

MODELO TEÓRICO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR DE MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES ORGÂNICOS EM ÁGUA

Carlos Rafael Dufrayer¹
Aysha Jussara Ivonilde Carrim¹

RESUMO

O segundo tipo de acidentes mais comum na manipulação de substâncias químicas são os eventos relacionados ao surgimento de chamas como o possível desenvolvimento para cenários de incêndios. Além dos danos materiais, esses episódios podem resultar em episódios de queimaduras e intoxicações. Geralmente os incêndios estão relacionados aos solventes orgânicos por apresentarem, em quase a totalidade, características inflamáveis. O dimensionamento da inflamabilidade é estabelecida principalmente pelo ponto de fulgor cuja informação é amplamente disponibilizada, mas restrita aos compostos industriais. Para as misturas e resíduos não a publicações, o método empírico é inviável pelo custo, e os métodos matemáticos disponíveis se apresentam sofisticados para utilização diária. O referente trabalho propõe uma metodologia para determinação do ponto de fulgor, de forma simplificada, aplicado em situações onde haja carência ou indisponibilidade desses valores.

Palavras-chave Misturas binárias; Modelagem matemática; Ponto de fulgor.

INTRODUÇÃO

Os tipos mais comuns de acidentes envolvendo substâncias químicas são os incêndios, explosões e contaminação com substâncias tóxicas⁷. O segundo tipo de emergência mais frequente no ambiente de trabalho envolvendo substâncias químicas relaciona-se com os episódios envolvendo fogo¹⁰, resultando em danos materiais causados pelas chamas e evidentes queimaduras causados pelo calor em vítimas envolvidas. Claramente a periculosidade é realçada em tais situações, pois ocorre a supressão do oxigênio pelo próprio fenômeno de combustão, bem como a geração de produtos tóxicos como monóxido e dióxido de carbono, cianeto, dióxido de enxofre, óxido nitroso entre outros^{4, 10, 18}. Como nos incêndios a combustão não é controlada e tende a ser incompleta, a fuligem presente na fumaça e outros irritantes respiratórios, como aldeídos, podem ser produzidos, elevando ainda mais o nível de periculosidade de tais episódios²³.

Os incêndios estão frequentemente vinculados às substâncias inflamáveis, o que engloba quase a totalidade dos solventes orgânicos. Como a combustão é um fenômeno que ocorre em fase gasosa, exceto para metais e metalóides, a inflamabilidade de uma substância está vinculada com a capacidade de formar misturas com o ar atmosférico passíveis de combustão, sob essa perspectiva, a pressão de vapor a propriedade físico-química mais importante para o critério de inflamabilidade¹⁹.

¹ Docentes do curso de Engenharia Ambiental - Faculdade Araguaia. carlosdufrayer@hotmail.com; acarrim@gmail.com

O dimensionamento quanto a inflamabilidade de uma substância é estabelecido por três parâmetros. A Temperatura de Auto-ignição, que consiste na temperatura mínima cuja mistura do gás ou vapor inflamável com o ar atmosférico sofre combustão sem a presença de uma fonte de ignição; Os Limites de Inflamabilidade relacionadas com as proporções mínima e máxima que uma mistura do gás ou vapor com o ar atmosférico se inflama na presença de uma fonte de ignição; O Ponto de Fulgor, que estabelece a temperatura mínima das substâncias que emitem vapores inflamáveis^{1, 8, 9, 21}.

O Ponto de Fulgor é o parâmetro mais importante utilizado para determinar o potencial dos perigos de fogo ou explosão de um líquido⁷. Os demais parâmetros estabelecem seus valores baseados somente no estado de gás ou vapor da substância, enquanto que o ponto de fulgor estabelece a temperatura mínima em que uma substância se torna inflamável independente do estado²². Essa importância fica evidenciada, pois os órgãos reguladores internacionais elegem esse parâmetro como fator primário de classificação da inflamabilidade das substâncias químicas^{2, 5, 19}.

Apesar dos solventes inflamáveis serem utilizados na forma de misturas na atividade laboratorial e industrial, as bibliografias de referência estabelece valores de ponto de fulgor somente para substâncias puras^{24, 25}. Métodos têm sido desenvolvidos para a predição do ponto de fulgor de misturas e registrados em publicação científica, entretanto alguns apresentam sofisticado de cálculos, se necessários recursos computacionais, distanciando sua aplicações nas rotinas de trabalho¹⁴.

A proposta desse trabalho é apresentar um método teórico para estabelecer, através de parâmetros físico-químicos gerais, o ponto de fulgor de misturas de solventes orgânicos inflamáveis em água objetivando a classificação da inflamabilidade das mesmas.

METODOLOGIA

Como a combustão de compostos orgânicos é uma reação que ocorre em fase homogenia no estado de gás ou vapor e o ponto de fulgor é a temperatura mínima em que essa reação pode ocorrer, a pressão de vapor, correspondente ao ponto de fulgor, estabelece a concentração mínima de vapor para que um determinado composto orgânico se torne inflamável. A equação de Antoine descreve uma relação de proporcionalidade (Equação 1) entre a pressão de vapor e a temperatura³. A temperatura t expressa em °C, a pressão P

expressa em mmHg, os parâmetros A , B e C presentes nas equações são constantes específicas para cada substância, tabuladas em publicações de referência^{16, 24}.

$$\log(P) = A - \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

O valor da pressão obtida da Equação 1 refere-se ao composto do estado puro. Como o proposto condiciona o solvente orgânico em água, deve-se considerar o efeito da diluição sobre a pressão de vapor. A lei de Raoult afirma que a pressão parcial de uma substância em uma mistura é proporcional à sua fração molar na solução e a sua pressão de vapor no estado puro (Equação 2)¹⁷.

$$P_j = x_j P \quad (2)$$

Sendo respectivamente P_j e x_j a pressão de vapor da substância na mistura e a fração molar da substância. Pela Equação 2 pode-se observar que a pressão de vapor na mistura vai ser sempre menor que a pressão no estado puro provocando o deslocamento do ponto de fulgor. A Figura 1 ilustra o comportamento da pressão de vapor e do ponto de fulgor em função da fração molar.

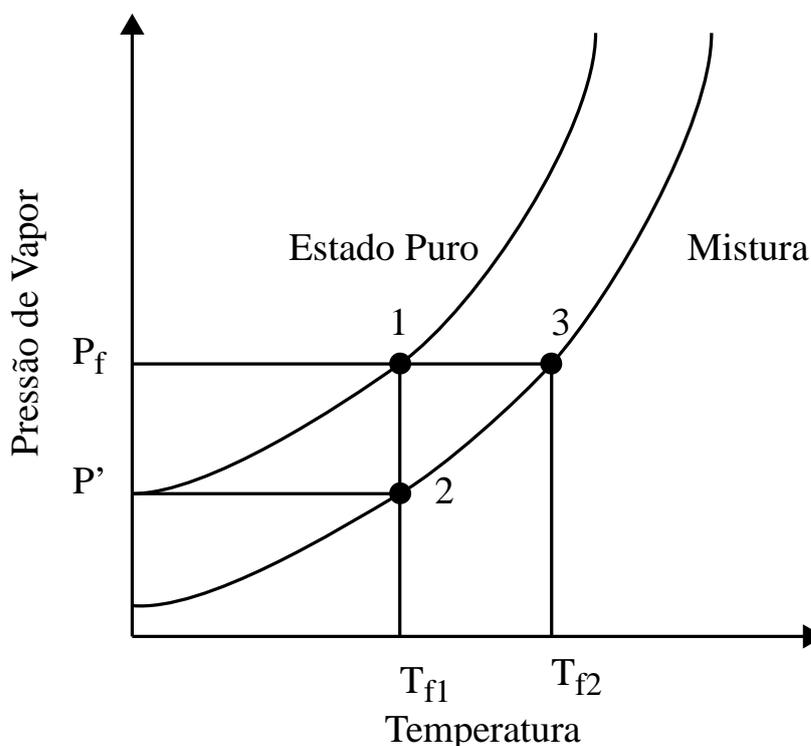


Figura 01: Comportamento da pressão de vapor e ponto de fulgor de uma mistura em comparação com o estado puro.

Na figura 01, a interseção resultante de T_{f1} e P_f corresponde ao ponto de fulgor e a respectiva pressão de vapor da substância no estado puro (Ponto 1). Quando a mesma é submetida à diluição em uma mistura sua pressão de vapor reduz para P' em função da fração molar, invalidando o ponto de fulgor original (Ponto 2). Para o novo ponto de fulgor a mistura tem que estar a uma temperatura T_{f2} , para que a pressão de vapor da mistura atinja o valor original em P_f , correspondendo pressão mínima onde os vapores tornam-se inflamáveis (Ponto 3).

A equação de Antoine não se aplica para a obtenção de T_{f2} , pois a mesma predita as relações entre temperatura e pressão de vapor quando a substância se encontra no estado puro. A equação de Clausius-Clapeyron possibilita a obtenção da pressão ou da temperatura a partir de um estado de pressão e temperatura específica, estando fundamentada na entalpia de vaporização da substância em questão. Para a situação, a temperatura de referência corresponde ao ponto de fulgor original e a pressão de vapor e referenciado ao estado diluído. (Equação 3)¹⁷.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

Como a Equação 3 estabelece uma relação entre dois estados de pressão e temperatura, é possível encontrar T_{f2} . Substituindo P' em P_0 , T_{f1} em T_0 e P em P_f , a equação pode ser ajustada de forma que T corresponda a T_{f2} (Equação 4).

$$T_{f2} = \left[\frac{1}{T_{f1}} - \frac{\ln(P_f / P')R}{\Delta H_{vap}} \right]^{-1} \quad (4)$$

O calor de vaporização é normatizado na temperatura de ebulição T_{eb} , entretanto o ponto de fulgor está distante desse referencial, o que implica num desvio considerável caso seja utilizado H_{vap} na condição padrão. O desvio implícito às diferenças de temperatura

pode ser minimizado através da equação de Watson permite a obtenção dos valores do calor de vaporização em uma determinada temperatura a partir do valor padrão (Equação 5)⁶.

$$\Delta H_{vap,Tf} = \Delta H_{vap,Teb} \left[\frac{1 - (T_f / T_c)}{1 - (T_{eb} / T_c)} \right]^{0,38} \quad (5)$$

Sendo $H_{vap,Teb}$ o calor de vaporização no ponto de ebulição, T_f , T_{eb} e T_c são respectivamente a temperatura do ponto de fulgor, ponto de ebulição e a temperatura crítica da substância. A equação reduz o desvio causado pela temperatura, pois a temperatura do ponto de fulgor, tanto para o estado puro quanto em solução são substancialmente menores que a temperatura de ebulição, constatado em fontes de referência^{12, 16}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação do modelo proposto foi utilizado o etanol 70%_(v/v), em virtude da ampla utilização como agente desinfetante pelos estabelecimentos de saúde e da disponibilidade de dados de para comparação. A tabela 1 mostra os dados referentes à composição da solução em questão e a tabela 2 mostra os valores das constantes físico-químicas para o desenvolvimento do problema.

Tabela 1 – Dados correspondendo a 100 mL da solução de etanol 70%_(v/v).

| Substância | Volume | Densidade | Massa (g) | PM | Nº Mols | F. Molar |
|------------|--------|-----------|-----------|-------------|---------|----------|
| Etanol | 70 mL | 0,78 g/ml | 55,3 g | 46,07 g/mol | 1,20 | 0,419 |
| Água | 30 mL | 1,00 g/ml | 30,0 g | 18,02 g/mol | 1,66 | 0,581 |

Tabela 2 – Constantes físico-químicas do Etanol no estado puro.

| Constantes | Valores |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Equação Antoine (A,B,C) | A = 8,321; B = 1718 C = 237,5 |
| Ponto de fulgor (T_f) | 9,0 °C (282,15 K) |
| Ponto de ebulição (T_{eb}) | 78,0 °C (351,12 K) |
| Temperatura Crítica (T_c) | 240,9 (514,05 K) |

| | |
|---|-------------|
| Calor de Vaporização ($H_{vap,Teb}$) | 38,6 KJ/mol |
|---|-------------|

A determinação do ponto de fulgor da solução proposta inicia-se com a obtenção do valor da pressão de vapor do etanol na temperatura correspondente ao ponto de fulgor no estado puro através da equação de Antoine (Equação 1).

$$\log(P_f) = 8,321 - \frac{1718}{9 + 237,5} = 1,351$$

$$P_f = 10^{1,351} = 22,44 \text{ mmHg}$$

Utiliza-se então a lei Raoult pela Equação 2, para a determinação da pressão de vapor do etanol em virtude de sua fração molar na solução, como descrito na Tabela 1.

$$P' = 0,419 \times 22,44 = 9,402 \text{ mmHg}$$

Antes de estabelecer o novo ponto de fulgor, obtém-se o calor de vaporização na temperatura do ponto de fulgor original através da equação de Watson (Equação 5) com os dados presentes na Tabela 2.

$$\Delta H_{vap,Tf} = 38,6 \times \left[\frac{1 - (282,15 / 514,05)}{1 - (351,15 / 514,05)} \right]^{0,38} = 44,12 \text{ KJ / mol}$$

O novo ponto de fulgor então é finalmente obtido através do rearranjo dos elementos que compõem a equação de Clausius-Clapeyron demonstrado na Equação 4.

$$T_{f2} = \left[\frac{1}{282,15} - \frac{\ln(22,44 / 9,402) \times 8,314}{44120} \right]^{-1}$$

$$T_{f2} = 295,82 \text{ K} = 22,67^\circ \text{ C}$$

O resultado encontrado através do modelo proposto confere uma equiparação satisfatória em relação ao valor empiricamente obtido, que é de aproximadamente 22 °C, publicados em MSDS^{11,20}. Comparando estatisticamente, o valor teórico apresenta um desvio relativo de 3,04% em comparação ao tecnicamente estabelecido.

A Tabela 3 mostra a classificação da inflamabilidade da solução de etanol a 70% a partir do resultado anteriormente obtido de acordo os critérios de classificação estabelecidos pelos principais órgãos internacionais de regulamentação^{2, 19}.

Tabela 3 – Classificação de Inflamabilidade do etanol 70%_(v/v).

| Sistema de Classificação | Categoria |
|---------------------------------|------------------|
| NFPA 704 (Estados Unidos) | Classe 3 |
| HMIS (Canadá) | Classe 3 |
| 67/548/EEC (União Européia) | F (Inflamável) |
| DOT (Estados Unidos) | 3B |
| GHS (ONU) | Categoria 2 |

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar do resultado observado possa ser satisfatório na exemplificação, o referido proposto trata de uma solução teórica, cujo comportamento do solvente orgânico na água é caracterizado isoladamente no meio ideal. Invariavelmente desvios podem ser observados quando que se refere à amplitude de variáveis nas situações reais. A solução apresentada ergue-se como alternativa em situações onde a informação for insuficiente ou em cenários onde a determinação empírica não seja possível.

O método pode tornar-se útil na classificação de soluções aquosas contendo líquidos inflamáveis, de forma complementar, nas rotinas de segurança quando a manipulação de soluções com constituintes que apresentem inflamabilidade. Podendo ser aplicado nos processos de tratamento de resíduos inflamáveis, para o cálculo de diluente, objetivando a reclassificação do mesmo em patamares seguros para o descarte. O método mencionado se apresenta com número reduzido de etapas, através de equações gerais e dados amplamente disponíveis, erguendo-se como método alternativo simplificado em relação aos publicados atualmente^{13, 14}.

Vale ressaltar que para a classificação de produtos para comerciais é imperativo a utilização do método empírico padrão estabelecido para a determinação do ponto de fulgor regulamentado pelos consórcios internacionais de segurança química¹⁵.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSAEL, Marc. KAKOSIMOS, Konstantinos. **Fires, Explosions, and Toxic Gas Dispersions – Effects Calculation and Risk Analysis**. Boca Raton; CRC Press, 2010. pp 308.
2. BENDER, Herbert. EISENBARTH, Philip. **Hazardous Chemicals**. Weinheim: Willey-VCH, 2007. pp 86; pp 358.
3. BOETHLING, Robert. **Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences**. Boca Raton: CRC Press, 2000. pp 79.
4. CARSON, Phillip. MUMFORD, Clive. **Hazardous Chemicals Handbook, 2º Ed**. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002. pp 178.
5. CHEREMISINOFF, Nicholas. **Handbook of Industrial Toxicology and Hazardous Materials**. New York: Marcel Dekker Inc, 1999. pp 179.
6. CHOPEV, Nicolas. **Handbook of Chemical Engineering Calculations, 30º Ed**. New York: McGraw-Hill, 2010. pg 104.
7. CROW, Daniel. LOUVAR, Joseph. **Chemical Process Safety - Fundamentals with Applications**. New Jersey: Prentice Hall, 2002. pp 225.
8. CROWL, Daniel. **Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8º Ed**. New York: McGraw-Hill, 2008. pp 23-6.
9. DACALETSHINA, Tatyana. CHEREMISNOFF Nicholas. **Fire and Explosion Hazards Handbook of Industrial Chemicals**. Westwood: Noyes Publications, 1998. pp 217.
10. FURR, Keith. **CRC Handbook of Laboratory Safet**. Boca Raton: CRC Press, 2000. pp 28.
11. GESTIS Substance Database. **Ethanol**. Disponível em < http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010420.xml?f=templa. > Acessado em Junho 2014.
12. GOKEL, George. **Dean's Handbook of Organic Chemistry, 6º Ed**. New York: McGraw-Hill, 2004. Pg 98.
13. Hristova, M.; Damgaliev, D; Popova, D; **Estimation of Water-Alcohol mixture Flash Point**, J. Univ. Chem. Technol. Met., 45, 1, 2010, 19-24.
14. Hritovas, M.; Tchaoushev, S. **Calculation of Flash Points and Flammability Limits of substance and Mixtures**, J. Univ. Chem. Technol. Met., 41, 3 ,2006, 291-296.
15. KNIGHT, Derek. THOMAS, Mike. **Practical Guide to Chemical Safety Testing**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003. pg 127.

16. LANGE, Norbert. DEAN, John. **Lange's Handbook of Chemistry, 70° Ed.** New York: McGraw-Hill, 2013. pp 672.
17. LEVINE, Ira. **Physical Chemistry 6° Ed.** Boston: McGraw-Hill, 2009. pp 294, pp 280, pp 232.
18. LIBERMAN, Michel. **Introduction to Physics and Chemistry of Combustion.** Berlin: Springer, 2008. pp 33.
19. MARETEL, Bernard. **Chemical Risk Analysis – A Practical Handbook.** London: Penton Press, 2004. pp 21.
20. MSDS Aldrich-Sigma. **Safety Data Sheet – Ethanol.** Disponível em < <http://www.aldrich-sigma.com>. > Acessado em Junho de 2014.
21. NOLAN, Dennis. **Handbook of Fire & Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities.** Westwood: Noyes Publications, 1996. pp 47.
22. PATNAIK, Pradyot. **Comprehensive Guide of Hazardous Chemical Substances 3° Ed.** New York: John Willey & Sons, 2007. pp. 90.
23. STEC, Anna. HULL, Ricard. **Fire Toxicity.** Boca Raton: CRC Press, 2010. pp 33.
24. YAWS, Carl. **Chemical Properties Handbook for Organic and Inorganic Chemicals.** New York: McGraw-Hill, 1999. pp 557.
25. YAWS, Carl. **Handbook of Chemical Compound Data for Process Safety.** Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 1997. pp 85.