.	4 mg/kg
Ferro, máx.	5 mg/kg
Sódio, máx.	2 mg/kg
Acidez total (como ácido acético), máx.	30 mg/l

Tabela 5.6. Especificações do etanol hidratado (Paz, 2007)

Massa específica (a 20°C)	807 – 811 kg/m ³
Temperatura de ebulição a 1 atm	78,4°C
Calor latente de vaporização a temperatura de ebulição	854,99 kJ/kg
Viscosidade cinemática do líquido a 300 K	1,78x10 ⁻⁶ m ² /s
Tensão superficial do líquido a 300 K	0,0223 N/m

Tabela 5.7. Propriedades físico-químicas do etanol hidratado (Paz, 2007)

5.2.1 Limite inferior de inflamabilidade

Para a determinação do limite inferior de inflamabilidade, os testes foram feitos nas pressões de 101, 80, 60, 40 e 20 kPa para ambos combustíveis (etanol anidro e etanol hidratado). Trabalhou-se a diferentes temperaturas, variando entre 25°C até 200°C. Com intervalos de 20 e 25°C para a maioria de casos. Os valores das variáveis foram tomados manualmente de acordo com a leitura feita no sistema SCADA.

5.2.1.1 Etanol Anidro

Foi necessário realizar um total de 86 testes para a determinação do volume mínimo do etanol anidro que precisa ser fornecido no frasco de combustão. As pressões de trabalho foram 101, 80, 60, 40 e 20 kPa.

No trabalho para a determinação do LII, para o etanol anidro, a uma pressão de 101 kPa o desvio padrão foi de 1,178 kPa. É um valor consideravelmente pequeno devido ao método de fornecimento da pressão que era feito pela abertura da válvula de passo manual. Realizou-se 17 testes a esta condição de pressão, com uma variação de temperatura entre 23 e 181°C. Para o volume do combustível foi levado em conta um erro de 0,04 ml já que na maioria dos testes nestas condições, foram necessário duas seringas para fornecer o combustível (16 casos). A Tabela 5.8 mostra os resultados dos testes para a pressão de 101 kPa.

Como se pode observar, para uma temperatura perto de 25°C, o valor do volume para o limite inferior de inflamabilidade está muito perto do volume mínimo do etanol anidro para ter inflamabilidade, calculado na secção 4.1. O valor teórico calculado de $vol_{min} = 1,819 \text{ ml}$ é um valor de referência para se ter uma noção no início dos testes e evitar ficar perto da composição estequiométrica, porque a detonação poderia ser forte e danificar algum dispositivo de medição ou, no pior dos casos, o frasco de combustão.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
92	25	1,96	1,86	23	91
85	50	1,68	1,58	54	86
106	67	1,58			
107	65	1,5	1,4	69	108
119	84	1,46	1,38	85	118
130	107	1,36	1,3	103	129
142	136	1,2	1,1	140	143
153	157	1,14	1,04	158	154
164	181	1,08	1	176	165

Tabela 5.8. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior

A Figura 5.3 apresenta graficamente os valores da Tabela 5.8. Os pontos vermelhos correspondem ao momento em que a mistura teve propagação da chama e os pontos azuis quando não ocorreu propagação. Cada uma dessas série de dados dos pontos tem o erro da medida do volume do combustível fornecido para cada teste. A linha pontilhada representa a linha de tendência da média dos pontos os quais fazem mais estreito o limite, ou seja, os valores mais próximos em que ocorreu propagação ou não, para uma dada temperatura. Esta linha pode ser tomada como o mesmo limite de inflamabilidade do etanol anidro para 100 kPa e tem um comportamento exponencial, cuja equação pode ser expressa como:

$$vol[ml] = 1,9842e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.1)$$

Na mesma Figura 5.3 apresenta-se também o volume mínimo teórico para o etanol, seguindo a metodologia apresentada na Seção 4.1 para uma concentração mínima de etanol de 3,7% (Brooks e Crowl, 2007). Desta forma, é validado o dispositivo usado de determinação experimental dos limites de inflamabilidade.

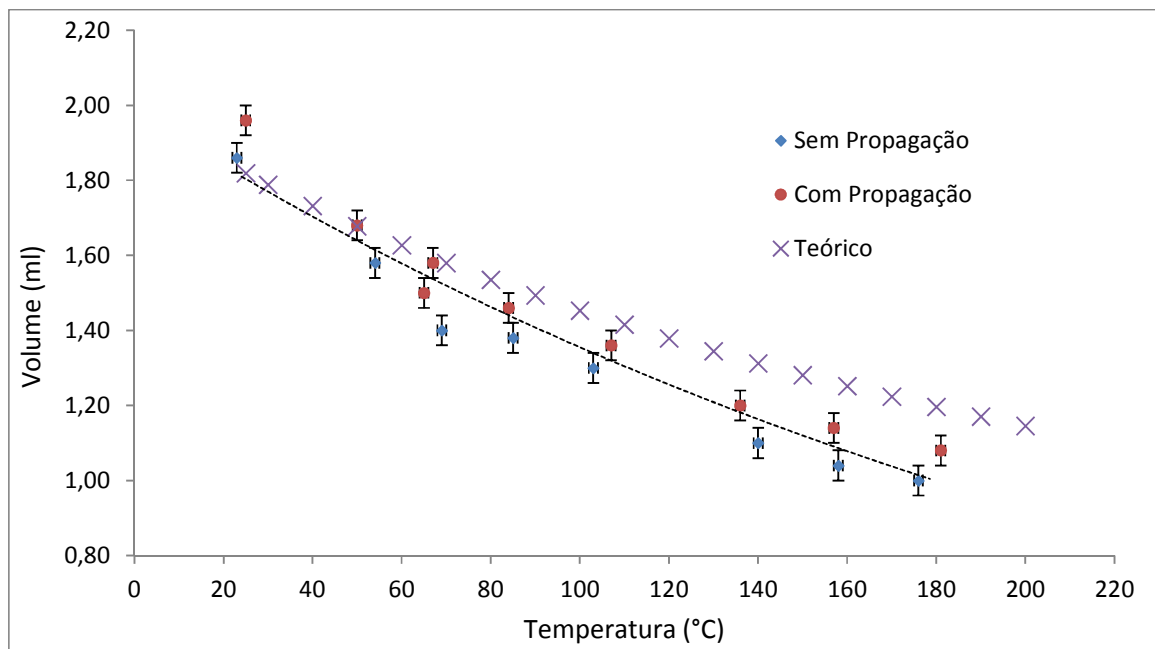


Figura 5.3. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior

Como se pode observar, todos os pontos tem um comportamento regular, ou seja, cumpre com a tendência e dá uma confiabilidade nos resultados. Isto também foi observado para todos os casos na determinação do limite inferior de inflamabilidade tanto para o etanol anidro como para o etanol hidratado, para todas as pressões de trabalho. Assim, pode-se prever o volume mínimo do etanol anidro que precisa ser fornecido no frasco de combustão para essas condições, usando as equações geradas pela linha de tendência para cada caso.

Continuando com as mesmas indicações feitas para uma pressão de 101 kPa, são apresentadas na Figura 5.4 até a Figura 5.7 os resultados dos LII para as pressões de 80, 60, 40 e 20 kPa. No caso de maior informação, no Apêndice B são mostradas as tabelas de todos os valores dos testes para todas as pressões de trabalho, na determinação do LII e do LSI para os dois combustíveis.

Na Tabela 5.9 são apresentados alguns valores necessários para a avaliação dos estes testes para a determinação do limite inferior para o etanol anidro para cada pressão.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	1,178	17	23 - 181	0,04
80	0,267	17	28 - 172	0,04
60	0,340	16	23 - 175	0,02
40	0,350	18	25 - 179	0,02
20	0,796	18	25 - 176	0,02

Tabela 5.9. Características das medições para o limite inferior do etanol anidro

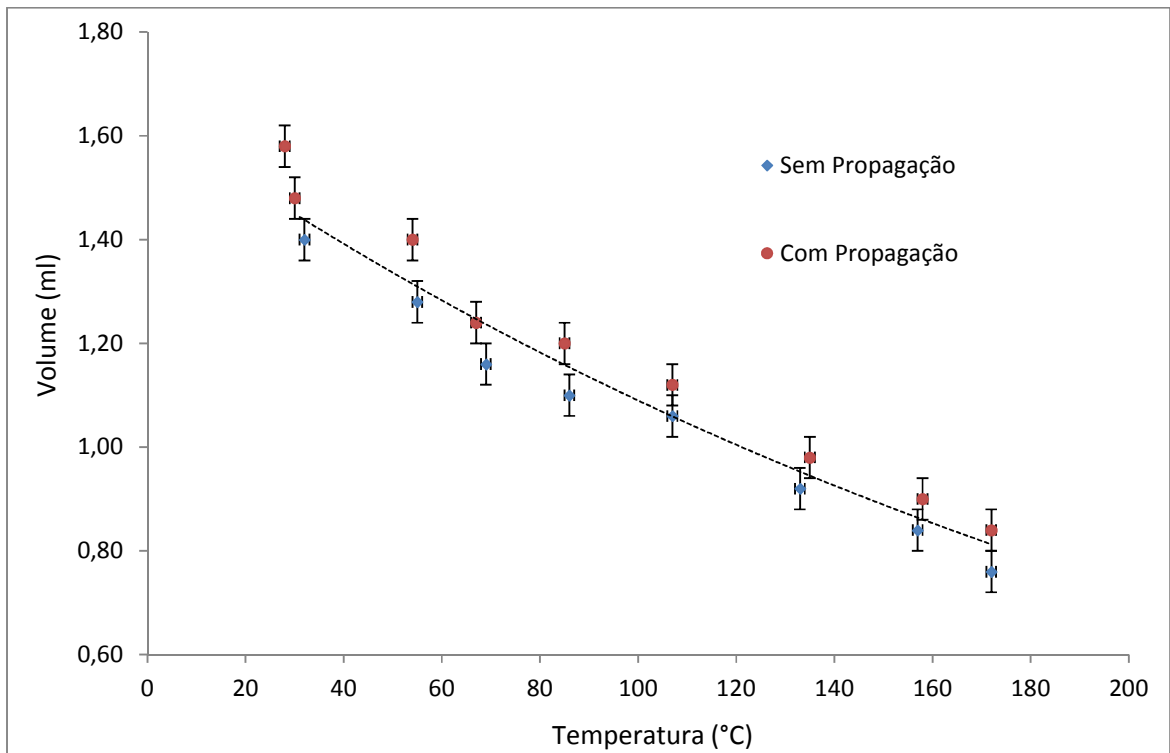


Figura 5.4. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite inferior

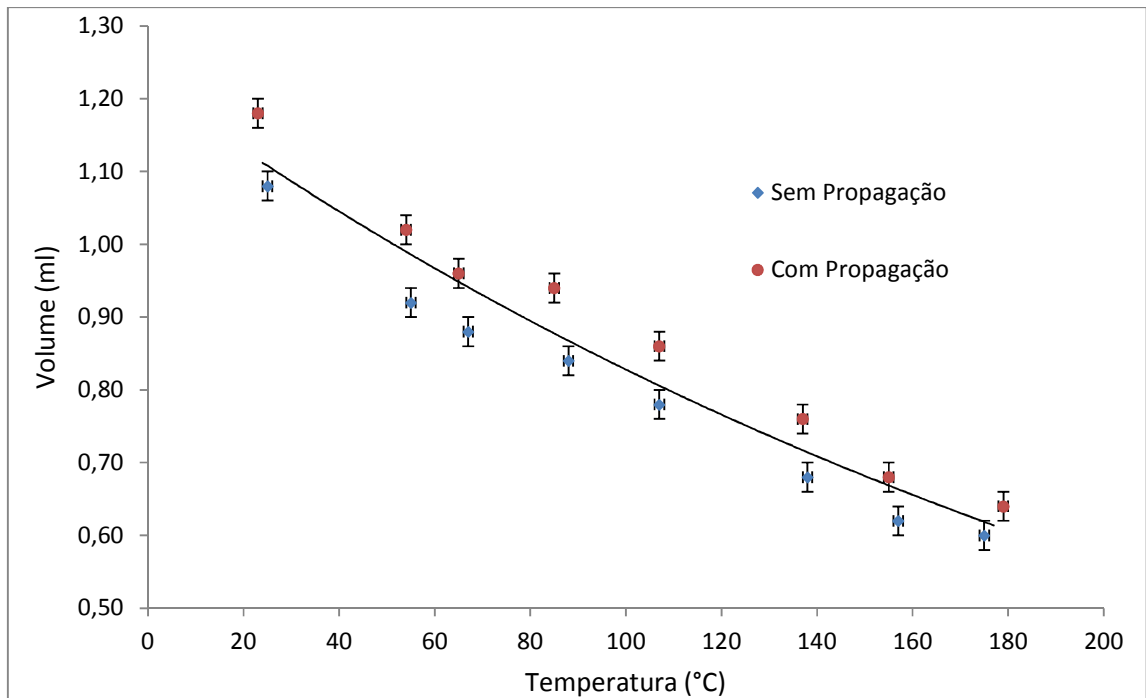


Figura 5.5. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite inferior

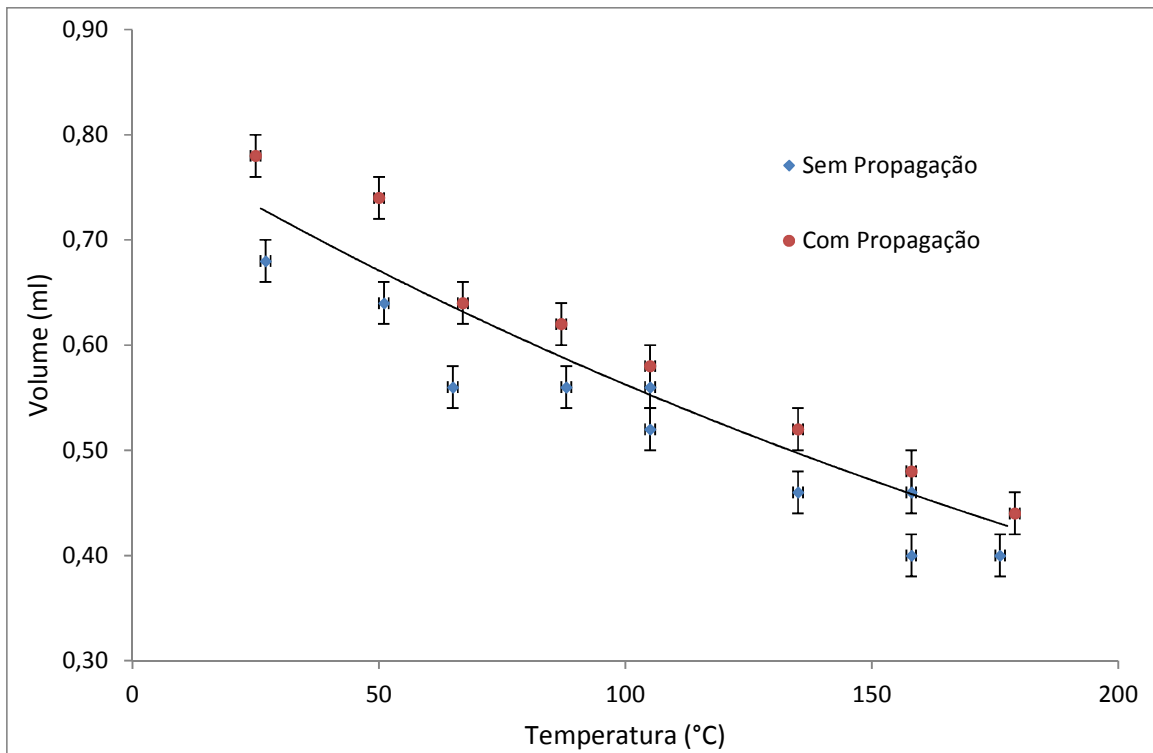


Figura 5.6. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite inferior

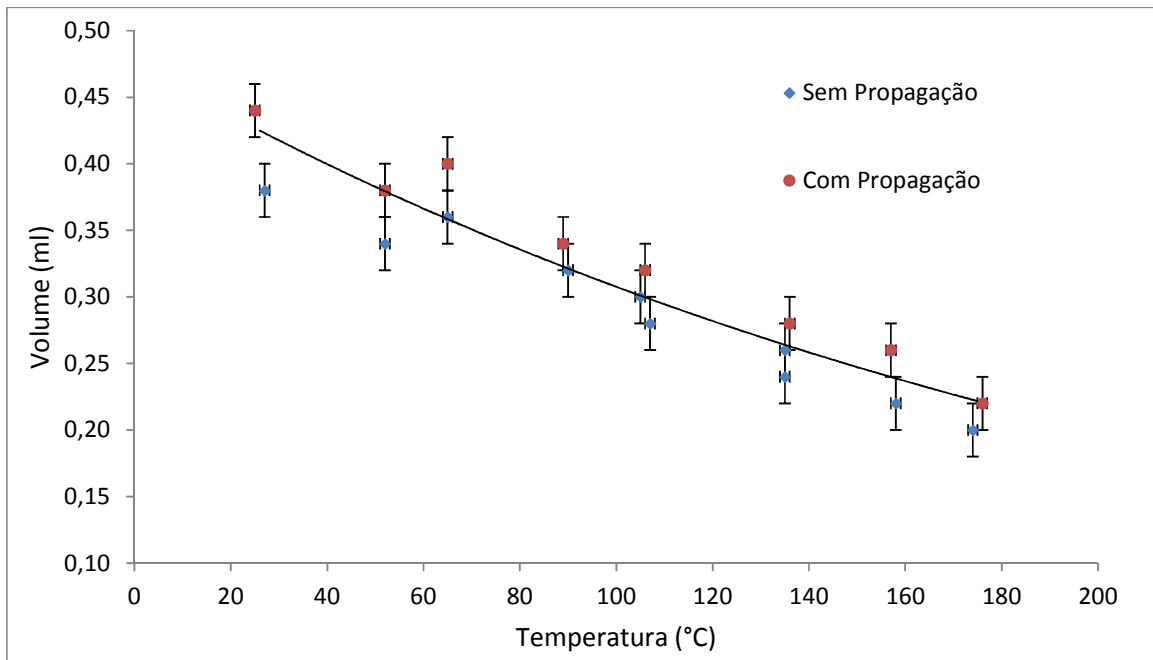


Figura 5.7. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite inferior

Similar à pressão de 101 kPa, da Equação (5.2) até (5.5) são apresentadas as equações das linhas de tendência que representam o limite inferior de inflamabilidade para uma pressão de 80, 60, 40 e 20 kPa.

$$\text{Para 80 kPa:} \quad vol[ml] = 1,6385e^{-0,004 * T[^{\circ}C]} \quad (5.2)$$

$$\text{Para 60 kPa:} \quad vol[ml] = 1,2208e^{-0,004 * T[^{\circ}C]} \quad (5.3)$$

$$\text{Para 40 kPa:} \quad vol[ml] = 0,8003e^{-0,004 * T[^{\circ}C]} \quad (5.4)$$

$$\text{Para 20 kPa:} \quad vol[ml] = 0,4760e^{-0,004 * T[^{\circ}C]} \quad (5.5)$$

Na determinação do volume mínimo do etanol anidro não houve valores que estivessem fora do comportamento geral, pode-se observar nas equações geradas que o comportamento é muito regular em todas as condições da mistura inflamável.

5.2.1.2 Etanol Hidratado

Para a determinação do volume mínimo do etanol hidratado que precisa ser fornecido no frasco de combustão foi necessário realizar um total de 94 testes. Similar ao item anterior, a Tabela 5.10 mostra algumas condições importantes nas quais foram realizados os testes.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	1,1221	24	28 - 216	0,04
80	1,0288	19	28 - 212	0,04
60	1,8630	18	27 - 204	0,02
40	1,5904	16	32 - 205	0,02
20	0,5134	17	29 - 205	0,02

Tabela 5.10. Características das medições para o limite inferior do etanol hidratado

O volume mínimo encontrado na Seção 4.2 de $vol_{min} = 1,701ml$ para as condições de 101 kPa e 25°C, ajuda a ter uma referencia no momento de iniciar os testes com a primeira experiência. Esta referência foi considerada para evitar realizar um teste com uma concentração que fique perto

da concentração estequiométrica já que a força da detonação, e como já dito anteriormente, pode ser forte suficiente para danificar o equipamento de medição.

A Figura 5.8 até a Figura 5.12 se apresentam os resultados para a determinação do limite inferior do etanol hidratado.

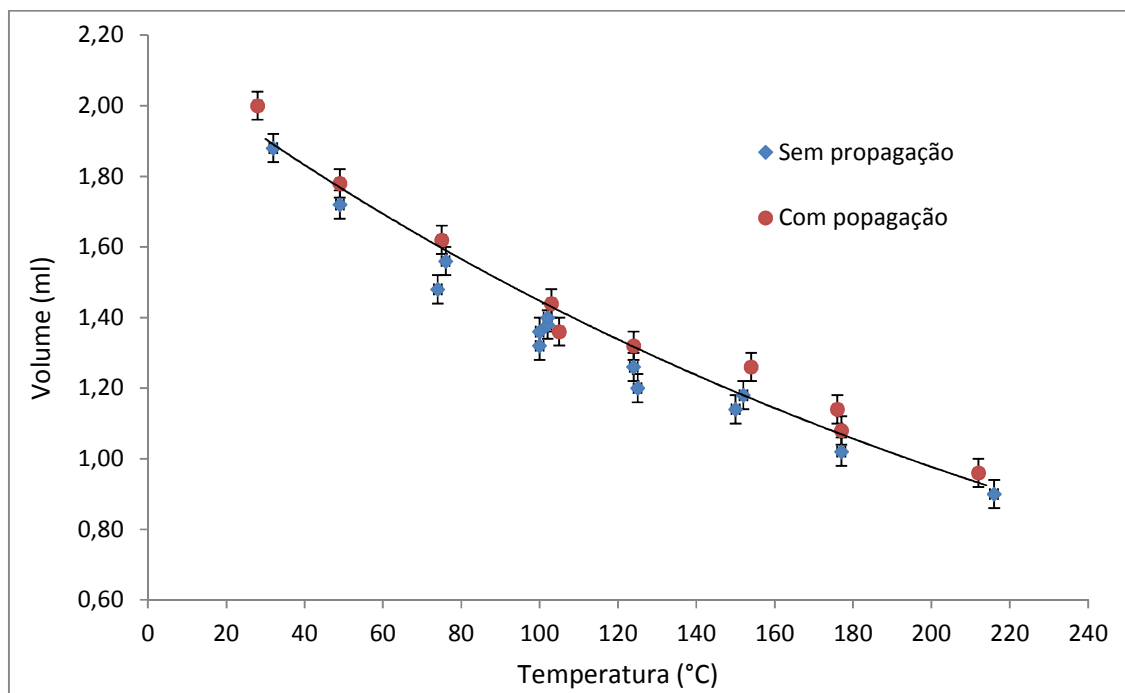


Figura 5.8. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite inferior

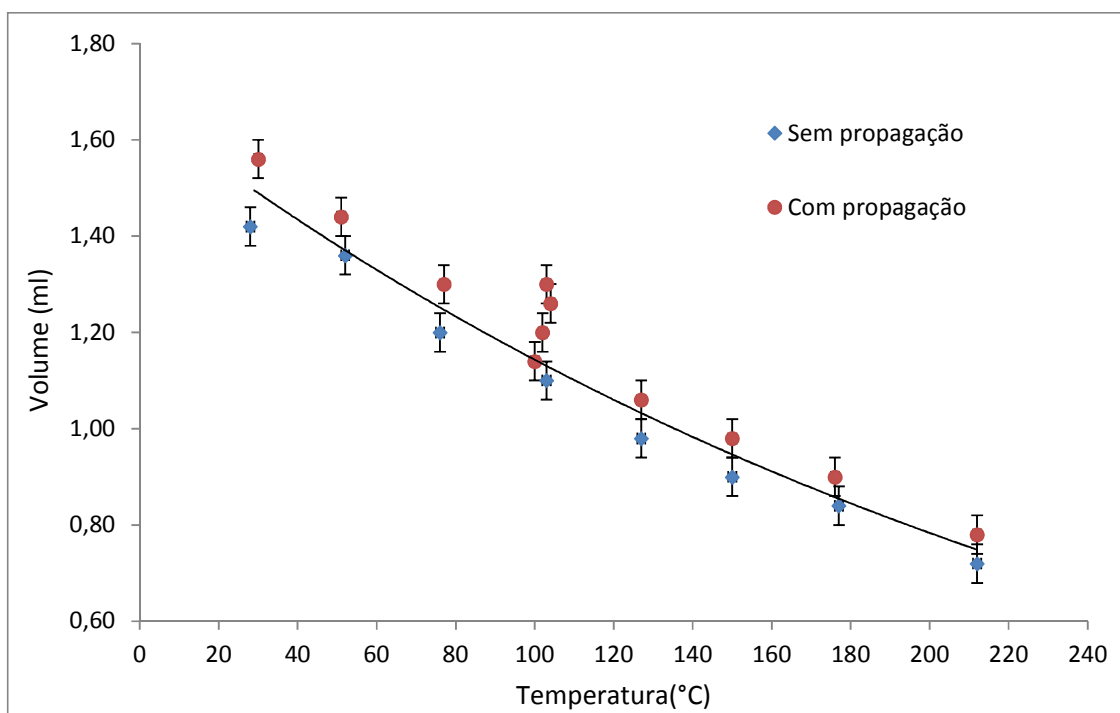


Figura 5.9. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite inferior

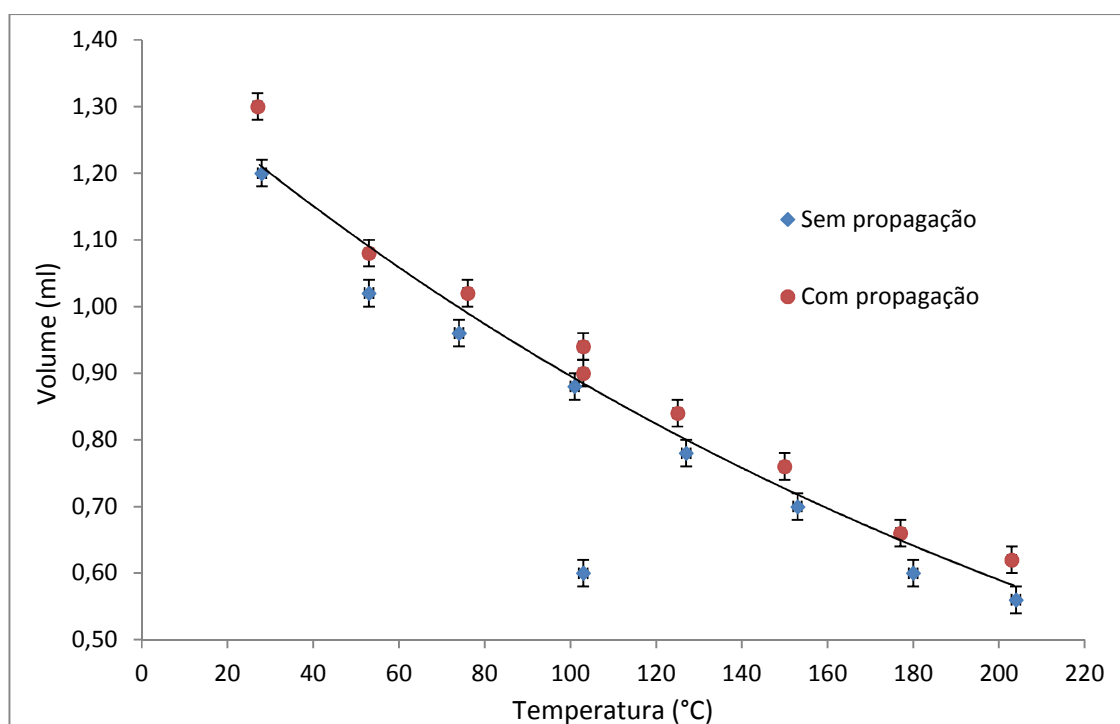


Figura 5.10. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite inferior

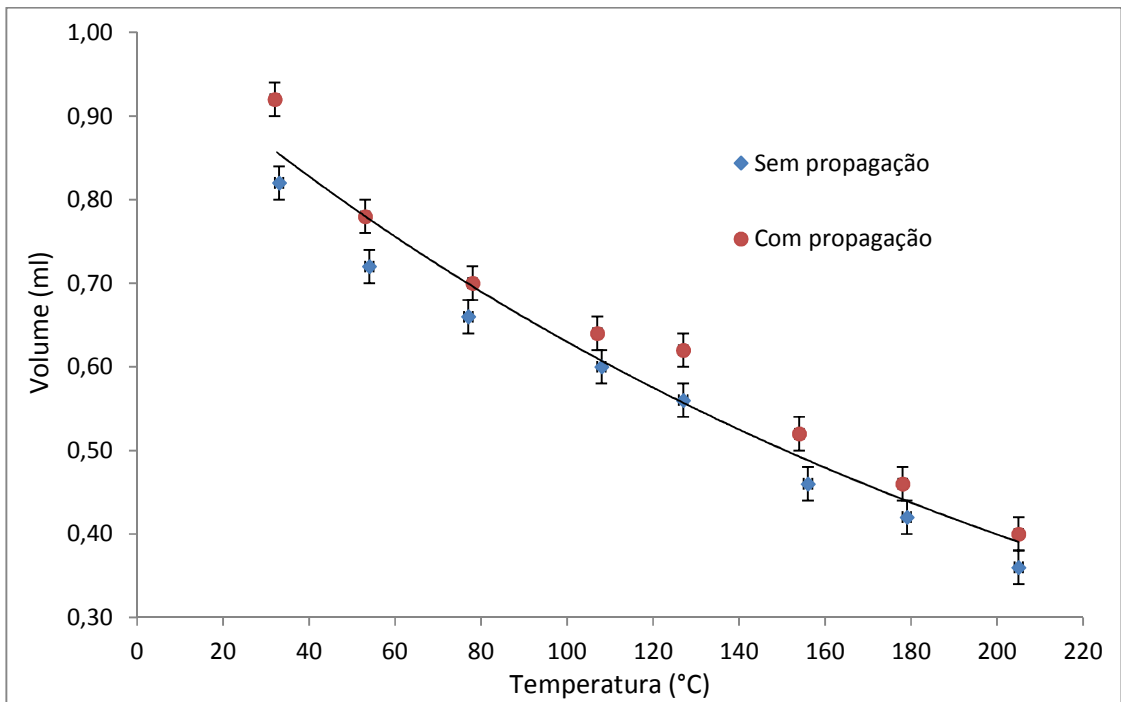


Figura 5.11. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite inferior

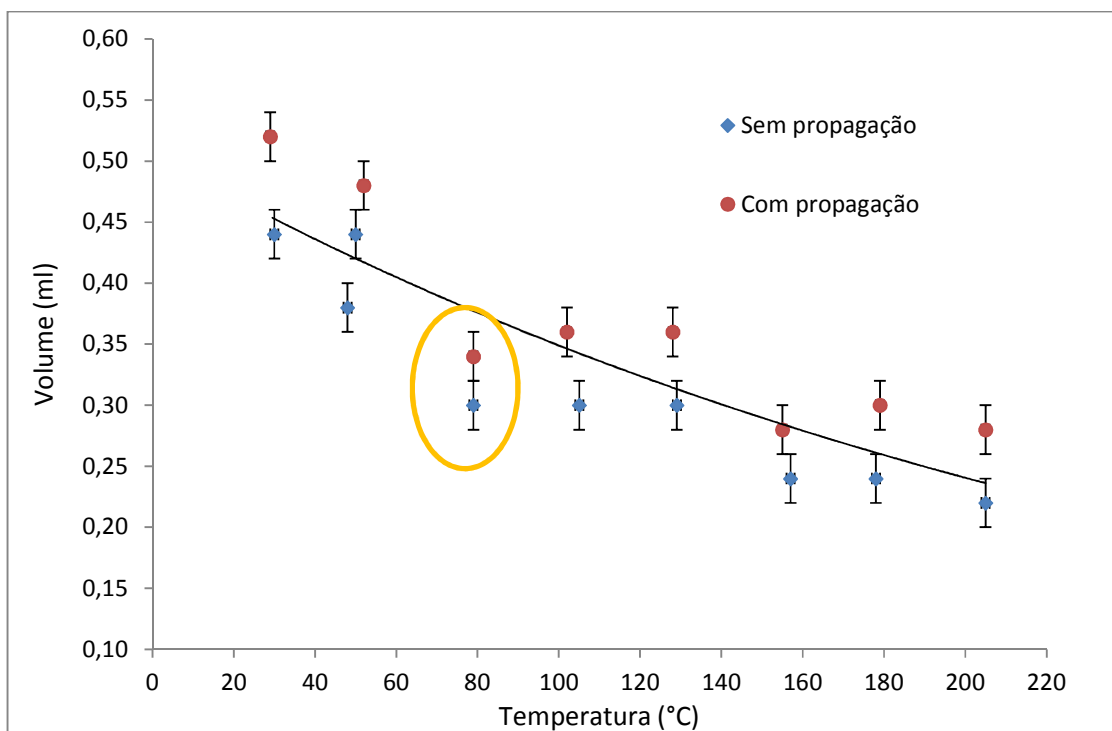


Figura 5.12. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite inferior

Para a maioria dos casos no etanol hidratado, a representação gráfica dos resultados também mostra um comportamento regular, como ocorreu no caso do etanol anidro. Os pontos experimentais cumprem com uma tendência geral para a pressão de trabalho como é mostrado pela curva de tendência de cada figura. Só apenas em uma situação, referente a condição de 20 kPa perto de uma temperatura de 80°C (Figura 5.12) o mesmo comportamento não foi exatamente observado. Os valores para estes pontos do gráfico podem-se observar na Tabela B. 12 do Apêndice B, que foi exatamente para os testes 357 e 358. Este comportamento pode ter ocorrido devido a algum erro humano no fornecimento das quantidades do combustível ou do oxidante, ou também por algum vazamento no momento do fornecimento do etanol.

Da mesma forma, são apresentadas as equações das linhas de tendência que representam o limite inferior de inflamabilidade do etanol hidratado todas as pressões de trabalho.

$$\text{Para 101 kPa:} \quad \text{vol}[ml] = 2,1437e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.6)$$

$$\text{Para 80 kPa:} \quad \text{vol}[ml] = 1,6682e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.7)$$

$$\text{Para 60 kPa:} \quad \text{vol}[ml] = 1,3597e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.8)$$

$$\text{Para 40 kPa:} \quad \text{vol}[ml] = 0,9932e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.9)$$

$$\text{Para 20 kPa:} \quad \text{vol}[ml] = 0,5059e^{-0,004 * T[^\circ C]} \quad (5.10)$$

Assim, para o volume mínimo de etanol anidro ou hidratado que se determinou no frasco de 20,716 litros tem um comportamento similar para todas as pressões, o qual pode ser representado pela Equação (5.11) da forma:

$$\text{vol [ml]} = a * e^{-k * T[^\circ C]} \quad (5.11)$$

onde; k é uma constante de valor 0,004 e a é um coeficiente que varia de acordo com o pureza do etanol e a pressão.

Portanto, os valores do coeficiente a para as pressões de 101, 80, 60, 40 e 20 kPa, tanto para o etanol anidro como para o etanol hidratado, são apresentados na Tabela 5.11.

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

Tabela 5.11. Valores da constante a para a Equação (5.11)

5.2.2 Limite Superior de inflamabilidade

Trabalhou-se nas mesmas condições de pressão que para a determinação do limite inferior, também a faixa de temperatura foi de 25°C até 210°C. Observou-se efetivamente que o limite superior é mais sensível à temperatura que o limite inferior, como foi especificado na Seção 2.3.1. Também foi necessário fazer uma quantidade maior de testes para o limite superior porque o comportamento deste não é muito previsível.

5.2.2.1 Etanol Anidro

Para a determinação do volume máximo do etanol anidro foi preciso um total de 144 testes, quase 70% a mais dos testes que foi preciso para o limite inferior, isto porque para o LSI tem um comportamento mais difícil de prever. A Tabela 5.12 mostra algumas características para cada pressão nas medições. Da Figura 5.13 até a Figura 5.17 mostram-se os resultados para cada pressão estudada.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	0,633	39	44 - 203	0,20
80	0,739	37	40 - 205	0,14
60	0,483	25	40 - 202	0,10
40	0,652	22	40 - 203	0,06
20	0,594	21	29 - 205	0,04

Tabela 5.12. Características das medições para o limite superior do etanol anidro

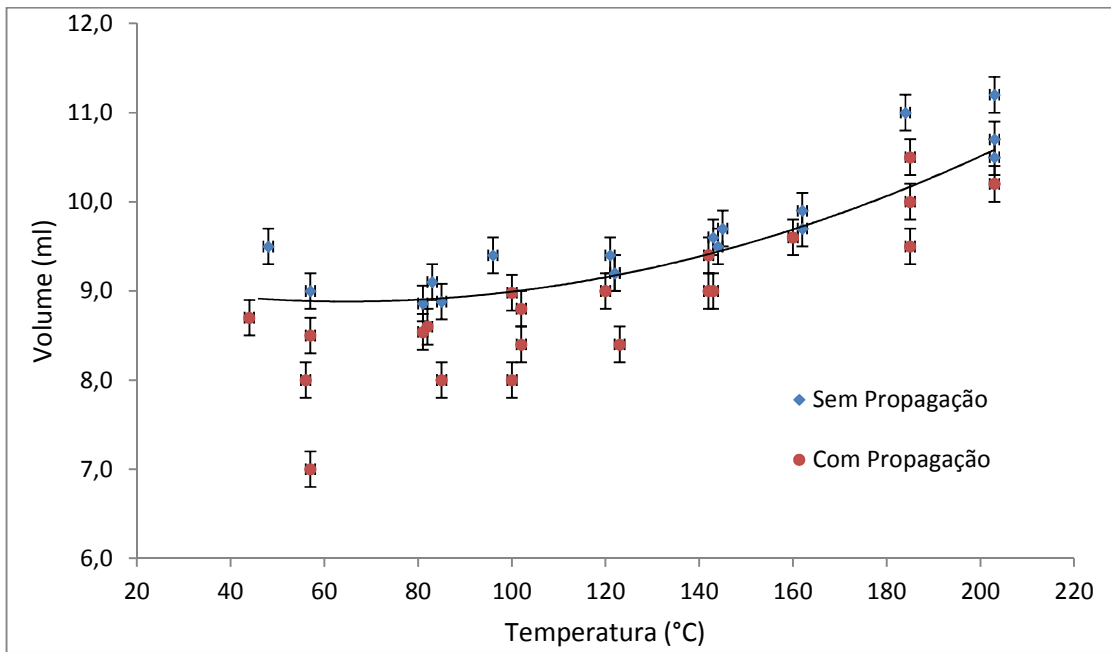


Figura 5.13. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite superior

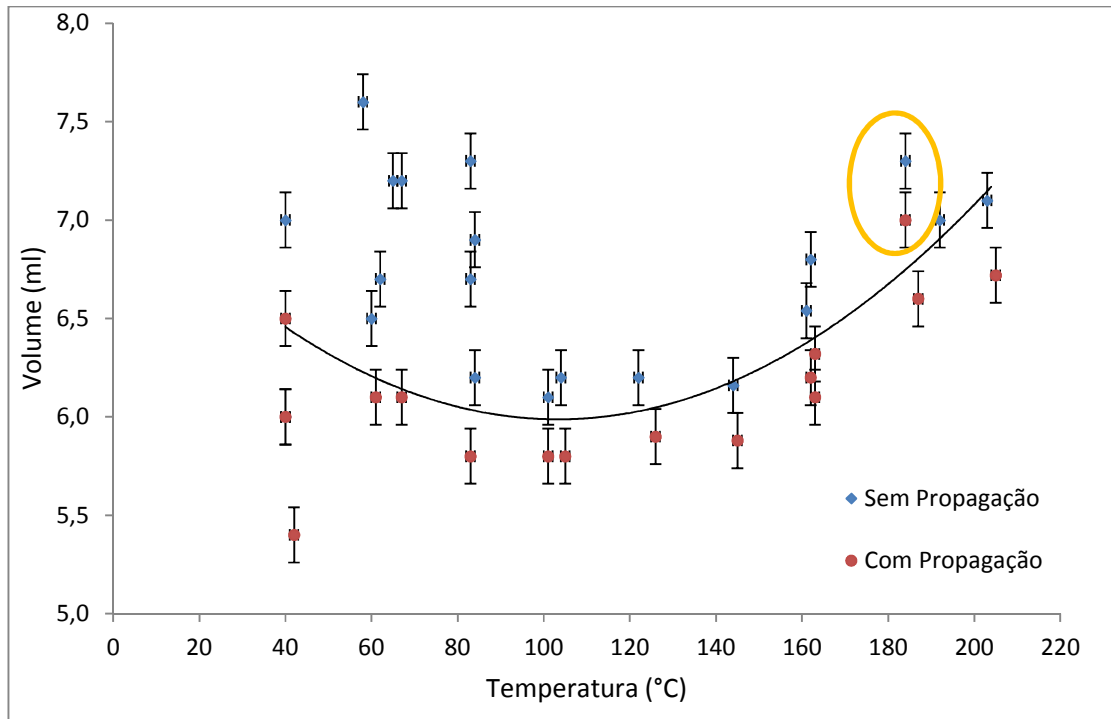


Figura 5.14. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite superior

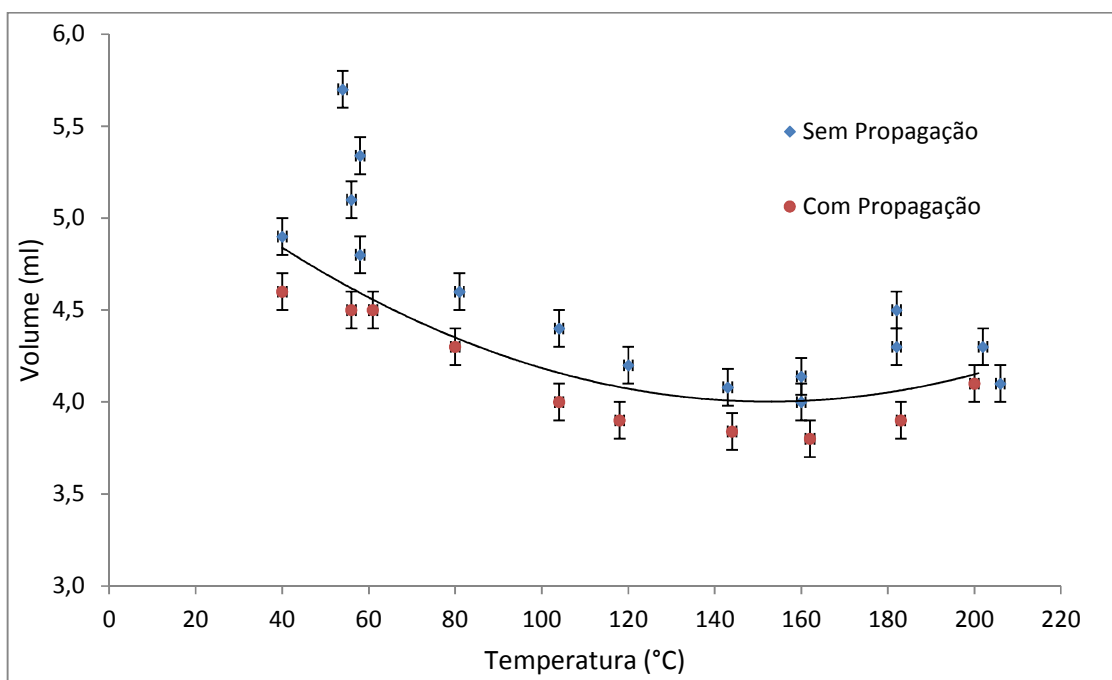


Figura 5.15. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite superior

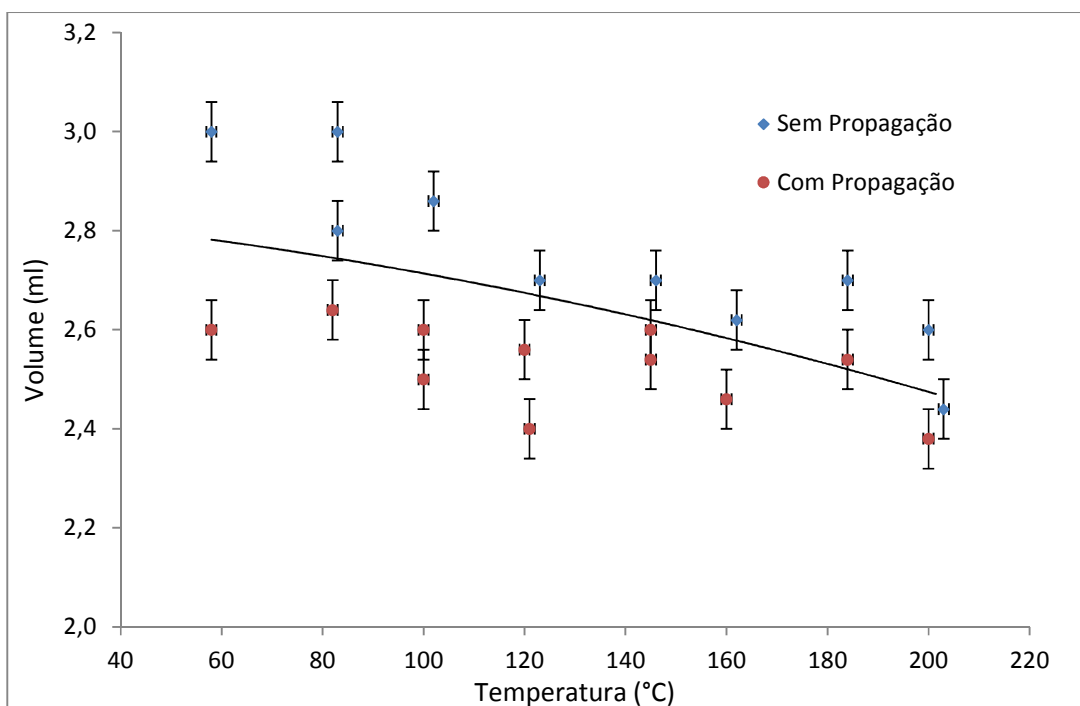


Figura 5.16. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite superior

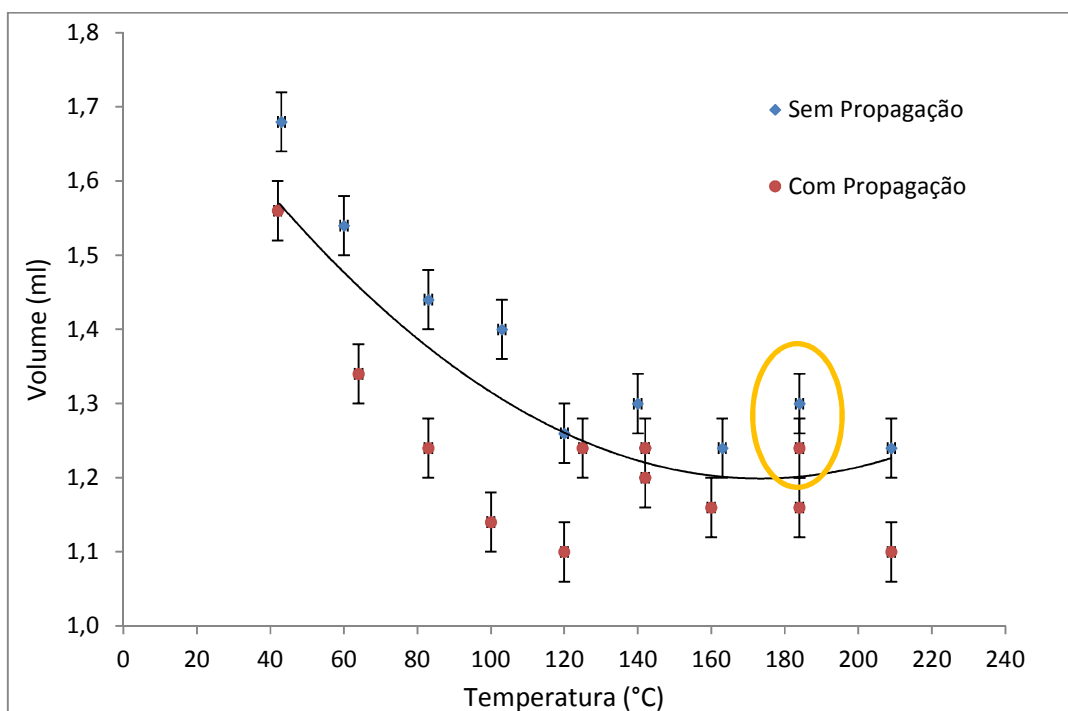


Figura 5.17. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite superior

Há um comportamento similar entre as linhas de tendência das figuras para cada pressão, essas linhas de tendência são polinomiais de segunda ordem. Pode-se observar que para uma pressão maior, a linha tem um ponto de inflexão localizado mais na esquerda do gráfico, ou seja, quando se aumenta a temperatura, o volume máximo de combustível vai decrescendo até chegar num valor de temperatura no qual o volume de combustível começa a aumentar, para as pressões maiores isto ocorre a temperaturas mais baixas. Esse efeito não pode ser notado na Figura 5.16 para 40 kPa, o qual faz supor que pode ter tido problemas para alguns pontos nas medições do limite superior para esta pressão e faz necessário repetir as medições para esta pressão até ter certeza dos valores experimentais. Também são ressaltados na Figura 5.14 e na Figura 5.17 alguns pontos que estão fora da linha de tendência para cada pressão. Esses pontos deveriam ser avaliados para ter certeza dos valores.

Apresentam-se as equações das linhas de tendência para cada uma das pressões, que representam o limite superior de inflamabilidade do etanol anidro, excluindo para uma pressão de 40 kPa pela incerteza que há nos valores resultantes.

Para 101 kPa: $vol [ml] = 8,908 \times 10^{-5}(T^2[^\circ C]) - 0,01154(T[^\circ C]) + 9,2554$ (5.12)

Para 80 kPa: $vol [ml] = 9,071 \times 10^{-5}(T^2[^\circ C]) - 0,0174(T[^\circ C]) + 6,7956$ (5.13)

Para 60 kPa: $vol [ml] = 6,604 \times 10^{-5}(T^2[^\circ C]) - 0,02015(T[^\circ C]) + 5,5402$ (5.14)

Para 20 kPa: $vol [ml] = 2,162 \times 10^{-5}(T^2[^\circ C]) - 0,00749(T[^\circ C]) + 1,849$ (5.15)

5.2.2.2 Etanol Hidratado

Na determinação do LSI para o etanol hidratado realizou-se 94 experiências. Foi uma quantidade menor que para o etanol anidro já que os resultados obtidos para esse etanol foi uma referência para executar os testes do etanol hidratado, assim houve economia dos gases de fornecimento (nitrogênio e ar artificial), combustível e tempo. A Tabela 5.13 mostra as características destas medições.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	0,8052	23	64 - 212	0,18
80	0,7844	18	51 - 212	0,12
60	0,6585	14	68 - 216	0,10
40	0,6675	19	65 - 219	0,06
20	0,6824	20	58 - 219	0,04

Tabela 5.13. Características nas medições para o limite superior do etanol hidratado

Da Figura 5.18 até a Figura 5.22 apresentam-se os resultados na determinação do LSI para o etanol hidratado.

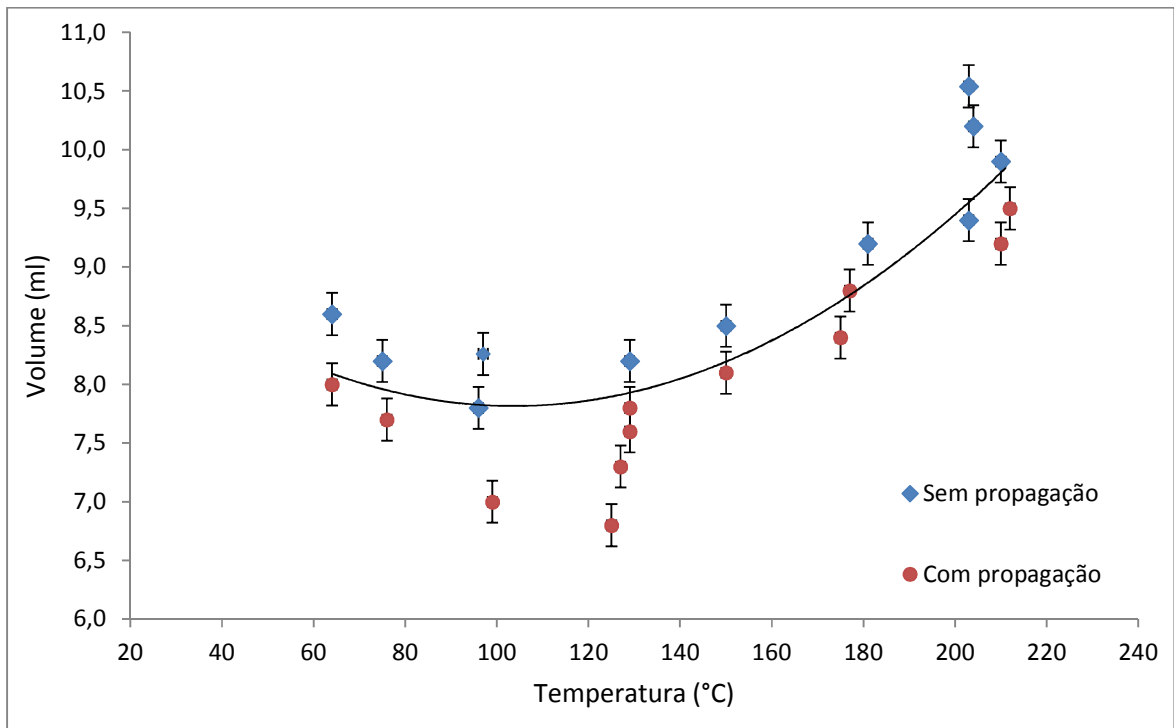


Figura 5.18. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite superior

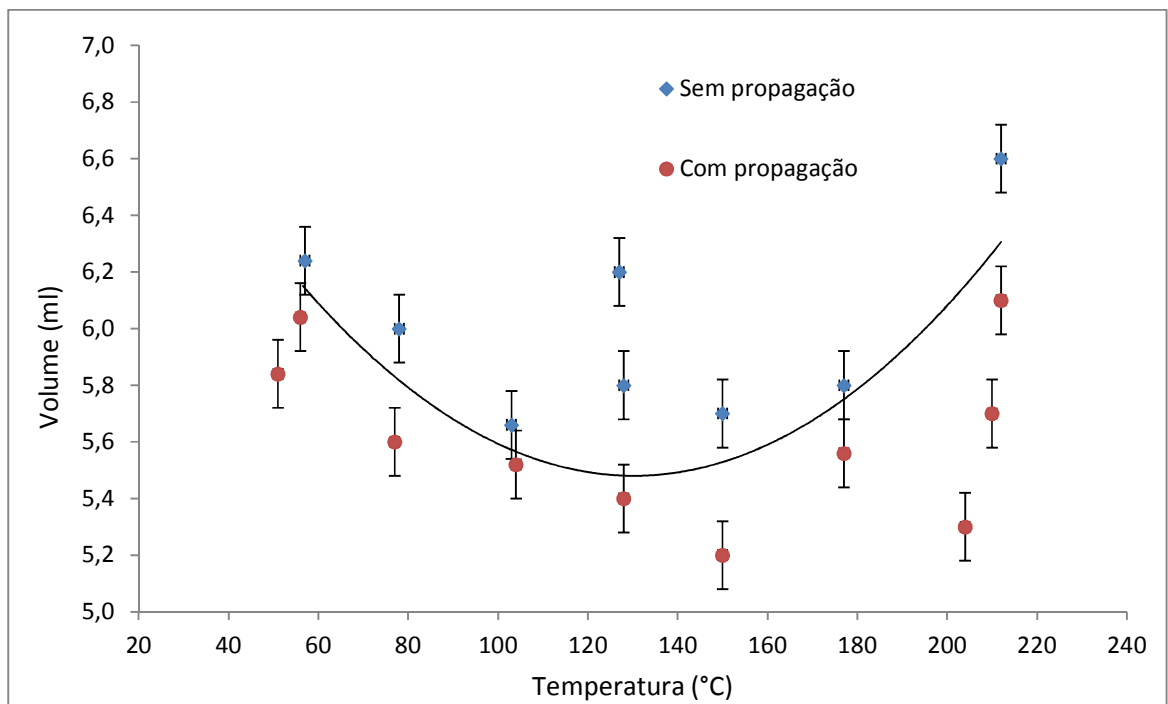


Figura 5.19. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite superior

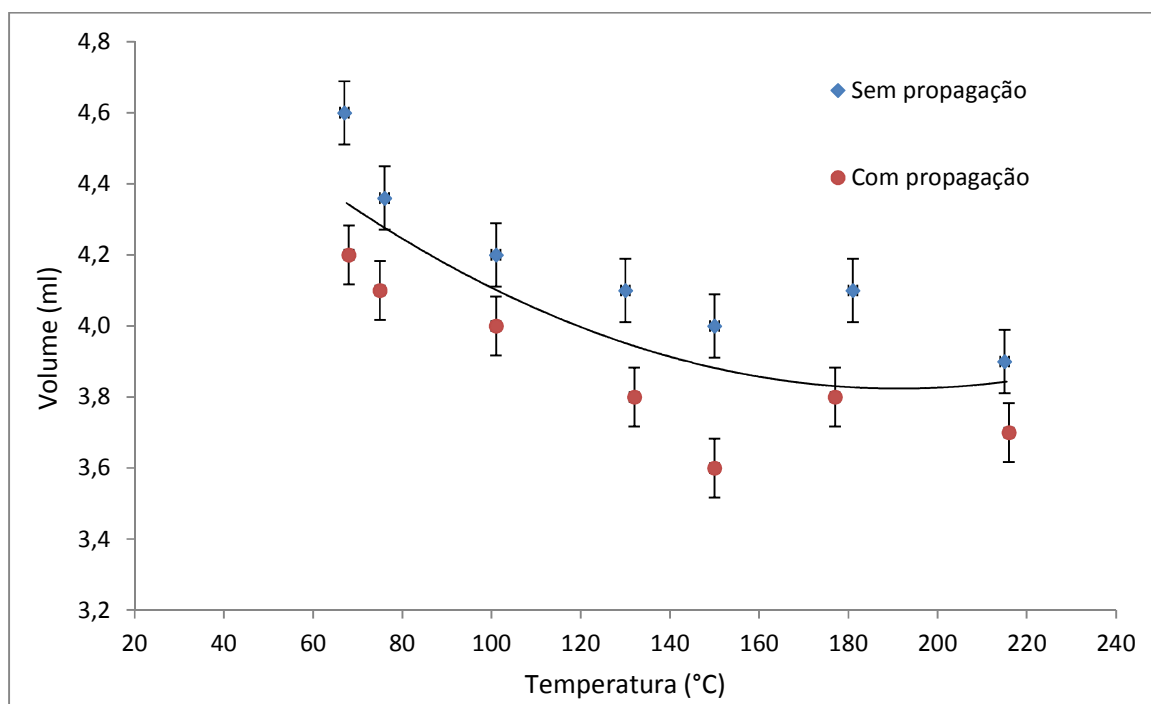


Figura 5.20. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite superior

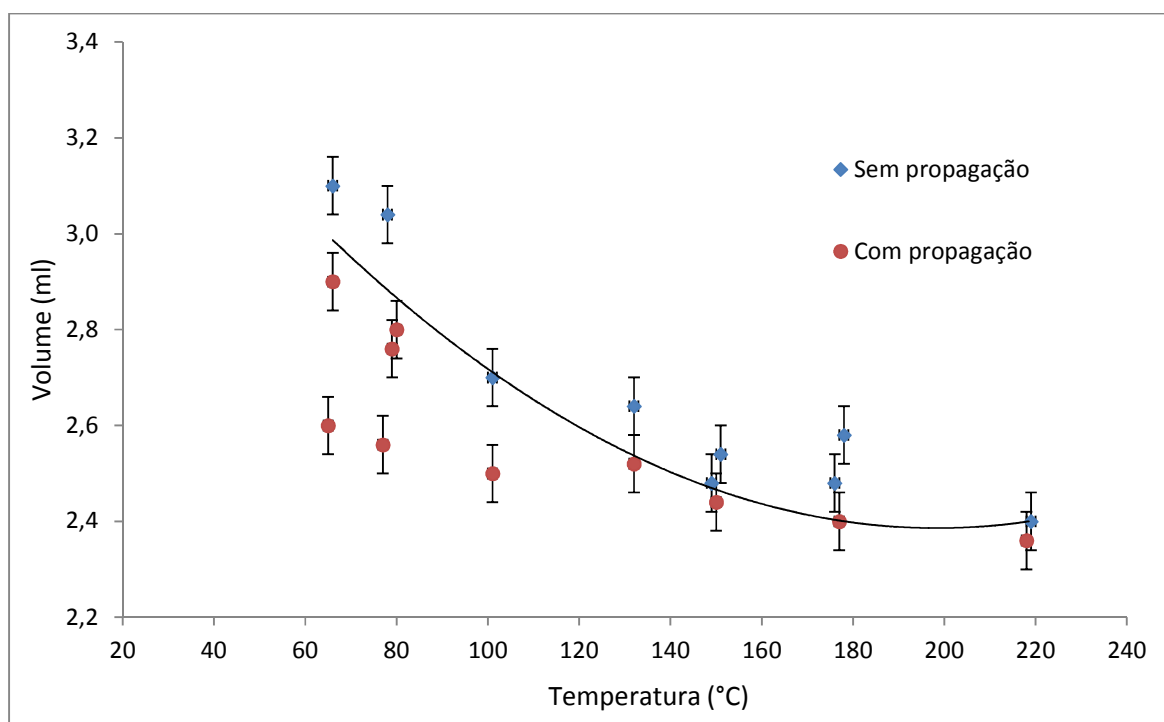


Figura 5.21. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite superior

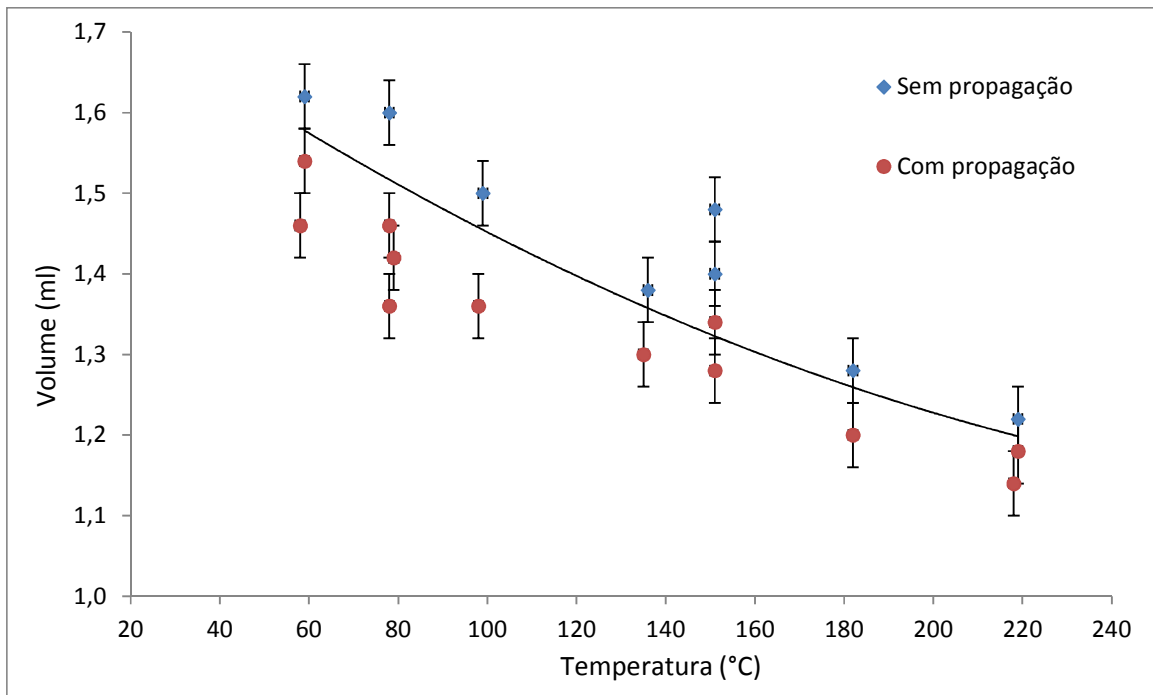


Figura 5.22. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite superior

Para o LSI do etanol hidratado, observa-se a mesma tendência que teve o etanol anidro. No gráfico de volume em função da temperatura, à medida que aumenta a temperatura, o volume de combustível decresce até chegar num valor de temperatura no qual o volume começa a aumentar. Também é observado que para as pressões reduzidas, esse ponto de inflexão está mais localizado na direita da curva, ou seja, o ponto onde o valor do volume termina de diminuir e começa uma tendência crescente é para uma temperatura maior nas pressões reduzidas.

As equações das curvas de tendência dos resultados do etanol hidratado para o limite superior são:

$$\text{Para } 101 \text{ kPa: } \quad vol [ml] = 1,757 \times 10^{-4}(T^2 [^{\circ}C]) - 0,03642(T [^{\circ}C]) + 9,7036 \quad (5.16)$$

$$\text{Para } 80 \text{ kPa: } \quad vol [ml] = 1,2338 \times 10^{-4}(T^2 [^{\circ}C]) - 0,03213(T [^{\circ}C]) + 7,57294 \quad (5.17)$$

$$\text{Para } 60 \text{ kPa: } \quad vol [ml] = 3,4036 \times 10^{-5}(T^2 [^{\circ}C]) - 0,013026(T [^{\circ}C]) + 5,0701 \quad (5.18)$$

Para 40 kPa: $vol [ml] = 3,4316 \times 10^{-5}(T^2[^\circ C]) - 0,013612(T[^\circ C]) + 3,73594$ (5.19)

Para 20 kPa: $vol [ml] = 5,921 \times 10^{-6}(T^2[^\circ C]) - 0,004016(T[^\circ C]) + 1,7942$ (5.20)

Da mesma forma que para o LII, os resultados para a determinação do LSI mostra uma tendência geral que pode ser expressa em uma equação da forma:

$$vol [ml] = a * (T^2) - b * (T) + c \quad T \text{ em } ^\circ C \quad (5.21)$$

Onde; a , b e c são coeficientes que depende do tipo de etanol e da pressão de teste.

A Tabela 5.14 apresenta o valor de essas constantes para o etanol anidro e o etanol hidratado.

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

Tabela 5.14. Valores das constantes a , b e c para a Equação (5.21)

Capítulo 6

ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No Capítulo 5 foram apresentados os valores que representam os limites de inflamabilidade para o frasco de combustão usado, ou seja, para um volume de 20,716 l. Entretanto, esses valores não são representativos para outros volumes. É preciso obter esses valores dos limites de inflamabilidade que possam ser usados para qualquer volume onde este contido o gás-vapor combustível. Portanto, este capítulo apresenta uma metodologia para transformar os valores dos volumes mínimos e máximos obtidos para o frasco de combustão, em valores em porcentagem de volume válidos para qualquer volume do recipiente. Igualmente, serão apresentados os valores dos limites de inflamabilidade em forma de concentração de combustível para as pressões de testes, em função da temperatura. E no caso desta pesquisa, que esta informação poderá ser usada como referência de segurança para determinar as curvas de inflamabilidade de um novo combustível alternativo para a aviação comercial, como é no caso do etanol anidro e/ou hidratado, e desta forma evitar o risco de explosões ou incêndio no volume vazio nos tanques de combustíveis das aeronaves.

6.1 Etanol anidro

Tendo os resultados dos valores dos volumes mínimos e máximos em mililitros obtidos nas experiências, serão convertidos em valores de porcentagem de volume de etanol ou concentração de etanol, valor mais representativo para qualquer espaço em que o gás combustível esteja contido. Para isso será usada a metodologia apresentada por Coronado et al. (2012) e a norma ASTM E681. O procedimento mostrado se aplica tanto para o LII como para o LSI.

$$LII \text{ ou } LSI = \frac{N^{\circ} \text{ de moles do etanol no recipiente}}{N^{\circ} \text{ de moles totais do gás no recipiente}} * 100$$

ou dito de outra forma:

$$LII \text{ ou } LSI = \frac{vol * \rho}{MM} * \frac{1}{(V/22,4) * (P/P_0)(T_0/T)} * 100 \quad (6.1)$$

onde vol é o volume do etanol, em cm^3 .

ρ é a massa específica do etanol, em g/cm^3 (no caso do etanol anidro 0,7915)

MM é a massa molecular do etanol, em g/mol (para o etanol é 46,07 g/mol)

P é a pressão na qual foi executado o teste, em $mmHg$.

T é a temperatura do teste, em K .

P_0 é a pressão padrão, 1 atm (760 $mmHg = 101,3$ kPa)

T_0 é a temperatura padrão, 273K

assim, uma melhor forma de expressar a Equação (6.1) é:

$$LII \text{ ou } LSI = \frac{vol * \rho * T}{MM * P} * k \quad (6.2)$$

onde k seria:

$$k = \frac{(22.4)(P_0)(100)}{(V)(T_0)}$$

Com as Equações (5.11) e (5.21), e usando os valores das constantes da Tabela 5.11 e Tabela 5.14 respectivamente para cada equação, é determinado o volume de etanol (*vol*) para cada temperatura na faixa entre 25 e 200°C, assim encontra-se o valor do LII e o LSI em concentração de combustível para pressão de teste.

A modo de exemplo será determinado o valor do LII e o LSI em porcentagem de volume do etanol anidro para uma pressão de 101 kPa e 25°C.

$$k = \frac{(22.4)(P_0)(100)}{(V)(T_0)} \quad \text{para } V = 20,716 \text{ L} \quad k = 301,012$$

Para determinar o volume em ml que representa o limite inferior do etanol anidro usa-se a Equação (5.11) com o valor da constante *a* tomado da Tabela 5.11 segundo a pressão, neste caso 101 kPa.

$$vol [mL] = a * e^{-0,004*T[^{\circ}C]} \quad a = 1,9842$$

$$vol [mL] = 1,9842 * e^{-0,004*25} \quad vol = 1,7954 \text{ mL ou } 1,7954 \text{ cm}^3$$

Substituindo os valores na Equação (6.2)

$$LII = \frac{(1,7954) * (0,7915) * (298,15)}{(46,017) * (760)} * 301,012 \quad LII = 3,6523 \% vol$$

Da mesma maneira, para determinar o volume máximo em *ml* que representa o limite superior do etanol anidro, deve usar-se a Equação (5.21), e de acordo a pressão toma-se os valores da Tabela 5.14, continuando com o exemplo, para uma pressão de 101 kPa

$$vol = a * (T^2) - b * (T) + c$$

onde $a = 8,908 \times 10^{-5}$, $b = 0,011$, $c = 9,2554$

$$vol = 9,022 \text{ ml ou } 9,022 \text{ cm}^3$$

Assim, substituindo o valor do volume na Equação (6.2) obtém-se o LSI em concentração de etanol.

$$LSI = \frac{(9,022) * (0,7915) * (298,15)}{(46,017) * (760)} * 301,012 \qquad LSI = 18,355 \% \text{ vol}$$

Observa-se que os valores obtidos do LII e o LSI estão de acordo com os valores reportados pela literatura de 3,7 % vol para LII (Brooks e Crowl, 2007) e 19 % vol para o LSI (Hansen et al., 2005) para o etanol.

Assim, apresenta-se os gráficos gerados para o limite inferior e o limite superior do etanol anidro para as pressões de 100, 80, 60 e 20 kPa, lembrando que os resultados para a pressão de 40 kPa foram descartados já que para o limite superior apresentava um comportamento diferente à tendência geral. Esses valores precisam ser analisados e talvez repetidos.

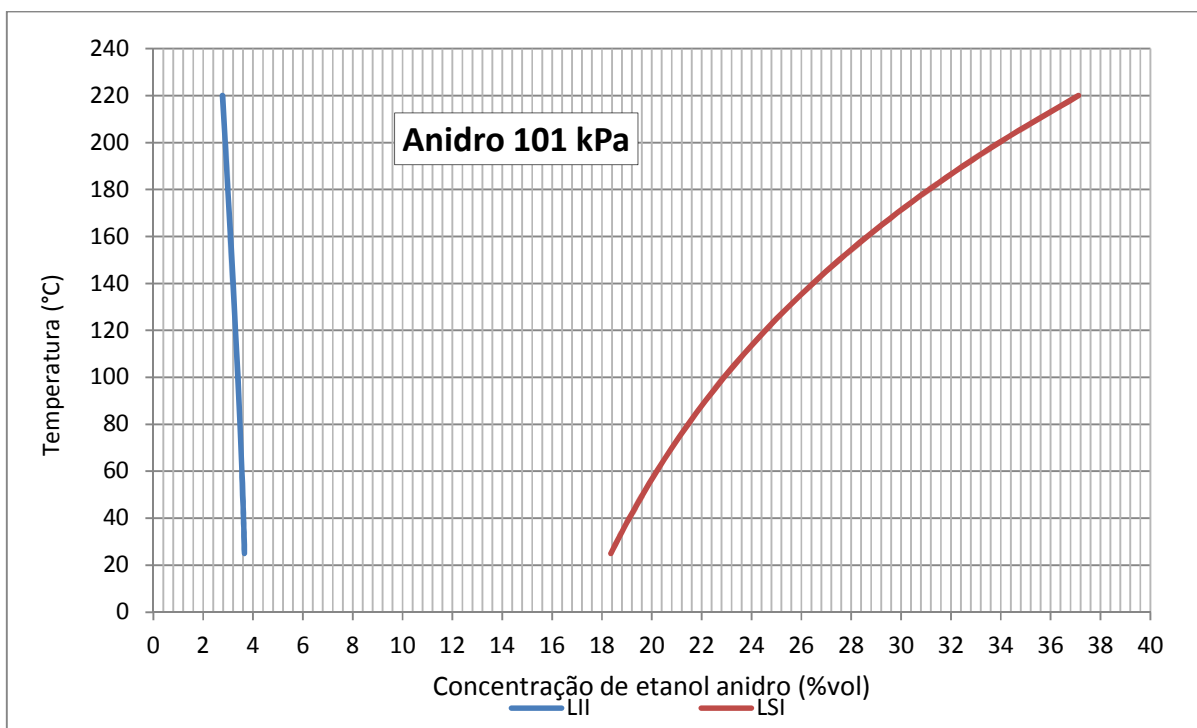


Figura 6.1. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 101 kPa

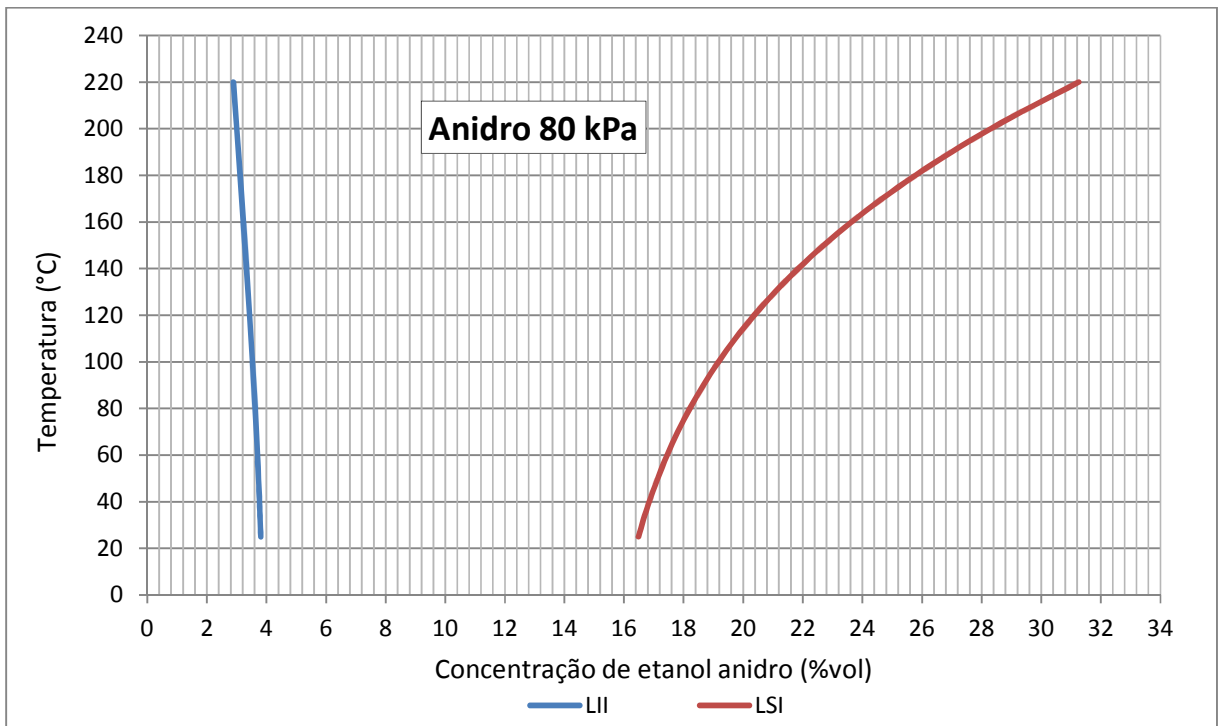


Figura 6.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 80 kPa

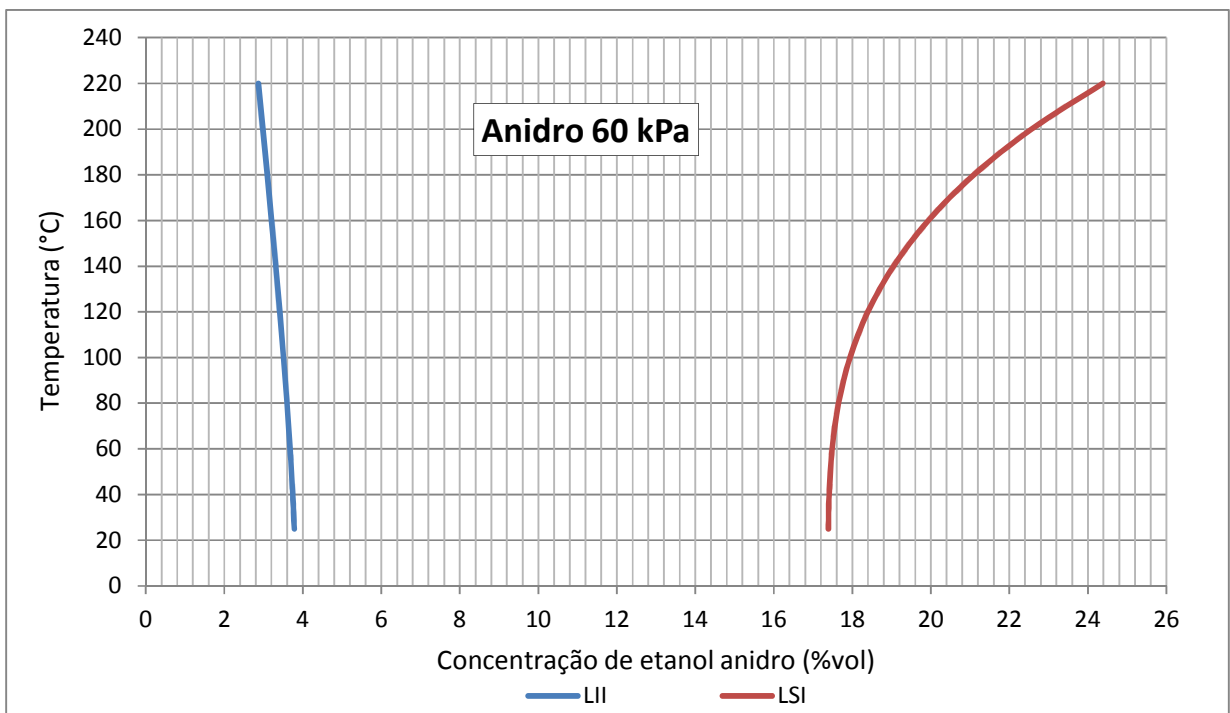


Figura 6.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 60 kPa

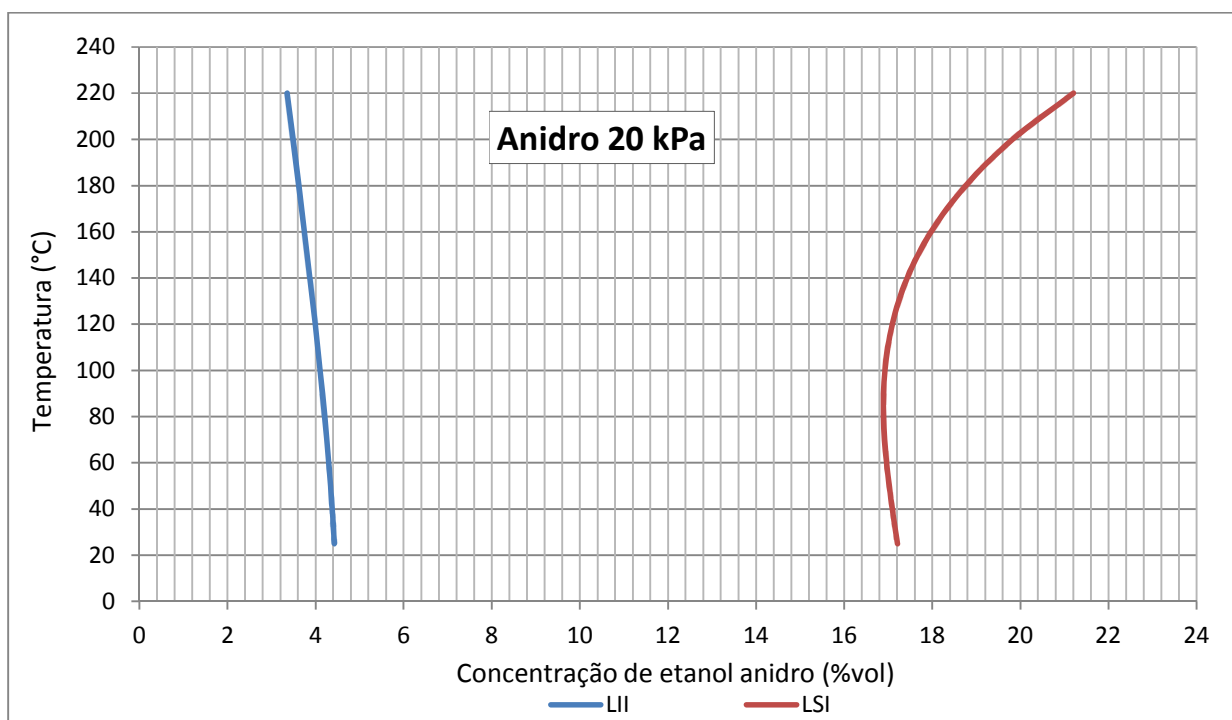


Figura 6.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 20 kPa

Observa-se que o limite inferior para todas as pressões mostradas para o etanol anidro tem um comportamento mais definido, tal como é reportado na literatura para quase todos os gases combustíveis. Por isso é mais fácil prever o comportamento deste limite e há vários equacionamentos empíricos e teóricos para prever os valores do LII (ver Secção 2.4.2). Também observa-se desde a Figura 6.1 até a Figura 6.4, referente aos limites de inflamabilidade do etanol anidro, que o LSI é mais sensível à temperatura, o que também é reportado na literatura. Note-se que para pressões reduzidas, o LSI terá uma menor variação da concentração de combustível com o aumento da temperatura até chegar um valor da temperatura no qual o LSI torna-se mais sensível à temperatura e composição de combustível aumenta acentuadamente. Inclusive, no caso particular 20 kPa, a faixa de inflamabilidade vai se estreitando entre 25°C até 80°C aproximadamente (Figura 6.4), após desse valor a concentração de combustível começa a aumentar, ou seja, a faixa de inflamabilidade começa se alargar.

6.2 Etanol hidratado

Igualmente ao caso do etanol anidro, os valores dos volumes mínimos e máximos de etanol hidratado encontrados na determinação dos limites de inflamabilidade, serão apresentados para ter validade para qualquer volume no qual esteja contido o gás combustível composto por ar e etanol hidratado. Para isso será necessário aplicar a mesma metodologia mostrada na Secção 6.1, usando uma massa específica do etanol hidratado de 0,807 g/cm³.

Assim para o mesmo exemplo, determinando o LII e o LSI para 101 kPa e 25°C, obtém-se:

$$LII = 4,012 \% \textit{ vol}$$

$$LSI = 18,418 \% \textit{ vol}$$

Tal como era esperado, esses valores do LII e o LSI estão perto dos valores achados para o etanol anidro, de forma que, os valores dos limites de inflamabilidade para o exemplo de 101 kPa e 25°C também estão conformes com os dados reportados pela literatura.

A continuação serão apresentadas as figuras dos limites de inflamabilidade do etanol hidratado para as pressões de 101, 80, 60, 40 e 20 kPa.

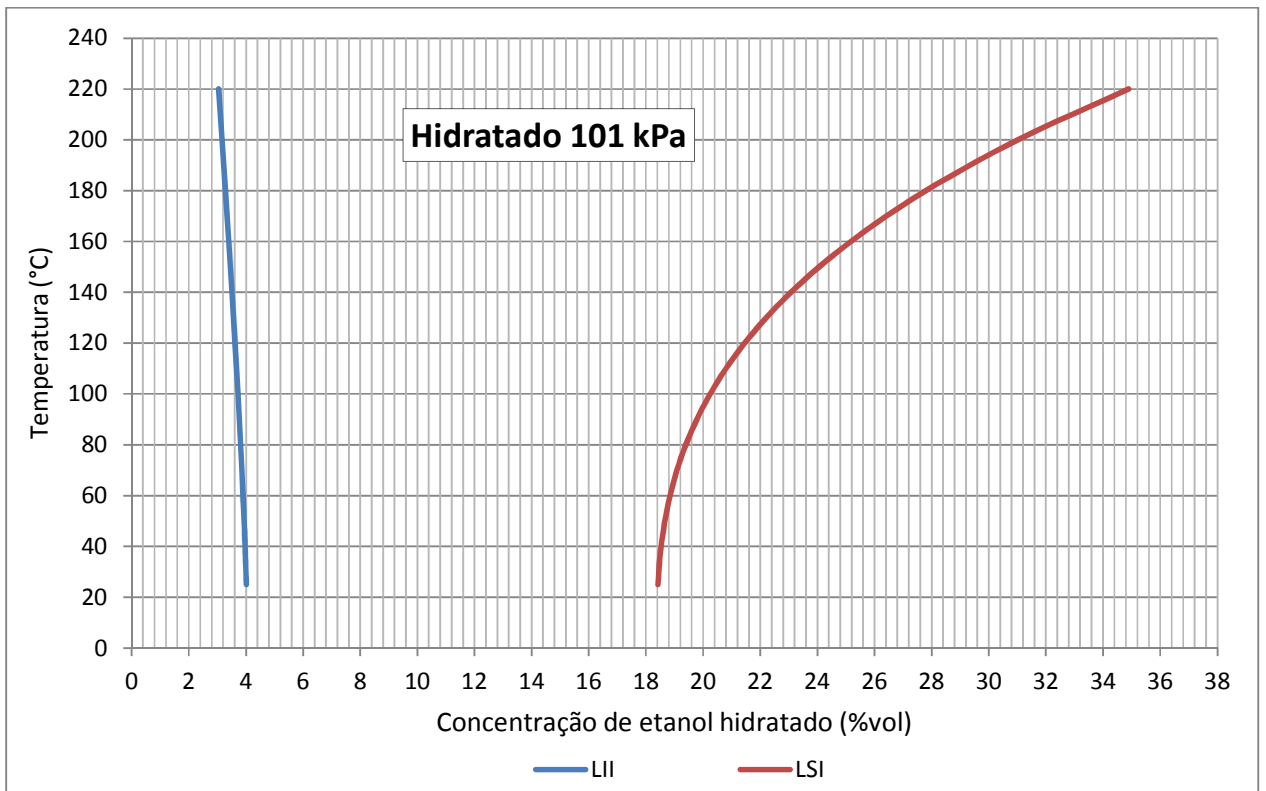


Figura 6.5. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 101 kPa

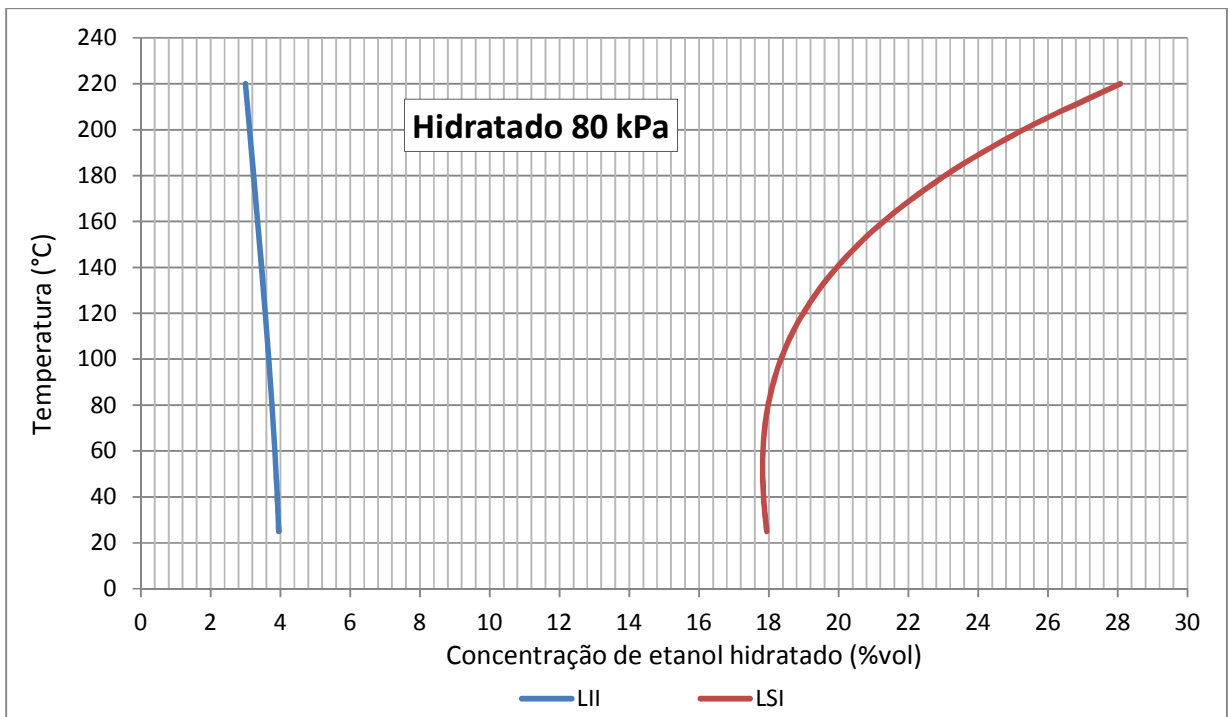


Figura 6.6. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 80 kPa

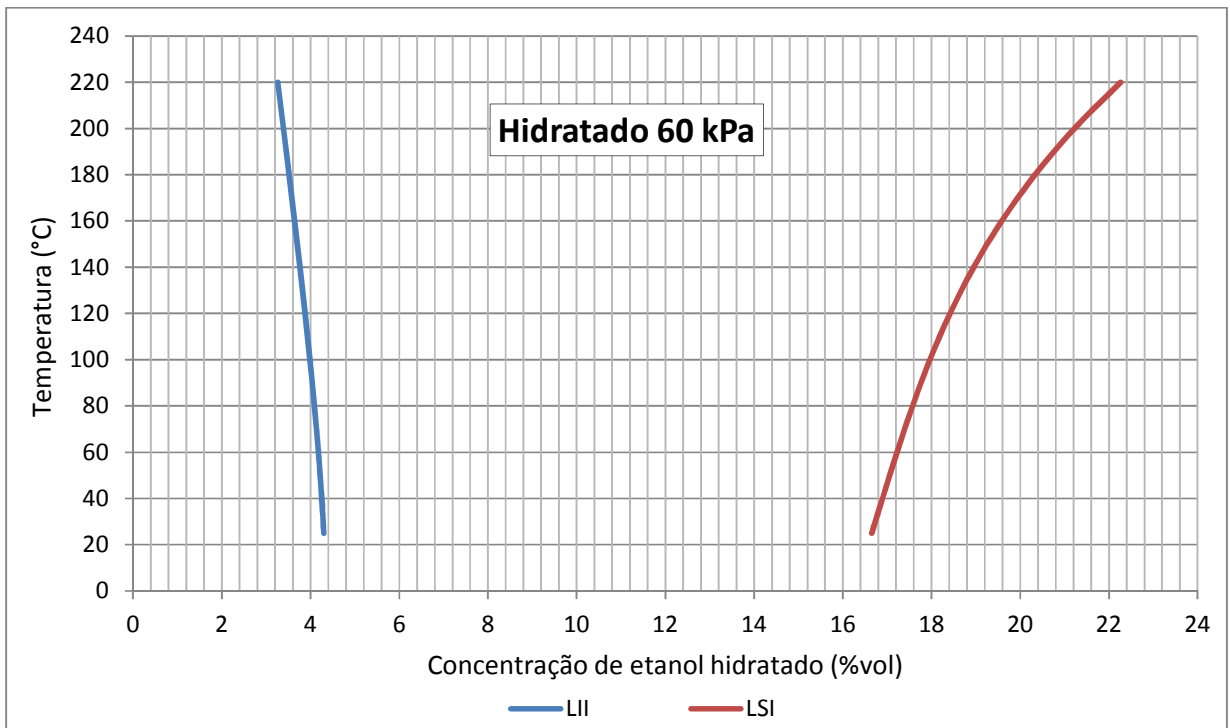


Figura 6.7. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 60 kPa

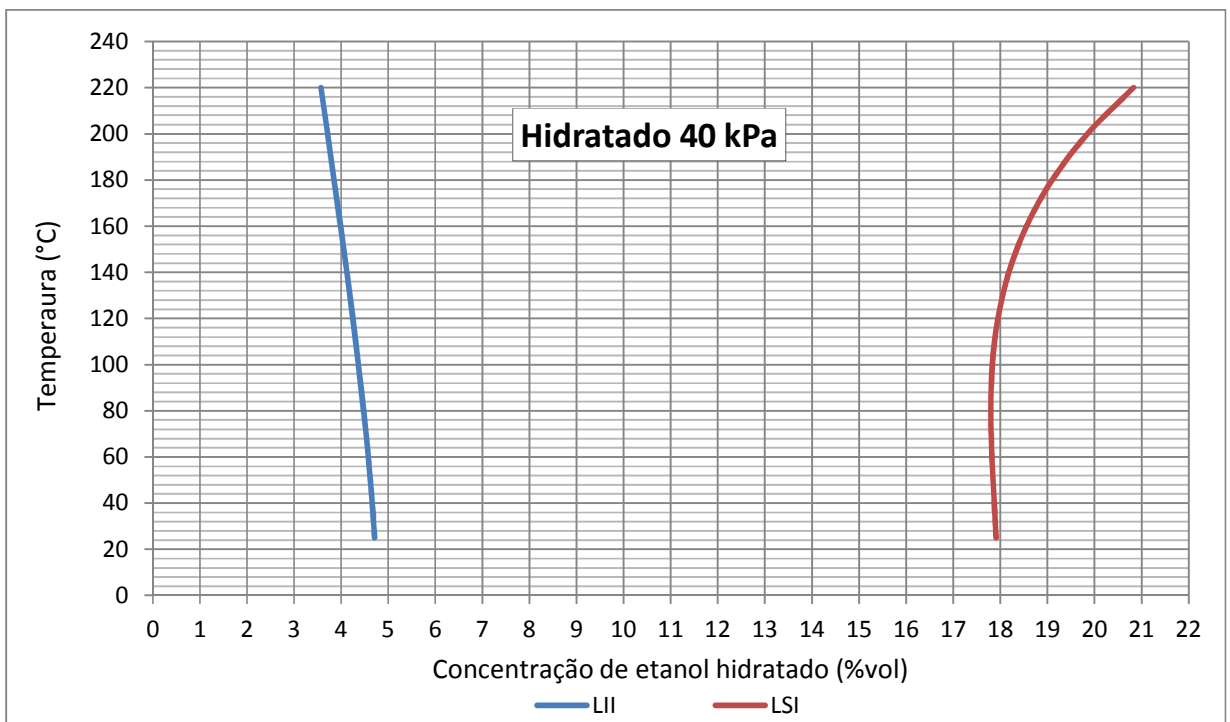


Figura 6.8. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 40 kPa

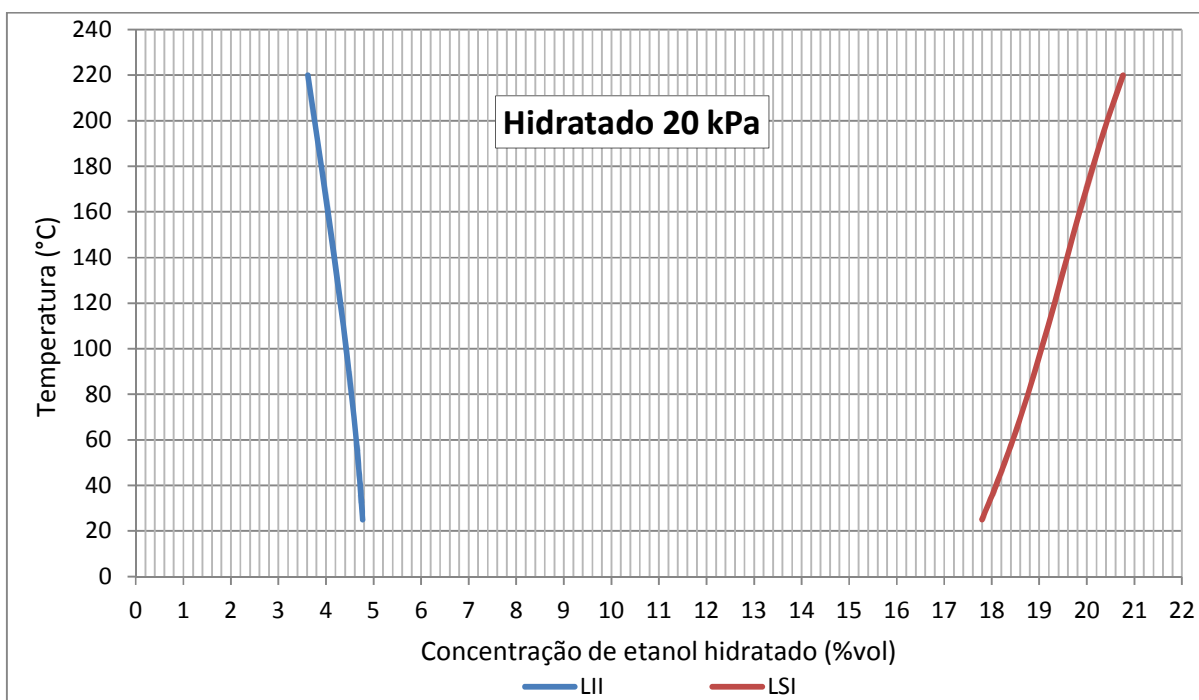


Figura 6.9. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 20 kPa

Para o etanol hidratado, os limites de inflamabilidade tem um comportamento semelhante ao etano anidro. Com o LII com uma tendência definida e quase constante para qualquer condição de pressão, comportando-se similar a uma linha reta que não tem muita variação para uma mudança de temperatura. Um LSI muito mais sensível à temperatura, em que em alguns casos tende a estreitar um pouco a faixa de inflamabilidade, mas sempre para a temperaturas altas esta faixa amplia-se acentuadamente, esse fenômeno é observado principalmente para pressões baixas. Estes comportamentos encontrados nos limites tem concordância com as definições que se encontram na literatura dos limites de inflamabilidade, como foi descrito na Seção 2.3 e a Seção 2.4.2.

Também foi feita uma comparação para observar como o conteúdo de água no etanol afeta aos limites de inflamabilidade para uma pressão de 101 kPa. Assim, na Figura 6.10 pode-se observar o resultado esperado que para o etanol anidro a faixa de inflamabilidade é mais ampla, ou seja, o etanol anidro é mais inflamável. As maiores diferenças são observadas para o LSI, portanto, este limite além de ser mais sensível à temperatura é também muito sensível ao teor de água no etanol. Este efeito é esperado já que o vapor de água contido no combustível pode agir como um inerte fazendo a inflamabilidade mais estreita.

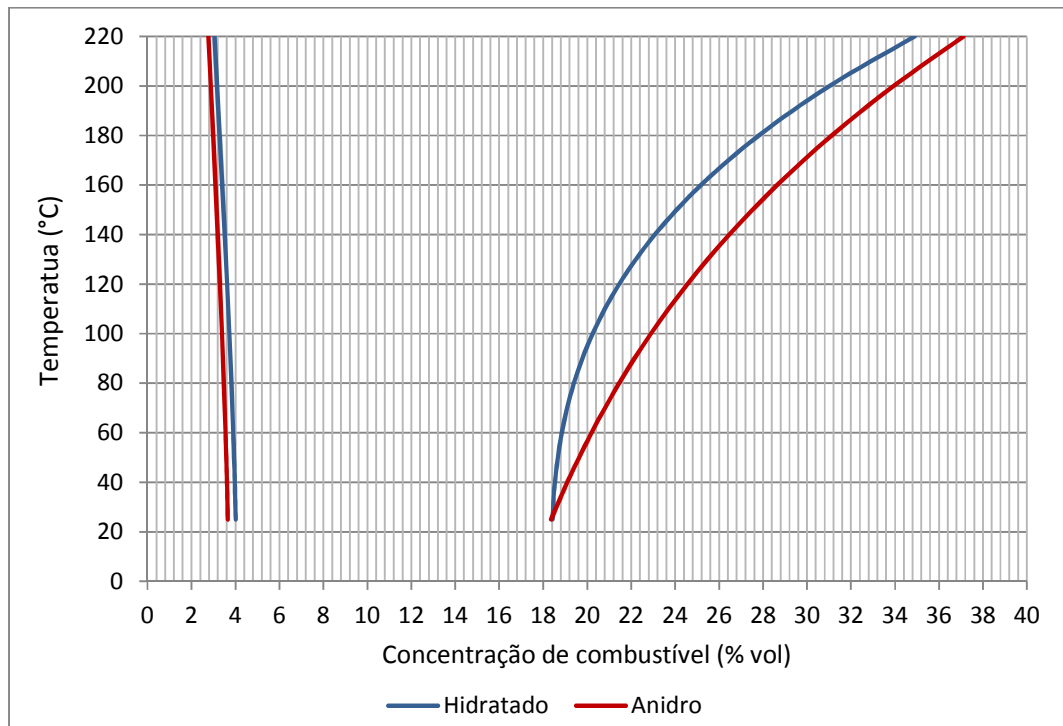


Figura 6.10. Efeito do conteúdo de água nos limites de inflamabilidade, para 101 kPa

Capítulo 7

PREDIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DO ETANOL

Por meio de uma ferramenta computacional (ModeFrontier®), usando o método de superfície de resposta, pretende-se prever a inflamabilidade do etanol usando uma quantidade dos resultados obtidos experimentalmente. O objetivo é prever os limites de inflamabilidade para outras condições de pressão não testadas na mesma faixa de temperatura usada nos experimentos (entre 25 e 200°C). Também se pretende com esta ferramenta prever essa inflamabilidade variando o teor de água que contém o etanol, também na faixa dos combustíveis testados (entre 0.5 % e 8% teor de água, etanol anidro e hidratado respectivamente). Os resultados obtidos com esta ferramenta computacional serão avaliados com os resultados obtidos por meio dos testes experimentais. Ao final se apresentará um algoritmo em uma linguagem de programação que possa ser usado para prever a inflamabilidade de qualquer etanol com um teor de água entre 0.5 e 8%, com uma validade para pressões entre 101 e 20 kPa e uma temperatura entre 25 e 200°C.

7.1 Metodologia de superfície de resposta MSR

Os métodos de aproximação tem ganho recentemente a atenção para análises de engenharia com código complexo e custoso de análise computacional. Apesar do crescimento constante da engenharia da computação, a complexidade dessas análises mantém o ritmo com o desenvolvimento de tecnologias de computação. Portanto, para este tipo de problema de engenharia, é quase inevitável a utilização de métodos de aproximação no lugar da análise de engenharia reais. Entre os métodos de aproximação mais amplamente utilizados, os métodos de superfície de resposta têm sido utilizados com sucesso em muitos problemas de concepção de engenharia determinísticos (Kaymaz, 2005).

Segundo Kaymaz (2005), a MSR foi desenvolvido pela primeira vez para representar a relação entre a entrada e a saída de um ensaio físico, uma expressão matemática simples. No entanto, o uso da MSR foi estendido a outros campos, especialmente para análise de engenharia que envolvem a execução de códigos complexos, análise de computador para aliviar a carga computacional de tais análises.

A metodologia de superfície de resposta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas no tratamento nos quais uma resposta de interesse esta influenciada por vários fatores de caráter quantitativo. O propósito inicial desta técnica é projetar um experimento que proporcione valores razoáveis da variável de resposta e, a continuação, determinar o modelo matemático que melhor se ajusta aos dados obtidos. Assim, a MSR procura relacionar respostas com níveis de fatores quantitativos, com a finalidade de prever os valores de resposta e dar maior conhecimento sobre a natureza dessas respostas.

Para obter superfícies de respostas, devem-se considerar uma variável quantitativa de resposta (variável natural), a qual depende de um conjunto de variáveis observadas. Muitas vezes é conveniente transformar as variáveis naturais por variáveis codificadas (Kuehl, 2000). A vantagem de utilizar variáveis codificadas se deve ao fato de que o manejo da informação e a análise dos efeitos pelos níveis das variáveis pode ser realizadas mais facilmente

Neste trabalho se propõe um mecanismo na qual a variável de saída (a inflamabilidade) seja uma variável continua e não uma variável discreta (inflamável ou não inflamável). Assim, assina-

se valor 0 para um valor sobre a linha do LII para qualquer temperatura e o valor de 1 para um valor que esteja sobre a linha do LSI também para qualquer temperatura. Portanto, para uma pressão e temperatura, um valor de resposta da inflamabilidade entre 0 e 1 indica que essa composição está na faixa de inflamabilidade. Assim, um ponto P qualquer, pode tomar valores menores que 0 indicando que nesse ponto não há inflamabilidade, o que acontece também se aquele ponto P toma valores maiores que 1, e se $0 < P < 1$, o ponto P é inflamável. De outra forma, o valor do ponto P indica a proximidade que tem aquele ponto com os limites de inflamabilidade, assim um ponto com valor 0,5 de valorização da inflamabilidade para uma dada temperatura, indica que esse ponto está equidistante dos dois limites. Esta metodologia proposta para a valorização da inflamabilidade nesta pesquisa pode se entender melhor na Figura 7.1. O eixo horizontal (chamado de valorização da inflamabilidade) está em função da temperatura, assim o ponto P1 para uma temperatura T1 pode ter a mesma valorização de inflamabilidade que o ponto P2 para uma temperatura T2.

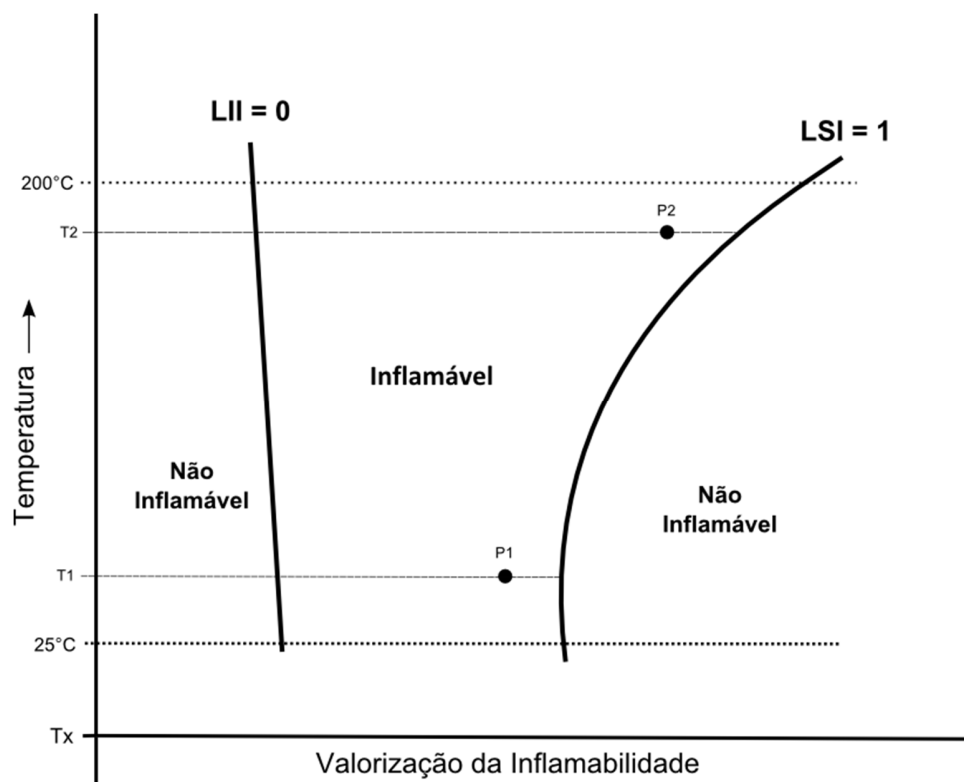


Figura 7.1. Metodologia de valorização da inflamabilidade

7.1.1 Ferramenta computacional utilizada (modefrontier)

modeFRONTIER® é um software de otimização multidisciplinar multiobjetivo, integração de processos e pós-processamento de dados que permite seu fácil acoplamento com diversas ferramentas de Engenharia Auxiliada por Computador (CAE) e Desenho Auxiliado por Computador (CAD). O software refere-se a chamada 'Fronteira de Pareto', que representa o conjunto das melhores soluções possíveis a serem empregadas para resolver um problema, e permite ao usuário alcançar resultados de forma mais rápida, a um custo menor e com maior confiabilidade (ESSS, 2013). Este software gerencia as informações de outros programas que o usuário normalmente usa em seu trabalho, a fim de melhorar significativamente os objetivos finais em qualquer projeto de engenharia (Aperiotec, 2013).

Segundo Esteco (2008), algumas características principais desta ferramenta podem ser:

- Facilita o projeto de experimentos e proporciona ferramentas estatísticas que fornecem uma imagem completa da interação entre os elementos de design
- Apresenta uma interfase de trabalho capaz de estabelecer processos complexos de uma forma flexível e dinâmica
- Incorpora sofisticados algoritmos para resolver problemas multiobjetivo e multidisciplinar para a identificação das melhores soluções
- Admite o uso de técnicas de probabilidade avançada e métodos estatísticos de confiabilidade e incerteza (Design pelo *Six Sigma* e Projeto Robusto)
- Metodologia de Superfície de Resposta para reduzir ainda mais o tempo de computação e o aumento dos conhecimentos
- Proporciona ferramentas para a geração de gráficos de pós-processamento e ferramentas de análise multivariada capazes de identificar os parâmetros mais importantes para o desempenho geral

Adicionalmente, o modeFRONTIER® inclui um amplo conjunto de algoritmos de suporte para a aplicação do Método de Superfície de Resposta (MSR) que permitem aproximar superfícies e prever comportamento de sistema para uma ampla gama de condições de operação. O assistente MSR permite que os conjuntos de dados de treinamento e validação sejam rapidamente construído

com base em tabelas existentes ou novas tabelas. Assim, os usuários podem importar MSR criadas anteriormente e executar tarefas de triagem para refinar o conhecimento sobre as correlações das variáveis antes da formação de meta-modelos (Esteco, 2008).

7.1.1.1 Etapa de treino ou aprendizagem

A superfície de resposta foi treinada com 150 registros tomados aleatoriamente dos dados experimentais. As variáveis de entrada são a pressão, a temperatura, a concentração em porcentagem de volume de etanol em ar e o conteúdo de água do etanol (o que indica o grau de pureza do etanol). Como variável de saída tem-se a valorização de inflamabilidade, que indica se a mistura é inflamável ou não. Basicamente é a transformação do valor da concentração de combustível em porcentagem de volume para a nova metodologia proposta que indica quantitativamente se aquela composição é inflamável. Por exemplo, para o caso do teste N° 317 tratado na Seção 5.1 e que está representado na Tabela 5.1, tem-se que para as condições de temperatura e pressão do teste, e com um volume de 6 ml (que representa 16,094 de % de volume de etanol no ar), a mistura ar-etanol teve inflamabilidade. Mas pela necessidade de trabalhar com variáveis contínuas, usando a metodologia proposta, a valorização de inflamabilidade para este teste N° 317 toma um valor de 0,89038, o que indica que está na faixa de inflamabilidade e perto do limite superior de inflamabilidade. A Tabela 7.1 mostra um fragmento dos dados fornecidos à ferramenta computacional para gerar a superfície de resposta.

7.1.1.2 Etapa de validação

Para etapa de validação da superfície de resposta gerada, são fornecidos 101 dados, também escolhidos aleatoriamente. Obtém-se resultados aceitáveis, o distanciamento (desvio) entre os pontos estimados pela ferramenta computacional e os pontos obtidos pelos resultados experimentais é pequeno (menores a 2,3%). Assim, a MSR se apresenta como uma boa ferramenta para a predição da inflamabilidade dos combustíveis testados para as condições trabalhadas. A Figura 7.2 mostra os desvios que há entre os valores experimentais e os valores que a MSR prediz, também na Figura 7.3 se apresenta os maiores desvios, em que o maior deles tem um valor de 2,3%.

Para a geração dos resultados, a metodologia de superfície de resposta utiliza métodos estatísticos ou avançados, os quais são baseados em inteligência artificial, como as redes neurais artificiais. Nesta pesquisa, utilizou-se o modelo estatístico Kriging.

N° Teste	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Combustível (%vol)	Teor de água (%)	Valorização da inflamabilidade
494	59,355	181,25	22,07876696	8	1,095156766
456	60,482	100,35	17,37538351	8	0,960993404
357	20,809	79,564	4,053781631	8	-0,033367749
96	60,582	22,355	3,968455986	0,5	0,012426728
402	100,32	176,91	3,408133461	8	0,004161756
198	81,445	59,036	18,27883816	0,5	1,07595088
515	80,745	55,5	17,2927826	8	0,976583341
521	81,191	102,58	18,42444263	8	1,009570247
90	60,564	54,7	3,433735181	0,5	-0,018558355
301	100,73	203,49	34,25620782	0,5	0,993142294
400	20,491	155,2	4,117215458	8	0,002353587
216	59,8	103,67	17,3784519	0,5	0,962102712
450	101,29	96,945	21,22934718	8	1,081614956

Tabela 7.1. Exemplo dos dados de treino para gerar a MSR, fragmento

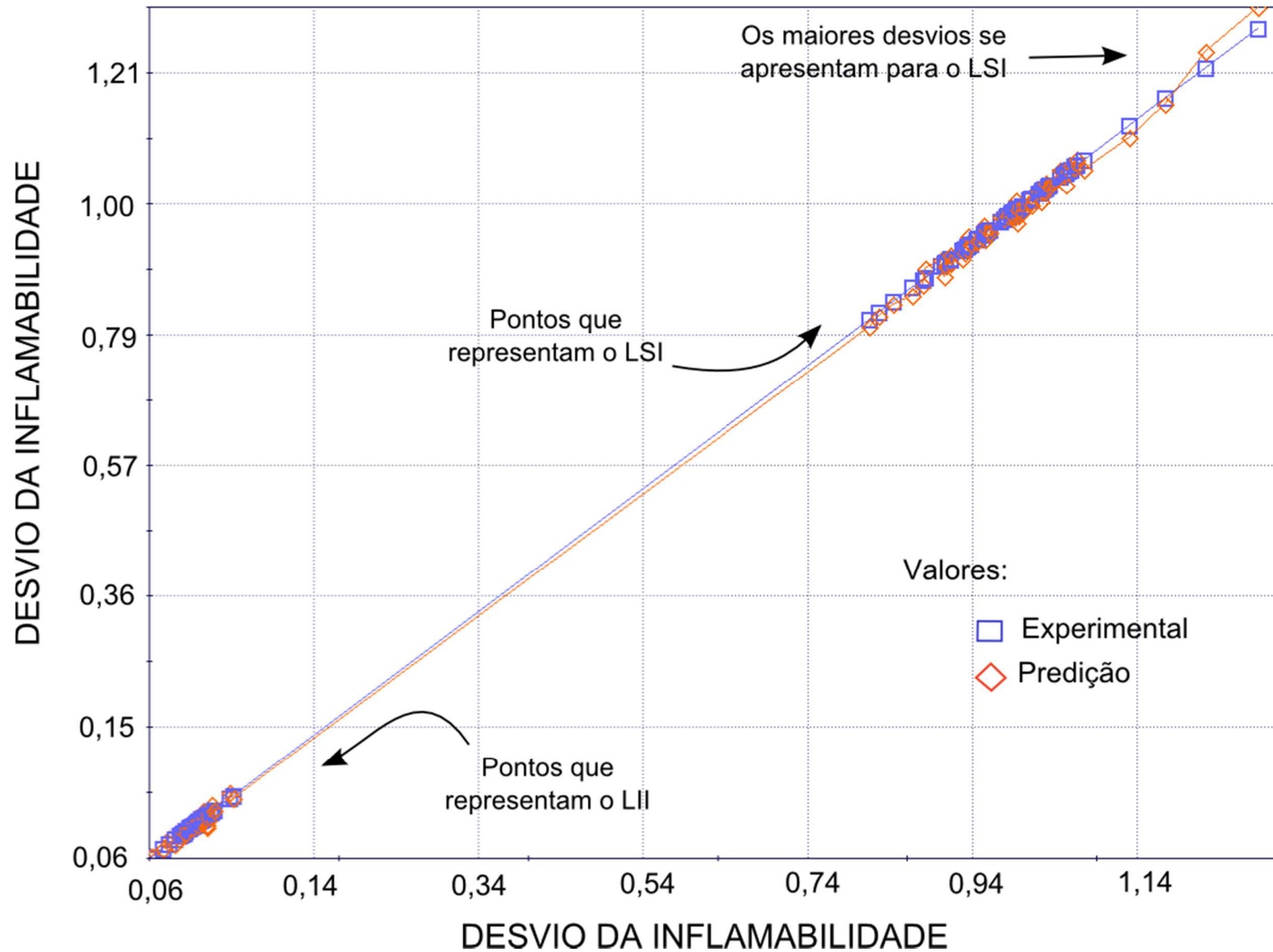


Figura 7.2. Desvio dos pontos da predição com os pontos experimentais

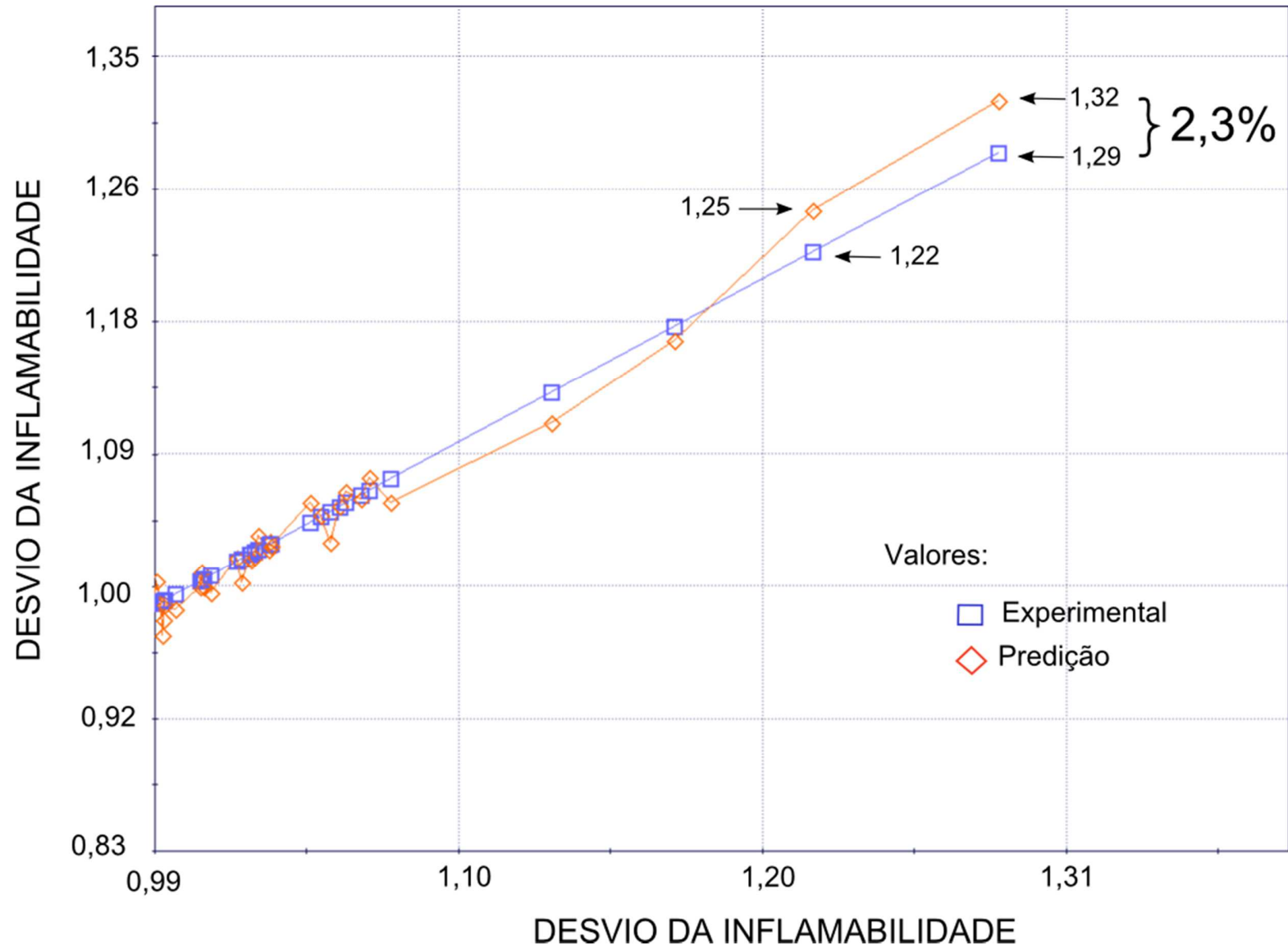


Figura 7.3. Maiores desvios dos pontos da predição com os pontos experimentais

7.1.1.3 Modelo estatístico Kriging

O método de interpolação Kriging, ou também conhecido como Krigagem, pertence à família de algoritmos de estimativa de mínimos quadrados lineares. É uma técnica de interpolação, originalmente desenvolvida no campo da geoestatística, que leva em consideração tanto a distância quanto o grau de variação entre os pontos de dados conhecidos, ao estimar valores em áreas desconhecidas. Aplicada corretamente, Kriging permite ao usuário obter pesos que resultará em estimativas ótimas e imparciais. Ele visa minimizar o erro de variância e define a média dos erros de previsão a zero para que não haja super ou subestimativa (Afraites et al., 2009)

Krigagem é uma MSR, que pode ser interpolação ou aproximação, de acordo se um parâmetro de ruído é definido como zero ou com valores diferentes de zero. É particularmente adequado para respostas altamente não lineares e para a otimização virtual. Krigagem é um método computacionalmente intensivo, para que pudesse ser retardar ou deixar de convergir para grandes conjuntos de dados (> 1000) (Esteco, 2008). A Krigagem é um método comumente usado na previsão para dados espaciais. Os dados são um conjunto de observações de uma ou várias variáveis de interesse, com alguma correlação espacial presente. Geralmente, o resultado do Kriging é o valor esperado, e a variância calculada para cada ponto dentro de uma região (Mileta, 2012).

Atendendo os dados resultantes na determinação dos limites de inflamabilidade como um conjunto de duas regiões separadas espacialmente uma da outra (limite inferior e limite superior), considera-se o modelo Krigin um modelo adequado para ser usado nesta pesquisa.

7.2 Validações dos resultados da MSR com os dados experimentais

É importante saber como se comporta os resultados obtidos pela superfície de resposta com os resultados dos testes experimentais. Por isso, escolheram-se para cada combustível testado uma pressão de trabalho para fazer a comparação. Então, para o etanol anidro, a Figura 7.4 apresenta a

comparação para uma pressão de 101 kPa, e para o etanol hidratado, a Figura 7.5 mostra a comparação para 40 kPa.

Como se pode observar, a predição feita pela MSR apresenta uma boa confiabilidade nos resultados, já que tem um comportamento próximo aos resultados dos testes experimentais. Assim, é possível gerar os gráficos de inflamabilidade para outras condições, por exemplo, para as pressões nas quais não foi testada a inflamabilidade de o etanol. No Apêndice C apresenta detalhadamente os gráficos dos limites de inflamabilidade para as pressões de 90, 70, 50, e 30 previstas pela MSR, tanto para o etanol anidro como para o hidratado. A Figura 7.6 apresenta juntamente os limites de inflamabilidade para o etanol anidro às pressões ditas e a Figura 7.7 para o etanol hidratado. Também é apresentada na Figura 7.8 a predição feita para o etanol anidro a 40 kPa, para a qual os resultados experimentais não mostram uma confiabilidade.

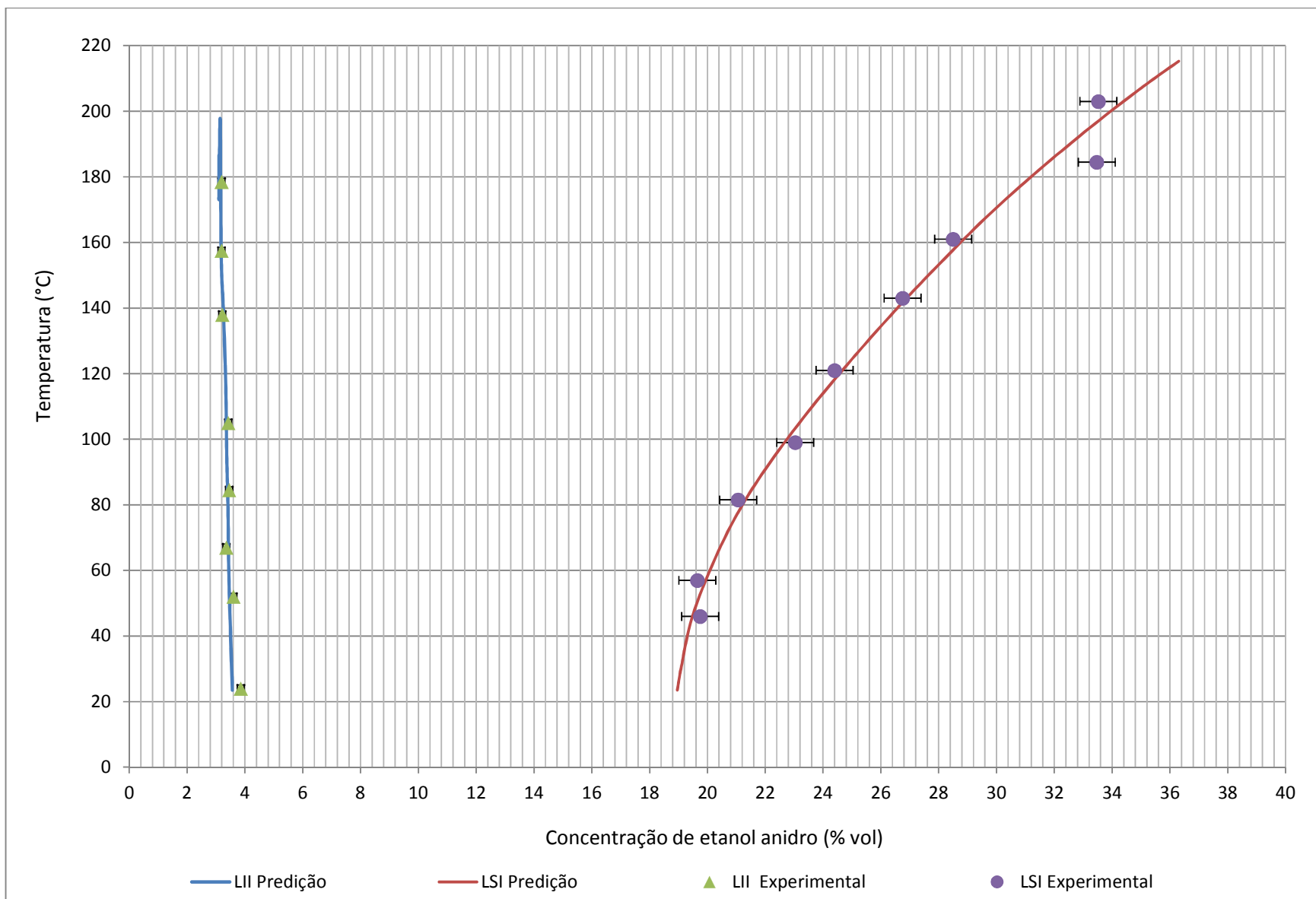


Figura 7.4. Comparação entre a predição e os dados experimentais para o etanol anidro a 101 kPa

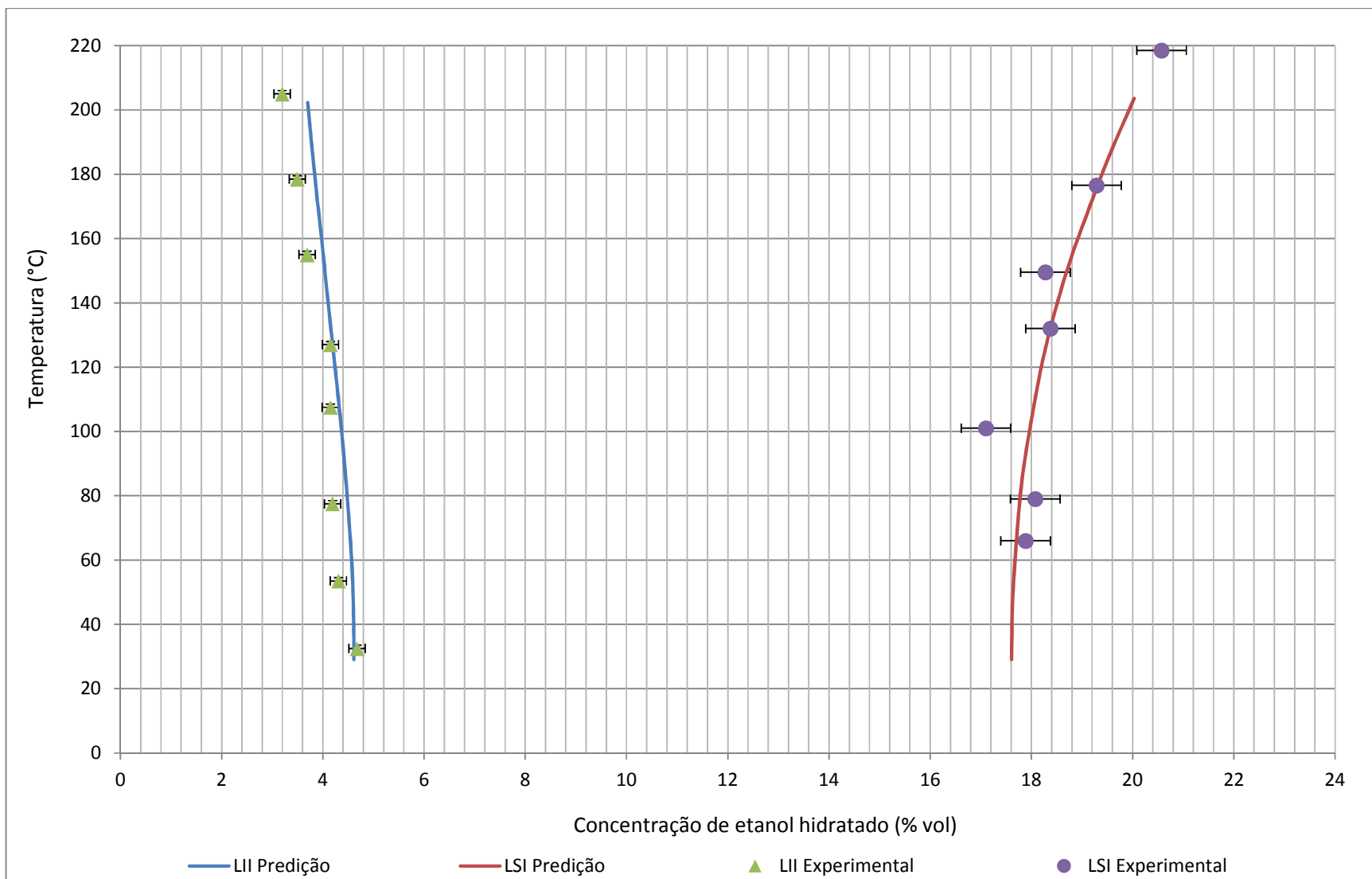


Figura 7.5. Comparação entre a predição e os dados experimentais para o etanol hidratado a 40 kPa

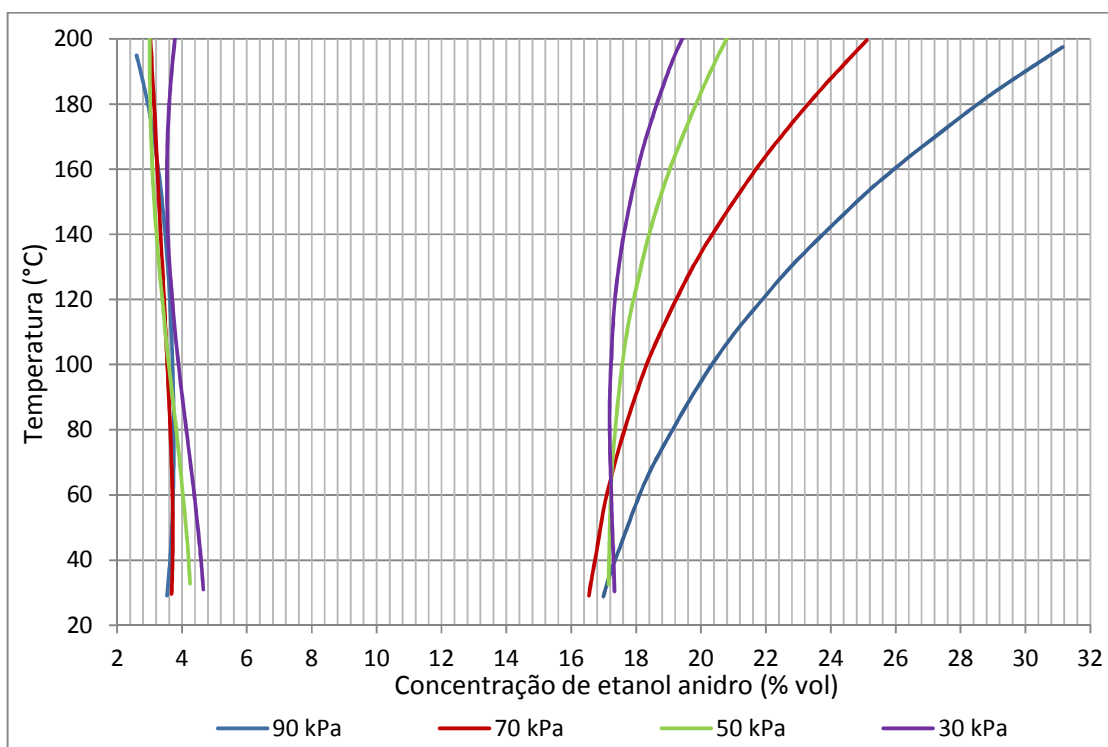


Figura 7.6. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidro a diferentes pressões

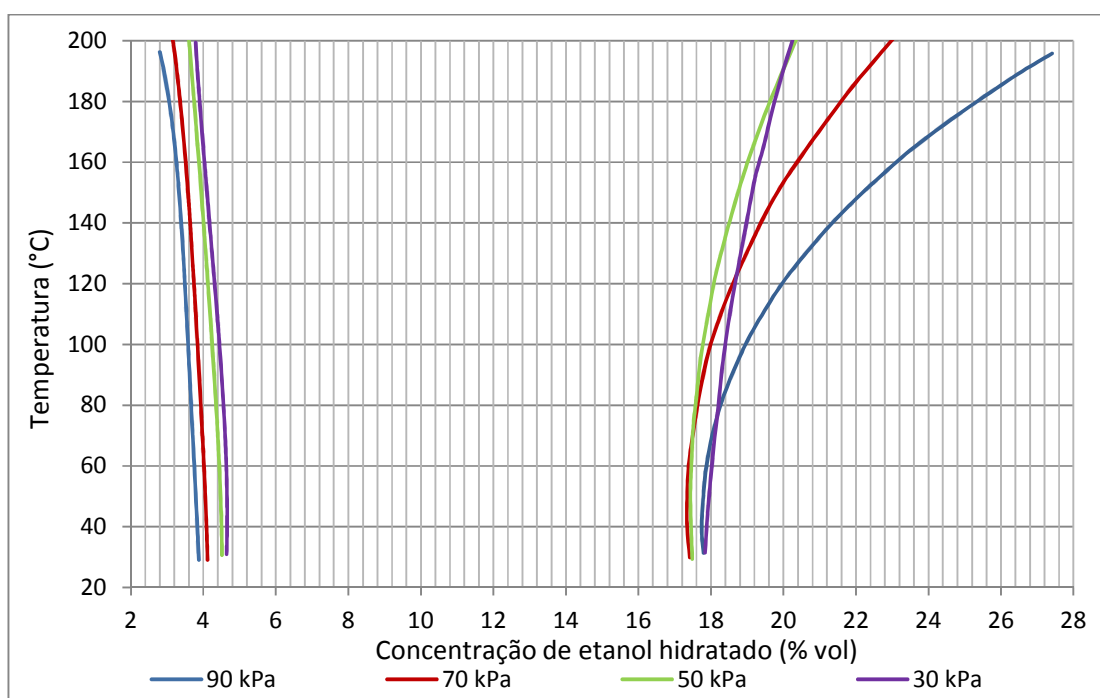


Figura 7.7. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol hidratado a diferentes pressões

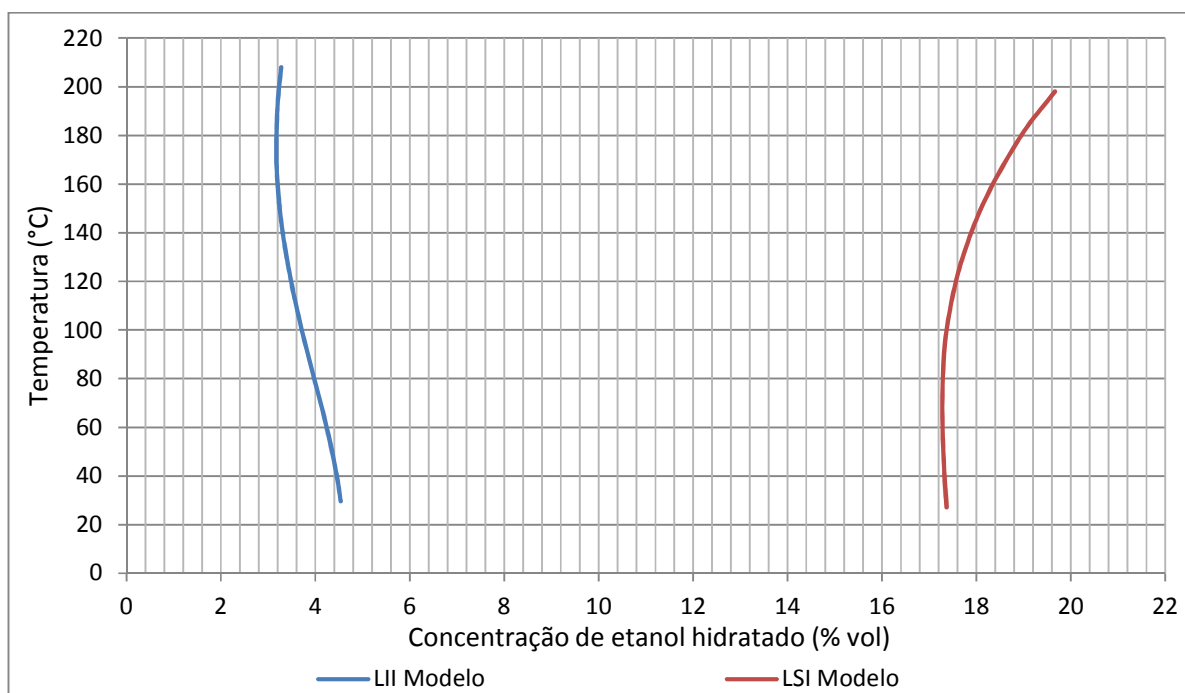


Figura 7.8. Predição dos limites de inflamabilidade do etanol anidro a 40 kPa

7.3 Influências do teor de água do etanol nos limites de inflamabilidade

Com esta ferramenta computacional também é possível conhecer a inflamabilidade de um etanol que contenha entre 92 e 99,5 de grau INPM. Por tanto foi realizado um estudo da influência do teor de água do etanol nos limites de inflamabilidade. Essa influência é analisada para uma condição de 101 kPa em três composições diferentes de etanol, com 2 %, 4% e 6 % de teor de água. Como pode-se observar na Figura 7.9 a qual mostra a influência para o LII, que para elevadas temperaturas se cumpre o esperado; que o etanol que possui menos conteúdo de água na sua composição seja mais inflamável, ou seja, que para uma dada temperatura precisa-se menos concentração do combustível para ter inflamabilidade. Entretanto ocorre um caso diferente para temperaturas mais baixas, em que a linha do LII para uma composição de 6% mostra um comportamento diferente, enquanto as outras duas composições tem o comportamento esperado. Esse fenômeno pode estar ocorrendo porque por estar perto de dados obtidos experimentalmente (do etanol hidratado), essa linha de predição tenta-se acomodar a linha experimental. Por isso

também seria necessário reavaliar os resultados experimentais do LII do etanol hidratado para 101 kPa.

No caso do estudo da influência do teor de água no etanol para o LSI (ver Figura 7.10), tem um comportamento esperado, em que o etanol com menor teor de água tem uma maior inflamabilidade. Assim, pode-se concluir que o conteúdo de água no etanol tem um influência importante nos limites de inflamabilidade, principalmente no LSI como também é mostrado na Figura 6.10, onde isto é causado porque a água quando vira vapor vai agir como um inerte, reduzindo a inflamabilidade. Então, quanto menor o conteúdo de água, a faixa de inflamabilidade é mais ampla.

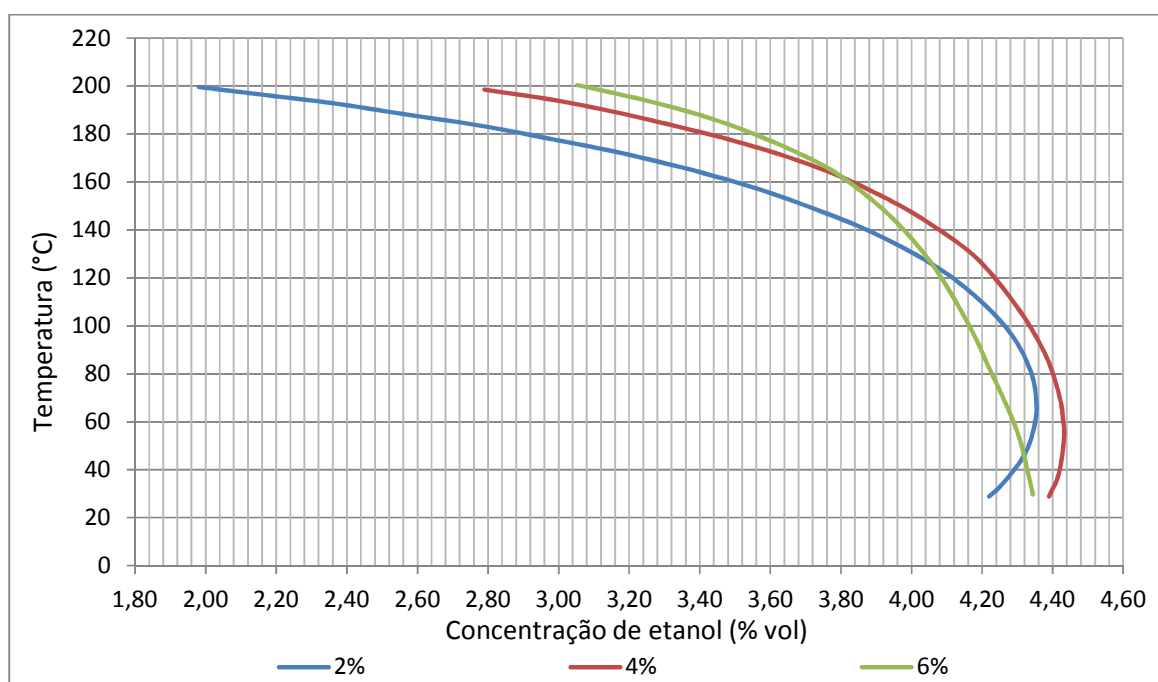


Figura 7.9. Limite inferior de inflamabilidade a 101 kPa para três diferentes teores de água no etanol

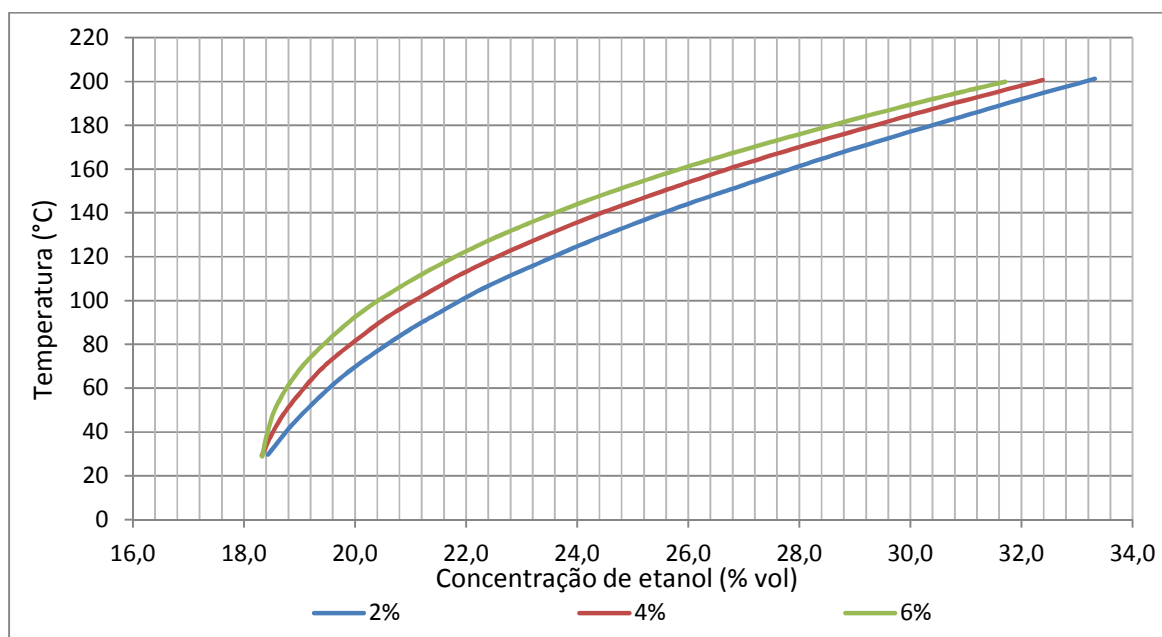


Figura 7.10. Limite superior de inflamabilidade a 101 kPa para três diferentes teores de água no etanol

7.4 Algoritmo de predição

O algoritmo de predição dos limites de inflamabilidade para o etanol com uma pureza entre 92 e 99,5%, para pressões menores de 1 atm e na faixa de temperatura de 25 e 200°C, é gerado pela ferramenta computacional usada na linguagem de programação FORTRAN® e está à disposição do leitor no Apêndice D. As variáveis de entrada são:

- *Fuel* Concentração de etanol, em porcentagem de volume.
- *Humidity* Teor de água no etanol, em porcentagem (desde 0,5 até 8%).
- *Pressure* Pressão, em kPa (entre 20 e 101 kPa).
- *Temperature* Temperatura, em °C (entre 25 e 200°C).

O dado de saída (resposta) é a valorização de inflamabilidade de acordo à metodologia proposta em este trabalho, em que um valor entre 0 e 1 indica que às condições de entrada a mistura é inflamável, do contrário a mistura não é inflamável.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

Foram determinados os limites de inflamabilidade de etanol anidro e do etanol hidratado como combustível alternativo na aviação comercial para diferentes condições de pressão e temperatura. Experimentalmente se determinou esses limites para 5 condições de pressão (101, 80, 60, 40 e 20 kPa) e por meio de uma ferramenta computacional foi possível prever esses limites para outras 4 condições de pressão (90, 70, 50 e 30 kPa), obtendo assim uma grande base de dados que serve de informação para traçar as curvas de inflamabilidade de um biocombustível que é de valiosa importância na segurança do setor industrial e de transporte.

Por meio dos resultados dos volumes mínimos e máximos, foi possível obter alguns equacionamentos que representam a tendência desses dados experimentais, e por meio da metodologia descrita, obter os valores do LII e do LSI que sejam representativos para qualquer espaço onde há presença de uma mistura ar-etanol. Esses valores, apresentados em concentração de combustível no ar, se mostram próximos a alguns dados reportados na literatura o qual avalia os equipamentos e procedimentos experimentais usados na determinação da inflamabilidade. Por exemplo, o etanol anidro e o etanol hidratado apresentaram-se inflamáveis para 1 atm e 25°C com uma concentração de combustível de 3,65 até 18,355% e de 4,012 até 18,418% respectivamente, e a literatura reporta esta faixa de inflamabilidade entre 3,7 e 19%.

O resultado de previsão dos limites de inflamabilidade usando o método de superfície de resposta por meio de ferramenta computacional também foi satisfatório porque na avaliação com os resultados experimentais se obtiveram valores muito próximos, gerando assim credibilidade na previsão para outras condições do ambiente (mudança da pressão e da temperatura) e do combustível (mudança do teor de água no etanol).

Foram realizados 418 experiências com resultados validados, a média de duração de cada teste foi de 25 minutos. Obteve-se o registro manual de todos os testes, porém pelo sistema SCADA só foi possível armazenar o 89% dos dados porque para algumas experiências se apresentaram erros de leitura do dispositivo. Estes erros poderiam ocorrer por alguma interferência eletromagnética ou alguma instabilidade da rede elétrica do laboratório.

As fortes explosões que estouravam a tampa de borracha desajustava os componentes que estavam instalados na mesma tampa, como eram a entrada dos eletrodos, termopares e tubo de entrada do combustível. Esse desajuste causava fugas da mistura inflamável do frasco de combustão ou entrada do ar atmosférico ou que originava uma nova mistura com condições fora das condições padrões de teste (ar sintético como oxidante, sem conteúdo de água). Por isso, fazia-se necessário sempre depois de uma forte explosão, verificar que o dispositivo tenha selagem hermético para evitar uma degradação da mistura de teste.

Para manter um melhor controle da temperatura de teste, é recomendável ter uma ventilação na câmara de aquecimento (talvez uma janela), porque quando ocorre uma propagação de chama a temperatura no frasco de combustão vai aumentando cada vez mais. Isto ocasiona um problema no caso que seja preciso fazer uma nova experiência à mesma condição de temperatura.

Capítulo 9

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se validar a previsão da inflamabilidade da superfície de resposta com resultados experimentais de um tipo de etanol com um teor de água entre 0,5 e 8%, por exemplo, um etanol de grau INPM 94. Também se propõe determinar a largura da margem em que uma mistura se torna de não-inflamável para inflamável e vice-versa para o LII e o LSI, para assim definir margens de segurança e complementar a informação de inflamabilidade para o etanol. Aliás, propõe-se fazer um estudo sobre a ligação que pode haver entre a determinação dos limites de inflamabilidade pelo critério visual e o aumento da pressão e da temperatura registrado pelo SCADA.

Como outra possibilidade de um trabalho futuro está a determinação experimental dos limites de inflamabilidade de misturas de etanol com *jet fuel* para várias concentrações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Afrates, L., J. Hazart and P. Schiavone (2009). "Application of the Kriging method to the reconstruction of ellipsometric signature." Microelectronic Engineering 86(4–6): 1033-1035.

Airbus (2009). Global Market Forecast 2008–2028, Airbus.

Albahri, T. A. (2003). "Flammability characteristics of pure hydrocarbons." Chemical Engineering Science 58(16): 3629-3641.

Aperiotec. (2013). "Info modeFRONTIER." Disponível em: http://www.aperiotec.es/arxiu/Info_modeFRONTIER.pdf . Visualizado em Agosto 30, 2013.

ASTM (1985). ASTM E681: Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals. Washington Office.

ASTM (2001). ASTM E 2079-01: Standard test methods for limiting oxygen (oxidant) concentration in gases and vapors. Washington Office.

ASTM (2011). E918-83: Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure. Washington Office.

Babkin, V. S. and A. V. V'Yun (1972). Gorenie i vzryv (Combustion and Explosions): 289.

- Babrauskas, V. (2003).** Chapter 4: Ignition of gases and vapors. Ignition Handbook, Fire Science Publishers.
- Baratov, A. N. (1959).** Zhur. Fiz. Khimmi (Jour. Phys. Chemistry USSR) 33: 1184.
- Benson, S. W. and J. H. Buss (1958).** "Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties." The Journal of Chemical Physics 29(3): 546-572.
- Blakey, S., L. Rye and C. W. Wilson (2011).** "Aviation gas turbine alternative fuels: A review." Proceedings of the Combustion Institute 33(2): 2863-2885.
- Bodurtha, F. T. (1980).** Industrial explosion prevention and protection, McGraw-Hill.
- Bond, J. (1991).** Sources of ignition: flammability characteristics of chemicals and products, Butterworth-Heinemann.
- Brandes, E. and E. Ural (2008).** "Towards a Global Standard for Flammability Determination." Loss Prevention Science and Technologies Inc 2008 Loss Prevention Symposium.
- Brinkley, R. F. and R. W. Van Dolah (1962).** "Research and technologic work on explosives, explosions, and flames : fiscal year 1960." U.S. Bureau of Mines Information circular 8106.
- Britton, L. G. (2002).** "Two hundred years of flammable limits." Process Safety Progress 21.
- Brooks, M. R. and D. A. Crowl (2007).** "Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene." Journal of Loss Prevention in the Process Industries 20(2): 144-150.
- Buney, V. A. (1972).** "Low temperature oxidation of hydrogen/air and methanol/air mixtures." The physics of combustion and explosion (Fizika goreniya i vzryva) 8.
- Burgess, D. S., A. L. Furno, J. M. Kutcha and K. E. Mura (1982).** "Flammability of mixed gases." U.S. Bureau of Mines Report of Investigations RI 8709.

Carvalho Júnior, J. A. and M. Q. McQuay (2007). Princípios de combustão aplicada, Ed. da UFSC.

Cashdollar, K. L., I. A. Zlochower, G. M. Green, R. A. Thomas and M. Hertzberg (2000). "Flammability of methane, propane, and hydrogen gases." Journal of Loss Prevention in the Process Industries 13(3–5): 327-340.

CIESP. (2013). "Embraer e Azul fazem voo de jato com uso de biocombustível." Disponível em: <http://ciespsjc.org.br/noticias/embraer-e-azul-fazem-voo-de-jato-com-uso-de-biocombustivel/2002.html>. Visualizado em Fevereiro 15, 2013.

Coronado, C. J. R., J. A. Carvalho Jr, J. C. Andrade, E. V. Cortez, F. S. Carvalho, J. C. Santos and A. Z. Mendiburu (2012). "Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure." Journal of Hazardous Materials 241–242(0): 32-54.

Coward, H. and F. Brinsley (1914). "The dilution-limits of Inflammability of gaseous mixtures. Part I. The determination of dilution-limits. Part II. The lower limits for hydrogen, methane, and carbon monoxide in air." Chemical Society: 1859-1883.

Coward, H. and G. W. Jones (1952). "Limits of Flammability of Gases and Vapors." U.S. Bureau of Mines USBM Bulletin 503.

Craven, A. D. and M. G. Foster (1966). "The limits of flammability of ethylene in oxygen, air and air-nitrogen mixtures at elevated temperatures and pressures." Combustion and Flame 10(2): 95-100.

CRC (1983). Handbook of aviation fuel properties, Coordinating Research Council.

Crowl, D. A. and J. F. Louvar (2001). Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, Pearson Education.

De Smedt, G., F. de Corte, R. Notelé and J. Berghmans (1999). "Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions." Journal of Hazardous Materials 70(3): 105-113.

DIN (1986). DIN 51649-1: Determination of explosion limits of gases and gas/air mixtures.

DIN (2004). Determination of explosion limits of gases and vapours; German version EN 1839:2003.

Drozdov, N. P. and Y. B. Zel'dovich (1943). "Diffusion phenomena at the limit of flame propagation: An experimental study of the inhibition of explosive mixtures of carbon monoxide." Zhurnal fizicheskoi khimii 17: 134-144.

Dukek, W. G. (2000). Aviation and Other Gas Turbine Fuels. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.

Egerton, A. C. and J. Pawling (1948). "The limits of flame propagation at atmospheric pressure II: the influence of changes in the physical properties." Proc. Royal Society A193: 190-209.

ESSS. (2013). "Software modeFRONTIER." Disponivel em:
http://www.esss.com.br/software_modefrontier.php. Visualizado em Agosto 30, 2013.

Esteco (2008). Modefrontier 4 User's Manual.

FFTG (1998). A review of the flammability hazard of jet a fuel vapor in civil transport aircraft fuel tanks, U.S. Federal Aviation Administration. Final Report No. DOT/FAA/AR-98/26.

Gibbon, H. J., J. Wainwright and R. L. Rogers (1994). Experimental determination of flammability limits of solvents at elevated temperatures and pressures. Hazards XII: European Advances in Process Safety. Manchester, UK, Institution of Chemical Engineers, The (IChemE) (UK): 1-13.

Glassman, I. and R. Yetter (2008). Combustion, Elsevier Science.

- Goodger, E. M. (1982).** "Liquid fuels for transport." Progress in Energy and Combustion Science 8(3): 233-260.
- Hansen, A. C., Q. Zhang and P. W. L. Lyne (2005).** "Ethanol–diesel fuel blends — a review." Bioresource Technology 96(3): 277-285.
- High, M. S. and R. P. Danner (1987).** "Prediction of upper flammability limit by a group contribution method." Industrial & Engineering Chemistry Research 26(7): 1395-1399.
- Hsieh, M. S. and D. T. A. Townend (1939).** "The inflammation of mixtures of air with diethyl ether and with various hydrocarbons at reduced pressures : green flames." Chemical Society: 332-337.
- Kaymaz, I. (2005).** "Application of kriging method to structural reliability problems." Structural Safety 27(2): 133-151.
- Kondo, S., K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi and A. Sekiya (2008).** "A study on flammability limits of fuel mixtures." Journal of Hazardous Materials 155(3): 440-448.
- Kuehl, R. O. (2000).** Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis, Duxbury/Thomson Learning.
- Kuo, K. K. (2005).** Principles of combustion, John Wiley.
- Lewis, B. and G. Von Elbe (1987).** Combustion, flames, and explosions of gases, Academic Press.
- Li, Z., M. Gong, E. Sun, J. Wu and Y. Zhou (2011).** "Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures." Energy 36(9): 5521-5524.
- Linnett, J. W. and C. J. S. M. Simpson (1957).** "Limits of inflammability." Symposium (International) on Combustion 6(1): 20-27.
- Lovachev, L. A., V. S. Babkin, V. A. Bunev, A. V. V'Yun, V. N. Krivulin and A. N. Baratov (1973).** "Flammability limits: an invited review." Combustion and Flame 20(2): 259-289.

- Ma, T. (2011).** "A thermal theory for estimating the flammability limits of a mixture." Fire Safety Journal 46(8): 558-567.
- Mannan, S. (2005).** 16 - Fire. Lees' Loss Prevention in the Process Industries (Third Edition). Burlington, Butterworth-Heinemann: 1-307.
- Manson, W. and R. V. Wheeler (1920).** "The propagation of flame in mixture of methane and air." Chemical Society.
- Marmantini, B. (2010).** Determinação experimental de limites de inflamabilidade e temperatura de auto-ignição de petro e biocombustíveis em tubo de combustão Master thesis, Universidade Federal do Paraná.
- Mashuga, C. V. and D. A. Crowl (2000).** "Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammability limits." Process Safety Progress 19(2): 112-117.
- Mayfield, H. T. (1996).** JP-8 Composition and Variability, USAF. Report AL/EQ-TR-1996-0006 (AD-A317177).
- Mileta, M. (2012).** Report on preparation of climate data, Meteorological and Hydrological Service of Croatia.
- Paz, E. P. (2007).** Substituição do diesel usado nos queimadores industriais por álcool combustível. Doutorado Tese Doutorado, Universidade Estadual Paulista.
- Penner, S. S. and B. P. Mullins (1959).** Explosions, detonations, flammability, and ignition, Published for and on behalf of Advisory Group for Aeronautical Research and Development, North Atlantic Treaty Organization, by Pergamon Press.
- Ramiro, J. M. S. and P. A. B. Aísa (1998).** Risk analysis and reduction in the chemical process industry, Blackie Academic & Professional.

- Rosillo-Calle, F., D. Thrän, M. Seiffert and S. Teelucksingh (2012).** The potential role of biofuels in commercial air transport – biojetfuel. IEA Bioenergy Task 40 Sustainable International Bioenergy Trade.
- Roszkowski, J. L. (1891).** Phys. Chemistry 7: 485.
- SAFEKINEX (2006).** Project No. EVG1-CT-2002-00072. Experiments on Explosion Safety.
- Seaton, W. H. (1991).** "Group contribution method for predicting the lower and the upper flammable limits of vapors in air." Journal of Hazardous Materials 27(2): 169-185.
- Sheldon, M. (1984).** "Study of flammability limits of gases and vapours." Fire Prevention 174: 23-31.
- Shepherd, J. E., J. C. Krok and J. J. Lee (1997).** Jet A Explosion Experiments: Laboratory Testing, Explosion Dynamics Laboratory. Report FM97-5.
- Shepherd, J. E., J. C. Krok and J. J. Lee (2000).** Spark ignition energy measurements in Jet A, Explosion Dynamics Laboratory. Report FM97-9.
- Shu, C.-M., P.-J. Wen and R.-H. Chang (2002).** "Investigations on flammability models and zones for o-xylene under various initial pressures, temperatures and oxygen concentrations." Thermochimica Acta 392–393(0): 271-287.
- Spalding, D. B. (1955).** Some fundamentals of combustion, Academic Press.
- Summer, S. M. (2003).** Technical Note Limiting Oxygen Concentration Required to Inert Jet Fuel Vapors Existing at Reduced Fuel Tank Pressures, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration. Report No. DOT/FAA/ARTN-02/79.
- Takahashi, A., Y. Urano, K. Tokuhashi and S. Kondo (2003).** "Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases." Journal of Hazardous Materials 105(1–3): 27-37.

- Tetteh, J., E. Metcalfe and S. L. Howells (1996).** "Optimisation of radial basis and backpropagation neural networks for modelling auto-ignition temperature by quantitative-structure property relationships." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 32(2): 177-191.
- Vidal, M., W. J. Rogers, J. C. Holste and S. Mannan (2004).** "A review of estimation methods for flash points and flammability limits." Process Safety Progress 23(1): 47-55.
- White, A. G. (1925).** "Limits for the propagation of flame in inflammables gas/air mixtures." Chemical Society 127.
- Yaws, C. (1998).** Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic &, McGraw-Hill Education.
- Zabetakis, M. G. (1965).** Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Zabetakis, M. G., G. S. Scott and G. W. Jones (1951).** "Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air." Industrial & Engineering Chemistry 43(9): 2120-2124.
- Zel'dovich, Y. B. (1941).** Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki (Experimental and Theoretical Physics) 11: 159.
- Zhao, F. (2008).** Experimental measurements and modeling prediction of flammability limits of binary hydrocarbon mixtures Master Thesis, Texas A&M University.

Apêndice A

CAPTURA DE DADOS

As Tabela A.1 e Tabela A.2 mostram os valores para o etanol anidro e o etanol hidratado, respectivamente.

A.1 Etanol Anidro

Número do teste	Pressão de trabalho (kPa)	Temperatura de trabalho (K)	Pressão máxima (kPa)	Temperatura máxima (K)
85	98,764	54,264	213,3	150,1
86	99,827	53,964	102,3	56,1
87	80,173	53,427	159,2	138
88	81,627	54,673	83,5	57,1
89	60,936	51,764	175,6	139,1
90	60,564	54,7	62,6	57
92	99,727	25,245	195,7	112,9
93	80,309	29,382	159,2	110,1
94	80,791	28,891	157,6	109,2
95	81	32,173	83,7	33,5
96	60,582	22,355	184,8	145
97	60,4	24,482	62,9	26,6
98	42,564	24,618	153,6	117,7

99	40,655	26,382	42,5	28,4
100	20,445	25,3	126,5	81,4
101	20,227	26,6	22,1	28,3
102	42,027	50,473	152,4	132,8
103	41,145	50,509	43,4	52,3
104	21,227	52,164	101,5	91,8
105	21,291	52,445	23,7	53,8
106	100,07	68,791	199,5	156,4
107	98,455	64,745	191,6	123,9
108	97,664	67,636	100,8	68,9
109	81,2	67,627	180,3	167,6
110	81,145	68,536	84,4	70,2
111	60,609	67,036	65,6	69
112	62,045	64,709	194,5	185
113	41,827	66,755	139,6	121,1
115	22,691	65,155	26	67,4
116	22,236	63,673	114	106,5
119	99,673	84,036	194,3	162,5
120	80,345	84,691	82,6	86,6
121	79,8	85,045	218,3	158,7
122	61,564	87,755	63,8	89,5
124	62,127	87,136	140,3	155,4
125	42,009	88,6	43,8	89,8
126	40,636	87,955	157,7	176,6
127	21,209	90,5	24,1	92,3
128	19,609	88,427	95	117,8
129	102,46	101,73	104,2	105,4
130	101	107,23	192,1	181
131	81,118	107,67	83	109,1
132	79,6	106,19	169,8	174,8
133	61,336	107,93	200,2	184,7
134	62,118	109,07	63,4	110,3
135	41,664	106,58	43	108,2
139	20,127	107,66	24,3	112,5
142	98,627	136,68	200,7	222,8
143	99,418	142,02	102,6	144,4
144	82,173	131,95	85,8	133,9
145	81,645	136,03	210,8	213,1
146	60,864	140,1	64,8	142
147	59,982	136,72	169,2	192,4
148	40,573	137,22	44,2	139,5
149	41,291	137,69	160	208,2
150	76,745	139,06	99,6	141,3
151	95,409	139,63	101,5	141,4

152	22,764	136,71	86,4	164,5
153	100,18	157,57	146,6	206,8
154	95,409	139,63	101,5	160,8
156	80,673	159,07	208,6	223,8
157	61,618	157,98	64,7	159,3
158	61,555	156,84	192,7	275,7
159	40,691	158,42	42,7	159,6
160	41,373	158,41	43	159,3
161	41,291	157,36	152,3	224,3
162	22,155	159,37	24,1	160,8
163	22,964	157,08	76,9	185,5
164	99,691	180,87	161,3	241,5
165	98,736	176,46	100,5	178,4
166	81,936	171,87	84,4	175,3
168	80	170,07	189,2	244,6
169	59,782	175,64	61,7	176,7
170	61,091	180,46	187,9	255,3
171	40,636	179,24	42,1	180
172	41,136	179,9	142	234,1
173	21,318	175,95	64,4	198,8
174	21	178,48	22,3	179,5
175	101,05	57,073	185,5	71,9
176	99,582	56,727	175,2	75,5
177	100,4	57,673	104	60,1
178	100,49	58,655	177,2	64,5
179	80,818	60,409	142,2	77,8
180	81,182	58,236	83,9	60,1
181	60,709	54,4	62,6	56,5
182	60,127	58,855	62,2	60
183	60,882	58,382	63,3	59,4
184	60,882	58,382	63,3	59,4
185	62,055	58,573	122,6	83,3
186	40,227	59,445	42,4	60,1
187	39,491	58,409	94,2	86,8
188	20,655	64,218	50,4	78
189	18,436	65,882	20,9	66,1
192	83,545	85,3	85	85,6
193	81,945	83,873	84,1	84,8
194	82,591	84,364	84,1	84,9
195	81,345	65,282	82,3	68,4
196	81,355	66,245	81,9	66,5
197	80,291	59,418	82,9	60,1
198	81,445	59,036	85	59,9
199	80,909	60,7	146,1	66,3

200	60,709	60,209	95,8	63,7
201	81,082	83,191	131,9	87,8
202	81,5	84,382	92,9	85,7
203	61,773	80,7	65,8	81,4
204	62,127	80,373	110,1	85,3
205	40,536	83,536	44,7	86,5
206	39,927	83,464	40,7	83,9
207	20,218	83,6	21,1	83,8
208	20,073	83,755	60	104,1
209	101,92	100,46	183,9	111,6
210	101,33	101,88	160,9	106,9
211	101,26	101,44	145,7	105,5
213	80,409	104,41	122,3	108,1
214	79,791	103,9	81,8	105
215	61,536	103,55	63,3	104,1
216	59,8	103,67	108,4	109,7
217	40,473	102,25	42,2	103,3
218	40,2	100,82	58,6	103,6
219	40,036	100,28	71,7	107,6
220	20,273	99,4	57,9	120,7
221	20,127	103,16	21,7	103,3
223	100,39	122,96	153,4	125,2
224	81,455	126,15	133,6	131,1
225	82,536	121,92	116,6	124,7
226	60,691	119,58	62,4	120,2
227	60,964	118,35	109,5	124,6
232	18,3	139,14	39	140,3
233	101,99	142,75	161,7	148,5
235	40,664	83,409	78,1	92,3
236	101,62	85,127	154,8	88,4
237	101,51	81,436	102,3	82,7
238	79,536	100,06	126,8	104,3
239	79,827	101,12	96,4	102,5
240	101,31	143,61	149,4	147,3
241	100,95	143,74	117,6	144,8
242	80,318	143,57	148	161,3
243	79,927	143,37	92,2	144,7
244	59,773	143,37	61,4	143,7
245	60,364	144,09	99,6	163,3
251	101,32	80,991	111,8	83,7
252	101,8	100,28	110,5	101,4
253	100,75	96,064	103,1	96,6
254	100,07	120,36	129,6	123,9
255	100,93	121,28	105	122,3

256	101,16	142,33	121,5	144,7
257	100,4	144,51	107,7	145,3
258	40,9	147,29	50,9	474,2
259	41,945	147,83	52,6	152,4
260	41,073	147,29	42,7	147,4
261	20,882	143,18	32,2	150,8
262	22,2	140,78	51	167,2
263	21,891	140,89	23,6	141,5
269	101,29	159,98	111,1	162
270	99,973	162,16	102	165,1
271	80,8	163,55	114,3	167,3
272	80,809	163,78	88,2	164,8
273	80,4	163,76	82,4	164,4
274	60,636	160,41	67,1	161,9
275	61,145	161,12	63,1	161,6
276	61,618	162,39	89,7	167,5
277	40,8	163,26	42,4	163,8
278	42,355	162,97	68,1	170,4
279	21,309	165,06	22,9	165,9
280	21,382	165,09	41,5	179,8
281	81,945	162,82	120,7	168,8
282	80,618	163,77	82,4	164,7
283	98,609	160,32	102,5	161,6
285	102	184,14	120,7	186,5
286	101,12	184,91	119,5	187,9
287	100,88	185,25	102,3	186
288	82,118	187,02	107,8	190,9
289	82,455	184,62	107,3	187,5
290	79,936	183,72	81,5	184,1
291	61,436	184,27	92,4	188,9
292	60,691	182,38	70,4	184,6
293	60,318	185,12	61,9	186,5
294	41,791	182,75	57,8	186,4
295	41,091	182,87	42,6	183,4
296	21,036	184,49	58,8	238,7
297	21,409	185,78	29,4	189,4
298	21,709	185,3	23,2	185,7
299	102,13	202,64	105,1	203,6
300	100,11	202,24	101,9	203,1
301	100,73	203,49	102,5	204,5
302	101,28	203,51	116,7	207
303	80,209	206,15	87,2	207,8
304	80,909	206,51	121,4	213,3
305	61,427	201,52	79,3	204,5

306	61,191	206,18	74,1	208,1
307	80,555	194,21	84,2	195,9
308	60,618	201,34	63,9	202,6
309	43,555	205,17	45,1	205,5
310	40,791	205,96	42,4	206,6
311	40,845	207,6	50,8	210,5
312	21,473	209,32	22,9	209,5
313	21,309	209,81	37,7	224,7
314	100,19	44,936	183	52,6
315	100,65	63,073	102	63,8
316	79,691	41,573	188,2	69,5
317	80,618	40,482	165,8	71,3
318	80,436	39,618	136,9	45,2
319	80,082	38,473	81,3	38,8
320	59,891	36,527	61,2	37,1
321	60,636	41,236	109,8	48,5
322	40,191	43,209	75,4	49,6
323	41,227	43,045	44	44,5
324	20,573	42,909	34,4	46,8
325	20,927	44,718	21,9	45
326	80,373	67,6	111,9	71,3

Tabela A.1. Dados capturados para o etanol anidro.

A.2 Etanol hidratado.

Número do testes	Pressão de trabalho (kPa)	Temperatura de trabalho (K)	Pressão máxima (kPa)	Temperatura máxima (K)
327	100,02	28,909	165,2	37,1
328	100,15	30,464	101,2	31,4
329	80,055	29,355	170,7	42,1
330	80,055	29,355	170,7	42,1
332	60,827	26,709	131,5	133
333	41,7	31,764	140,1	111,3
335	22,109	30,291	22,9	31,2
336	21,109	29,136	119,2	107,4
337	100,1	49,691	100,8	50,8
338	100,55	49,327	184,6	78,9
339	79,991	50,355	149,9	173,1
340	80,136	52,3	80,9	52,7
341	61,173	52,3	176,5	116,2
342	60,164	52,418	60,9	53,1
343	41,145	52,464	176,2	173,4
345	20,664	48,8	21,5	49,1
346	20,864	50,345	21,7	50,7
347	21,227	51,755	108,9	132,4
349	99,5	74,964	101,7	75,3
350	101,19	74,864	185,7	121,6
350	101,19	74,864	185,7	121,6
352	79,755	76,364	155,8	179,8
353	62,555	73,518	63,2	74,1
354	60,591	74,527	166,8	184,9
355	42,891	77,064	44,8	78,3
356	41,055	77,036	189,5	157,8
357	20,809	79,564	69,5	138,6
358	20,355	79,836	21,2	80,6
359	104,64	105,24	188,8	121,5
360	99,9	99,782	101,1	100,5
362	100,37	101,67	101,7	102,3
363	101,81	101,84	103,4	103,1
364	100,85	102,65	184,3	146,8
365	81,273	103,23	155,9	171,3
367	81,036	101,02	198,6	221,3
368	81,2	100,66	181,3	176,5
369	81,709	102,89	82,4	103,1
370	64,391	99,755	65,2	100,7
371	60,891	102,92	167,2	176,7

372	63,955	103,04	189,7	175,9
373	67,009	103,55	67,4	103,8
376	41,455	107,57	42,4	107,9
377	21,291	101,89	96,1	166,8
378	20,709	105,12	21,7	105,4
379	99,609	125,16	100,3	125,7
380	100,16	124,75	101,3	125,4
381	100,21	124,99	187,9	134,4
382	81,682	125,35	196,8	224,8
383	81,945	126,55	82,8	127
384	61,273	127,17	181,7	213
385	62,591	126,74	63,4	127,2
386	42,355	127,3	43,1	127,4
387	43,191	126,53	175,6	230,5
388	21,055	128,39	93,3	177,4
389	21,255	128,65	22,1	129,5
390	100,65	153,57	193,1	254,4
391	102,67	151,01	203,6	176
392	100,87	149,55	101,8	150,5
393	80,127	150,25	169,1	247,5
394	80,891	149,76	81,6	150,6
395	60,791	149,43	147,1	229,1
396	61,7	152,83	62,4	153,3
397	39,845	154,16	148	239
398	40,018	156,63	40,9	157,4
399	20,418	157,4	21,4	157,8
400	20,491	155,2	77,9	199,6
401	100,77	177,48	190,7	263,3
402	100,32	176,91	207,7	205
403	101,55	177,35	102,7	179,5
404	80,745	177,1	81,8	177,5
405	82,145	176,15	190,8	256
406	60,509	177,07	167,1	288,7
407	61,4	178,57	62,2	180
408	42,418	178,25	123,4	265,5
409	40,773	179,72	42,8	180,3
410	21,109	180,43	21,8	180,6
411	20,327	180,01	79,5	219,4
412	101,75	212,32	204,8	252,5
413	101,04	214,32	102,3	217,2
414	81,627	213	83	214,1
415	83,718	212,88	188,7	298,6
418	39,455	204,76	106,7	271
419	40,082	205,2	41,2	205,9
420	22,018	206,43	23	207,4

421	20,9	206,65	73,8	244,9
422	102,38	204,77	103,2	205,1
423	100,85	202,63	102,1	203,4
424	102,56	203,81	113,3	205,2
425	99,818	64,209	199,6	81,1
426	100,38	63,718	101,5	64,5
429	60,482	67,791	114,2	76,1
430	60,9	67,164	63,5	67,9
431	40,518	63,945	114,6	144,3
432	41,427	65,809	67,1	70,7
433	41,455	65,445	42,1	66,3
436	101,05	74,527	106,7	75,5
437	101,14	76,236	158,4	81,4
438	80,664	77,082	157,4	91,8
439	80,164	77,755	82,1	78,5
440	60,391	75,309	126,6	109,5
441	60,164	76,355	69	78,9
442	40,473	77,045	90,9	107,1
442	40,473	77,045	90,9	107,1
444	41,136	80,091	75,9	86,5
445	41,709	78,818	42,6	79,5
446	21,182	78,227	61,4	111,8
447	20,091	79,191	32,9	82,2
448	21,591	78,427	44	91,8
449	20,818	77,709	21,8	78
450	101,29	96,945	103	98,8
451	101,44	95,945	129,1	98,1
452	103,54	100,45	170,6	104,9
455	60,909	101,16	67,9	102,1
456	60,482	100,35	103,9	106,3
457	40,309	101,9	42,2	102,7
458	42,6	100,08	111,4	148,5
459	20,927	97,445	68	138,8
460	22,018	100,1	31,7	101,5
461	101,74	126,85	180,3	133,3
462	101,63	127,95	168	141,1
463	101,63	127,95	168	141,1
464	101,78	129,03	144,5	133,1
465	100,53	130,05	119,1	131,4
466	81,636	127,03	83,2	127,5
467	80,236	127,13	85,2	128,1
468	80,618	128,21	143,1	138,3
469	60,936	129,76	61,9	130,1
470	61,3	130,43	108,3	136,9
471	40,836	131,43	41,7	132,1

472	41,364	132,22	89,7	163,1
475	101,07	150,06	153,7	156,8
476	101,36	150,27	102,4	150,5
477	82,045	151,17	99,2	153,5
478	80	150,15	131,6	157,7
479	61,664	151,1	70,7	153,1
480	61,318	150,24	125,9	220,4
481	40,464	149,12	56,8	151,2
482	40,655	150,3	49,2	152,7
483	41,164	150,28	75	165,9
484	20,955	152,32	21,9	152,5
485	20,764	151,23	39,6	160,4
486	21,545	152,28	55,5	185,8
487	21,209	152,05	21,8	152,3
488	101,87	175,11	152,7	181,6
489	101,79	176,85	129,1	179,9
490	100,15	180,34	125,8	183,2
491	82,927	176,38	126,7	183
492	81,518	176,62	111,3	180,2
493	60,345	177,65	73,9	179,8
494	59,355	181,25	60,2	181,9
495	40,345	176,99	40,8	177,5
496	40,791	177,26	42,3	178,3
497	39,909	177,32	47	179,8
498	20,409	182,15	21,2	182,3
499	20,509	182,5	31,6	186,5
500	101,24	210,25	128,4	214
500	101,24	210,25	128,4	214
502	101,73	211,67	102,7	212,1
503	91,764	206,54	153,8	290,7
504	81,991	209,67	125,7	217
505	81,264	212,05	133,3	220
506	81,518	213,49	96,6	215,2
507	61,164	214,26	71,1	215,8
508	61,864	215,37	104,2	227,8
509	42,018	217,41	62,6	222,5
510	40,955	218,46	48,5	219,7
511	22,118	218,64	43,9	235,1
512	21,482	219,85	27,6	221,4
514	81,182	51,355	195,6	137,8
515	80,745	55,5	156,2	75,8
517	19,936	58,345	48,8	79,6
518	20,882	59	35,1	64,4
519	21,327	59,327	22,1	59,7
520	80,673	103,05	135	109,1

521	81,191	102,58	100,6	104,5
-----	--------	--------	-------	-------

Tabela A.2. Dados capturados para o etanol hidratado.

Apêndice B

RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS

Apresentaram-se a continuação em forma de tabelas os valores do volume de etanol anidro e hidratado fornecido no frasco de combustão para cada temperatura de teste, a uma pressão de trabalho (100, 80, 60, 40 e 20 kPa), para a determinação dos limites de inflamabilidade para o frasco usado em esta pesquisa (20,716 l). As tabelas oferecem informação sobre as condições de pressão e temperatura que se encontrava a mistura antes da ignição, o número da experiência realizada e se o teste teve ou não propagação da chama.

B.1 Limite Inferior

Em esta seção serão apresentados os valores dos volumes mínimos achados nas experiências na determinação do limite inferior de inflamabilidade para ambos combustíveis estudados (etanol anidro e etanol hidratado).

B.1.1 Etanol Anidro

Na Tabela B.1 são apresentados alguns valores necessários para a avaliação de estes testes. Foi necessário realizar 86 testes para a determinação do volume mínimo do etanol anidro que precisa ser fornecido no frasco de combustão para houve propagação da chama.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
100	1,178	17	23 - 181	0,04
80	0,267	17	28 - 172	0,04
60	0,340	16	23 - 175	0,02
40	0,350	18	25 - 179	0,02
20	0,796	18	25 - 176	0,02

Tabela B.1. Características das medições para o limite inferior do etanol anidro.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
92	25	1,96	1,86	23	91
85	50	1,68	1,58	54	86
106	67	1,58			
107	65	1,5	1,4	69	108
119	84	1,46	1,38	85	118
130	107	1,36	1,3	103	129
142	136	1,2	1,1	140	143
153	157	1,14	1,04	158	154
164	181	1,08	1	176	165

Tabela B.2. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
93	28	1,58			
94	30	1,48	1,4	32	95
87	54	1,4	1,28	55	88
109	67	1,24	1,16	69	110
121	85	1,2	1,1	86	120
132	107	1,12	1,06	107	131
145	135	0,98	0,92	133	144
156	158	0,9	0,84	157	155
168	172	0,84	0,76	172	166

Tabela B.3. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
96	23	1,18	1,08	25	97
89	54	1,02	0,92	55	90
112	65	0,96	0,88	67	111
124	85	0,94	0,84	88	122
133	107	0,86	0,78	107	134
147	137	0,76	0,68	138	146
158	155	0,68	0,62	157	157
170	179	0,64	0,6	175	169

Tabela B.4. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
98	25	0,78	0,68	27	99
102	50	0,74	0,64	51	103
113	67	0,64	0,56	65	114
126	87	0,62	0,56	88	125
			0,52	105	135
137	105	0,58	0,56	105	136
149	135	0,52	0,46	135	148
			0,4	158	159
161	158	0,48	0,46	158	160
172	179	0,44	0,4	176	171

Tabela B.5. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
100	25	0,44	0,38	27	101
104	52	0,38	0,34	52	105
116	65	0,4	0,36	65	115
128	89	0,34	0,32	90	127
			0,28	107	138
140	106	0,32	0,3	105	139
			0,24	135	150
152	136	0,28	0,26	135	151
163	157	0,26	0,22	158	162
173	176	0,22	0,2	174	174

Tabela B.6. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite inferior

B.1.2 Etanol Hidratado

A Tabela B.7 mostra algumas condições importantes nas quais foram feitos os testes para o etanol hidratado para cada caso de pressão.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	1,1221	24	28 - 216	0,04
80	1,0288	19	28 - 212	0,04
60	1,8630	18	27 - 204	0,02
40	1,5904	16	32 - 205	0,02
20	0,5134	17	29 - 205	0,02

Tabela B.7. Características das medições para o limite inferior do etanol hidratado.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
327	28	2	1,88	32	328
338	49	1,78	1,72	49	337
			1,48	74	348
350	75	1,62	1,56	76	349
359	105	1,36	1,32	100	360
			1,36	100	361
			1,38	102	362
364	103	1,44	1,4	102	363
			1,2	125	379
381	124	1,32	1,26	124	380
390	154	1,26	1,18	152	391
			1,14	150	392
401	176	1,14			
402	177	1,08	1,02	177	403
412	212	0,96	0,9	216	413

Tabela B.8. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
329	30	1,56	1,42	28	330
339	51	1,44	1,36	52	340
352	77	1,3	1,2	76	351
365	103	1,3			
366	104	1,26			
367	102	1,2			
368	100	1,14	1,1	103	369
382	127	1,06	0,98	127	383
393	150	0,98	0,9	150	394
405	176	0,9	0,84	177	404
415	212	0,78	0,72	212	414

Tabela B.9. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
332	27	1,3	1,2	28	331
341	53	1,08	1,02	53	342
354	76	1,02	0,96	74	353
371	103	0,94	0,88	101	370
372	103	0,9	0,6	103	373
384	125	0,84	0,78	127	385
395	150	0,76	0,7	153	396
406	177	0,66	0,6	180	407
416	203	0,62	0,56	204	417

Tabela B.10. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
333	32	0,92	0,82	33	334
343	53	0,78	0,72	54	344
356	78	0,7	0,66	77	355
375	107	0,64	0,6	108	376
387	127	0,62	0,56	127	386
397	154	0,52	0,46	156	398
408	178	0,46	0,42	179	409
418	205	0,4	0,36	205	419

Tabela B. 11. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite inferior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
336	29	0,52	0,44	30	335
			0,38	48	345
347	52	0,48	0,44	50	346
357	79	0,34	0,3	79	358
377	102	0,36	0,3	105	378
388	128	0,36	0,3	129	389
400	155	0,28	0,24	157	399
411	179	0,3	0,24	178	410
421	205	0,28	0,22	205	420

Tabela B. 12. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite inferior.

B.2 Limite Superior

Em esta seção serão apresentados os valores dos volumes máximos obtidos para cada teste na determinação do limite inferior de inflamabilidade para o etanol anidro e o etanol hidratado.

B.2.1 Etanol Anidro

Da mesma maneira como no caso da determinação do limite inferior, se mostra na Tabela B.13 algumas características importantes na determinação do limite superior do etanol anidro.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	0,633	39	44 - 203	0,2
80	0,739	37	40 - 205	0,14
60	0,483	25	40 - 202	0,10
40	0,652	22	40 - 203	0,06
20	0,594	21	29 - 205	0,04

Tabela B.13. Características nas medições para o limite superior do etanol anidro.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
314	44	8,7	9,5	48	315
175	57	7			
176	56	8			
178	57	8,5	9	57	177
191	85	8			
236	82	8,6	9,1	83	237
251	81	8,54	8,88	85	250
			8,86	81	264
209	100	8			
210	102	8,4			
211	102	8,8			
252	100	8,98	9,4	96	253
223	123	8,4			
254	120	9	9,4	121	255
			9,2	122	265
			9,2	122	268
233	143	9	9,6	143	234
240	142	9	9,5	144	241
256	142	9,4	9,7	145	257
			9,9	162	270
269	160	9,6	9,7	162	283
284	185	9,5			
285	185	10			
286	185	10,5	11	184	287
			11,2	203	299
			10,7	203	300
302	203	10,2	10,5	203	301

Tabela B.14. Resultados dos testes do etanol anidro a 101 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
316	42	5,4	6	40	317
318	40	6,5	7	40	319
323	40	6			
199	61	6,1	6,5	60	198
			7,2	65	195
			7,2	67	196
			6,7	62	197
326	67	6,1	7,3	83	192
			6,9	84	193
			6,7	83	194
			6,2	84	202
201	83	5,8	6,2	84	202
213	105	5,8	6,2	104	214
238	101	5,8	6,1	101	239
224	126	5,9	6,2	122	225
242	145	5,88	6,16	144	243
271	163	6,1			
272	163	6,32	6,8	162	273
281	162	6,2	6,54	161	282
288	187	6,6			
289	184	7	7,3	184	290
			7	192	307
304	205	6,72	7,1	203	303

Tabela B.15. Resultados dos testes do etanol anidro a 80 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
321	40	4,6	4,9	40	320
			5,7	54	181
			5,34	58	182
			5,1	56	183
185	56	4,5	4,8	58	184
200	61	4,5			
204	80	4,3	4,6	81	203
216	104	4	4,4	104	215
227	118	3,9	4,2	120	226
245	144	3,84	4,08	143	244
			4	160	274
276	162	3,8	4,14	160	275
291	183	3,9	4,3	182	292
			4,5	182	293
305	200	4,1	4,1	206	306
			4,3	202	308

Tabela B. 16. Resultados dos testes do etanol anidro a 60 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
322	40	3,1			
187	58	2,60	3	58	186
			2,8	83	205
			3	83	206
235	82	2,64			
218	100	2,60	2,86	102	217
219	100	2,50			
230	121	2,40	2,7	123	229
266	120	2,56			
258	145	2,54			
259	145	2,60	2,7	146	260
278	160	2,46	2,62	162	277
294	184	2,54	2,7	184	295
			2,6	200	309
311	200	2,38	2,44	203	310

Tabela B.17. Resultados dos testes do etanol anidro a 40 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Anidro (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
324	42	1,56	1,68	43	325
188	64	1,34	1,54	60	189
208	83	1,24	1,44	83	207
220	100	1,14	1,4	103	221
232	120	1,1	1,26	120	231
267	125	1,24			
261	142	1,2			
262	142	1,24	1,3	140	263
280	160	1,16	1,24	163	279
296	184	1,16			
297	184	1,24	1,3	184	298
313	209	1,1	1,24	209	312

Tabela B.18. Resultados dos testes do etanol anidro a 20 kPa para o limite superior.

B.2.2 Etanol Hidratado

A Tabela B.19 mostra também algumas características importantes na determinação do limite superior do etanol hidratado.

Pressão	Desvio Padrão [kPa]	Número de testes	Faixa de temperatura [°C]	Erro na medida do volume de etanol [ml]
101	0,8052	23	64 - 212	0,18
80	0,7844	18	51 - 212	0,12
60	0,6585	14	68 - 216	0,10
40	0,6675	19	65 - 219	0,06
20	0,6824	20	58 - 219	0,04

Tabela B.19. Características nas medições para o limite superior do etanol hidratado.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
			10,54	203	422
			10,2	204	423
			9,4	203	424
425	64	8	8,6	64	426
437	76	7,7	8,2	75	436
			8,26	97	450
452	99	7	7,8	96	451
461	125	6,8			
462	127	7,3			
463	129	7,6			
464	129	7,8	8,2	129	465
475	150	8,1	8,5	150	476
488	175	8,4			
489	177	8,8	9,2	181	490
500	210	9,2			
501	212	9,5	9,9	210	502

Tabela B.20. Resultados dos testes do etanol hidratado a 101 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
514	51	5,84			
515	56	6,04	6,24	57	516
438	77	5,6	6	78	439
520	104	5,52	5,66	103	521
			6,2	127	466
468	128	5,4	5,8	128	467
478	150	5,2	5,7	150	477
491	177	5,56	5,9	177	492
503	204	5,3			
504	210	5,7			
505	212	6,1	6,6	212	506

Tabela B.21. Resultados dos testes do etanol hidratado a 80 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
429	68	4,2	4,6	67	430
440	75	4,1	4,36	76	441
456	101	4	4,2	101	455
470	132	3,8	4,1	130	469
480	150	3,6	4	150	479
493	177	3,7	4,1	181	494
508	216	3,7	3,9	215	507

Tabela B.22. Resultados dos testes do etanol hidratado a 60 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol Hidratado (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
333	32	0,92	0,82	33	334
343	53	0,78	0,72	54	344
356	78	0,7	0,66	77	355
375	107	0,64	0,6	108	376
387	127	0,62	0,56	127	386
397	154	0,52	0,46	156	398
408	178	0,46	0,42	179	409
418	205	0,4	0,36	205	419
431	65	2,6			
432	66	2,9	3,1	66	433
442	77	2,56			
443	79	2,76			
444	80	2,8	3,04	78	445
458	101	2,5	2,7	101	457
472	132	2,52	2,64	132	471
			2,48	149	481
483	150	2,44	2,54	151	482
			2,58	178	495
497	177	2,4	2,48	176	496
509	218	2,36	2,5	219	510

Tabela B.23. Resultados dos testes do etanol hidratado a 40 kPa para o limite superior.

N° Exp	Temperatura (°C)	Volume de Etanol (ml)		Temperatura (°C)	N° Exp
		Com propagação da chama	Sem propagação da chama		
517	58	1,46			
518	59	1,54	1,62	59	519
446	78	1,36			
447	79	1,42			
448	78	1,46	1,6	78	449
459	98	1,36	1,5	99	460
522	135	1,3	1,38	136	523
485	151	1,28	1,48	151	484
486	151	1,34	1,4	151	487
499	182	1,2	1,28	182	498
511	218	1,14	1,22	219	513

Tabela B.24. Resultados dos testes do etanol hidratado a 20 kPa para o limite superior.

Apêndice C

LIMITES DE INFLAMABILIDADE PREVISTOS PELA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Em este apêndice serão apresentadas gráficas de inflamabilidade do etanol anidro e do etanol hidratado para algumas condições de pressão que não foram testadas experimentalmente. (90, 70, 50 e 30 kPa) e foram obtidas por meio de uma predição feita pela metodologia de superfície de resposta gerada pela informação dos resultados experimentais.

Junto com os valores achados experimentalmente dos limites de inflamabilidade para os dois tipos de etanol apresentados no Capítulo 6, completa-se uma ampla informação de inflamabilidade do etanol anidro e do etanol hidratado para uma pressão de 1 atmosfera e para pressões negativas. Resumindo, em este trabalho se mostrou a inflamabilidade de os dois tipos de etanol para 101, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 e 20 kPa.

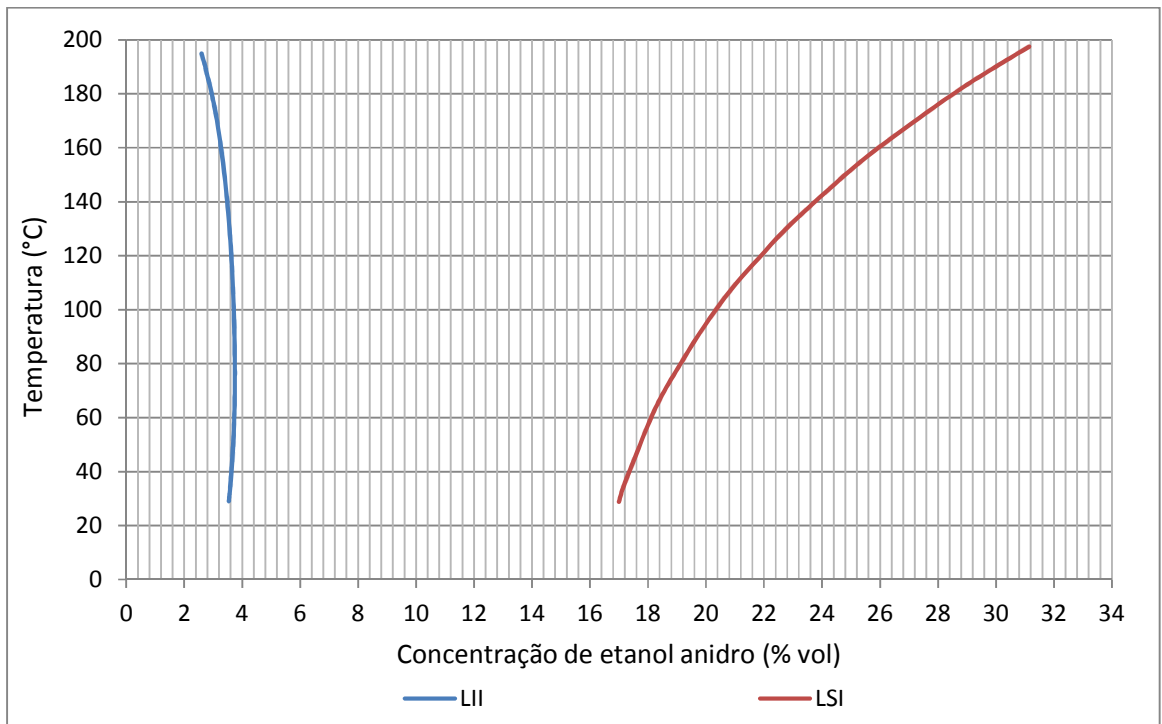


Figura C.1. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 90 kPa

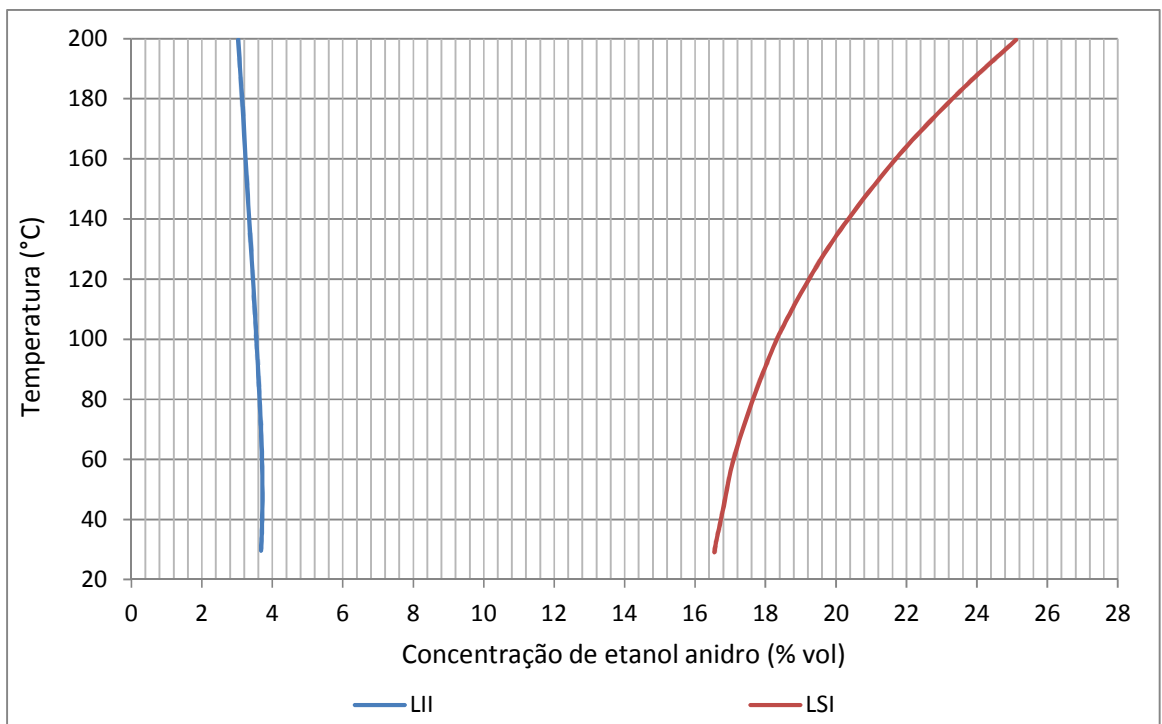


Figura C.2. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 70 kPa

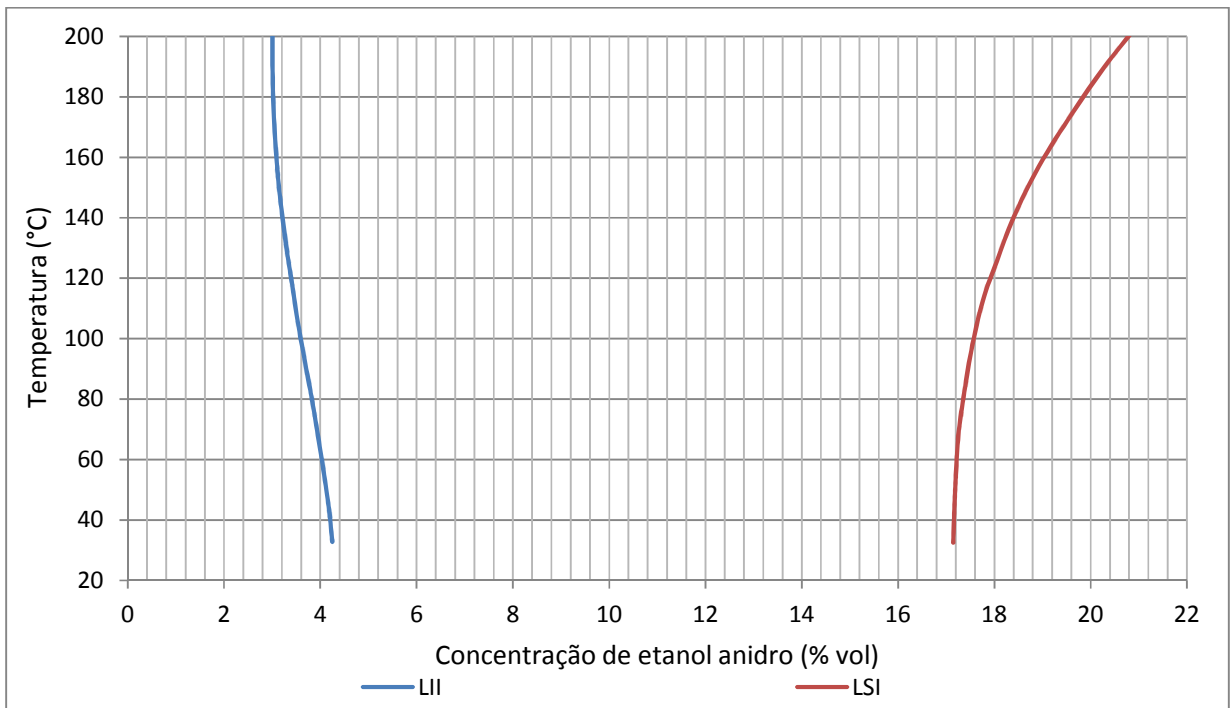


Figura C.3. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 50 kPa

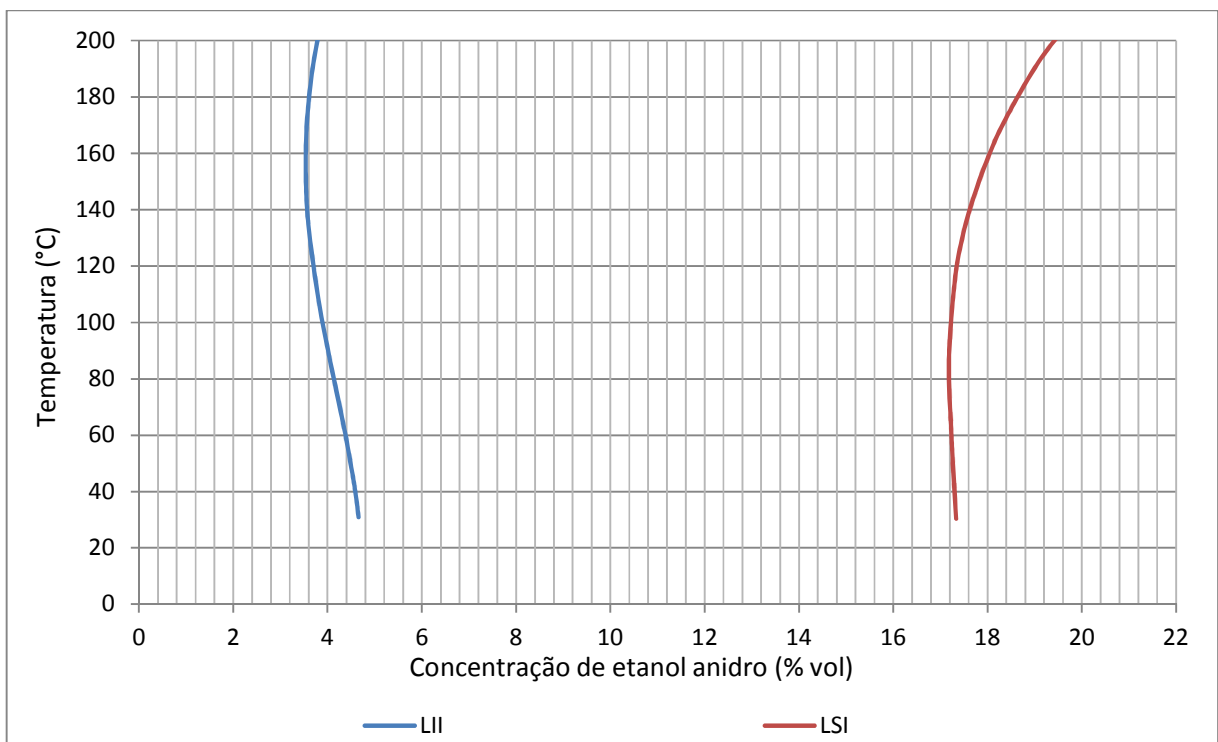


Figura C.4. Limites de inflamabilidade do etanol anidro para 30 kPa

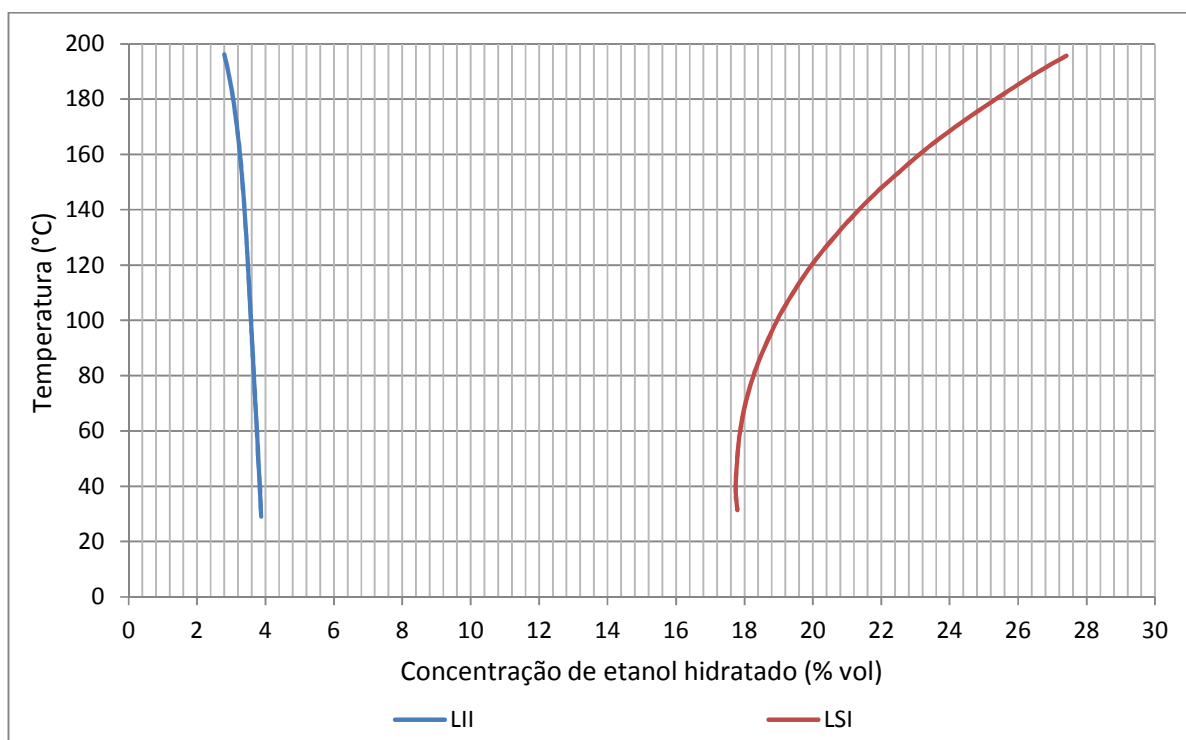


Figura C.5. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 90 kPa

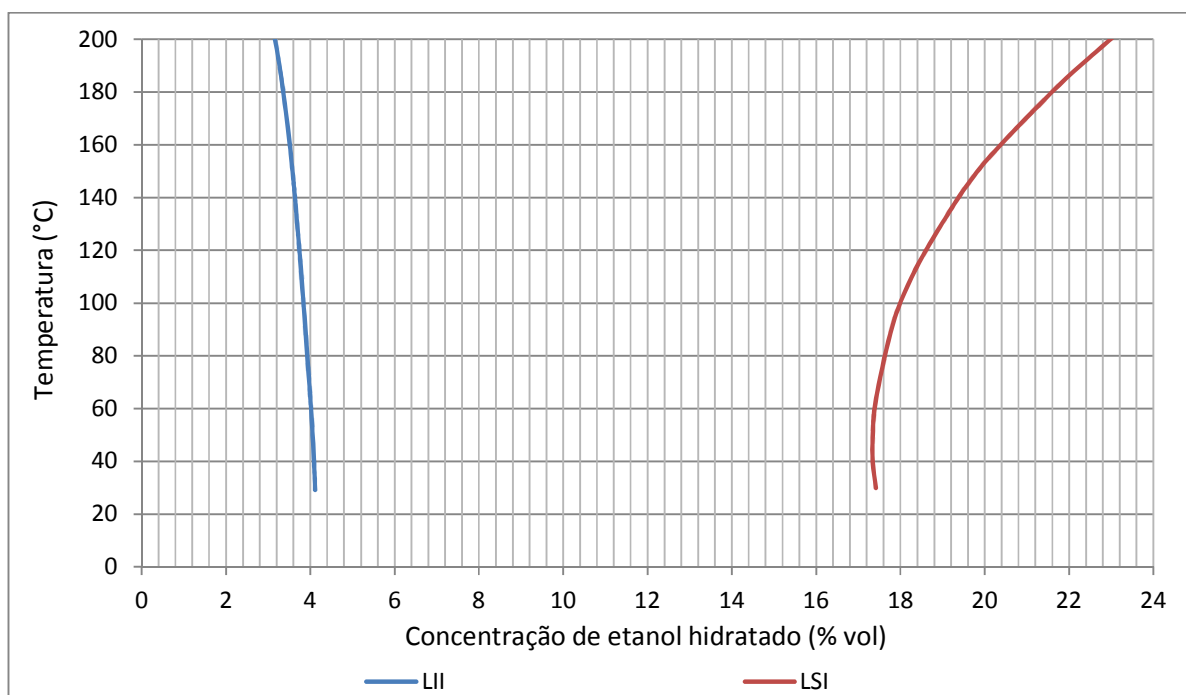


Figura C.6. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 70 kPa

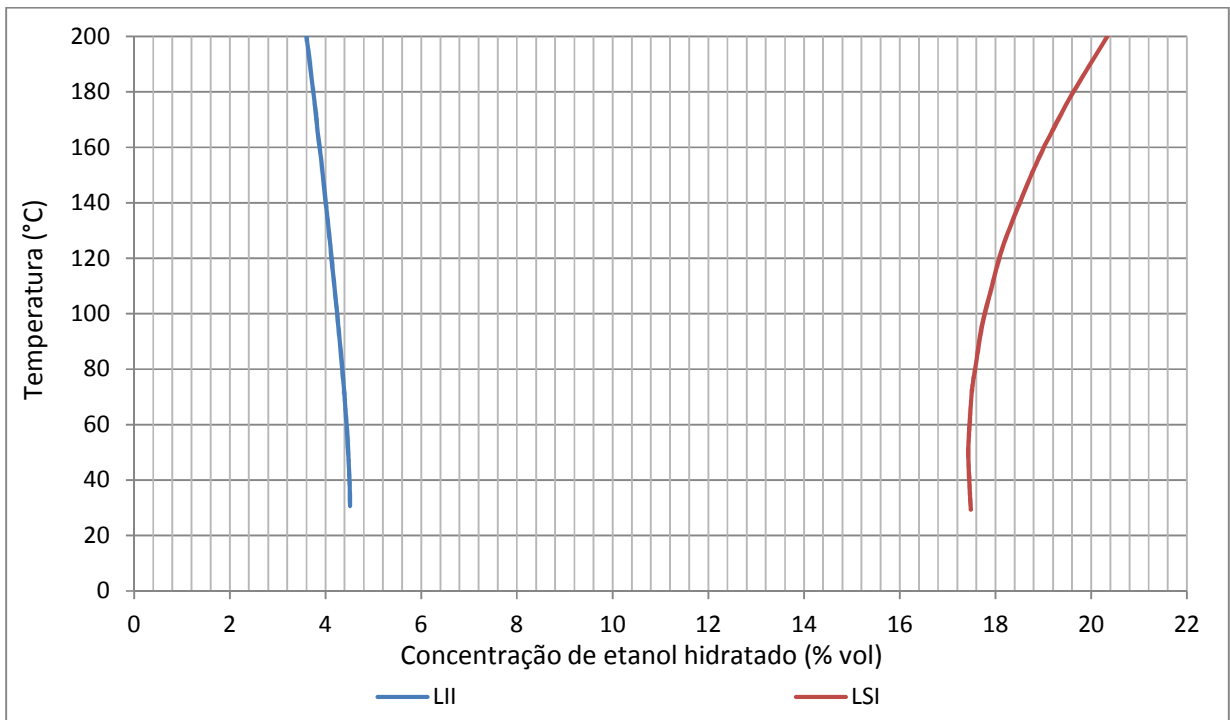


Figura C.7. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 50 kPa

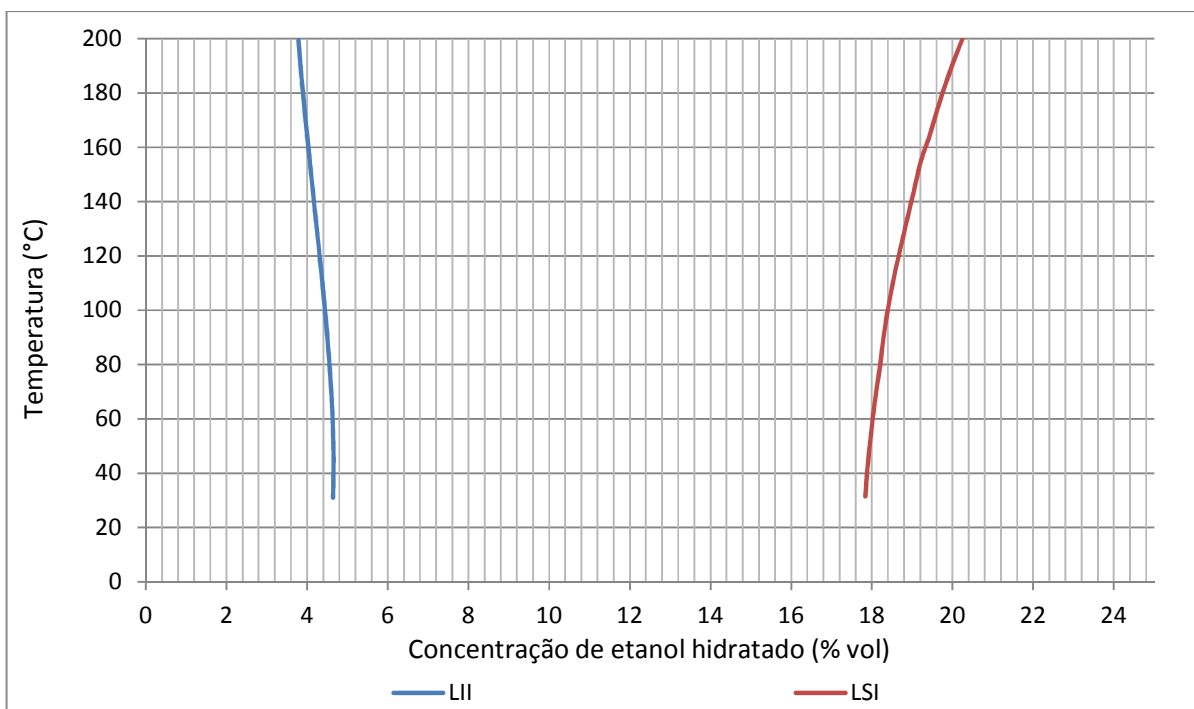


Figura C.8. Limites de inflamabilidade do etanol hidratado para 30 kPa

Apendice D

ALGORITMO DE PREDIÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE PARA ETANOL

```
c -----
c x[0] corresponds to variable Fuel
c x[1] corresponds to variable Humidity
c x[2] corresponds to variable Pressure
c x[3] corresponds to variable Temperature
c -----
c
c
c -----
c Response Surface Name : Flammability_KR_0
c Response Surface Type : Kriging
c -----
c
cc
cc *****                                COMPILATION AND RUN INSTRUCTIONS                                *****
cc
cc example of compilation in Linux with GNU Fortran77
cc save this file as "krigingRSM.f" in current folder
cc [localhost@localdomain]$ f77 -L/usr/lib krigingRSM.f -o krigingRSM.o
cc
cc [localhost@localdomain]$ chmod +x krigingRSM.o
cc Next,
cc [localhost@localdomain]$ ./krigingRSM.o
cc should do the job. Modify the main program in krigingRSM.f to fit your purposes.
cc
cc
cc *****                                END OF COMPILATION AND RUN INSTRUCTIONS                                *****
```

```

cc
cc
cc
cc      POINTS DISTANCE FUNCTION
cc
real*8 FUNCTION pointdistance(N, A, B)
integer N
real*8 A(N), B(N)
real*8 s
s=0.0
do i=1,N
    s = s + (A(i)-B(i))*(A(i)-B(i))
end do
pointdistance = SQRT(s)
return
end

cc
cc      COVARIANCE EVALUATION
cc
real*8 FUNCTION autocov(lag, range, sill)
real*8 lag, range, sill, output
cc      GAUSSIAN
output = exp(- ((lag/range)**2.0)/2.0) ;
autocov = (sill**2.0)*output ;
return
end

cc
cc      MAIN ROUTINE METAMODEL EVALUATION
cc
SUBROUTINE krigingrsm(x,y)

implicit none
cc  kriging data
integer nInput, nDes, i, j
real*8 pointdistance, autocov
real*8 range, sill, noise, mean, val, distance, y
parameter (nInput=4, nDes=150)
parameter (range=0.6449913412481862 , sill=0.38298360360887806 ,
* noise=3.7711366945382254D-5 , mean=0.5617305209333332 )

real*8 x(nInput)
real*8 inputs(nInput, nDes), alphas(nDes), b_vec(nDes), tempvec(nInput)
real*8 minInput(nInput), maxInput(nInput)
cc      TRAINING POINTS
inputs(1,1) = 0.6123093023679318D0
inputs(1,2) = 0.4625686417238531D0
inputs(1,3) = 0.03573502661365118D0
inputs(1,4) = 0.01789615257415141D0
inputs(1,5) = 0.49133174463476764D0
inputs(1,6) = 0.4599388937273744D0
inputs(1,7) = 0.018711229309107156D0
inputs(1,8) = 1.0D0
inputs(1,9) = 0.040471051501875376D0
inputs(1,10) = 0.4626663297484678D0
inputs(1,11) = 0.5852664975411169D0
inputs(1,12) = 0.4764202458335503D0
inputs(1,13) = 0.4850436208675681D0
inputs(1,14) = 0.016439734728175528D0
inputs(1,15) = 0.45794963839130454D0
inputs(1,16) = 0.030738159672738123D0
inputs(1,17) = 0.5371797011390824D0

```


inputs(1,18) = 0.5255626357759755D0
inputs(1,19) = 0.4478433372399204D0
inputs(1,20) = 0.019016823390723196D0
inputs(1,21) = 0.038451521601457046D0
inputs(1,22) = 0.4959673222032744D0
inputs(1,23) = 0.4538990141927163D0
inputs(1,24) = 0.5442569221790275D0
inputs(1,25) = 0.7705572547207283D0
inputs(1,26) = 0.013703808788713068D0
inputs(1,27) = 0.01974338746564969D0
inputs(1,28) = 0.7729415473879884D0
inputs(1,29) = 0.5918171220580732D0
inputs(1,30) = 0.07392332063130075D0
inputs(1,31) = 0.5264246297603492D0
inputs(1,32) = 0.03806514005834284D0
inputs(1,33) = 0.016851197299119054D0
inputs(1,34) = 0.5531117316173385D0
inputs(1,35) = 0.5132752339399601D0
inputs(1,36) = 0.5071935972637674D0
inputs(1,37) = 0.9631306694170262D0
inputs(1,38) = 0.6260374083625585D0
inputs(1,39) = 0.614375039238851D0
inputs(1,40) = 0.039403892608629386D0
inputs(1,41) = 0.0631421895616315D0
inputs(1,42) = 0.03427756038198552D0
inputs(1,43) = 0.5006360673457753D0
inputs(1,44) = 0.5019430696962222D0
inputs(1,45) = 0.017620539521625407D0
inputs(1,46) = 0.02480044919172106D0
inputs(1,47) = 0.0372348141348752D0
inputs(1,48) = 0.4788380499122006D0
inputs(1,49) = 0.46244785610379513D0
inputs(1,50) = 0.036393756982605274D0
inputs(1,51) = 0.5669299293770724D0
inputs(1,52) = 0.506422834801795D0
inputs(1,53) = 0.7951368657489435D0
inputs(1,54) = 0.41461680149974234D0
inputs(1,55) = 0.6689449120279288D0
inputs(1,56) = 0.014765154919759174D0
inputs(1,57) = 0.43546123685442784D0
inputs(1,58) = 0.6239684145874161D0
inputs(1,59) = 0.8934920749937377D0
inputs(1,60) = 0.0446536112031902D0
inputs(1,61) = 0.05916693292840326D0
inputs(1,62) = 0.0529091012357898D0
inputs(1,63) = 0.633076740431674D0
inputs(1,64) = 0.4714656954066762D0
inputs(1,65) = 0.02522988299722804D0
inputs(1,66) = 0.554547475603145D0
inputs(1,67) = 0.005606086316685199D0
inputs(1,68) = 0.03457159484136935D0
inputs(1,69) = 0.4831457626052381D0
inputs(1,70) = 0.0369740745966692D0
inputs(1,71) = 0.5451115714145816D0
inputs(1,72) = 0.016315854571553785D0

inputs(1,73) = 0.46707749929354153D0
inputs(1,74) = 0.02272629053317592D0
inputs(1,75) = 0.023387277812593095D0
inputs(1,76) = 0.45664550135249077D0
inputs(1,77) = 0.46189183283033325D0
inputs(1,78) = 0.4877890956172321D0
inputs(1,79) = 0.8423109935385312D0
inputs(1,80) = 0.04140245638709163D0
inputs(1,81) = 0.033003638691079806D0
inputs(1,82) = 0.4345556200922783D0
inputs(1,83) = 0.029829418129068665D0
inputs(1,84) = 0.01936560185743509D0
inputs(1,85) = 0.39380640604725936D0
inputs(1,86) = 0.4633369049973454D0
inputs(1,87) = 0.47703863739022834D0
inputs(1,88) = 0.783879651690171D0
inputs(1,89) = 0.02005261571752052D0
inputs(1,90) = 0.4874063600239872D0
inputs(1,91) = 0.4989843075159417D0
inputs(1,92) = 0.4054402239323817D0
inputs(1,93) = 0.5903741925074266D0
inputs(1,94) = 0.6610724969688188D0
inputs(1,95) = 0.5164879455066119D0
inputs(1,96) = 0.013861593222786647D0
inputs(1,97) = 0.034163038969893735D0
inputs(1,98) = 0.029021816673795997D0
inputs(1,99) = 0.025359883777866278D0
inputs(1,100) = 0.06217050890099509D0
inputs(1,101) = 0.033620921053787764D0
inputs(1,102) = 0.01698077560547537D0
inputs(1,103) = 0.0D0
inputs(1,104) = 0.6053812399005725D0
inputs(1,105) = 0.7371479662209048D0
inputs(1,106) = 0.5573725678120569D0
inputs(1,107) = 0.01856314491001584D0
inputs(1,108) = 0.614037706100274D0
inputs(1,109) = 0.48388714607193156D0
inputs(1,110) = 0.5616881537447268D0
inputs(1,111) = 0.022232145893008762D0
inputs(1,112) = 0.6369244814645538D0
inputs(1,113) = 0.004614700271211296D0
inputs(1,114) = 0.48396142768418265D0
inputs(1,115) = 0.6324706060414269D0
inputs(1,116) = 0.032108706357642604D0
inputs(1,117) = 0.5148901172090744D0
inputs(1,118) = 0.8252345671450125D0
inputs(1,119) = 0.4417943173611525D0
inputs(1,120) = 0.5114456592375292D0
inputs(1,121) = 0.03812292607152149D0
inputs(1,122) = 0.016375005746541667D0
inputs(1,123) = 0.6334503802523231D0
inputs(1,124) = 0.6178414964363801D0
inputs(1,125) = 0.03279328565794368D0
inputs(1,126) = 0.026678284019622165D0
inputs(1,127) = 0.720525971885053D0

inputs(1,128) = 0.5557161534426592D0	inputs(2,33) = 1.0D0
inputs(1,129) = 0.039811342469814576D0	inputs(2,34) = 0.0D0
inputs(1,130) = 0.05334197659893623D0	inputs(2,35) = 1.0D0
inputs(1,131) = 0.6594881865748307D0	inputs(2,36) = 0.0D0
inputs(1,132) = 0.03007634495499487D0	inputs(2,37) = 0.0D0
inputs(1,133) = 0.7149959395350478D0	inputs(2,38) = 1.0D0
inputs(1,134) = 0.49525117258103074D0	inputs(2,39) = 0.0D0
inputs(1,135) = 0.0600418606111213D0	inputs(2,40) = 1.0D0
inputs(1,136) = 0.0178955066055621D0	inputs(2,41) = 1.0D0
inputs(1,137) = 0.4407669375893101D0	inputs(2,42) = 1.0D0
inputs(1,138) = 0.7045676028255283D0	inputs(2,43) = 0.0D0
inputs(1,139) = 0.5603489198220859D0	inputs(2,44) = 1.0D0
inputs(1,140) = 0.03299950563823288D0	inputs(2,45) = 1.0D0
inputs(1,141) = 0.4115227488551807D0	inputs(2,46) = 1.0D0
inputs(1,142) = 0.5412112678316303D0	inputs(2,47) = 1.0D0
inputs(1,143) = 0.48897077560420193D0	inputs(2,48) = 1.0D0
inputs(1,144) = 0.023623008274128575D0	inputs(2,49) = 1.0D0
inputs(1,145) = 0.010725905371618832D0	inputs(2,50) = 1.0D0
inputs(1,146) = 0.0295553733571099D0	inputs(2,51) = 0.0D0
inputs(1,147) = 0.027626968644194387D0	inputs(2,52) = 0.0D0
inputs(1,148) = 0.5687198831869754D0	inputs(2,53) = 0.0D0
inputs(1,149) = 0.018625657732285406D0	inputs(2,54) = 1.0D0
inputs(1,150) = 0.027961043286708568D0	inputs(2,55) = 1.0D0
inputs(2,1) = 1.0D0	inputs(2,56) = 1.0D0
inputs(2,2) = 1.0D0	inputs(2,57) = 0.0D0
inputs(2,3) = 0.0D0	inputs(2,58) = 0.0D0
inputs(2,4) = 1.0D0	inputs(2,59) = 0.0D0
inputs(2,5) = 0.0D0	inputs(2,60) = 1.0D0
inputs(2,6) = 1.0D0	inputs(2,61) = 1.0D0
inputs(2,7) = 0.0D0	inputs(2,62) = 1.0D0
inputs(2,8) = 0.0D0	inputs(2,63) = 0.0D0
inputs(2,9) = 1.0D0	inputs(2,64) = 1.0D0
inputs(2,10) = 0.0D0	inputs(2,65) = 0.0D0
inputs(2,11) = 1.0D0	inputs(2,66) = 1.0D0
inputs(2,12) = 1.0D0	inputs(2,67) = 1.0D0
inputs(2,13) = 1.0D0	inputs(2,68) = 0.0D0
inputs(2,14) = 1.0D0	inputs(2,69) = 0.0D0
inputs(2,15) = 1.0D0	inputs(2,70) = 1.0D0
inputs(2,16) = 1.0D0	inputs(2,71) = 1.0D0
inputs(2,17) = 0.0D0	inputs(2,72) = 0.0D0
inputs(2,18) = 1.0D0	inputs(2,73) = 1.0D0
inputs(2,19) = 1.0D0	inputs(2,74) = 1.0D0
inputs(2,20) = 1.0D0	inputs(2,75) = 0.0D0
inputs(2,21) = 1.0D0	inputs(2,76) = 0.0D0
inputs(2,22) = 1.0D0	inputs(2,77) = 0.0D0
inputs(2,23) = 1.0D0	inputs(2,78) = 0.0D0
inputs(2,24) = 0.0D0	inputs(2,79) = 1.0D0
inputs(2,25) = 0.0D0	inputs(2,80) = 1.0D0
inputs(2,26) = 0.0D0	inputs(2,81) = 0.0D0
inputs(2,27) = 1.0D0	inputs(2,82) = 0.0D0
inputs(2,28) = 0.0D0	inputs(2,83) = 0.0D0
inputs(2,29) = 0.0D0	inputs(2,84) = 1.0D0
inputs(2,30) = 1.0D0	inputs(2,85) = 1.0D0
inputs(2,31) = 1.0D0	inputs(2,86) = 0.0D0
inputs(2,32) = 1.0D0	inputs(2,87) = 1.0D0

inputs(2,88) = 0.0D0
inputs(2,89) = 0.0D0
inputs(2,90) = 1.0D0
inputs(2,91) = 0.0D0
inputs(2,92) = 1.0D0
inputs(2,93) = 0.0D0
inputs(2,94) = 1.0D0
inputs(2,95) = 1.0D0
inputs(2,96) = 1.0D0
inputs(2,97) = 1.0D0
inputs(2,98) = 1.0D0
inputs(2,99) = 1.0D0
inputs(2,100) = 1.0D0
inputs(2,101) = 1.0D0
inputs(2,102) = 0.0D0
inputs(2,103) = 0.0D0
inputs(2,104) = 1.0D0
inputs(2,105) = 1.0D0
inputs(2,106) = 1.0D0
inputs(2,107) = 1.0D0
inputs(2,108) = 0.0D0
inputs(2,109) = 1.0D0
inputs(2,110) = 0.0D0
inputs(2,111) = 0.0D0
inputs(2,112) = 0.0D0
inputs(2,113) = 0.0D0
inputs(2,114) = 0.0D0
inputs(2,115) = 0.0D0
inputs(2,116) = 1.0D0
inputs(2,117) = 1.0D0
inputs(2,118) = 0.0D0
inputs(2,119) = 1.0D0
inputs(2,120) = 1.0D0
inputs(2,121) = 0.0D0
inputs(2,122) = 1.0D0
inputs(2,123) = 0.0D0
inputs(2,124) = 0.0D0
inputs(2,125) = 1.0D0
inputs(2,126) = 0.0D0
inputs(2,127) = 0.0D0
inputs(2,128) = 1.0D0
inputs(2,129) = 1.0D0
inputs(2,130) = 1.0D0
inputs(2,131) = 0.0D0
inputs(2,132) = 1.0D0
inputs(2,133) = 0.0D0
inputs(2,134) = 1.0D0
inputs(2,135) = 1.0D0
inputs(2,136) = 1.0D0
inputs(2,137) = 1.0D0
inputs(2,138) = 1.0D0
inputs(2,139) = 0.0D0
inputs(2,140) = 1.0D0
inputs(2,141) = 0.0D0
inputs(2,142) = 1.0D0

inputs(2,143) = 1.0D0
inputs(2,144) = 0.0D0
inputs(2,145) = 1.0D0
inputs(2,146) = 1.0D0
inputs(2,147) = 0.0D0
inputs(2,148) = 0.0D0
inputs(2,149) = 0.0D0
inputs(2,150) = 1.0D0
inputs(3,1) = 0.47547197229319793D0
inputs(3,2) = 0.4891195098027343D0
inputs(3,3) = 0.4903304714273604D0
inputs(3,4) = 0.971542401821286D0
inputs(3,5) = 0.7429733951731068D0
inputs(3,6) = 0.7344966638007241D0
inputs(3,7) = 0.4901124983349277D0
inputs(3,8) = 0.9765073444822534D0
inputs(3,9) = 0.004843846498504445D0
inputs(3,10) = 0.4808607515227841D0
inputs(3,11) = 0.9832887295801597D0
inputs(3,12) = 0.25870984148512327D0
inputs(3,13) = 0.49418132939367143D0
inputs(3,14) = 0.7490282032962374D0
inputs(3,15) = 0.009578706450792578D0
inputs(3,16) = 0.29591058259363756D0
inputs(3,17) = 0.7233800360866564D0
inputs(3,18) = 0.7254749996972595D0
inputs(3,19) = 0.25484687390256605D0
inputs(3,20) = 0.27037140193027276D0
inputs(3,21) = 0.008694704464815508D0
inputs(3,22) = 0.7398975526465565D0
inputs(3,23) = 0.733515784884777D0
inputs(3,24) = 0.7430944913355695D0
inputs(3,25) = 0.9791714600564309D0
inputs(3,26) = 0.4964942660967073D0
inputs(3,27) = 0.9664563629978564D0
inputs(3,28) = 0.9832887295801597D0
inputs(3,29) = 0.98377311423001D0
inputs(3,30) = 0.013756524055752662D0
inputs(3,31) = 0.2655275554317683D0
inputs(3,32) = 0.49748725462890075D0
inputs(3,33) = 0.9629324646701946D0
inputs(3,34) = 0.9909177878153042D0
inputs(3,35) = 0.008803691011031864D0
inputs(3,36) = 0.7304278327419804D0
inputs(3,37) = 0.9831676334176969D0
inputs(3,38) = 0.7438573971590839D0
inputs(3,39) = 0.49770522772133347D0
inputs(3,40) = 0.4940723428474551D0
inputs(3,41) = 0.011673670061395736D0
inputs(3,42) = 0.23921335932864282D0
inputs(3,43) = 0.5018830453262936D0
inputs(3,44) = 0.017607382022063727D0
inputs(3,45) = 0.5038690223906804D0
inputs(3,46) = 0.9721478826335992D0
inputs(3,47) = 0.9743276135579263D0

inputs(3,48) = 0.02333523050654524D0
 inputs(3,49) = 0.2576078664067135D0
 inputs(3,50) = 0.014095593310647959D0
 inputs(3,51) = 0.7417624335484807D0
 inputs(3,52) = 0.7436394240666513D0
 inputs(3,53) = 0.9725111711209871D0
 inputs(3,54) = 0.01321159132467089D0
 inputs(3,55) = 0.9806246140059819D0
 inputs(3,56) = 0.7362646677726783D0
 inputs(3,57) = 0.005836835030697868D0
 inputs(3,58) = 0.9829254410927718D0
 inputs(3,59) = 0.9918865571150048D0
 inputs(3,60) = 0.9679095169474079D0
 inputs(3,61) = 0.0028578694341176406D0
 inputs(3,62) = 0.4932973274076944D0
 inputs(3,63) = 0.7351626926942684D0
 inputs(3,64) = 0.25518594315746135D0
 inputs(3,65) = 0.7375846159435206D0
 inputs(3,66) = 0.2526550333619927D0
 inputs(3,67) = 0.24208333837900675D0
 inputs(3,68) = 0.7275699633078627D0
 inputs(3,69) = 0.4939633563012387D0
 inputs(3,70) = 0.7225081437169255D0
 inputs(3,71) = 0.4874604923769965D0
 inputs(3,72) = 0.03479092747550827D0
 inputs(3,73) = 0.0D0
 inputs(3,74) = 0.003959844512527375D0
 inputs(3,75) = 0.4830647016796037D0
 inputs(3,76) = 0.014749512587946087D0
 inputs(3,77) = 0.736482640865111D0
 inputs(3,78) = 0.5047530243766575D0
 inputs(3,79) = 0.9694837670594217D0
 inputs(3,80) = 0.726141028590804D0
 inputs(3,81) = 0.0016469078094915079D0
 inputs(3,82) = 0.009578706450792578D0
 inputs(3,83) = 0.013538550963319953D0
 inputs(3,84) = 0.48944646944138337D0
 inputs(3,85) = 0.24736313106237662D0
 inputs(3,86) = 0.011443587352716795D0
 inputs(3,87) = 0.02454619213117133D0
 inputs(3,88) = 0.736482640865111D0
 inputs(3,89) = 0.03236900422625605D0
 inputs(3,90) = 0.4942903159398878D0
 inputs(3,91) = 0.502876033858487D0
 inputs(3,92) = 0.24681819833129484D0
 inputs(3,93) = 0.7397885661003403D0
 inputs(3,94) = 0.7495852456435654D0
 inputs(3,95) = 0.49461727557853685D0
 inputs(3,96) = 0.25045108320517323D0
 inputs(3,97) = 0.9820777679555333D0
 inputs(3,98) = 0.9755385751825524D0
 inputs(3,99) = 0.7270129209605346D0
 inputs(3,100) = 0.009360733358359869D0
 inputs(3,101) = 0.9688782862471086D0
 inputs(3,102) = 0.9698470555468096D0
 inputs(3,103) = 0.7489192167500212D0
 inputs(3,104) = 0.4973782680826844D0
 inputs(3,105) = 0.9903123070029909D0
 inputs(3,106) = 0.7283328691313772D0
 inputs(3,107) = 1.0D0
 inputs(3,108) = 0.7245909977112825D0
 inputs(3,109) = 0.2617856840116737D0
 inputs(3,110) = 0.7353806657867011D0
 inputs(3,111) = 0.7451773453299264D0
 inputs(3,112) = 0.9723900749585246D0
 inputs(3,113) = 0.502876033858487D0
 inputs(3,114) = 4.3594618486537506D-4
 inputs(3,115) = 0.9894646338657528D0
 inputs(3,116) = 0.007483742840189376D0
 inputs(3,117) = 0.9654633744656631D0
 inputs(3,118) = 0.7246999842574989D0
 inputs(3,119) = 0.01816442436939173D0
 inputs(3,120) = 0.7329587425374489D0
 inputs(3,121) = 0.9643613993872533D0
 inputs(3,122) = 0.9782026907567298D0
 inputs(3,123) = 0.7490282032962374D0
 inputs(3,124) = 0.4916504195982029D0
 inputs(3,125) = 0.25870984148512327D0
 inputs(3,126) = 0.4994611220770413D0
 inputs(3,127) = 0.730318846195764D0
 inputs(3,128) = 0.9722689787960617D0
 inputs(3,129) = 0.7253660131510432D0
 inputs(3,130) = 0.009796679543225243D0
 inputs(3,131) = 0.7352716792404848D0
 inputs(3,132) = 0.2760992504147543D0
 inputs(3,133) = 0.9917654609525424D0
 inputs(3,134) = 0.008149771733733737D0
 inputs(3,135) = 0.2616766974654573D0
 inputs(3,136) = 0.23449060899260096D0
 inputs(3,137) = 0.258370772230228D0
 inputs(3,138) = 0.9841364027173979D0
 inputs(3,139) = 0.9725111711209871D0
 inputs(3,140) = 0.48526865183642326D0
 inputs(3,141) = 0.9803824216810568D0
 inputs(3,142) = 0.9803824216810568D0
 inputs(3,143) = 0.24670921178507849D0
 inputs(3,144) = 0.7400065391927729D0
 inputs(3,145) = 0.9864372298041875D0
 inputs(3,146) = 0.726141028590804D0
 inputs(3,147) = 0.7230530764480072D0
 inputs(3,148) = 0.7418835297109434D0
 inputs(3,149) = 0.7390135506605794D0
 inputs(3,150) = 0.2696084961067583D0
 inputs(4,1) = 0.809511679445704D0
 inputs(4,2) = 0.39735588557454715D0
 inputs(4,3) = 0.0D0
 inputs(4,4) = 0.7874009730748657D0
 inputs(4,5) = 0.18687622589601854D0
 inputs(4,6) = 0.16886160429987007D0
 inputs(4,7) = 0.1647858980563976D0

inputs(4,8) = 0.9228163130142396D0
inputs(4,9) = 0.6767964948926306D0
inputs(4,10) = 0.41427006648495807D0
inputs(4,11) = 0.38000866087576735D0
inputs(4,12) = 0.21952772753903757D0
inputs(4,13) = 0.22828540132969916D0
inputs(4,14) = 0.5308352650482716D0
inputs(4,15) = 0.18669281911506228D0
inputs(4,16) = 0.415136154061696D0
inputs(4,17) = 0.40127875283388953D0
inputs(4,18) = 0.6510685992307105D0
inputs(4,19) = 0.2941437195914104D0
inputs(4,20) = 0.7942277810326821D0
inputs(4,21) = 0.2914588481035229D0
inputs(4,22) = 0.4087169167282268D0
inputs(4,23) = 0.27881396948314946D0
inputs(4,24) = 0.5287974119265354D0
inputs(4,25) = 0.6184120029548871D0
inputs(4,26) = 0.805486919530275D0
inputs(4,27) = 0.3944621341416817D0
inputs(4,28) = 0.7011488396973788D0
inputs(4,29) = 0.4051506737651883D0
inputs(4,30) = 0.14978220444761445D0
inputs(4,31) = 0.993733601650661D0
inputs(4,32) = 0.15255877932598005D0
inputs(4,33) = 0.5237537254502381D0
inputs(4,34) = 0.3979162951830246D0
inputs(4,35) = 0.28200830425147105D0
inputs(4,36) = 0.4180400947601701D0
inputs(4,37) = 0.9229182056703263D0
inputs(4,38) = 0.7859235295616069D0
inputs(4,39) = 0.9365208752579159D0
inputs(4,40) = 0.41044909188170264D0
inputs(4,41) = 0.5402093894082584D0
inputs(4,42) = 0.6714980767761164D0
inputs(4,43) = 0.41365871054843717D0
inputs(4,44) = 0.6619201671039561D0
inputs(4,45) = 0.6647222151463434D0
inputs(4,46) = 0.40408080087627685D0
inputs(4,47) = 0.1374124359986754D0
inputs(4,48) = 0.396082227373462D0
inputs(4,49) = 0.559721833048883D0
inputs(4,50) = 0.541533993937387D0
inputs(4,51) = 0.21869730239193005D0
inputs(4,52) = 0.3160047889548361D0
inputs(4,53) = 0.6223348702142293D0
inputs(4,54) = 0.2846473240441195D0
inputs(4,55) = 0.6506100822783198D0
inputs(4,56) = 0.6490816924370175D0
inputs(4,57) = 0.10471508266041725D0
inputs(4,58) = 0.4029090353312785D0
inputs(4,59) = 0.8242351682502483D0
inputs(4,60) = 0.033390223399648464D0
inputs(4,61) = 0.8031943347683216D0
inputs(4,62) = 0.022182031230099087D0
inputs(4,63) = 0.719336678808875D0
inputs(4,64) = 0.6517309014952747D0
inputs(4,65) = 0.050019104873016286D0
inputs(4,66) = 0.9990829660952188D0
inputs(4,67) = 0.931528135109662D0
inputs(4,68) = 0.15830043049647197D0
inputs(4,69) = 0.18354433604197978D0
inputs(4,70) = 0.27515602312963294D0
inputs(4,71) = 0.7911710013500778D0
inputs(4,72) = 0.6863744045647912D0
inputs(4,73) = 0.28955855006750386D0
inputs(4,74) = 0.6880046870621801D0
inputs(4,75) = 0.5826476806684158D0
inputs(4,76) = 0.9550143923376724D0
inputs(4,77) = 0.19535369488244134D0
inputs(4,78) = 0.2972463509692539D0
inputs(4,79) = 0.8048755635937541D0
inputs(4,80) = 0.03566242963038439D0
inputs(4,81) = 0.021626716254425967D0
inputs(4,82) = 0.6155590085844563D0
inputs(4,83) = 0.34717375245179205D0
inputs(4,84) = 0.7882161143235602D0
inputs(4,85) = 0.2118857783325267D0
inputs(4,86) = 0.8260182897317677D0
inputs(4,87) = 1.0D0
inputs(4,88) = 0.9382021040833483D0
inputs(4,89) = 0.5825967343403724D0
inputs(4,90) = 0.4014825381460631D0
inputs(4,91) = 0.7134269047558397D0
inputs(4,92) = 0.27862546806938887D0
inputs(4,93) = 0.18280051965254604D0
inputs(4,94) = 0.9543011437450646D0
inputs(4,95) = 0.547189036350205D0
inputs(4,96) = 0.8017168912550628D0
inputs(4,97) = 0.267514073923122D0
inputs(4,98) = 0.6684922434215554D0
inputs(4,99) = 0.6515780625111445D0
inputs(4,100) = 0.14259877219349415D0
inputs(4,101) = 0.1392668823394554D0
inputs(4,102) = 0.6888707746389179D0
inputs(4,103) = 0.7617240237409889D0
inputs(4,104) = 0.9776855083169881D0
inputs(4,105) = 0.7782306340270526D0
inputs(4,106) = 0.5337901520747892D0
inputs(4,107) = 0.6554499834424434D0
inputs(4,108) = 0.616526988817281D0
inputs(4,109) = 0.2876582520314848D0
inputs(4,110) = 0.19387115673637825D0
inputs(4,111) = 0.16464834297068037D0
inputs(4,112) = 0.5125455332806887D0
inputs(4,113) = 0.6909595740886976D0
inputs(4,114) = 0.4116718037547443D0
inputs(4,115) = 0.39699926127824336D0
inputs(4,116) = 0.421657284051252D0
inputs(4,117) = 0.21323076139287261D0

inputs(4,118) = 0.8220954224724254D0
 inputs(4,119) = 0.2856662506049877D0
 inputs(4,120) = 0.5392923555034771D0
 inputs(4,121) = 0.014723488804544415D0
 inputs(4,122) = 0.6480118195481062D0
 inputs(4,123) = 0.7156175968617062D0
 inputs(4,124) = 0.8152686145146089D0
 inputs(4,125) = 0.4341391344218865D0
 inputs(4,126) = 0.4359732022314492D0
 inputs(4,127) = 0.7204065516977864D0
 inputs(4,128) = 0.21072929668594137D0
 inputs(4,129) = 0.14264971852153754D0
 inputs(4,130) = 0.9389153526759559D0
 inputs(4,131) = 0.7205084443538733D0
 inputs(4,132) = 0.2787222660926713D0
 inputs(4,133) = 0.6133683164785898D0
 inputs(4,134) = 0.6565708026593984D0
 inputs(4,135) = 0.04793540005604096D0
 inputs(4,136) = 0.9292864966757521D0
 inputs(4,137) = 0.2213821738798176D0
 inputs(4,138) = 0.6516799551672313D0
 inputs(4,139) = 0.17993224138370226D0
 inputs(4,140) = 0.15315994599689228D0
 inputs(4,141) = 0.1768754617010979D0
 inputs(4,142) = 0.2657971826680592D0
 inputs(4,143) = 0.6458211274422396D0
 inputs(4,144) = 0.23064421631810883D0
 inputs(4,145) = 0.7896426115087756D0
 inputs(4,146) = 0.03566242963038439D0
 inputs(4,147) = 0.3193825305041139D0
 inputs(4,148) = 0.22360343378251013D0
 inputs(4,149) = 0.4346485977023206D0
 inputs(4,150) = 0.5346562396515271D0

 DATA alphas /-5.002439871557119D0, -
 255.2860203520995D0,
 * 158.63460572183925D0, -
 16.79115999300127D0,
 * 91.84458922849137D0, -
 221.47112241786527D0,
 * 107.60353343268562D0,
 4.577031325896113D0,
 * -8.646999535922895D0,
 70.98256684965445D0,
 * -57.67797632451011D0, -
 107.73381973293587D0,
 * 274.6053845331114D0, -83.303748512407D0,
 * 51.55577587341195D0, -
 85.12657035224473D0,
 * -184.5764295802672D0, -
 69.44671824901678D0,
 * 89.04886067612294D0, -
 41.091790498705585D0,

 * 8.434025808568949D0,
 203.11210144841695D0,
 * 28.97854772696716D0,
 105.67727909782258D0,
 * 0.25087897654418023D0,
 1.4912051695610116D0,
 * -72.31912820177328D0,
 42.45912050844697D0,
 * -67.35111729712251D0,
 68.47054445561103D0,
 * -221.10890829649333D0,
 19.724395687066586D0,
 * -44.95815725148971D0,
 149.58042856448685D0,
 * 143.51215641008318D0, -
 67.91960520401922D0,
 * -52.90545569172824D0,
 119.47399852078338D0,
 * -9.107861718558809D0,
 116.16438817936684D0,
 * 88.29264584584936D0, 24.50958182063738D0,
 * 121.10617450723898D0, -
 103.19742402673405D0,
 * -1.3119286213978976D0, -
 22.364541641556844D0,
 * 11.479269191779961D0, -
 206.12842714659638D0,
 * 223.0384445031048D0,
 26.262996143949106D0,
 * 137.10658700652786D0,
 114.69517919499175D0,
 * -135.58730911985836D0, -
 92.46417247621558D0,
 * -211.55088523321362D0, -
 33.60234187952774D0,
 * 78.1162909962395D0, -82.99118673021418D0,
 * 75.86024677740835D0,
 18.987495243799792D0,
 * -5.514777618524849D0,
 64.72417853441954D0,
 * -125.39218722335411D0,
 128.24739081063166D0,
 * -287.74496836822794D0, -
 88.88745885873621D0,
 * -11.751024950387176D0,
 19.288554765456638D0,
 * -460.52542084199695D0,
 55.349348209134305D0,
 * -231.46526787650785D0,
 53.352015158319745D0,
 * 89.84144740358518D0, -
 49.97371668341041D0,
 * -7.8425448992264135D0,
 10.61415484840424D0,

```

* 81.29199588553996D0, -
107.59081435558281D0,
* -5.139070123309623D0,
22.57387512442037D0,
* -63.71619726358357D0, -
28.577246055900783D0,
* -5.6067197164653155D0,
57.8034035771181D0,
* 19.486408947209977D0, -
47.24084132847722D0,
* 117.46144636155165D0, -
76.8310232994213D0,
* -39.991467687355744D0, -
247.4032857916729D0,
* 104.59803709104216D0,
113.41312855832716D0,
* 189.21061180263146D0, -
214.22484617409322D0,
* -335.7979469859896D0, -
25.534893268297065D0,
* 33.41495947798771D0, 82.49532298385853D0,
* 43.91778868381843D0, -46.1355406246136D0,
* -33.73238755068385D0, -
20.857160744486567D0,
* 42.524357804680584D0,
395.22048288371207D0,
* 157.53781075481373D0,
204.5452651354844D0,
* 63.07858057168138D0, -
265.39287541023015D0,
* 88.14287037291177D0, 52.68776665166197D0,
* -96.89223727290735D0, -
267.34456407719915D0,
* -98.25946989657241D0, 41.7409854284657D0,
* 131.88901858998D0, 19.774658748288857D0,
* -85.01506275267101D0, 107.047117232647D0,
* -141.80441313025307D0,
137.28003913978452D0,
* 114.42939398902368D0,
10.49533333354455D0,
* 184.33892778854286D0,
84.76918920765598D0,
* 6.644254958108542D0, 26.01356572380932D0,
* -45.57343687953574D0,
115.77164897043234D0,
* 59.18677380368123D0, -
13.961285006707474D0,
* -92.07235258495541D0, -
58.02731376542315D0,
* 288.5340469332622D0, -
15.417102279966612D0,
* -70.71568147674527D0,
37.93009993216063D0,
* -87.12837269114586D0, -
14.686436726380643D0,
* -332.80977851687857D0,
2.82718178921423D0,
* 58.6592265823108D0, 56.83931689608181D0,
* 245.0988048428866D0, -
18.12534610757422D0,
* -52.34339913263144D0, -
95.44378435657983D0,
* 51.5457243537104D0, 142.92544849663813D0,
* 42.99553907868204D0, -
57.94477481383475D0/

```

```

* cc    NORMALIZATION
minInput(1) = 2.8460118
maxInput(1) = 34.2562078
minInput(2) = 0.5
maxInput(2) = 8.0
minInput(3) = 20.091
maxInput(3) = 102.67
minInput(4) = 22.355
maxInput(4) = 218.64

do i=1,nInput
    x(i) = (x(i)-minInput(i))/(maxInput(i)-minInput(i))
enddo
cc
cc    OUTPUT EVALUATION
cc
val = 0.

```

```

do i=1,nDes
do j=1,nInput

tempvec(j) = inputs(j,i)
enddo
distance = pointsdistance(nInput,x,tempvec)
b_vec(i) = autocov(distance,range,sill)
val = val + alphas(i)*b_vec(i)
enddo
val = val + mean

y = val

end
cc
cc    EXAMPLE OF MAIN WITH TEST POINT
cc
program MAIN
integer nInput, nDes
parameter (nInput=4, nDes=150)

real*8 y
real*8 x(nInput)
do 40 i=1,nInput
x(i) = 1.0d0
40  continue
x(1) = 0.5d0
x(2) = 0.5d0
write(*,*)"test point coordinates ->', (x(i),i=1,nInput)
call krigingrsm(x, y)
write(*,*)"Kriging interpolated value ->',y
end

```