

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CONSTRUÇÃO E TESTES DE BANCADAS DE ACORDO COM AS NORMAS ASTM
D56 E ASTM D92 PARA DETERMINAÇÃO DE FLASHPOINT E FIREPOINT EM
DIFERENTES PORCENTAGENS DA MISTURA DIESEL COMERCIAL E BIODIESEL
(B100)

por

William Machado Moraes

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, novembro de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

Machado Moraes, William
Construção e Testes de Bancadas de Acordo com as Normas ASTM D56 e ASTM D92 para Determinação de Flashpoint e Firepoint em Diferentes Porcentagens da Mistura Diesel Comercial e Biodiesel (B100) / William Machado Moraes. -- 2021.
31 f.
Orientador: Felipe Roman Centeno.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Flashpoint. 2. Firepoint. 3. Diesel. 4. Biodiesel. I. Roman Centeno, Felipe, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

William Machado Moraes

CONSTRUÇÃO E TESTES DE BANCADAS DE ACORDO COM AS NORMAS ASTM
D56 E ASTM D92 PARA DETERMINAÇÃO DE FLASHPOINT E FIREPOINT EM
DIFERENTES PORCENTAGENS DA MISTURA DIESEL COMERCIAL E BIODIESEL
(B100)

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Cirilo Seppi Bresolin
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Energia e Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Felipe Roman Centeno

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Prof^a. Dra. Thamy Cristina Hayashi

Porto Alegre, novembro de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, causa primordial de todas as coisas que vivo e creio, agradeço por me sustentar até aqui e pelas inúmeras intervenções a meu favor.

Dedico também aos meus pais, pois graças aos seus esforços e sacrifícios eu cheguei até aqui, o meu muito obrigado!

A todos familiares e amigos que com palavras e ações me incentivaram a nunca parar, deixo aqui registrado o meu sincero agradecimento!

A minha futura esposa pelo suporte que me deu nos momentos mais difíceis e de maiores incertezas, obrigado, amor!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Felipe Roman Centeno não apenas por suas orientações neste trabalho, mas por toda o conhecimento e experiência compartilhado ao longo do curso, incentivando a buscar o conhecimento através de intensa dedicação, deixo aqui meu mais sincero muito obrigado.

Deixo em registro o meu agradecimento ao Técnico João Batista por todo seu trabalho, dedicação e apoio, que tornaram possível finalizar o presente trabalho.

Moraes, William Machado. **Construção e Testes de Bancadas de Acordo com as Normas ASTM D56 e ASTM D92 para Determinação de Flashpoint e Firepoint em Diferentes Porcentagens da Mistura Diesel Comercial e Biodiesel (B100)**. 2021. 31. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar e analisar as alterações de duas propriedades da mistura de diesel comercial e biodiesel (B100): *flashpoint* e *firepoint*. Tais propriedades são avaliadas e possuem grande relevância ao classificar combustíveis e seus risco para todo o processo de logística, desde o armazenamento até a distribuição e consumo final. No Brasil, devido a Lei nº 13.263/2016, determina-se o novo marco regulatório do biodiesel, assim, autorizando o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a elevar a mistura de biodiesel ao óleo diesel para 12% no ano de 2021 e com o objetivo de chegar em 15% em 2023. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), o crescimento da produção de diesel em 2020 foi de 3,3% maior em relação ao ano anterior, semelhantemente o crescimento da produção de biodiesel por empresas privadas que utilizam misturas ou até mesmo o biocombustível puro (B100). Para obtenção de dados de diferentes porcentagens da mistura de diesel e biodiesel foram projetadas, construídas e validadas duas bancadas de teste que atendem as normas ASTM D56 - Método de ensaio padrão para *flashpoint* com o aparelho Tag de vaso fechado e ASTM D92 - Método de teste padrão para *flashpoint* e *firepoint* com o aparelho Cleveland de vaso aberto, normas base para a elaboração das normas brasileiras NBR 7974 e NBR 11341, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Diesel, Biodiesel, Ponto de Fulgor, Ponto de Ignição.

Moraes, William Machado. **Construction and Testing of Benches in accordance with ASTM D56 and ASTM D92 Standards for Determination of Flashpoint and Firepoint at Different Percentages of Commercial Diesel and Biodiesel Blend (B100)**. 2021. 31. Mechanical Engineering End of Course Monography – Mechanical Engineering degree, The Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ABSTRACT

This work aimed at determining and analyzing the changes of two properties of the mixture of commercial diesel and biodiesel (B100), which are: flashpoint and firepoint. Such properties are evaluated and have great relevance when classifying fuels and their risks for the entire logistics process, from storage to distribution and final consumption. In Brazil, due to Law No. 13.263/2016, the new regulatory framework for biodiesel is established, thus authorizing the National Energy Policy Council (CNPE) to increase the blend of biodiesel in diesel oil to 12% in 2021 and with the goal of reaching 15% in 2023. According to data from the National Agency for Petroleum, Gas and Biofuels (ANP), the growth of diesel production in 2020 was 3.3% higher compared to the previous year, similarly to the growth in the production of biodiesel by private companies that use blends or even pure biofuel (B100). To obtain data on different percentages of the diesel and biodiesel mixture, two test benches were designed, built and validated that meet the ASTM D56 standards - Standard test method for flashpoint with the closed vessel Tag device and ASTM D92 - Test method standard for flashpoint and firepoint with the Cleveland open vessel apparatus, basic standards for the elaboration of the Brazilian standards NBR 7974 and NBR 11341, respectively.

KEYWORDS: Diesel, Biodiesel, Flashpoint, Firepoint.

NOMENCLATURA

Símbolos

C	Valor medido de <i>flashpoint</i>	[°C]
P_{amb}	Pressão ambiente	[kPa]
P	Pressão barométrica ambiente	[kPa]
P_i^{Sat}	Pressão de vapor saturado	[kPa]
$P_{i,fp}^{Sat}(T_f)$	Pressão de vapor saturado no ponto de fulgor	[kPa]
T_b	Temperatura de ebulição	[°C]
T_F	Temperatura de <i>flashpoint</i> estimada	[°C]

Símbolos gregos

γ_i	Coeficiente de atividade química
x_i	Fração molar
y_i	Fração molar de vapor

Abreviaturas e acrônimos

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CNC	Controle numérico computadorizado
GLP	Gás liquefeito de petróleo
LII	Limite inferior de inflamabilidade
LSI	Limite superior de inflamabilidade
NR	Norma regulamentadora
TIG	<i>Tungsten inert gas</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1	<i>FLASHPOINT</i>	2
2.2	<i>FIREPOINT</i>	2
2.3	PRESSÃO DE VAPOR SATURADO	2
2.4	LIMITE DE INFLAMABILIDADE	3
2.5	CÁLCULO TEÓRICO PARA O <i>FLASHPOINT</i>	3
2.6	BIODIESEL.....	4
2.6.1	OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	4
2.6.2	NOMENCLATURA DO BIODIESEL.....	5
2.7	CLASSIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	5
3.	METODOLOGIA.....	6
3.1	APRESENTAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	6
3.1.1	BANCADA CLEVELAND DE VASO ABERTO.....	6
3.1.2	BANCADA TAG VASO FECHADO	8
3.2	METODOLOGIA DA NORMA ASTM D92	10
3.3	METODOLOGIA DA NORMA ASTM D56	10
3.4	CORREÇÃO DE PRESSÃO BAROMÉTRICA PARA BANCADA ASTM D56 ..	11
3.5	VALIDAÇÃO DAS BANCADAS.....	11
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5.	CONCLUSÃO.....	15
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
	APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE TESTE NORMA ASTM D92.....	19
	APÊNDICE B – PROCEDIMENTO DE TESTE NORMA ASTM D56.....	21

1. INTRODUÇÃO

Tratando-se de combustíveis comerciais, é necessária atenção para a obtenção e refinamento do petróleo cru, que é composto por diversos tipos de moléculas, formadas principalmente por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, sendo os dois primeiros em maior porcentagem. Estes átomos, combinados de diversas formas, conferem diferentes características ao petróleo cru encontrado em muitas regiões do planeta (OLIVEIRA, 2018).

Segundo a ANP, no ano de 2020, foram produzidos mais de 107 milhões de metros cúbicos de combustíveis derivados do petróleo nas refinarias brasileiras, um crescimento de 3,3% em relação ao ano de 2019. Em 2020, houve um crescimento recorde da produção de biodiesel no Brasil, com uma produção de 6,4 bilhões de litros, uma alta de 8,5% em relação a 2019, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), que tem como principal produto base o óleo de soja com cerca de 78%, acompanhando a perspectiva de crescimento da safra 2020/21 (ABIOVE, 2020).

A introdução das misturas de biodiesel ao diesel derivado do petróleo no Brasil foi dada através da Lei nº 11097, publicada em janeiro de 2005 e atualmente pela Lei nº 13.263/2016, que determina o novo marco regulatório do biodiesel, assim autorizando o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar a mistura de biodiesel ao óleo diesel para 12% no ano de 2021 e estipula que até o ano de 2023 a mistura chegue a 15% (BRASIL, 2016).

Uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo cru são os biocombustíveis, algumas das propriedades destas substâncias são: baixa emissão de poluentes, isenção de enxofre e obtenção através de plantas oleaginosas e gordura animal, matérias primas em abundância no território nacional (MIERCZYNSKI *et al.*, 2015; QUEIROZ *et al.*, 2016).

O biodiesel produzido no Brasil tem como principal matéria prima o óleo de soja, com aproximadamente 78%. Cada composição de biodiesel apresenta algumas diferenças em suas propriedades, assim como a porcentagem da mistura do biodiesel no diesel comercial, essa mistura com o diesel mineral pode ser identificada pela nomenclatura BXX, sendo XX a porcentagem em volume de biodiesel na mistura (QUEIROZ *et al.*, 2016; PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BODIESEL, 2016).

A compreensão das propriedades e limites de temperatura para que o processo de vaporização de combustíveis inflamáveis e misturas não saia do limite de segurança, impõe condições quanto a logística de transporte e armazenamento destas substâncias em dados reservatórios, principalmente no que se refere a segurança dos trabalhadores nos diversos processos de transporte e manipulação até o consumidor final (SHAHIR *et al.*, 2014).

Uma das propriedades mais importantes para a classificação de substâncias é o *flashpoint*, também chamado de ponto de fulgor. Através das classificações das normas e comparando os valores desta propriedade pode-se classificar as substâncias entre produtos inflamáveis e combustíveis. Como forma geral de classificação, determinado produto que apresente *flashpoint* abaixo de 65,6 °C (Ensaio de Vaso Aberto) ou 60,5 °C (Ensaio de Vaso Fechado) é considerado um produto inflamável (HURLEY, 2016).

De acordo com Moraes (2008) e Cunha (2008), o *flashpoint* ou ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível, ao ser aquecido sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar.

Semelhantemente, o *firepoint*, também chamado de ponto de ignição, ocorre após o *flashpoint*, ou seja, em uma temperatura superior em que os vapores e/ou gases sustentam a combustão, mesmo após a retirada da fonte externa de ignição (HURLEY, 2016).

Já para substâncias com valor superior a estes limites são classificadas como produto combustível e não é inflamável. Estes limites de valores são estabelecidos no Brasil pela

Norma Regulamentadora 20 (ABNT NR 20), que estabelece os parâmetros de segurança e saúde no trabalho com produtos inflamáveis e combustíveis. No presente trabalho, para a determinação das propriedades da mistura foram seguidas as normas internacionais: D56 - Método de Ensaio Padrão para *Flashpoint* com o Aparelho Tag de Vaso Fechado e a ASTM D92 - Método de Teste Padrão para *Flashpoint* e *Firepoint* com o Aparelho Cleveland de Vaso Aberto, normas estas estabelecidas pela American Society for Testing and Materials (ASTM), órgão americano que estabelece e atualiza diversas normas técnicas. Estas normas são base para as normas brasileiras, ABNT NBR 7974 - Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Tag e ABNT NBR 11341 - Determinação dos Pontos de Fulgor e de Combustão em Vaso Aberto Cleveland, ambas estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (American Society for Testing and Materials, 2016, 2018).

O presente trabalho objetiva construir duas bancadas de teste para realização de medidas de *flashpoint* e *firepoint* segundo as normas americanas ASTM D56 e ASTM D92, respectivamente, utilizando amostras da mistura de diesel comercial (S500 com 12% de biodiesel misturado segundo Lei nº 13.263/2016 para o ano de 2021) e biodiesel (B100), avaliando as variações nos pontos e as proporções que influenciam nestas alterações de propriedades da mistura em relação ao Diesel Comercial não adulterado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FLASHPOINT

O *flashpoint*, ou ponto de fulgor, é definido como a temperatura mínima de um líquido na qual vapor suficiente é liberado para formar uma mistura inflamável com o ar ao serem expostos à aplicação de uma chama externa em determinadas condições. Estes gases não são suficientes para manter a combustão, assim o *flash* gerado é momentâneo. Este parâmetro possui variação de acordo com o teor de hidrocarbonetos leves existentes no material aquecido. Estas propriedades são utilizadas em diversas normas como parâmetro de classificação de combustíveis em líquidos combustíveis ou inflamáveis (HURLEY, 2016).

2.2 FIREPOINT

O *firepoint*, ou ponto de inflamação, é uma medida direta da capacidade de um líquido de emitir vapores inflamáveis que, misturados ao ar atmosférico, produzam uma mistura suficiente para iniciar uma inflamação em contato com uma fonte de calor, sem que haja a combustão do combustível emitente. Quanto menor o ponto de fulgor, maior o risco de incêndio, pois menor será o *firepoint*. Esta propriedade é utilizada para a classificação dos produtos combustíveis, em especial no que se refere à segurança, aos riscos de transporte, armazenagem e manuseio (HURLEY, 2016).

2.3 PRESSÃO DE VAPOR SATURADO

A definição de pressão de vapor é uma medida da pressão que o líquido exerce contra a atmosfera acima dele, assim a atmosfera também exerce a pressão na superfície do líquido, esta pressão tem alteração conforme a altitude, mas em geral é menor que a pressão atmosférica. Em geral, a medida da pressão de vapor expressa a tendência do líquido a evaporar, por isso quanto maior a pressão maior o volume de vapor e maior o risco de acordo com o fluido. Esta tendência é chamada de volatilidade (HURLEY, 2016).

2.4 LIMITE DE INFLAMABILIDADE

Os limites de inflamabilidade são uma função das concentrações de oxigênio e gás inerte, bem como da temperatura e pressão da mistura. À medida que a concentração de gases inertes provenientes da atmosfera é reduzida e a concentração de oxigênio próximo da substância é elevada, o limite superior inflamável (LSI) aumenta, enquanto o limite inferior de inflamabilidade (LII) é relativamente inalterado, portanto, não estando entre estas faixas de misturas de ar e vapor, a mistura não pode ser inflamada, considerando que não ocorra perturbações no sistema, como por exemplo, elevação da temperatura ou alteração da pressão atmosférica. Esse resultado pode ser entendido observando-se que no limite inferior inflamável possui mais oxigênio livre do que quantidade de vapor proveniente da substância e/ou mistura, de forma que a quantidade de oxigênio é estequiometricamente superior para uma combustão completa, enquanto no limite superior (LSI) a quantidade de oxigênio é estequiometricamente menor que o necessário. Para líquidos é observado que o LII é normalmente próximo à concentração de vapor saturado no ponto de inflamação, o que possibilita utilizar este parâmetro em modelos para estimar o ponto de fulgor de substâncias e misturas (HURLEY, 2016).

2.5 CÁLCULO TEÓRICO PARA O FLASHPOINT

Há diversas teorias já publicadas para o cálculo estimado do *flashpoint* de uma determinada substância ou mistura. Segundo HRISTOVA e TCHAOUSHEV (2006), os métodos são válidos apenas na condição em que as correlações foram desenvolvidas, pois levam em consideração algumas equações empíricas, além do conhecimento prévio de pressão de vapor e ponto de ebulição das misturas. Assim como para o *flashpoint*, os cálculos para estimar o *firepoint* também necessitam de uma relação estequiométrica para o oxigênio, pois abaixo do limite inferior de inflamabilidade (LII) não há combustível suficiente para a ignição e concentrações maiores do que o limite superior de inflamabilidade (LSI) possuem oxigênio insuficiente para a propagação da reação. Porém, grande parte destes métodos foram desenvolvidos a partir do princípio de Le Chatelier, que propõe que um sistema em equilíbrio se desloca para tentar anular a perturbação, sempre tendendo ao equilíbrio e que os principais fatores que causam estes deslocamentos em reações químicas são as concentrações dos reagentes, pressão e temperatura. Logo, ao alterar a concentração dos reagentes e produtos na mistura, as pressões parciais de líquido-vapor juntamente com a elevação da temperatura deslocam o equilíbrio da mistura.

Utilizando o método para o cálculo do *flashpoint* para misturas segundo HRISTOVA e TCHAOUSHEV (2006), é possível analisar a influência da temperatura uma vez que a pressão de vapor saturado na temperatura é equivalente à composição no limite inferior de inflamabilidade, conforme a Equação (1) descreve:

$$LIE_i = \frac{P_{i,fp}^{Sat}(T_f)}{P_{amb}} \quad (1)$$

No numerador da Equação (1), o termo $P_{i,fp}^{Sat}(T_f)$ refere-se a pressão de vapor saturado na temperatura do ponto de fulgor e P_{amb} é a pressão ambiente. De acordo com Liaw *et al.* (2002), a pressão de vapor saturado, para o ponto de fulgor, de uma mistura binária pode ser estimada pela Equação (2):

$$\sum_{i=1}^2 \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{Sat}}{P_{i,fp}^{Sat}} = 1 \quad (2)$$

Uma das suposições do modelo elaborado por Liaw *et al.* (2002) é que existe um equilíbrio entre a fase líquida e a fase líquido-vapor da mistura e que o comportamento da substância é semelhante a um gás ideal, onde desta condição de equilíbrio pode-se obter y_i , fração molar de vapor, através da Equação (3):

$$y_i \cdot P_{amb} = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{Sat} \quad (3)$$

O coeficiente de atividade γ_i depende da escolha do estado de referência, portanto quando o coeficiente de atividade é exatamente 1, é dito que a solução é ideal. Dois estados de referência são frequentemente usados, sendo que um conduz à solução ideal no sentido da lei de Raoult e outro conduz à solução ideal no sentido da lei de Henry, mas para uma mistura de duas substâncias com desvio positivo o valor de γ_i é positivo e maior que 1, assim tende no sentido da lei de Raoult e a pressão parcial do vapor é maior que a prevista.

Para misturas, é possível elaborar trabalhos que expressam curvas que caracterizam para cada concentração os pontos de fulgor correspondentes, ou ainda, de maneira teórica, é possível prever com uma certa margem de erro o valor de *flashpoint* para uma mistura, através da Equação (4), desenvolvida por Satyanarayana e Rao (1992):

$$T_F = a + \frac{b \cdot (c/T_b)^2 \cdot e^{-c/T_b}}{(1 - e^{-c/T_b})^2} \quad (4)$$

Em que T_F é a temperatura de *flashpoint*, T_b é a temperatura de ebulição e as constantes a, b e c são obtidas pela literatura do trabalho de Satyanarayana e Rao (1992) para um número limitado de fórmulas de biodiesel, uma vez que são valores estimados através de experimentos e ajustes de curvas do modelo apresentado pelos autores.

2.6 BIODIESEL

A ANP (2021) definiu o biodiesel como um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP. O processo para produção faz com que ocorra uma primeira reação entre um álcool primário e os triglicerídeos contidos nos óleos e na gordura animal, substâncias utilizadas como matéria prima. Esta reação gera produtos e entre eles o éster que precisa passar por processos posteriores de purificação.

Existem diferenças entre o biodiesel e o diesel derivado do petróleo cru, entre estas diferenças o biodiesel possui baixíssima quantidade de enxofre e aromáticos e alto número de cetano. O número de cetano refere-se ao percentual volumétrico de decetano e alifametilnaftaleno presentes no biodiesel, impactando diretamente no tempo de retardo de ignição. Estas características são determinadas e usadas para comparação ao Diesel comercial (NICHETTI, 2010).

2.6.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

As principais matérias primas para a produção do biodiesel a partir de óleos vegetais são: soja, palma, mamona, algodão e girassol. Ainda é utilizado gordura animal e óleo recuperado, completando a matriz de matéria prima brasileira. Segundo ANP (2021), cerca de 78% do biodiesel produzido no Brasil é composto de óleo de soja, seguido de 10% de sebo

animal, 5% de óleo recuperado e as demais porcentagens são uma mistura dos demais óleos vegetais.

O processo de transesterificação, responsável pela produção do biodiesel, resulta em um produto monoalquilester de cadeia longa (éster) e glicerina. Basicamente, no processo de transesterificação, o óleo vegetal reage com um álcool, com uma porcentagem de 11% de álcool em relação ao óleo, estimulando a não reversibilidade da reação juntamente com um catalisador. O principal álcool utilizado é o metanol e o produto é a mistura de ésteres e glicerol.

2.6.2 NOMENCLATURA DO BIODIESEL

No mercado internacional adotou-se uma nomenclatura para identificação do biodiesel e suas misturas, a qual se baseia na concentração de biodiesel a mistura. Utilizando a letra “B” seguida da porcentagem em volume da substância, sendo que o biodiesel puro seria o B100, contendo 100% de biodiesel. Esta nomenclatura é uma especificação da ANP.

2.7 CLASSIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS

A propriedade das substâncias que permite classificá-las é o *flashpoint*, portanto a medição do ponto de fulgor através do Método do Vaso Fechado, através da norma ASTM D56 e pela norma ABNT NBR 7974:2014, que é baseada na norma americana, fornece um método de classificação de líquidos inflamáveis, levando em consideração o perigo destes fluidos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

Em todo o mundo, foram criadas classificações a fim de identificar e prever líquidos que podem ser facilmente inflamados a temperaturas próximas à ambiente. No Brasil, a norma vigente é a ABNT NR 20, referente a segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis, que em suas definições, classifica as substâncias e suas classes através do ponto de fulgor (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018):

Líquidos inflamáveis: são líquidos que possuem ponto de fulgor ≤ 60 °C.

Líquidos combustíveis: são líquidos com ponto de fulgor > 60 °C e ≤ 93 °C.

No Brasil, também está em vigor a norma ABNT NBR 7505, referente à armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis. Em suas definições, cita as classes existentes para líquidos inflamáveis e líquidos combustíveis:

Líquidos inflamáveis: Líquidos que possuem ponto de fulgor inferior a 37,8 °C, denominados classe I, e são subdivididos em:

a) Classe IA: Líquidos com ponto de fulgor inferior a 22,8 °C e ponto de ebulição inferior a 37,8 °C;

b) Classe IB: Líquidos com ponto de fulgor inferior a 22,8 °C e ponto de ebulição igual ou superior a 37,8 °C;

c) Classe IC: Líquidos com ponto de fulgor igual ou superior a 22,8 °C e inferior a 37,8 °C.

Líquidos combustíveis: Líquidos que possuem ponto de fulgor igual ou superior a 37,8 °C e são subdivididos em:

a) Classe II: Líquidos com ponto de fulgor igual ou superior a 37,8 °C e inferior a 60 °C;

b) Classe IIIA: Líquidos com ponto de fulgor igual ou superior a 60 °C e inferior a 93 °C;

c) Classe IIIB: Líquidos com ponto de fulgor igual ou superior a 93 °C (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005).

3. METODOLOGIA

Para realização dos testes, foi necessário projetar e construir as bancadas utilizando um *software* CAD 3D, assim como a realização do correto dimensionamento dos principais componentes, conforme determinado nas normas ASTM D56 e ASTM D92. Posteriormente, foi necessária a fabricação de todos os componentes do projeto, uma vez que os mesmos não são comerciais. Os processos de fabricação foram relatados em cada um dos subtópicos.

Utilizando a norma ASTM D56, Método de Ensaio Padrão para *Flashpoint* com o Aparelho Tag de Vaso Fechado, para as medidas de *flashpoint*, será gerada uma curva caracterizando a mistura de diferentes porcentagens crescentes de diesel comum e biodiesel (B100), de modo que as variações serão de 5% em concentração, para cada amostra da mistura, assim obtendo a curva desejada. A porcentagem de mistura desta curva para o teste de vaso fechado está limitada à faixa de operação da bancada, sendo esta de 25 °C até 93 °C, limites são estipulados na própria norma ASTM D56, enquanto os limites para o teste de vaso aberto são de no máximo 400 °C.

O trabalho utilizará misturas de diesel S500, também conhecido como diesel comum que possui obrigatoriamente, por força da Lei nº 13.263/2016, autorização do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a elevar a mistura de biodiesel ao óleo diesel para 12% no ano de 2021. Quanto ao biodiesel B100 utilizado nos testes, foi utilizado o combustível diretamente da usina paranaense da cidade de Lapa, sua composição é dada por 78% óleo de soja degomado + 10% sebo bovino + 5% óleo recuperado + 4% óleo de vísceras + 2% óleo de soja refinado + 1 % óleo de palma.

3.1 APRESENTAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

3.1.1 BANCADA CLEVELAND DE VASO ABERTO

O projeto da bancada Cleveland de Vaso Aberto, ilustrado na Figura 1, foi projetado através de um pacote CAD 3D.

Figura 1 – Projeto da bancada Cleveland Vaso Aberto (Norma ASTM D92).

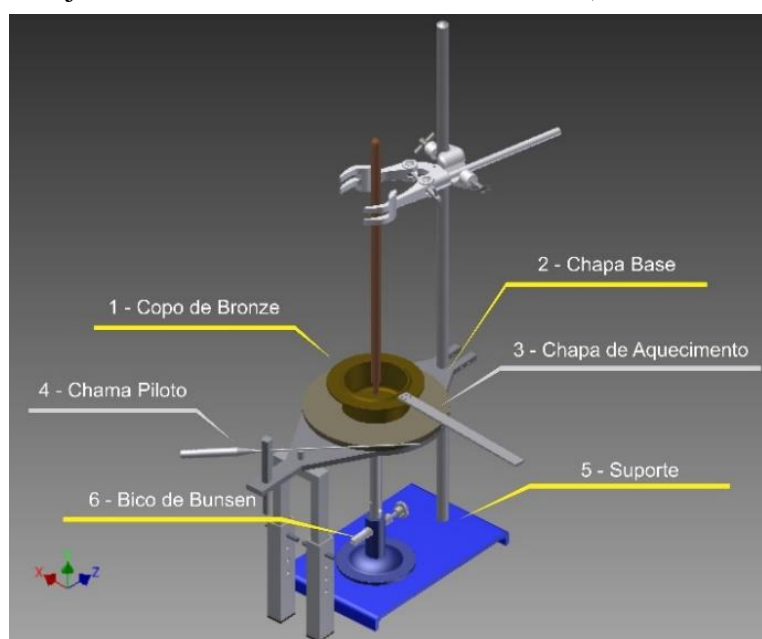


Figura 2 – a) Bancada Cleveland Vaso Aberto fabricada; b) Vista superior.



As Figuras 2 (a) e (b) ilustram a bancada Cleveland Vaso Aberto com todos os componentes fabricados conforme as definições da norma e com as adaptações referentes a suporte e outros itens que não cumprem funções que alteram qualquer funcionalidade. Para isso foram utilizados alguns equipamentos de laboratório, como a fonte de calor que é um bico de Bunsen com válvula de regulação e garras para fixação das instrumentações utilizadas na medição de temperatura das amostras, já os demais componentes foram fabricados com geometria determinada pelas normas ASTM D92. Todos os componentes que não têm contato direto com a amostra receberam proteção contra a corrosão através de pintura com tinta térmica. Uma breve descrição dos processos de fabricação dos componentes foi elaborada abaixo, pode-se observar sua posição no conjunto, através da Figura 1:

1 – Copo de bronze: Foi utilizado um tarugo de bronze SAE 620, com diâmetro de 4” polegadas e 50 mm de comprimento para a fabricação destes componentes, conforme dimensões determinadas na norma ASTM D92. Através do processo de torneamento do tarugo foi obtido o diâmetro de 63,0 mm na parte interna do copo de amostra. A função do componente é de armazenar a amostra e conduzir a transferência de calor conforme as taxas definidas do teste.

2 – Chapa base: Foi utilizada uma chapa de aço SAE 1040 com espessura de 6,35 mm, tendo sua espessura e diâmetro base determinados pela norma ASTM D92, sendo feitas algumas adaptações na geometria para fixar as hastes do suporte. A geometria foi obtida a partir do processo de corte a plasma em um equipamento com controle numérico computadorizado (CNC). A função do componente é de ser a base de suporte para o copo e demais componentes assim como auxiliar na transferência de calor da fonte para o copo.

3 – Chapa de aquecimento: Foi utilizada uma chapa de aço SAE 1040 com espessura de 6,35 mm, conforme dimensões determinadas na norma ASTM D92, utilizando o processo de corte a plasma em um equipamento com controle numérico computadorizado (CNC), obtendo diâmetro externo de 146 mm e diâmetro interno de 55 mm. A função do componente é de aumentar a área de contato do copo de bronze com a chama base.

4 - Chama piloto: O bico é o responsável por manter a chama piloto na distância determinada para a ignição dos gases provenientes da vaporização das amostras, possui

dimensional determinado pela norma ASTM D92, onde o diâmetro do tubo é de 2 mm e comprimento de 150 ± 1 mm. Este bico é composto por componentes comerciais adaptados e posicionados no suporte da haste, que possui movimento de rotação no eixo do suporte e deve ser movimentado de acordo com os procedimentos do teste.

5 - Suporte: O suporte para o equipamento foi montado a partir de um perfil de alumínio e duas hastes fixadas de rosca sem fim, com diâmetro de 6,35 mm. Este conjunto de suporte é montado e fixado por borboletas metálicas, a fim de ajustar a altura dos componentes estáticos. A função do suporte é de auxiliar a fixação dos demais componentes na bancada.

6 - Bico de Bunsen: A fonte de calor é alimentada por gás liquefeito de petróleo (GLP). Equipamento utilizado como fonte de calor para a bancada de teste.

3.1.2 BANCADA TAG VASO FECHADO

O projeto da bancada Tag Vaso Fechado ilustrada na Figura 3, foi projetado através de um pacote CAD 3D.

Figura 3 – Projeto da bancada Tag Vaso Fechado.

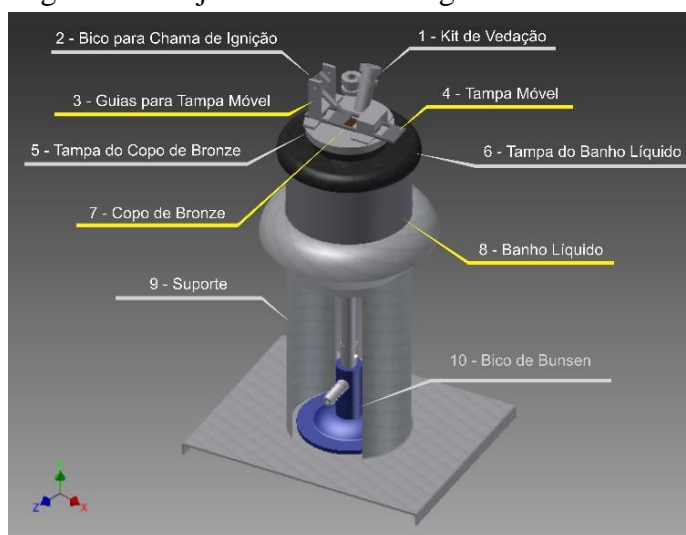


Figura 4 – a) Bancada Tag Vaso Fechado fabricada; b) Tampa da bancada.



As Figuras 4 (a) e (b) ilustram a bancada Tag Vaso Fechado com todos os componentes fabricados conforme as definições da norma e com as adaptações referentes a suporte e sistema de abertura da tampa móvel, itens que não alteram qualquer funcionalidade referente ao teste. Foram utilizados alguns equipamentos de laboratório, como a fonte de calor que é um bico de Bunsen com válvula de regulagem e garras para fixação das instrumentações utilizadas na medição de temperatura das amostras, já os demais componentes foram fabricados com geometria determinada pelas normas ASTM D56, atendendo as determinações da norma para o equipamento Tag de Vaso Fechado.

Utilizando automatização no controle de abertura da tampa móvel, através de um atuador servomotor controlador por um microcontrolador, todos os componentes que não possuem contato direto com a amostra receberam proteção contra a corrosão através de pintura térmica. Uma breve descrição dos processos de fabricação dos principais componentes foi elaborada abaixo e para cada componente pode-se observar sua posição no conjunto montado, através da Figura 3:

1 - *Kit* de vedação: A vedação dos instrumentos de medição utilizada nas bancadas é composta de um adaptador, dois anéis de vedação, um cilindro com folga e um tampão para completar a vedação. Como existem duas saídas no protótipo, são necessários dois *kits* de vedação, utilizados como instrumentos de medição termopares, sendo possível utilizar materiais poliméricos ou aço para fabricação por torneamento dos componentes cilíndricos de vedação. Os itens do kit foram fabricados a partir de liga de alumínio SAE 6351 torneados ou de poliméricos de alta densidade também fabricados pelo processo de torneamento.

2 - Bico para chama de ignição: O bico é o componente responsável por manter a chama piloto na distância determinada pela norma para a ignição dos gases provenientes da vaporização das amostras, com dimensões especificadas na norma ASTM D56, com diâmetro do tubo de 2 mm. Esse bico é montado por componentes comerciais adaptados e posicionados na saída do copo de bronze enquanto a posição da chapa móvel está alinhada à abertura do vaso fechado.

3 – Guias para tampa móvel: Componentes fabricados a partir de uma chapa ASTM A36 de 6,35 mm pelo processo de corte a plasma em uma máquina CNC, utilizadas para permitir o movimento translacional da chapa móvel e fixar outros componentes à tampa do copo. A função deste componente é conduzir a tampa móvel na direção de deslocamento adequada.

4 - Tampa móvel: A tampa móvel é o componente que realiza o movimento translacional, possibilitando que os gases da amostra entrem em contato com o oxigênio e a chama piloto. É fabricada a partir de uma chapa de aço SAE 1020 de 0,9 mm de espessura pelo processo de corte a laser em uma máquina CNC.

5 – Tampa do copo de bronze: Componente que veda o copo de bronze confinando os gases provenientes da evaporação da amostra. O componente foi fabricado a partir de uma chapa de aço SAE 1020 pelo processo de corte a laser em um equipamento de corte CNC. O aro lateral se projeta para baixo com cerca de 15,9 mm e os tubos torneados a partir de um tubo de aço SAE 1020. Todos os componentes foram unidos por solda TIG.

6 – Tampa do banho líquido: Componente que veda o copo de banho líquido da mistura de etilenoglicol e água, confinando os gases provenientes da evaporação do banho. O componente foi fabricado a partir de uma chapa de aço SAE 1020 pelo processo de corte a laser em um equipamento de corte CNC. O aro lateral se projeta para baixo com cerca de 15,9 mm e os tubos são torneados a partir de um tubo de aço SAE 1020. Todos os componentes foram unidos pelo processo de soldagem *Tungsten Inert Gas* (TIG).

7 – Copo de bronze: Foi utilizado um tarugo cilíndrico de bronze SAE 620, com diâmetro de 4” polegadas e 50 mm de comprimento para a fabricação deste componente, conforme dimensões determinadas na norma ASTM D92. No torneamento do tarugo, foi obtendo o

diâmetro interno de 54,0 mm do copo de amostra. A função deste componente é fornecer uma fonte externa de ignição de forma periódica, a fim de inflamar os gases provenientes da evaporação da amostra.

8 – Banho líquido: Componente que proporciona uma homogeneidade no aquecimento do copo de bronze através da mistura de etilenoglicol e água. Sua fabricação parte do torneamento de um tubo metálico SAE 1040, com paredes de 10 mm e a fixação de um fundo cortado de uma chapa de aço ASTM A36 de 3 mm por um equipamento de corte a laser CNC, unindo a chapa e o tubo pelo processo de soldagem TIG. Existe ainda um limitador no nível máximo do líquido ali depositado, sendo este limite estipulado pelo suspiro, fixado na parte superior do item.

9 - Suporte: Este é o suporte base da bancada de teste que aloja o bico de Bunsen às chapas e demais componentes, fabricado através de um tubo circular de 4” polegadas de aço SAE 1020, uma chapa metálica de aço SAE 1040 com espessura de 3 mm utilizada na base e uma chapa de aço SAE 1040 com espessura de 6,35 mm processada por um equipamento de corte a plasma. Todos os componentes foram unidos pelo processo de soldagem TIG.

10 – Bico de Bunsen: A fonte de calor alimentada por gás liquefeito de petróleo (GLP). Equipamento utilizado como fonte de calor para a bancada de teste.

3.2 METODOLOGIA DA NORMA ASTM D92

A bancada de teste possibilita testes de *flashpoint* e *firepoint*, o dispositivo deve ser mantido em uma superfície plana e em ambiente controlado, ou seja, em temperatura ambiente e sem correntes de ar, com o copo de bronze limpo de resíduos remanescentes e seco. O copo de bronze possui marcação para o volume correto da amostra. As taxas de aquecimento são de 5 a 6 °C/min, para a maioria das faixas de temperatura da amostra. No Apêndice A são apresentados os procedimentos e taxas de aquecimento que devem ser mantidos conforme estabelecido na norma ASTM D92 para equipamentos automatizados ou manuais.

O dispositivo de medição de temperatura deve ter baixo volume e conseqüentemente uma baixa inércia térmica, a fim de se obter melhor resultado nas medidas. O dispositivo para medições térmicas deve estar localizado aproximadamente 6.4 mm a partir da parte inferior do copo de teste e localizado em um ponto médio entre o centro e a lateral do copo de bronze, este estando normal a superfície da amostra, o mesmo já deve estar devidamente calibrado, segundo instruções do fabricante (American Society for Testing and Materials, 2018).

3.3 METODOLOGIA DA NORMA ASTM D56

Este método para medição de *flashpoint* é considerado dinâmico e dependente de taxas definidas para o aumento gradual de temperatura, o que implica em uma maior precisão do teste. De forma resumida, a amostra é colocada no copo de bronze e, com a tampa fechada, aquecida a uma taxa constante e lenta. Uma fonte de ignição é direcionada para o copo em intervalos regulares. O ponto de *flash* é considerado a temperatura mais baixa na qual a aplicação da fonte de ignição faz com que o vapor acima da amostra seja inflamado.

Em intervalos específicos, um dispositivo atuador realizará o movimento de translação da lâmina localizada acima da tampa do copo de bronze. A abertura da tampa e da lâmina será completa, permitindo o contato dos gases da amostra com a chama piloto alocada acima do copo, como definido na norma, permitindo que ocorra a inflamação dos gases e a determinação do *flashpoint* da amostra.

O dispositivo de medição de temperatura deve ter baixo volume e conseqüentemente uma baixa inércia térmica, a fim de se obter melhor resultado nas medidas. Devido à posição fixa do medidor de temperatura, na utilização permite a fixação e o posicionamento da junta do termopar ou bulbo do termômetro de aproximadamente 45 mm abaixo da tampa do copo de bronze (American Society for Testing and Materials, 2016).

3.4 CORREÇÃO DE PRESSÃO BAROMÉTRICA PARA BANCADA ASTM D56

No teste, é necessário fazer uma correção da pressão, seguindo a determinação da norma ASTM D56: se a pressão do laboratório diferir de 101,3 kPa, o *flashpoint* deve ser corrigido segundo a Equação (5) em que C é a temperatura medida, em °C, e P é a pressão em kPa.

$$\text{Valor Corrigido do } \textit{Flashpoint} = C + 0,25 \cdot (101,3 - P) \quad (5)$$

O ponto de *flash* corrigido deve ser arredondado para o 0,5 °C mais próximo (HURLEY, 2016, cap. 18).

3.5 VALIDAÇÃO DAS BANCADAS

Atualmente, os equipamentos de realização dos testes para obtenção das propriedades termodinâmicas em geral são fornecidos por grandes fabricantes, que possuem equipamentos que operam com microcontroladores e aquecimento elétrico, porém as normas também preveem equipamentos manuais que utilizam aquecimento por chama (utilizando gás). No presente trabalho, ambos os equipamentos, aparelho Cleveland de Vaso Aberto e aparelho Tag de Vaso Fechado, foram projetados e fabricados para operação manual e aquecimento a gás, utilizando bicos de Bunsen. Não há alterações nos resultados desde que os componentes funcionais permaneçam dimensionados conforme limites estabelecidos pelas normas ASTM D56 e ASTM D92. Componentes para ambos os tipos de equipamentos respeitam limites rígidos, assim resultados próximos são possíveis desde que as taxas de aquecimento sejam seguidas conforme os procedimentos estabelecidos. Um resumo dos procedimentos está descrito nos apêndices A e B.

Outro procedimento necessário para a validação das bancadas é realizar um teste padrão, no qual os dados devem se aproximar aos da literatura, onde para a realização deste teste foi selecionado uma substância padrão e utilizando o valor médio de três testes, seguindo os procedimentos de ambas as normas abordadas neste trabalho. Então esse valor médio foi comparado a valores da literatura. A substância utilizada foi aguarrás mineral, substância que, segundo a literatura, possui as propriedades de ponto de fulgor para vaso fechado de 38 °C e 45 °C para vaso aberto e ponto de ignição de 52 °C.

Para as bancadas desenvolvidas foram obtidos valores médios de *flashpoint* de 37,6 °C para vaso fechado, 45,3 °C para vaso aberto e *firepoint* de 51,1 °C, estes valores foram satisfatórios e suficientes para realizar a validação das bancadas, seguindo as normas.

Quanto às incertezas de medição envolvidas, foram utilizados três termômetros de mercúrio, já calibrados, com escala de 0,1 °C, e faixas de operação: 0 °C - 50 °C, 50 °C - 100 °C e 100 °C - 150 °C. Os instrumentos utilizados seguem o padrão estabelecido na ASTM E1, todos com resolução de 0,1 °C dentro desta faixa de temperatura e incerteza de 0,05%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

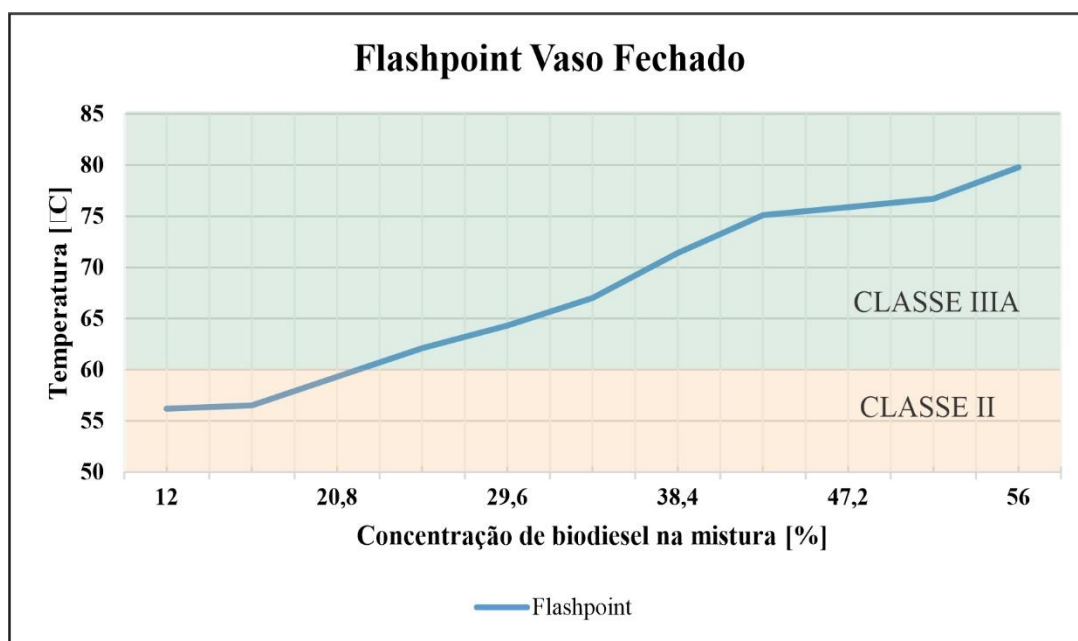
Os testes realizados iniciaram com uma amostra do combustível comercial diesel. Nos testes seguintes foi adicionado 5% do volume da amostra de biodiesel, alterando a concentração e mantendo o volume ideal da amostra determinado para cada tipo de teste. As adições de biodiesel foram feitas até atingir totalmente a substância pura, quando somente então foram realizadas a segunda e terceira séries de testes, todos seguindo a mesma metodologia. As amostras, após serem utilizadas, foram descartadas e o tempo de espera, para a redução de temperatura de cada uma das bancadas, foi respeitado, como determinado pelas normas ASTM D92 e ASTM D56.

As correções de pressão foram realizadas para cada um dos resultados obtidos conforme a Equação (5). Posteriormente foram realizados os cálculos da média para cada concentração da mistura diesel e biodiesel a fim de gerar as curvas de *flashpoint* e *firepoint*. Conforme regulamentação vigente da ANP, o atual combustível comercializado no Brasil é o B12, diesel misturado com 12% de biodiesel em sua composição, um processo realizado diretamente nas refinarias ou distribuidoras.

A figura 5 apresenta, no eixo das abscissas, a concentração de biodiesel total das amostras. No eixo das ordenadas é apresentando a temperatura.

Para o teste na bancada de vaso fechado, seguindo a norma ASTM D56 referente ao *flashpoint*, foram realizados os testes, variando a concentração, até 50% do volume de biodiesel da amostra, faixa em que se encontram as aplicações mais comuns, principalmente as concentrações próximas à legislação vigente no Brasil. A curva resultante está ilustrada na Figura 5.

Figura 5 – Curva resultante do teste em equipamento de Vaso Fechado.

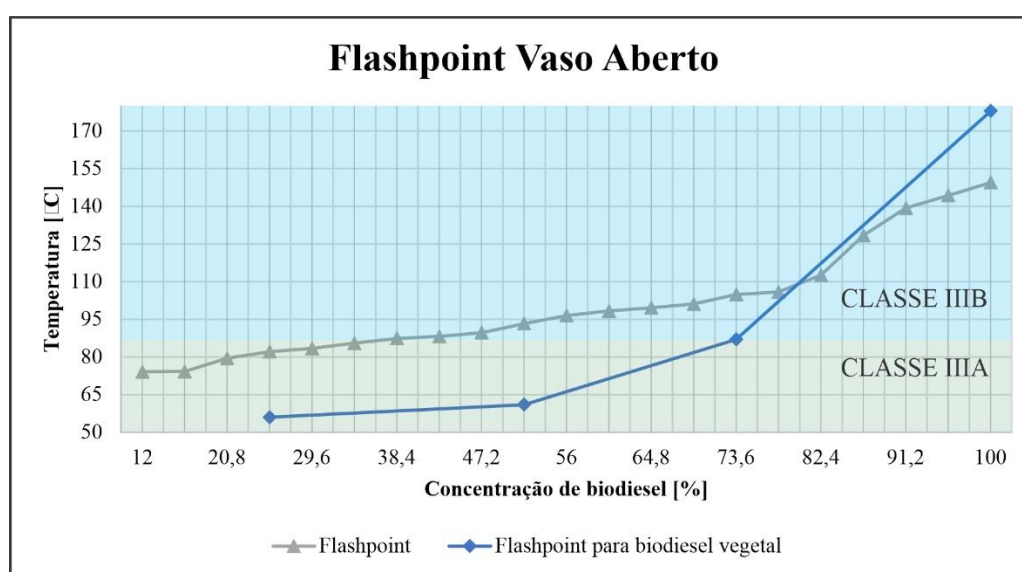


A curva ilustrada na Figura 5 descreve um crescimento aproximadamente linear do ponto mínimo referente à concentração de 12 % de biodiesel e temperatura próxima de 60 °C até a concentração real de biodiesel próxima de 40% e a temperatura de 75 °C. Após, o crescimento é semelhante a função logarítmica. Que corresponde ao limite máximo da curva, na faixa de temperatura de aproximadamente 80 °C para a concentração próxima de 56% de biodiesel na mistura.

Semelhantemente a literatura e a Equação 4, a linha de tendência da curva ilustrada na Figura 5, expõem as constantes a igual a 15425,745 e b igual a -15369,174 e a soma de um termo para correção, utilizando a variável c , como a concentração de biodiesel na mistura, elevada a 3,8 e multiplicada por -0,000005, contextualizando a curva gerada no trabalho com a literatura, incluindo as definidas classes para líquidos combustíveis.

Para o teste na bancada de Vaso Aberto, seguindo a norma ASTM D92 referente ao *flashpoint*, foram realizados os testes de todas as porcentagens do volume de biodiesel da amostra, gerando a curva ilustrada na Figura 6, que contempla as regiões em que a concentração está vigente e também mais próxima de entrar nos anos seguintes, também contempla a região de teste da norma ASTM D56 que chega até 50% do volume de biodiesel na mistura.

Figura 6 – Curva resultante do teste em equipamento de Vaso Aberto.



A curva ilustrada na Figura 6 descreve um crescimento aproximadamente linear do ponto mínimo em que a concentração é de 12% de mistura e temperatura próxima de 74 °C até a concentração real de biodiesel próxima de 47% para a qual a temperatura é de 90 °C. Após, o crescimento é semelhante a uma função logarítmica com distúrbios, o limite máximo da curva atinge a faixa de temperatura aproxima de 150 °C na substância pura de biodiesel. A segunda curva plotada, esta para o biodiesel vegetal, colocada como comparação a curva obtida neste trabalho, ilustra as diferenças para o mesmos teste e concentrações de um biodiesel diferente, conforme dados obtidos pelo trabalho de DIB (2010).

Para Vidal *et al.*, 2006, o principal parâmetro que influencia no ponto de inflamação e consequentemente no *flashpoint* e *firepoint*, é a pressão de vapor, que é influenciada principalmente pelas interações predominantes entre as moléculas da mistura, chamadas de forças intermoleculares.

Pode-se observar o efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade e consequentemente o ponto de fulgor da mistura até aproximadamente 40%, indicado na curva da Figura 6, o qual é perceptível uma variação linear do limite inferior, devido ao aumento da temperatura, estando de acordo com o comportamento reportado na literatura (VIVAS, 2010).

Como previsto para a mistura de diesel S500 comercial (B12) e as adições referentes ao presente estudo com base na literatura, para interações entre óleos combustíveis similares, ambos formados por hidrocarbonetos e suas cadeias compostas de átomos C (Carbono) e H (Hidrogênio), formam interações entre as moléculas fracas quando não existe a presença de

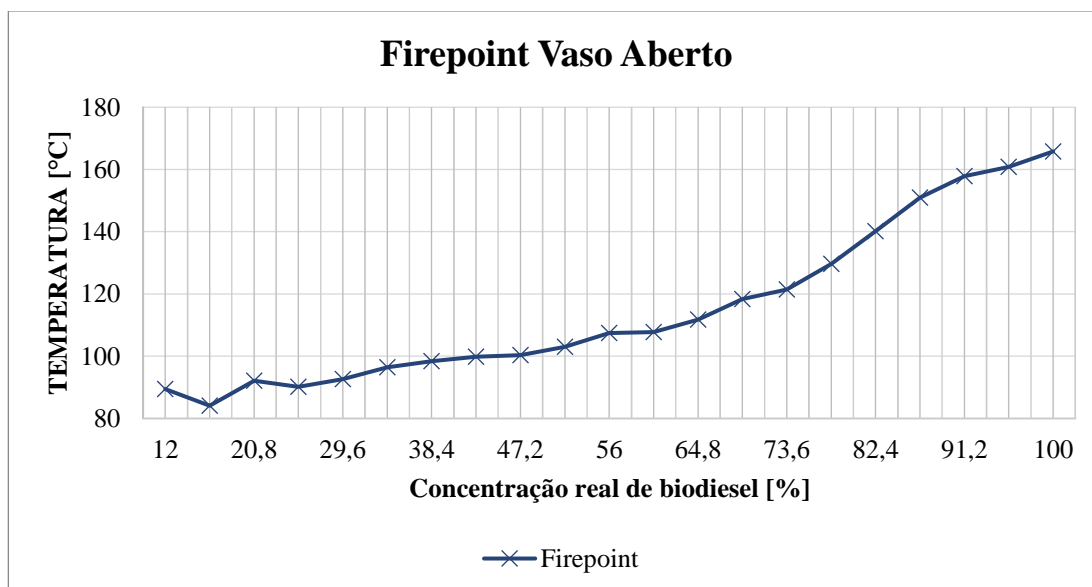
impurezas ou álcool. Diferentemente da mistura de um óleo combustível com álcool, que não forma interações fracas devido, principalmente, a diferença nas polaridades, essas interações que já são fortes podem se intensificar na medida que a diferença de tamanho das moléculas se torna maior, resultando então em um maior número de moléculas sem interação, pois tendem a se repelir. Para estas moléculas, o caminho de preferência é a troca de fase de líquido para vapor, não realizando a ligação ideal, esta intenção reflete em uma elevação na pressão de vapor, podendo-se observar a influência da pressão de vapor nas equações (1) e (2), sendo que as demais propriedades, em baixas concentrações da mistura, não são alteradas significativamente, de acordo com Alptekin e Canakci (2009).

Existem dois fatores que influenciam diretamente no deslocamento do ponto de fulgor e consequentemente no ponto de inflamação de um biocombustível: as impurezas presentes nos combustíveis, decorrentes do processo de transesterificação e a contaminação de álcool residual (ZUNIGA, 2011). A presença de metanol residual devido ao processo de produção do biodiesel e a ineficiência no processo posterior de purificação são os principais fatores da contaminação de álcool residual (ALMEIDA, 2001).

Souza *et al.* (2006) declaram que a elevação na concentração de biodiesel no diesel tornaria o combustível mais seguro à medida que eleva a concentração de biodiesel na mistura, o ponto de fulgor aumenta em uma relação direta, essa alteração influencia o próprio *flashpoint* do diesel, assim como suas demais propriedades. Esta afirmação pode ser comprovada conforme a curva experimental expressa na Figura 5, onde o *flashpoint* cresce linearmente à medida que é elevado a concentração de biodiesel e observando a Figura 6 em que abaixo da porcentagem de 50% da adição do biocombustível na mistura pode-se observar um comportamento próximo do linear. Até a porcentagem de adição de 50% do volume, a diferença média na Figura 5, que apresenta o teste com o Vaso Fechado foi de 7,3 °C enquanto na Figura 6, na mesma referência de região, a média da diferença foi de 10,9 °C, o que é esperado, uma vez que a substância é mais susceptível de se tornar inflamável numa fase anterior no vaso fechado, pelo fato de estar confinado e a substância estar aquecida de forma mais uniforme devido a imersão do copo em um banho líquido.

Para o teste na bancada de Vaso Aberto seguindo a norma ASTM D92 referente ao *firepoint*, foram realizados os testes de todas as porcentagens do volume de biodiesel da amostra, sendo os resultados apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Curva resultante do teste em equipamento de Vaso Aberto.



Pode-se verificar na Figura 7 que descreve um crescimento aproximadamente linear do ponto mínimo onde a concentração é de 12% de mistura e temperatura próxima de 90 °C até a concentração real de biodiesel próxima de 60% onde atinge a temperatura de 108 °C, após o crescimento é semelhante a uma função logarítmica com distúrbios, onde o limite máximo da curva atinge a faixa de temperatura aproxima de 166 °C na substância pura de biodiesel.

Analisando a curva resultante do *firepoint* ilustrada na Figura 7, para a mistura estudada, pôde-se obter conclusões similares, principalmente na região que contempla a adição de volume do biocombustível até 50% que apresenta uma região similarmente linear, os fatores que influenciam no *flashpoint* também incidem sobre o *firepoint* quanto as impurezas e concentrações residuais de álcool, existindo ainda outro aspecto que acarreta na superposição de efeitos gerando um maior distanciamento médio entre o ponto de fulgor e o ponto de inflamação, este sendo as sequências de *flashes* que ocorrem no intervalo dos pontos. Tal crescente número de *flashes*, que começam a ocorrer depois do ponto de fulgor, aquecem superficialmente e inflamam as moléculas de álcool ainda residuais gerando um maior distanciamento entre os pontos, principalmente na para concentrações maiores que 56%. A diferença média entre o *flashpoint* e o *firepoint* na curva ilustrada na Figura 7, até 50% da adição de biodiesel na mistura, é de 10,9 °C enquanto acima de 50% é de 18,1 °C, o que expressa o crescimento não linear na segunda metade da curva ilustrada na Figura 7, sendo a maior diferença medida na adição de 80% de biodiesel em que a diferença foi de 27,6 °C.

5. CONCLUSÃO

No contexto atual, em que o país está buscando reduzir os impactos ao meio ambiente, principalmente através da redução de gases nocivos e cadeias aromáticas, buscando alternativas viáveis para a matriz energética secundária, seja por motivos comerciais ou ambientais, os estímulos aos crescentes aumentos das concentrações de biodiesel aos combustíveis derivados do petróleo comercializados atualmente são uma possibilidade viável principalmente para um país que tem como principal meio de transporte uma enorme frota rodoviária. Por estes motivos, o conhecimento das propriedades termodinâmicas relacionadas a misturas utilizadas e porcentagens de misturas ainda não implementadas é de grande importância.

O presente trabalho gerou resultados expressos pelas curvas da mistura de diesel comercializado atualmente na região sul do país (B12) e biodiesel (B100) utilizado pelas principais usinas e refinarias do estado do Rio Grande do Sul, a partir de bancadas projetadas e construídas, obtendo equações que permitem estimar os valores de *flashpoint* e *firepoint* para diferentes concentrações de biodiesel além de compreender os fatores que implicam nas diferentes metodologias das normas ASTM utilizadas. A diferença entre as médias dos pontos de fulgor e os pontos de inflamação para cada curva apresentada, implicam em dois comportamentos de ambas as curvas, em concordância com a literatura a concentração até próxima de 50% apresenta um comportamento linear da mistura que tem a adição das propriedades do biodiesel gradual, sendo que estas propriedades apresentam ponto de fulgor superior ao do diesel produzido a partir do petróleo cru, a segunda metade da curva descreve também a adição das propriedades do biocombustível, mas não de forma linear. As classificações encontradas para a mistura conforme os testes foram: Classe II, Classe IIIA e Classe IIIB. De modo geral, o aumento do *flashpoint* da mistura torna-se mais seguro do ponto de vista de transporte e distribuição, de acordo com a NR 20 vigente a elevação do ponto de fulgor, podendo alterar a classificação de líquido combustível atual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS, (2021). “Estatística”, <https://abiove.org.br/estatisticas>. Acessado em 20/09/2021.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS, (2021). “Dados estatísticos”, <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos>. Acessado em 20/09/2021.

ALMEIDA, S. C. A, (2001). Viabilidade técnico-econômica da utilização de biodiesel e motores diesel. In: COBEM - 2001, Uberlândia. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. Disponível em: <http://146.164.33.61/silviocarlos/Congressos/TRB2385.pdf>.

ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. (2009). Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. *Fuel*, v. 88, p. 75–80.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2016). “Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester”, D56 – 16a. United States.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2018). “Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester”, D92: 18. United States.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2005). “ARMAZENAGEM DE LÍQUIDOS INFLAMÁVEIS E COMBUSTÍVEIS PARTE 1: ARMAZENAGEM EM TANQUES ESTACIONÁRIOS”, NBR 7505. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2015). “ARMAZENAMENTO DE LÍQUIDOS INFLAMÁVEIS E COMBUSTÍVEIS PARTE 4: ARMAZENAMENTO EM RECIPIENTES E EM TANQUES PORTÁTEIS ATÉ 3.000 L”, NBR 17505-4:2015. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2015). “DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE FULGOR E DE COMBUSTÃO EM DERIVADOS DE PETRÓLEO COM O APARELHO DE VASO ABERTO CLEVELAND MANUAL OU AUTOMÁTICO”, NBR 11341:2015. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2014). “PRODUTOS DE PETRÓLEO DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR PELO VASO FECHADO TAG”, NBR 7974. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2018). “SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO COM INFLAMÁVEIS E COMBUSTÍVEIS”, NBR 20. Rio de Janeiro.

BRASIL. (2016). LEI Nº 13.263, Art. 1º-B. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm. Acesso em: 30 de setembro de 2021.

BRASIL. (2005). LEI Nº 11.097. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União Oficial da União, Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm. Acesso em: 12 set. 2021.

BRASIL. (2017). Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Diário Oficial da União Oficial da União, Brasília, DF, 30 dez. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf. Acesso em: 12 set. 2021

CUNHA, M. E. (2008). Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre.

DIB, H. F. (2010). Produção de Biodiesel a partir do óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura de um motor gerador. Dissertação obtenção de título de mestre, Ilha Solteira – São Paulo.

HRISTOVA, M.; TCHAOUSHEV, S. (2006). Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures. Journal of the university of chemical technology and metallurgy, n 41, p. 291-29.

HURLEY, Morgan J.; (2016). “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering”, Springer, 5th edition, p.529-551.

K. Satyanarayana, P.G. Rao. (1992). Improved equation to estimate flash points of organic compounds, Journal of Hazardous Materials, Volume 32, Issue 1, Pages 81-85, ISSN 0304-3894, [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(92\)85106-B](https://doi.org/10.1016/0304-3894(92)85106-B).

Liaw, H.-J., Lee, Y.-H., Tang, C.-L., Hsu, H.-H. and Liu, J.-H., 2002, A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions, J Loss Prevent Proc, 15(6): p.429–438.

Vidal, M.W.J. Rogers, M.S. Mannan. (2006). Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures, Process Safety and Environmental Protection, Volume 84, Issue 1. Pages 1-9, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1205/psep.05041>.

MIERCZYNSKI, P.; CIESIELSKI, R.; KEDZIORA, A.; SHTYRA, O.; KUBICKI, J.; ALBINSKA, J.; MANIECJKI, T. (2015). Biodiesel production on MgO, CaO, SrO and BaO Oxides Supported on (SrO)(Al₂O₃) Mixed Oxide. Springer science, v.145, p.1196-1205.

MORAES, M. S. A. (2008). Biodiesel de sebo: avaliação das propriedades e testes de consumo em motor a diesel. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre.

NICHETTI, T. (2010). Atualização do conhecimento científico tecnológico sobre as técnicas de determinação do ponto de fulgor, massa específica de produtos do petróleo e condutividade

elétrica do etanol. 78f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre.

OLIVEIRA, L. G. ROCHA DE. (2018). “ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA”, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. (2016). Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Disponível em: Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

QUEIROZ, C. G. (2016). Análise do ponto de fulgor em um sistema de produção de biodiesel utilizando separação por membrana. 91f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador.

Shahir, A.; Masjuki, H.H.; Kalam, M. A.; Ahmed, Imran; Alam. (2014). Performance and emission assessment of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as a fuel in diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 48. 10.1016/j.rser.2015.03.049.

SOUZA, L.D.; BARROS NETO, E.L.; NUNES, A.O.; SANTOS, A.G.D.; BARBOSA, J. B. (2006). Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46., Salvador, 2006. Anais... Salvador: ABEQ. p.45-48.

VIVAS, B.M.M. (2010). DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE LIMITES DE INFLAMABILIDADE E TEMPERATURA DE AUTO-IGNIÇÃO DE PETRO E BIOCMBUSTÍVEIS EM TUBO DE COMBUSTÃO. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba.

ZUNIGA, A.D.G.; PAULA, M.M.; COIMBRA, J.S.R.; MARTINS, E.C.A.; SILVA, D.X.; ROMERO, J.T. (2011). Revisão: Propriedades Físico-Químicas Do Biodiesel. *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE TESTE NORMA ASTM D92

Para a realização do teste no dispositivo Cleveland de Vaso Aberto, segundo a norma ASTM D92, para obtenção das propriedades termodinâmicas *flashpoint* e *firepoint*, é necessário seguir os diversos procedimentos descritos abaixo:

- Passo 1: inicialmente, a montagem da bancada deve ser realizada antes de iniciar a instalação dos outros sistemas, para isso pode-se seguir a montagem ilustrada conforme a Figura 9a, ajustando a altura das placas e conseqüentemente dos demais componentes acima da altura atingida pela chama, proveniente do bico de Bunsen.

- Passo 2: o sistema de gás é o próximo conjunto de componentes a ser montado, deve-se realizar a montagem do bico de chama piloto à mangueira de alimentação secundária, sendo esta identificada pela cor preta e ilustrada na Figura 10a. A válvula deve estar totalmente fechada evitando que o gás proveniente do vaso de pressão vaze e gere risco ao experimento. A mangueira de alimentação primária está montada junto ao bico de Bunsen, esta semelhantemente a válvula da mangueira secundária, deve estar totalmente vedada inicialmente e pode ser identificada por ser feita de material transparente. O último procedimento do sistema de gás é posicionar os componentes nas posições corretas, isto é, o bico de Bunsen abaixo das chapas de aquecimento e o bico da chama piloto deve ser acoplado ao suporte de movimentação, sendo este instalado junto à chapa de aquecimento. O sistema montado se assemelha a imagem da Figura 9b e o acoplamento da válvula de segurança ao vaso de pressão também segue os mesmos critérios que as demais válvulas do sistema de gás, mantendo-se inicialmente fechada, conforme a ilustrado na Figura 10b.

Figura 9 – a) Suporte e componentes fixos da Bancada; b) Bancada Completa.

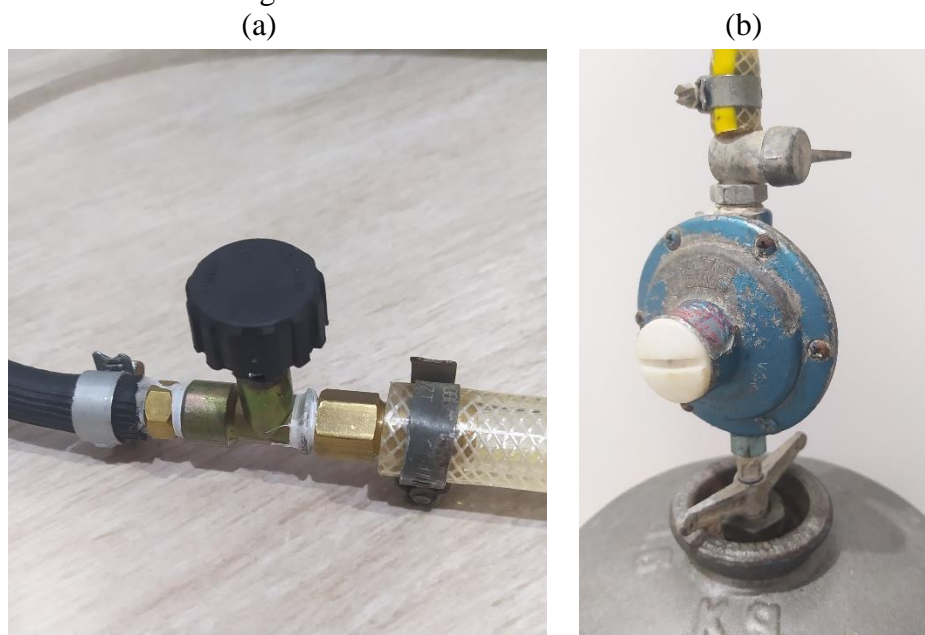
(a)



(b)



Figura 10 – a) Válvula de gás da mangueira primária totalmente fechada; b) Válvula de gás da mangueira secundária totalmente fechada.



- Passo 3: o último sistema a ser montado é a instrumentação, isto é, o termômetro definido para atender o ponto de fulgor e/ou ponto de ignição deve ser ajustado ao centro do copo de bronze, que é fixado pelos suportes ajustáveis, fixados nas hastes do equipamento. O perfeito ajuste é realizado quando o copo já está com a amostra no nível adequado para o teste, para que o instrumento fique alinhado ao centro do copo de bronze, sem que o mesmo toque no fundo do copo.

- Passo 4: para a realização do teste, a amostra deve ser depositada no copo de bronze até preencher o nível marcado no copo sem nenhuma bolha de ar sobre a amostra, como ilustrado na Figura 11, e posicionado ao centro da chapa de aquecimento. Assim possibilitando o ajuste necessário a instrumentação do dispositivo.

Figura 11 –Amostra no limite do copo de bronze.



- Passo 5: para a operação correta do dispositivo, próximo do ponto estimado para *flashpoint* ou *firepoint*, a chama piloto deve ser acesa e posicionada de acordo com a posição da haste de projeto, estando o diâmetro da chama entre 3,2 mm a 4,8 mm, deslocando-a em movimento contínuo, acima do copo de bronze. Aplica-se a fonte de calor conforme estipulado pela norma ASTM D92, a uma taxa tal que a temperatura aumente de 5 °C/min. Quando a amostra estiver aproximadamente a 28 °C abaixo do ponto de fulgor esperado, deve-se alterar a taxa de aquecimento para no máximo de 2 °C por segundo. Nestas condições, deve-se iniciar o procedimento de deslocamento da chama piloto por cima da amostra de forma contínua, em contato com os gases produzidos pela vaporização da amostra, então a diferença entre o copo de bronze e a chama piloto deve ser aproximadamente 2 mm e o tempo entre o deslocamento deve ser de aproximadamente 1 segundo (American Society for Testing and Materials, 2018). Aplique a chama de teste, começando pelo menos 5 °C acima da temperatura inicial, e realizando o teste da amostra a cada 2 °C de elevação da temperatura.

- Passo 6: para a identificação do ponto de fulgor, deve-se seguir a definição da propriedade - A definição do *flashpoint* é registrada quando ocorre um brilho distinto no interior do copo de bronze, por isto, considera-se que a amostra cintilou quando uma chama grande aparece e se propaga instantaneamente por toda a superfície do corpo de teste. A aplicação da chama de teste pode causar um azul halo ou chama aumentada antes do ponto real do *flashpoint* e deve-se ignorar esta alteração.

- Passo 7: para a identificação do ponto de ignição, deve-se seguir a definição da propriedade - A determinação do *firepoint* ocorre após a detecção do *flashpoint*, para isso deve-se continuar aquecendo a amostra a uma taxa de aquecimento de 5 a 6 °C/min e aplicando a chama piloto em intervalos de 2 °C em 2 °C até que a amostra se acenda e mantenha queimando por pelo menos 5 segundos. Como procedimento de segurança, retire a amostra somente em temperaturas inferiores à 60 °C. Algumas observações devem ser levantadas no período em que a temperatura se aproxima de 28 °C, antes do ponto de fulgor esperado, isto é, baseado na literatura existente, nenhuma perturbação deve ocorrer sobre os gases gerados pelo aquecimento da amostra, nem mesmo a formação de bolhas de ar, se ocorrer o ponto de *flashpoint* ou *firepoint* no primeiro deslocamento da chama piloto o teste deve ser desconsiderado, também em casos de inflamação no primeiro deslocamento.

APÊNDICE B – PROCEDIMENTO DE TESTE NORMA ASTM D56

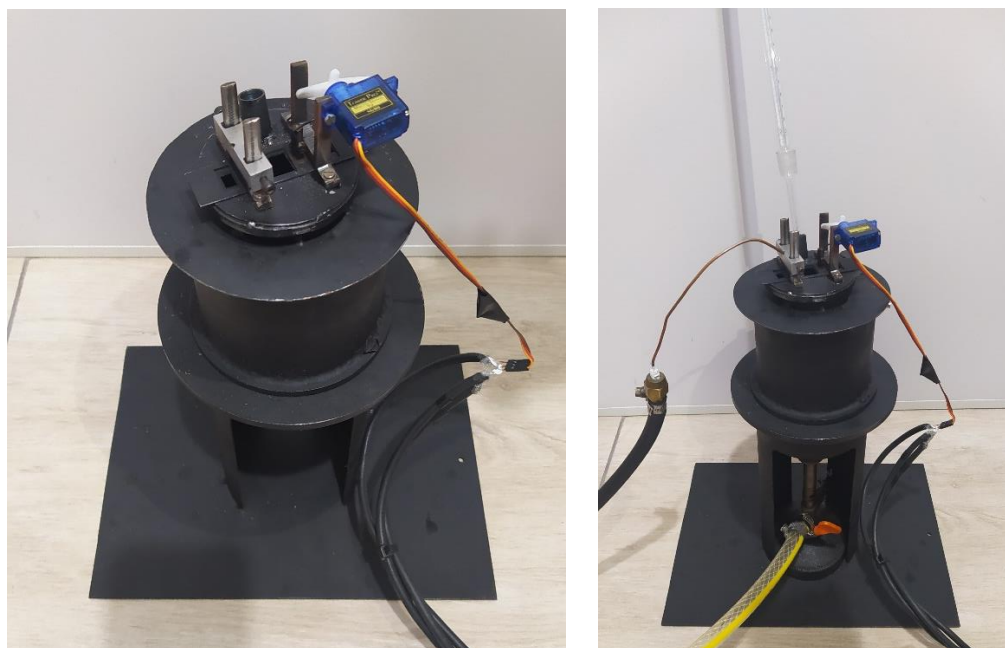
Para a realização do teste no dispositivo Tag de vaso fechado segundo a norma ASTM D56 para obtenção da propriedade termodinâmica *flashpoint* é necessário seguir os procedimentos descritos abaixo:

- Passo 1: inicialmente, a montagem da bancada deve ser realizada, antes de iniciar a instalação dos outros sistemas, para isso pode-se seguir a montagem ilustrada conforme a Figura 12a, realizando a montagem dos suportes e copo do banho líquido primeiro e os demais componentes em sequência, visto que são posicionados acima do banho líquido e seu componente de vedação.

- Passo 2: o sistema de gás é o próximo conjunto de componentes a ser montado, deve-se realizar a montagem do bico de chama piloto à mangueira de alimentação secundária, sendo esta identificada pela cor preta e ilustrada na Figura 10a, que deve ser devidamente roscado para garantir que não haja vazamentos de gás. A mangueira de alimentação primária está montada junto ao bico de Bunsen, esta, semelhantemente à válvula da mangueira secundária, deve estar totalmente vedada inicialmente, podendo ser identificada pelo material transparente. O último procedimento do sistema de gás é posicionar os componentes nas posições corretas, isto é, o bico de Bunsen no centro da abertura do suporte e o tubo capilar da

chama piloto que tem sua posição fixada através do engate na tampa do copo de bronze. O motivo principal para fixar as posições dos componentes são as determinações para o correto procedimento de teste, além de buscar uma harmonia no funcionamento do dispositivo de abertura da saída de gás, através das aberturas retangulares da tampa do copo de bronze. O sistema montado se assemelha à imagem da Figura 12b. O acoplamento da válvula de segurança ao vaso de pressão também segue os mesmos critérios que as demais válvulas do sistema de gás, mantendo-se inicialmente fechada, conforme a ilustrado na Figura 10b.

Figura 12 – a) Suporte e componentes fixos da Bancada; b) Bancada Completa.



- Passo 3: a montagem correta do sistema de deslocamento da placa sobre a tampa do copo de bronze é realizada e ajustada antes do primeiro teste de amostras. O sistema todo é alimentado através da saída USB do computador diretamente à entrada da placa eletrônica.

- Passo 4: o último sistema a ser montado é a instrumentação, isto é, o termômetro definido para atender o ponto de fulgor através das entradas para termômetros que estão nas tampas do dispositivo.

- Passo 5: para a realização do teste, a amostra deve ser depositada no copo de bronze até preencher o nível marcado no copo sem nenhuma bolha de ar sobre a amostra, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 –Amostra no limite do copo de bronze.



- Passo 6: a bancada de teste é mantida em uma superfície plana e em ambiente controlado, ou seja, em temperatura ambiente e sem correntes de ar, com o copo de bronze limpo de resíduos remanescentes e seco. O volume correto da amostra, aproximadamente $50 \text{ ml} \pm 0,5 \text{ ml}$, é depositado no copo de bronze. A temperatura da amostra deve estar, no momento da medição, em aproximadamente $27^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ou pelo menos 10°C abaixo do *flashpoint* esperado, o que for menor. O aquecimento é elevado rapidamente até se aproximar do limite para as medições e depois a uma taxa constante mais lenta à medida que o ponto de fulgor se aproxima, isto é, deve ser lento e constante a partir dos 27°C abaixo do ponto de fulgor esperado.

- Passo 7: o copo de bronze deve ser inserido na abertura da tampa do banho líquido e vedado, o dispositivo de medição de temperatura inserido em sua determinada entrada e vedado pelo kit. A chama piloto deve ser acesa e posicionada de acordo com a posição de projeto, a chama não deve exceder o diâmetro de 4 mm, esta deve ser operada a fim de prover a ignição dos vapores no momento em que a amostra atingir o ponto de fulgor, por este motivo deve estar localizada na saída dos gases durante a abertura da tampa móvel. O tempo entre a exposição dos gases à chama piloto e o fechamento deve ser de 1 segundo, assim tornando periódico os intervalos de exposição.

- Passo 8: em amostras que se espera *flashpoint* abaixo de 60°C , através do conhecimento da literatura, a taxa de aquecimento é definida para $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No momento em que a temperatura se aproxima de 5°C abaixo do ponto esperado, deve ser aplicado a fonte de ignição após cada aumento de $0,5^{\circ}\text{C}$ na temperatura da amostra.

- Passo 9: em amostras que se espera *flashpoint* superior a 60°C , a taxa de aquecimento é definida para $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, quando a temperatura se aproxima de 5°C abaixo do ponto esperado, deve ser aplicada a fonte de ignição após cada aumento de 1°C na temperatura da amostra.

- Passo 10: ao aplicar a chama piloto e ocorrer um *flash* distinto no interior do copo, deve ser observado e adotado como o *flashpoint* da amostra. Diferentemente dos *flashes* que ocorrem antes do *flashpoint*, estes *flashes* geralmente ocorrem em torno da chama piloto e tem halo azulado, distinto do ponto de fulgor (American Society for Testing and Materials, 2016).

- Passo 11: quando a aplicação da fonte de ignição causar um *flash* distinto no interior do copo, deve-se observar e registrar a temperatura da amostra como *flashpoint*. Não confunda o *flash* verdadeiro com o halo azulado que às vezes envolve a fonte de ignição durante as

aplicações imediatamente anteriores ao *flash* real. Como procedimento de segurança, retire a amostra somente com temperaturas inferiores à 55 °C.

- Passo 12: algumas observações devem ser levantadas no período em que a temperatura se aproxima de 27 °C antes do ponto de fulgor esperado: isto é, baseado na literatura existente, nenhuma perturbação deve ocorrer sobre os gases gerados pelo aquecimento da amostra, nem mesmo a formação de bolhas de ar. Se ocorrer o ponto de *flashpoint* no primeiro deslocamento da chama piloto o teste deve ser desconsiderado (American Society for Testing and Materials, 2016).