

# ANÁLISE EXPERIMENTAL DO FENÔMENO DE *BOILOVER* EM HIDROCARBONETOS

Gabriela Caroline Pessanha Laport

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientador: Carlos André Vaz Junior

Rio de Janeiro Fevereiro 2015

## ANÁLISE EXPERIMENTAL DO FENÔMENO DE *BOILOVER* EM HIDROCARBONETOS

Gabriela Caroline Pessanha Laport

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA AMBIENTAL.

Examinado por:

Prof. Carlos André Vaz Júnior, D. Sc.

Prof. Assed Naked Haddad, D. Sc.

Profª Heloisa Teixeira Firmo, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

Laport, Gabriela Caroline Pessanha

Análise experimental do fenômeno de *boilover* em hidrocarbonetos / Gabriela Caroline Pessanha Laport – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2015.

XX, 123 p.: il.; 29,7 cm

Orientador: Carlos André Vaz Júnior

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Ambiental, 2015

Referências Bibliográficas: 118-123

1. *Boilover*; 2. Incêndios Industriais; 3. Tanques de Armazenamento; 4. Combustíveis; 5. Experimentos em Pequena Escala. I. Vaz Júnior, Carlos André. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental. III. Análise experimental do fenômeno de *boilover* em hidrocarbonetos

"Pedras no caminho? Eu guardo todas. Um dia vou construir um castelo."

(Nemo Nox)

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar minha profunda gratidão e meus sinceros agradecimentos ao Professor Carlos André, que orientou esse trabalho. Sua disponibilidade, conselhos, correções e gentileza foram o suporte essencial ao bom andamento deste estudo.

Um agradecimento especial ao Koseki San e ao NRIFD, onde todos os experimentos foram realizados e muitos dos conhecimentos aqui presentes adquiridos. E também a Charline Fouchier, minha colega de estágio, que partilhou dessa pesquisa e experiência maravilhosa comigo no Japão.

Agradeço calorosamente a minha família por ser a cima de tudo meu alicerce e minha inspiração. Obrigada por proporcionarem um ambiente calmo e acolhedor onde eu pude desenvolver por horas e horas este projeto.

E também agradeço àqueles que estiveram me apoiando tanto nos momentos de descontração quanto nos de desespero, compartilhando das minhas aflições, duvidas e receios. Aos meus amigos queridos do Bolero, do Bistro e da Ysk, vocês fazem parte de mais essa conquista.

Por último, mas não menos importante, meu profundo agradecimento ao meu namorado pelos tantos dias de verão emprestados ao meu projeto. Pelo apoio e incentivo, e sobretudo pela paciência de esperar e sempre me receber de braços abertos.

A todos vocês, muito obrigada!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

#### ANÁLISE EXPERIMENTAL DO FENÔMENO DE *BOILOVER* EM HIDROCARBONETOS

Gabriela Caroline Pessanha Laport

Fevereiro de 2015

#### Orientador: Carlos André Vaz Júnior

Curso: Engenharia Ambiental

A indústria petroquímica é uma das mais importantes cadeias produtivas da atualidade. Os tanques de armazenamento estão entre os equipamentos de maior importância para essa indústria, presentes nas fases de refino, nos terminais e no transporte das matériasprimas. Compostos de grande periculosidade são constantemente estocados, não sendo raros acidentes como incêndios e explosões, causadores de grandes perdas humanas e materiais. Por isso, é necessário compreender esses fenômenos para evita-lo ou ameniza-lo. Este estudo buscou na literatura um histórico de incêndios industriais, principalmente os que evoluíram para boilovers, e também artigos científicos referentes ao assunto. A partir disso, foram reproduzidos incêndios de poça em pequena escala para vasos de armazenamento de petróleo, diesel de petróleo e biodiesel. Foram analisadas três configurações diferentes: incêndio semi-estável, boilovers e influência de sistemas de resfriamento. Assim, através de observações visuais e das medições de velocidade de combustão, radiação térmica e temperatura, alguns parâmetros de análise foram definidos para comparar os cenários propostos e o comportamento de cada um dos combustíveis. Conclui-se que a reprodução em pequena escala é confiável, porém devem ser realizadas duplicatas para acurar melhor os valores numéricos. Ocorreram boilovers para os três compostos estudados, e os sistemas de resfriamento foram considerados eficientes para retardar e reduzir a violência das explosões. Em alguns casos, conseguiu-se que os boilovers fossem evitados.

*Palavras-chave*: *Boilover*; Incêndios Industriais; Tanques de Armazenamento; Combustíveis; Experimentos em Pequena Escala. Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

#### EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HYDROCARBON BOILOVER PHENOMENON

#### Gabriela Caroline Pessanha Laport

Fevereiro de 2015

Advisor: Carlos André Vaz Júnior

Course: Environmental Engineering

The petrochemical industry is one of the most important production chains today. The storage tanks are among the most important equipment for this industry, present in refineries, terminals and transportation of materials. Highly dangerous compounds are often stocked in these facilities, accidents such as fires and explosions are not rare, causing great human and material losses. So it is necessary to understand these phenomena to avoid it or ease it. This study sought in the literature a history of industrial fires, especially those which worsen to boilovers, and also scientific articles about this subject. Then, pool fires were reproduced on a small scale for oil, diesel and biodiesel storage tanks. Three different configurations were analyzed: quasi-steady fire, boilovers and the influence of cooling systems. Thus, by visual observations and measurements of burning rate, temperature and thermal radiation, some analytical parameters were set to the proposed scenarios, and the behavior of each fuel were compared. It was concluded that small scale experiments are reliable but duplicates must be performed to improve the numerical values accuracy. Boilovers were observed for the three studied compounds, and cooling systems were efficient in delaying and reducing the violence of the explosions. In some cases, it was possible avoiding boilovers.

Keywords: Boilover; Industrial Fires; Storage Tanks; Fuels; Small Scale Experiments.

## **INDICE**

1	1 INTRODUÇÃO		
	1.1	Apresentação do Tema1	
	1.2	Objetivos	
	<mark>1.3</mark>	Motivação Pessoal	
	1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	
2	Pł	RINCÍPIOS ELEMENTARES DO FOGO 5	
	2.1	TRIÂNGULO DO FOGO 5	
	2.2	Tetraedro do Fogo	
	2.3	Elementos Essenciais	
	2.3	3.1 Combustível	
	2.3	<i>3.2 Comburente</i>	
	2.3	3.3 Calor	
	2.3	3.4 Reação em cadeia	
3	TI	RANSFERÊNCIA DE CALOR 9	
	3.1	Condução9	
	3.2	Convecção	
	3.3	RADIAÇÃO TÉRMICA 10	
4	IN	CÊNDIOS INDUSTRIAIS 12	
	4.1	Contextualização 12	
5	IN	ICÊNDIOS EM TANQUES DE HIDROCARBONETOS 15	
	5.1	TIPOS DE TANQUES RESERVATÓRIOS15	
	5.2	PRINCIPAIS CAUSAS DE COMBUSTÃO EM TANQUES 16	
	5.3	CENÁRIOS DE INCÊNDIOS EM TANQUES17	

6	COMBUSTÍVEIS SELECIONADOS			19
	6.1	Pe	TRÓLEO	
	6.2	DI	ESEL	
	6.3	Bio	DDIESEL	
7	B	OILO	OVER	
	7.1	HIS	STÓRICO	
	7.2	PR	INCÍPIO BÁSICO DO <i>BOILOVER</i>	
	7.2	2.1	As fases do boilover	
	7.2	2.2	Cenários de boilover	
	7.2	2.3	Fenômenos semelhantes	
	7.3	Со	NDIÇÕES NECESSÁRIAS	
8	М	ЕТС	DDOLOGIA	
	8.1	Со	MPOSTOS ESTUDADOS	
	8.2	MA	ATERIAIS	
	8.3	CE	NÁRIOS	
	8.4	ME	EDIÇÕES E ANÁLISES	
	8.4	4.1	Cálculo da propensão ao boilover	
	8.4	4.2	Velocidade de combustão média	
	8.4	4.3	Radiação Térmica	
	8.4	4.4	Temperatura	
9	R	ESU	LTADOS E DISCUSSÃO	
	9.1	СА	lculo da Propensão ao <i>Boilover</i>	
	9.2	VE	LOCIDADE DE COMBUSTÃO	
	9.2	2.1	Petróleo Bruto	
	9.2	2.2	Diesel de petróleo	
	9.2	2.3	Biodiesel	
	9.2	2.4	Comparações	
	9.3	RA	diação Térmica	

	DEEDI		110
10	CONSI	IDERAÇÕES FINAIS	114
	9.4.5	Temperatura máxima alcançada	109
	9.4.4	Velocidade da heatwave	102
	9.4.3	Biodiesel	
	9.4.2	Diesel de petróleo	
	9.4.1	Petróleo	87
ç	0.4 Ten	MPERATURA	86
	9.3.6	Tempo até a ocorrência	85
	9.3.5	Duração do boilover	83
	9.3.4	Violência do boilover	76
	9.3.3	Biodiesel	73
	9.3.2	Diesel de petróleo	67
	9.3.1	Petróleo	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Sequência de <i>boilover</i> reproduzido nos experimentos
Figura 2.1: Triângulo do fogo 5
Figura 2.2: Tetraedro do fogo
Figura 3.1: Exemplos de meios de transferência de calor em um incêndio. À esquerda, condução e à direita, convecção
Figura 3.2: Exemplo de transferência de calor por radiação de uma residência, em chamas, para outra
Figura 4.1: Perdas devidas a acidentes na indústria de hidrocarbonetos e curva de tendência. Fonte: dados de MARSH, 2012
Figura 4.2: Perdas por tipo de acidente na indústria de hidrocarbonetos. Fonte: dados de MARSH, 2012
Figura 5.1: Três principais categorias de tanques em função do tipo de teto. Fonte: adaptado de ARGYROPOULOS <i>et al.</i> , 2012
Figura 5.2: Principais cenários para acidentes envolvendo combustão em tanques. Fonte: adaptado de LASTFIRE, 2009
Figura 5.3: Sequência de agravamento mais comum de incêndios em tanques. Fonte: adaptado de SHALUF <i>et al.</i> , 2011
Figura 6.1: Consumo mundial de energia por combustível em 2013. Fonte: dados do BP, 2014
Figura 6.2: Esquema da destilação atmosférica de petróleo. Fonte: adaptado de BIZZO, 2003
Figura 6.3: Consumo de diesel no Brasil em 2013. Fonte: dados do EPE, 2014 21
Figura 6.4: Consumo de combustíveis no setor de transporte brasileiro no ano de 2013. Fonte: dados de EPE, 2014
Figura 6.5: Evolução do consumo de biodiesel no Brasil. Fonte: dados do BEN, 2014.23
Figura 6.6: Matérias-primas da produção de Biodiesel no Brasil em 2013. Fonte: adaptado de ANP, 2013

Figura 6.7: Evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: adaptado de ANP, 2010b.25
Figura 7.1: Tanque de petróleo cru em chamas no <i>boilover</i> de Colegrove. Fonte: MICHAELIS, 2008
Figura 7.2: Combate ao incêndio em Milford Haven. Fonte: MICHAËLIS, 2008 28
Figura 7.3: Sequência esquemática de um <i>boilover</i>
Figura 7.4: Árvore de Falhas de um boilover. Fonte: adaptado de MICHAELIS, 2008 36
Figura 8.1: Configuração esquemática dos experimentos conduzidos e os principais equipamentos
Figura 8.2: Fotografia de alguns aparatos utilizados para os experimentos
Figura 8.3: Esquema dos Cenários I e II
Figura 8.4: Esquemas do Cenário III - dois diferentes tipos de resfriamento 40
Figura 8.5: Exemplo de esquema de medição da evolução da massa de combustível ao longo do tempo
Figura 8.6: Vista superior do esquema de localização dos radiômetros durante os experimentos
Figura 8.7: Vista frontal e superior dos esquemas de medição de temperatura
Figura 9.1: Imagem da medição de velocidade de combustão de experimento em Cenário III-b <sub>1</sub>
Figura 9.2: Velocidades de combustão do petróleo nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 90mm
Figura 9.3: Relação entre velocidade de combustão e diâmetro da poça para diferentes hidrocarbonetos. Fonte: LABOUREUR, 2012
Figura 9.4: Velocidades de combustão do petróleo nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 150mm
Figura 9.5: Velocidades de combustão do petróleo no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm
Figura 9.6: Velocidades de combustão do diesel nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 90mm

Figura 9.7: Velocidades de combustão do diesel nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 150mm
Figura 9.8: Velocidades de combustão do diesel no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm
Figura 9.9: Velocidades de combustão do biodiesel no experimento feito com recipiente de diâmetro de 90mm (Cenário I)
Figura 9.10: Velocidades de combustão do biodiesel, experimentos com recipiente de diâmetro de 150mm
Figura 9.11: Velocidades de combustão do biodiesel no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm
Figura 9.12: Velocidade de combustão média dos três compostos para os dois tamanhos de recipiente, no Cenário I
Figura 9.13: Redução percentual da velocidade de combustão média dos três compostos. 
Figura 9.14: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 1)
Figura 9.15: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo com condições de <i>boilover</i> atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 4)
Figura 9.16: Sobreposição da evolução da radiação durante a combustão de petróleo para os Cenários I e III-b <sub>1</sub> (ref. 11 e 13), recipiente de diâmetro $d = 150$ mm
Figura 9.17: Sobreposição da evolução da radiação durante a combustão de petróleo para os Cenários I e III- $a_1$ (ref. 2 e 5), recipiente de diâmetro d = 90mm
Figura 9.18: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo com condições de <i>boilover</i> atendidas e resfriamento das paredes do recipiente, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 14)
Figura 9.19: Evolução da radiação durante a combustão de diesel, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 16)
Figura 9.20: Evolução da radiação durante a combustão de diesel, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 22)

Figura 9.21: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com resfriamento das paredes do recipiente, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 19)
Figura 9.22: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições de <i>boilover</i> atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 18)
Figura 9.23: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições para o <i>boilover</i> atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 20)
Figura 9.24: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições para o <i>boilover</i> atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 21)
Figura 9.25: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 26)
Figura 9.26: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário I, no recipiente de 90mm de diâmetro (experimento mais curto – ref. 26) e no recipiente de 150mm de diâmetro (experimento mais longo – ref. 33)
Figura 9.27: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário III- $a_1$ (com resfriamento), recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 31)
Figura 9.28: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário II, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 30)
Figura 9.29: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário II, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 34)
Figura 9.30: Violência do <i>boilover</i> para os experimentos realizados com os três compostos em diferentes cenários. O contorno vermelho assinala os experimentos em que nao foi identificada a ocorrência de <i>boilover</i>
Figura 9.31: Fotografias de um dos experimentos realizados. À esquerda, combustão durante a fase semi-estável; à direita, <i>boilover</i>
Figura 9.32: Porcentagem de redução da violência do <i>boilover</i> nos dois cenários com resfriamento das paredes
Figura 9.33: Radiações máximas (amarelo) e médias (cinza) medidas para os três compostos em diferentes cenários de <i>boilover</i>

Figura 9.34: Violência do boilover sobreposta pelas radiações máximas (amarelo - eixo direito) medidas para os três compostos em diferentes cenários de boilover. Figura 9.35: Duração dos boilovers registrados em diferentes cenários, com os dois Figura 9.36: Duração total dos experimentos sobreposta pela duração dos boilovers Figura 9.37: Duração total dos experimentos sobreposta pelo tempo até a ocorrência de Figura 9.38: Evolução da temperatura da água estática (ref. 7) e corrente (ref. 13) Figura 9.39: Temperatura interna e radiação (7D) da combustão do petróleo no Cenário Figura 9.40: Comparação entre curvas de temperatura sem e com resfriamento (ref. 1 e Figura 9.41: Temperatura de combustão do petróleo em experimento resfriado e com Figura 9.42: Evolução da temperatura interna e da radiação (7D) durante a combustão Figura 9.43: Evolução da temperatura interna e externa na combustão do petróleo em Figura 9.44: Fotografia da combustão do petróleo com a subcamada de água em estado Figura 9.45: Evolução da temperatura da combustão do petróleo em Cenário III-a<sub>2</sub> (ref. Figura 9.46: Evolução das temperaturas de dois cenários, sem e com água de fundo, Figura 9.47: Evolução das temperaturas interna e externa (eixo esquerdo) em comparação com a evolução da radiação 7D (eixo direito) durante a combustão do 

Figura 9.48: Evolução das temperaturas das águas estática (ref. 19) e corrente (ref. 24), combustão de diesel
Figura 9.49: Evolução da temperatura durante a combustão do diesel em Cenário III-a <sub>1</sub> (ref. 19). O ponto cinza marca o momento de crescimento brusco da temperatura 97
Figura 9.50: Evolução da temperatura durante da combustão do diesel em Cenário II no recipiente de 90mm de diâmetro (ref. 18). Os pontos cinzas marcam o inicio do aumento brusco de temperatura
Figura 9.51: Evolução da temperatura externa durante a combustão em Cenário I com o recipiente de 90mm de diâmetro. As temperaturas do petróleo e do biodiesel são vistas no eixo esquerdo, e as do diesel no direito (ref.1 , 15 e 27)
Figura 9.52: Evolução das temperaturas na combustão do biodiesel em Cenário I (ref. 27)
Figura 9.53: Comparação entre as curvas de temperatura durante a combustão do biodiesel em experimentos em Cenário I e II (ref. 27 e 30)
Figura 9.54: Evolução das temperaturas na combustão do biodiesel em Cenário III-b <sub>2</sub> (ref. 36)
Figura 9.55: Evolução da temperatura durante a combustão do biodiesel em Cenário III- b <sub>1</sub> (ref. 35). Impossível identificar um aumento súbito de temperatura devido à influência do sistema de resfriamento
<ul> <li>Figura 9.55: Evolução da temperatura durante a combustão do biodiesel em Cenário III-b<sub>1</sub> (ref. 35). Impossível identificar um aumento súbito de temperatura devido à influência do sistema de resfriamento</li></ul>
<ul> <li>Figura 9.55: Evolução da temperatura durante a combustão do biodiesel em Cenário III- b<sub>1</sub> (ref. 35). Impossível identificar um aumento súbito de temperatura devido à influência do sistema de resfriamento</li></ul>
Figura 9.55: Evolução da temperatura durante a combustão do biodiesel em Cenário III- b <sub>1</sub> (ref. 35). Impossível identificar um aumento súbito de temperatura devido à influência do sistema de resfriamento

Figura 9.60: Temperaturas máximas medidas pelo termopar no interior do recipiente de
90mm de diâmetro
Figura 9.61: Porcentagem de redução das temperaturas máximas atingidas nos dois
cenários com resfriamento das paredes do recipiente de 90mm de diâmetro 110
Figura 9.62: Temperaturas máximas medidas pelo termopar no interior do recipiente de
150mm de diâmetro
Figura 9.63: Porcentagem de redução das temperaturas máximas atingidas nos dois
cenários com resfriamento das paredes do recipiente de 150mm de diâmetro 113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Temperaturas características de alguns combustíveis. Fonte: adaptado deGUERRA et al., 2006.8
Tabela 4.1: Alguns dos principais incêndios do início do século XX nos EUA. Fonte:RYAN, 2012, SEITO et al, 2008.12
Tabela 4.2: Dados principais dos grandes incêndios das décadas de 60 e 70 no Brasil.Fonte: SEITO et al., 2008
Tabela 4.3: Características dos principais acidentes industriais. Fonte: CROWL eLOUVAR, 2002.13
Tabela 6.1: Evolução das especificações de óleo diesel na América Latina. Fonte:HYDROCARBON ENG., 1998.22
Tabela 7.1: Lista de alguns <i>boilovers</i> bem documentados da historia. Fonte: dados deMICHAELIS, 2008.29
Tabela 8.1: Características dos compostos utilizados fornecidas pelo laboratório 37
Tabela 8.2: Principais dimensões e medidas dos materiais e fluidos utilizados
Tabela 9.1: Dados utilizados no cálculo do PBO e resultados finais para os trêscompostos.48
Tabela 9.2: Experimentos para medir a velocidade mássica de combustão utilizando petróleo bruto
Tabela 9.3: Experimentos para medir a velocidade mássica de combustão utilizando      diesel de petróleo.    54
Tabela 9.4: Experimentos para medir a velocidade mássica de combustão utilizando      biodiesel
Tabela 9.5: Lista dos 14 experimentos realizados com petróleo para os quais a radiaçãofoi medida.63
Tabela 9.6: Lista dos 11 experimentos realizados com diesel para os quais a radiação foimedida.68
Tabela 9.7: Lista dos 11 experimentos realizados com biodiesel para os quais a radiação      foi medida.      73

Tabela 9.8: Lista de experimentos com condições de boilover.	
Tabela 9.9: Lista dos 14 experimentos realizados com petróleo para os	quais a
temperatura foi medida	87
Tabela 9.10: Lista dos 11 experimentos realizados com diesel para os	quais a
temperatura foi medida	
Tabela 9.11: Lista dos 11 experimentos realizados com biodiesel para os	quais a
temperatura foi medida	

## SIGLAS E ABREVIAÇÕES

- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- API Amerian Petrolium Institute
- ASTM American Society for Testing and Materials
- CBMERJ Corpo de Bombeiros Militar do Estado do Rio de Janeiro
- CNPE Conselho Nacional de Politica Energética
- EPA Environmental Protection Agency
- EPE Empresa de Pesquisa Energética
- IARC International Agency for Research on Cancer
- ISO International Organization for Standardization
- LASTFIRE Large Atmospheric Storage Tank Fire
- MDA Ministério do Desenvolvimento Agrário
- MMA Ministério do Meio Ambiente
- MME Ministério de Minas e Energia
- N/A not applicable (não aplicável)
- NRIFD National Research Institute of Fire and Disaster
- OPEC Organization of the Petroleum Exporting Countries
- PBO Propensity of Boilover
- PNPB Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- STP Selected Technical Papers
- USD United States Dollar

## 1 Introdução

#### 1.1 Apresentação do Tema

A indústria petroquímica mundial é uma das cadeias produtivas mais importantes na sociedade moderna. Sua evolução é constante ao longo da história, buscando maior produtividade, trabalhando com grandes volumes e plantas que atendam demandas crescentes. Apesar dos sistemas de gestão de riscos estarem cada vez mais sofisticados, grandes acidentes continuam ocorrendo (MARSH, 2012).

Os combustíveis, especialmente aqueles derivados de petróleo, tem larga penetração na estrutura produtiva mundial, desenvolvida ao longo do século XX. No decorrer desse período foram descobertas novas aplicações, ampliando ainda mais a dependência em relação a essa fonte energética. (TAVARES, 2005). Nas últimas décadas, questões ambientais colaboraram para a entrada mais ampla no mercado de combustíveis renováveis, dentre os quais se destaca o biodiesel.

Combustíveis são amplamente empregados na fase liquida, beneficiando-se da infraestrutura já consolidada de armazenamento, comercialização e transporte. Essas operações ocorrem mais facilmente nesta fase, já que os gases são menos densos (ocupam maiores volumes) e os sólidos são de uso mais difícil em motores a combustão, por exemplo. Destacam-se na utilização dessas fontes de energia os setores de transporte, indústria e geração de energia elétrica (TAVARES, 2005).

Na indústria há diversas ocasiões em que combustíveis líquidos devem ser armazenados. Essa atividade faz parte da cadeia logística da indústria tanto para estocagem em terminais, quanto no destino final. Nesse sentido, um dos principais ativos são equipamentos denominados *tanques de armazenamento*.

Estima-se que nas plantas químicas nacionais existam alguns milhares de tanques em operação (ALVES, 2013). Esses equipamentos demandam altos custos de construção e manutenção, visando atender objetivos que vão além do armazenamento do combustível, devendo também garantir a segurança das demais instalações.

Incêndios em tanques de armazenamento de fluidos combustíveis podem, atendidas certas condições, evoluir para fenômenos explosivos. O *boilover* é um desses

fenômenos, podendo ocasionar enormes perdas materiais, humanas e no meio circundante. Durante um evento de *boilover* o combustível em chamas pode ser projetado a uma distância de até dez vezes o diâmetro do tanque, ameaçando socorristas e a população vizinha (SHELLEY, 2008).

Destaca-se que alguns reservatórios de hidrocarbonetos contém uma camada de água no fundo, proveniente da separação natural ocorrida durante o processo de armazenamento. Quando um incêndio duradouro ocorre na superfície do combustível, a temperatura da água de fundo se eleva, mudando de fase e gerando vapor. Essas bolhas, em um movimento de projeção ascendente, empurram o fluido em chamas para fora do tanque. Este fenômeno é denominado de *boilover*. Pode-se então definir *boilover* como uma violenta projeção de gotículas em chamas do fluido combustível, devido à abrupta vaporização da água acumulada no fundo do tanque (SHELLEY, 2008). A Figura 1.1 apresenta uma sequencia de fotos de um dos experimentos realizados no qual houve *boilover*.



Figura 1.1: Sequência de boilover reproduzido nos experimentos.

As características do *boilover* dependem de diversos fatores, como a composição do fluido combustível, a espessura da camada de água no fundo, intensidade do fogo das chamas, etc.

#### 1.2 Objetivos

Este estudo tem por objetivo geral ampliar os conhecimentos referentes a incêndios industriais, de maneira global, e mais precisamente sobre o fenômeno de *boilover*. Seu foco é, portanto, o contexto dos tanques de estocagem de combustíveis e dos acidentes envolvendo incêndios.

Assim, os objetivos específicos do presente estudo são reproduzir e compreender os mecanismos para ocorrência de *boilover*, a partir de incêndios na superfície para três tipos diferentes de combustíveis. Espera-se ainda analisar a influência do resfriamento do vaso sobre esse fenômeno.

Para este trabalho foram realizados experimentos em laboratório visando reproduzir incêndios em tanques de combustíveis e atender as condições para ocorrência de *boilover*. Diferentes cenários foram avaliados, alguns com resfriamento das paredes do vaso.

#### 1.3 Motivação Pessoal

Os experimentos que serão apresentados ao longo deste trabalho foram realizados no National Research Institute of Fire and Disaster (NRIFD - Tóquio). Eles fizeram parte de um estágio que fiz neste instituto japonês, oportunidade que surgiu enquanto estava em intercâmbio acadêmico de Duplo-Diploma na Ecole des Mines d'Alès (França).

Ao regressar a UFRJ, pude transformar os dados coletados e as informações que adquiri no NRIFD no meu projeto final de graduação.

#### 1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está organizado em capítulos que abordam os tópicos essenciais ao estudo desenvolvido. O **Capítulo 1** apresenta uma introdução ao tema.

No **Capítulo 2**, são abordados os princípios elementares do fogo, dando o embasamento técnico para compreensão do surgimento e propagação de um incêndio.

O **Capítulo 3** trata dos modos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. Esses mecanismos são explicados e esclarecem como o fogo se propaga em um fluido. É importante conhece-los para compreender as medições de radiação e temperatura feitas na parte experimental do trabalho.

No **Capítulo 4** os incêndios industriais são descritos e contextualizados de forma a ressaltar os perigos oferecidos e os prejuízos que podem ser associados a esse tipo de evento. Um foco especial é dado aos acidentes em indústrias de hidrocarbonetos.

Já o **Capítulo 5** é dedicado aos incêndios em tanques de armazenamento de hidrocarbonetos. São descritos os principais tipos de reservatórios existentes, as causas mais registradas para incêndios e explosões nesses tanques, e ainda os cenários mais comuns de acordo com a parte do tanque em que o fogo acontece.

O **Capítulo 6** trata especificamente dos três combustíveis que foram estudados. Petróleo, diesel e biodiesel serão descritos, bem como se busca evidenciar a importância destes no contexto global atual.

O **Capítulo 7** é exclusivamente dedicado ao *boilover*. É apresentado o histórico desse tipo de evento, bem como os danos e perigos associados. A seguir, são explicados os princípios básicos do mecanismo que leva à ocorrência de um *boilover*, e também as condições necessárias a esse evento que foi reproduzido em laboratório para esse trabalho.

No **Capítulo 8** são apresentados os materiais utilizados para a elaboração desse estudo e a metodologia empregada. Entre os materiais, há a descrição dos compostos estudados e dos equipamentos utilizados nas medições feitas. Na metodologia são descritos os cenários propostos e os parâmetros de interesse.

O **Capítulo 9** é dedicado a apresentar os resultados experimentais encontrados para cada parâmetro definido na metodologia e discuti-los.

O **Capítulo 10** encerra o estudo com as considerações finais a respeito dos resultados e da análise conduzida. Possíveis diretrizes para trabalhos futuros sobre o tema são indicadas.

## 2 Princípios Elementares do Fogo

#### 2.1 Triângulo do Fogo

De acordo com a norma ISO 8421-1, "fogo" é definido como sendo o "processo de combustão caracterizado pela emissão de calor acompanhado de fumaça ou chama ou ambos". A mesma norma define que combustão é: "reação exotérmica de uma substância combustível com um oxidante usualmente acompanhada por chamas e/ou abrasamento e/ou emissão de fumaça".

Para que a reação de combustão ocorra é necessária a interação entre três elementos essenciais: combustível, comburente (em geral o oxigênio do ar) e calor. Eles são graficamente representados pela figura geométrica do triangulo equilátero, sendo assim atribuída a mesma importância a cada um desses elementos para a produção do fogo (CBMERJ, 2003). Forma-se assim o denominado "Triangulo do fogo", representado na Figura 2.1.



Figura 2.1: Triângulo do fogo.

A ausência de qualquer dos três elementos, ou lados do triangulo, nas devidas proporções, impede a ocorrência do fogo. Isso é evidenciado na prática pelos principais meios de extinção de incêndios (CPSOL, 2014):

Resfriamento: método baseado na retirada ou redução do calor necessário para manter a reação de combustão. O agente de extinção mais usado para resfriamento é a água.

- Abafamento: baseia-se no isolamento ou redução da presença de comburente. A espuma mecânica é um agente extintor baseado neste princípio.
- Redução ou remoção do combustível: isolamento ou remoção do combustível incendiado. Essa abordagem é particularmente relevante para incêndios florestais ou grandes incêndios em plantas químicas (LEES, 1996).

### 2.2 Tetraedro do Fogo

A partir de uma série de pesquisas sobre o fenômeno do fogo um novo elemento foi adicionado ao triângulo fogo, a "reação em cadeia". Ou seja, o complexo conjunto de reações químicas encadeadas responsável por transformar as moléculas de combustível em dióxido de carbono e água.

Surgiu assim a representação do tetraedro do fogo (Figura 2.2), que complementa a do triângulo. No tetraedro do fogo os elementos essenciais são: combustível, comburente, calor e reação em cadeia (SEITO *et al*, 2008)

O agente extintor Halon (bromotrifluormetano), por exemplo, age sobre os compostos químicos intermediários da combustão, inibindo a cadeia de reações químicas e extinguindo o fogo (SEITO *et al*, 2008).



Figura 2.2: Tetraedro do fogo.

#### 2.3 Elementos Essenciais

#### 2.3.1 Combustível

Combustível é toda matéria susceptível de queimar. São encontrados nas fases sólida, líquida ou gasosa, apresentando assim propriedades físico-químicas muito diferentes e dificultando uma classificação de forma absoluta (GUERRA *et al.*, 2006). Pode-se definir de maneira geral que materiais considerados combustíveis entram em combustão a temperaturas iguais ou inferiores a 1000°C (*flash point* inferior a 1000°C), os demais são ditos incombustíveis (*flash point* superior a 1000°C) (CBMERJ, 2003).

Uma série de propriedades colaboram para determinar o grau de combustibilidade das substâncias, tais como: ponto de fulgor (*flash point*), ponto de combustão (*fire point*) e ponto de autoignição (*autoignition temperature*).

- Flash Point: o ponto de fulgor de um líquido é a menor temperatura na qual ele libera vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o comburente. A essa temperatura o vapor ira queimar por apenas um curto intervalo de tempo, pois não há ainda produção de vapor suficiente para sustentar a combustão (CROWL e LOUVAR, 2002).
- Fire Point: é a temperatura mais baixa na qual uma substância emite vapores combustíveis em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o comburente e queimar continuamente (GUERRA *et al.*, 2006). Essa temperatura é um pouco superior ao ponto de fulgor. Tanto no *Flash Point* quanto no *Fire Point* a combustão somente irá ocorrer na presença de comburente em concentração adequada e de uma fonte de ignição (energia).
- *Autoignition Temperature*: temperatura a cima da qual existe energia suficiente no meio para inflamar uma mistura combustível/comburente (combustão espontânea) (CROWL e LOUVAR, 2002).

Quanto menores as temperaturas características de uma substância, mais facilmente ela poderá entrar em combustão. A Tabela 2.1 apresenta os valores dessas temperaturas para alguns materiais sólidos, líquidos e gasosos.

Materiais	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Combustão (°C)	Ponto de Autoignição (°C)
Madeira Dura	245	270	290
Papel	230	N/A	230
Gasolina	-40	-20	227
Etanol	13	N/A	370
Butano	-60	N/A	430

Tabela 2.1: Temperaturas características de alguns combustíveis. Fonte: adaptado de GUERRA et al., 2006.

#### 2.3.2 Comburente

O comburente é a substância responsável pela oxidação do combustível. O comburente mais frequente em incêndios é o oxigênio, destacando-se por ser obtido naturalmente no ar atmosférico (21% da composição do ar) (CBMERJ, 2003).

Outros exemplos de comburentes comuns na indústria química são flúor ( $F_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (CROWL e LOUVAR, 2002).

#### 2.3.3 Calor

A energia necessária para iniciar o processo de combustão – é chamada de energia de ativação (GUERRA *et al.*, 2006).

#### 2.3.4 Reação em cadeia

No decorrer da sequência de reações químicas que levam o combustível a dióxido de carbono e água, formam-se inúmeros compostos intermediários Estes intermediários reagem rapidamente, gerando novos intermediários (GUERRA *et al.*, 2006).

## 3 Transferência de Calor

Durante um incêndio industrial de grande porte os maiores danos as estruturas físicas são causados pela transferência de calor entre as chamas e os corpos circundantes.

Entende-se por transferência de calor (ou calor) a "*energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperaturas no espaço*" (INCROPERA *et al*, 2007). A transferência de calor pode ocorrer de três diferentes modos:

- Condução: considerando-se um meio estacionário, sólido ou fluido, com gradiente de temperatura.
- Convecção: próprio de sistemas compostos por fluidos em movimento.
- Radiação térmica: ocorre através da emissão de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, dada uma superfície de temperatura absoluta não-nula.

### 3.1 Condução

O mecanismo físico da condução atua nos níveis de atividades atômicas e moleculares de um sólido ou fluido (INCROPERA *et al*, 2007). Trata-se assim da transferência de energia de partículas mais energéticas para menos energéticas através do contato direto entre elas – sabe-se que a energia de partículas é associada aos movimentos aleatórios de translação, e aos movimentos internos de rotação e vibração das moléculas, sendo portanto diretamente proporcional a temperatura das mesmas (INCROPERA *et al*, 2007).

Em fluidos gasosos, esse contato se da primordialmente através de colisões. Nos líquidos o mecanismo é semelhante, embora as moléculas estejam menos espaçadas. Já em sólidos, quando o material é um não-condutor elétrico, ocorre principalmente através de ondas de vibração da estrutura do retículo; por outro lado, em um condutor, ela ocorre ainda pelo movimento de translação dos elétrons livres (INCROPERA *et al*, 2007). Na figura 3.1 observa-se a condução de calor através do chão de uma edificação.

#### 3.2 Convecção

A convecção refere-se ao transporte cumulativo de dois mecanismos: a difusão, ou movimento molecular aleatório; e a advecção, ou movimento global (macroscópico) de fluidos (INCROPERA *et al*, 2007). Ambos os casos contribuem para a transferência de calor na presença de um gradiente de temperatura.

Quando há diferença de temperatura entre uma superfície e um fluido em escoamento, ocorre a formação da camada limite térmica, na qual a temperatura varia progressivamente da temperatura do anteparo até a temperatura global do fluido, associada à região do escoamento afastada da superfície. É especialmente dentro da chamada camada limite que ocorrem os mecanismos de convecção (INCROPERA *et al*, 2007).

Pode-se ainda distinguir convecção forçada de convecção livre (ou natural). A primeira acontece quanto o escoamento do fluido (movimento macroscópico) é causado por meios externos, como ventos atmosféricos. Enquanto na segunda, o escoamento vertical é induzido pelas diferenças de densidade ocasionadas por variações de temperatura no fluido, como exemplificado na Figura 3.1 (QUITES *et al.*, 2008).



Figura 3.1: Exemplos de meios de transferência de calor em um incêndio. À esquerda, condução e à direita, convecção.

### 3.3 Radiação Térmica

Trata-se da emissão de energia inerente a todos os corpos com temperatura não-nula. Essa energia é transportada sob a forma de ondas eletromagnéticas, e por isso não exige um meio físico para se propagar – diferente dos outros dois modos de transferência – sendo necessária apenas a existência de gradiente de temperatura (DA BARROSA, 2004).

A radiação emitida tem sua origem na energia térmica da matéria, e a emissividade de um corpo depende fortemente do seu material e acabamento. A taxa com que a radiação incide sobre uma superfície vizinha é chamada de irradiação. Quando a irradiação é absorvida pela superfície atingida, aumenta a energia térmica de suas moléculas (INCROPERA *et al*, 2007). A Figura 3.2 representa a transferência de calor por radiação de uma residência em chamas para a residência vizinha.



Figura 3.2: Exemplo de transferência de calor por radiação de uma residência, em chamas, para outra.

## **4** Incêndios Industriais

#### 4.1 Contextualização

Há registros de incêndios datados de quase dois mil anos atrás, como o ocorrido em Roma em 64 DC. No entanto, embora incêndios acompanhem o desenvolvimento das sociedades e das indústrias, foi necessário tempo para mudar a maneira de encarar esse evento e buscar medidas efetivas e regulamentadas de prevenção.

As condições de segurança contra incêndio das sociedades modernas, bem como as bases políticas que as viabilizam, tem suas origens em grandes eventos causadores de perdas humanas e materiais. Nos Estados Unidos uma sucessão de grandes incêndios no início dos anos 1900 serviu de marco para a mobilização da sociedade (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Alguns dos principais incêndios do início do século XX nos EUA. Fonte: RYAN, 2012, SEITO *et al*, 2008.

Local	Ano	Fatalidades
Teatro Iroquois - Chicago	1903	600
Case de Opera Rhoads - Pensilvânia	1908	170
Escola Elementar Collinwood - Ohio	1908	175
Triangle Shirtwaist Factory - Nova York	1911	146

As experiências vivenciadas por outros países, porém, não foram suficientes para suscitar a discussão de segurança contra incêndios no Brasil. Os primeiros grandes incêndios urbanos no país foram notificados na década de 70 e estão resumidos na Tabela 4.2. Até aquele momento eram vistos unicamente como eventos de interesse do Corpo de Bombeiros, com uma regulamentação pobre e esparsa, focada apenas no dano ao patrimônio. Após esses acontecimentos, ocorreram mudanças na regulamentação e na capacitação técnica dos profissionais (SEITO *et al.*, 2008).

Tabela 4.2: Dados principais dos grandes incêndios das décadas de 60 e 70 no Brasil. Fonte: SEITO et al., 2008.

Local	Ano	Fatalidades
Gran Circo Norte-Americano - Niterói	1961	250
Indústria Volkswagen - São Bernardo do Campo	1970	1
Edifício Andraus - São Paulo	1972	16
Edifício Joelma - São Paulo	1974	179

Estudos mostram que os três principais riscos associados à operação industrial são: incêndio, explosão, e emissão de fluidos tóxicos, conforme a Tabela 4.3 (CROWL e LOUVAR, 2002).

Tipo de Acidente	Probabilidade	Potencial de Fatalidades	Potencial de Perdas Econômicas
Incêndio	Alta	Baixa	Média
Explosão	Média	Média	Alta
Emissões Tóxicas	Baixa	Alta	Baixa

Tabela 4.3: Características dos principais acidentes industriais. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

Observa-se que, embora as emissões tóxicas frequentemente envolvam mais mortes, as maiores perdas econômicas e materiais estão associadas às explosões e incêndios.

Grandes acidentes industriais sempre geraram grandes perdas econômicas, porém esse quadro vem se agravando. A lista dos 100 acidentes mais relevantes na indústria de hidrocarbonetos dos últimos 40 anos mostra tendência de aumento dos danos econômicos – dados compilados na Figura 4.1. Isso porque as indústrias de hidrocarbonetos são cada vez maiores e processam um volume maior de fluidos, acarretando perdas materiais mais relevantes no caso de acidentes. Por outro lado, é importante destacar que instalações mais recentes são melhores projetadas para prevenir tais eventos, reduzindo assim a quantidade de ocorrências (MARSH, 2012).



Figura 4.1: Perdas devidas a acidentes na indústria de hidrocarbonetos e curva de tendência. Fonte: dados de MARSH, 2012.

O montante extremamente alto do período entre 1987 e 1991 observado na Figura 4.1 deve-se especialmente à ocorrência de dois grandes acidentes nesse período. Esses dois acidentes juntos somaram mais de 3 bilhões de dólares em perdas.

Segundo MARSH (2012), em termos totais, as explosões representam as maiores perdas do setor. Perdas causadas apenas por explosões, apenas por incêndios e por eventos que acumulam os dois fenômenos somam um equivalente aproximado de 20 bilhões de dólares em todo o mundo desde a década de 70, como mostra a Figura 4.2. Estes dados reforçam a importância da segurança contra incêndios e explosões neste setor da economia, considerando ainda as perdas humanas relacionadas.



Figura 4.2: Perdas por tipo de acidente na indústria de hidrocarbonetos. Fonte: dados de MARSH, 2012.

## 5 Incêndios em tanques de hidrocarbonetos

#### 5.1 Tipos de tanques reservatórios

Na indústria do petróleo os tanques reservatórios são considerados um de seus principais ativos (ALVES, 2013). Eles armazenam matérias-primas, produtos intermediários e produtos finais em grande quantidade, além de terem também funções inerentes de proteção/segurança e acondicionamento adequado dos fluidos.

Os tanques podem ser divididos em três categorias principais, segundo o tipo de teto (ARGYROPOULOS *et al.*, 2012):

- Tanques de Teto Fixo: Segundo definição de ALVES (2013), são tanques onde o teto é diretamente ligado à parte superior do costado. O suporte do teto pode ser feito exclusivamente pelo costado (tetos autoportantes, utilizados em tanques de pequeno diâmetro) ou por uma estrutura interna de perfis metálicos (tetos suportados, mais comuns). Ainda como subdivisão, os tetos podem ser cônicos, curvos ou em gomos. Tanques de teto fixo apresentam, intencionalmente, uma fraca junção teto-costado, pois no caso de uma sobre pressão interna ocasionada por explosão ou situação similar, esse design permite que o teto de solte do costado antes que as laterais colapsem (SHELLEY, 2008). Outra característica relevante é a presença de respiradores, que permitem troca de ar com o exterior durante operações de carga e descarga, equalizando a pressão.
- Tanques de Teto Flutuante Externo: Tanques onde o teto encontra-se flutuando diretamente sobre o líquido armazenado. Em geral são utilizados flutuadores localizados ao longo do perímetro do teto e/ou no seu centro. Ressalta-se a importância de um sistema de vedação eficiente por todo seu perímetro para evitar a fuga de vapor (ARGYROPOULOS *et al.*, 2012). Exigem cuidados especiais em relação à drenagem de águas pluviais que não podem se acumular sobre o teto (ALVES, 2013).
- Tanques de Teto Flutuante Interno: Trata-se de uma combinação entre os dois tipos anteriores. Ou seja, um tanque com teto flutuante coberto por um teto fixo permanente (SHELLEY, 2008). Ele contém tanto a vedação que evita a fuga de vapores como os respiradores (característicos do tipo Teto Fixo).

Os três tipos de tanques estão representados na figura XXX.



Figura 5.1: Três principais categorias de tanques em função do tipo de teto. Fonte: adaptado de ARGYROPOULOS et al., 2012.

#### 5.2 Principais causas de combustão em tanques

Estocar fluidos inflamáveis é uma atividade que requer cautela, pois estas substâncias podem, atendidas algumas condições, entrar em combustão. O fenômeno da combustão pode se desenvolver gerando um incêndio ou explosão.

Segundo definição da Norma ISO 8424-1 (ISO, 1987):

- Incêndio é fogo que evolui sem controle no tempo e no espaço.
- Explosão é uma reação brusca de oxidação ou de decomposição que acarreta uma elevação de temperatura, de pressão ou das duas ao mesmo tempo.

Considerando-se o combustível dentro do vaso e o oxigênio presente na atmosfera, a combustão pode ser iniciada pela mistura desses compostos e a presença de uma fonte de ignição.

Uma fonte de ignição frequentemente observada em casos reais de incêndios em tanques são as descargas atmosféricas (LASTFIRE, 2004; CHANG e LIN, 2006). A energia elétrica pode ser convertida em energia térmica, servindo de ignição para vapores eventualmente presentes no entorno do tanque. Esses acidentes podem ocorrer devido ao aterramento inadequado do tanque; a queda do raio na vedação de contorno; e ainda queda do raio diretamente na parede do tanque, provocando sua ruptura e o consequente vazamento de fluido (ARGYROPOULOS *et al.*, 2012).
Outros fatores acidentais relevantes que podem conduzir incêndios em tanques:

- ✓ Erros de operação: vazamento de combustível através de válvulas deixadas abertas ou transbordamento, por exemplo.
- Eletricidade estática: a formação de eletricidade estática pode estar relacionada ao rompimento da vedação de borracha entre o teto e o costado nos tanques com teto flutuante; aterramento inadequado do tanque; procedimentos de amostragem, enchimento ou esvaziamento inadequados.
- ✓ Erros de manutenção em geral: curtos-circuitos em instalações elétricas; trabalhos a quente nas proximidades, como operações de cortes ou soldagens, etc.

## 5.3 Cenários de incêndios em tanques

Os principais cenários que podem se desenvolver no caso de um acidente envolvendo combustão em tanques são os seguintes (LASTFIRE, 2009):

- a) Rimseal Fire (incêndio na vedação de contorno)
- b) Spill on Roof Fire (incêndio em derramamentos sobre o teto)
- c) Pontoon Explosion (explosão dos flutuadores)
- d) Bund Fire (incêndio no dique)
- e) Vent Fire (incêndios em respiradores)
- f) Vapour Space Explosion (explosão de vapor no interior)
- g) Full Surface Fire (incêndio na superfície)
- h) Boilover

Essas categorias referem-se essencialmente ao local de início do incêndio e são ilustradas na Figura 5.2, podendo ocorrer nos três tipos de tanques descritos anteriormente. De acordo com LASTFIRE (2001), o acidente de tanque mais frequente é o que ocorre na vedação de contorno.



Figura 5.2: Principais cenários para acidentes envolvendo combustão em tanques. Fonte: adaptado de LASTFIRE, 2009.

Dos tipos de acidentes apresentados, os mais severos costumam ser os incêndios na superfície do vaso e os *boilovers*.

É importante notar que incêndios na superfície e *boilover* podem derivar de outras categorias acidentais. O diagrama da Figura 5.3 esquematiza o agravamento dos tipos mais comuns de incêndios.



Figura 5.3: Sequência de agravamento mais comum de incêndios em tanques. Fonte: adaptado de SHALUF et al., 2011.

# 6 Combustíveis Selecionados

Os combustíveis fosseis não-renováveis são atualmente as principais fontes de energia utilizadas ao redor do mundo, conforme Figura 6.1 (BIZZO, 2003). Dentre estes, observa-se forte participação de combustíveis líquidos baseados no petróleo, tais como diesel, gasolina, querosene, etc.



Figura 6.1: Consumo mundial de energia por combustível em 2013. Fonte: dados do BP, 2014.

Por outro lado, por questões ligadas à poluição ambiental, fontes alternativas vem sendo introduzidas nas matrizes energéticas. Exemplo disso é o avanço dos biocombustíveis, entre eles o biodiesel.

## 6.1 Petróleo

Segundo definição da Lei n 9.478/97, também conhecida como Nova Lei do Petróleo, é considerado petróleo "*todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado*". Esta substância tem sua composição variável de acordo com fatores geológicos de sua formação, como localização da jazida, idade e profundidade (BIZZO, 2003).

O petróleo bruto apresenta, porém, pouca aplicabilidade direta. Quando processado em refinarias, é fracionado gerando seus derivados – estes sim largamente utilizados (TAVARES, 2005) A Figura 6.2 representa esquematicamente os principais derivados do petróleo. Observa-se que os compostos com cadeias menores de hidrocarbonetos (mais leves) estão mais ao alto da torre.



Figura 6.2: Esquema da destilação atmosférica de petróleo. Fonte: adaptado de BIZZO, 2003.

As principais características economicamente relevantes para o processo de refino do petróleo bruto são: densidade do óleo, tipo de hidrocarboneto predominante e teor de enxofre.

Os principais riscos associados ao refino de petróleo são aqueles inerentes à utilização e manuseio de produtos inflamáveis, em especial incêndios e explosões (FREITAS *et al.*, 1995).

### 6.2 Diesel

Um dos derivados de petróleo com maior demanda atualmente é o óleo diesel. Pela definição do *US Chemical Substances Inventory*, óleo diesel é:

"Uma complexa combinação de hidrocarbonetos produzida pela destilação do petróleo bruto. Consiste em hidrocarbonetos com número de carbonos predominantemente na faixa de C9 a C20 e ponto de ebulição na faixa de aproximadamente 163 a 357 °C."

O óleo diesel no Brasil é comercializado obrigatoriamente com uma porcentagem em volume de biodiesel, sendo assim chamado de Óleo Diesel B. Quando se trata de uma composição de 100% de óleo diesel de petróleo, é referido como Óleo Diesel A. Suas características são semelhantes, principalmente no que se refere aos cuidados inerentes ao manuseio e armazenamento desses compostos (ANP, 2010a).

Esse combustível tem larga aplicação econômica, oferendo mais unidades de energia por volume do que a gasolina (IARC, 1989). Isso explica a utilização do diesel para o funcionamento de máquinas pesadas, conforme a Figura 6.3.



Figura 6.3: Consumo de diesel no Brasil em 2013. Fonte: dados do EPE, 2014.

No Brasil, 96% do transporte de passageiros é feito pela modalidade rodoviária, seja por meio de ônibus ou carros particulares. O setor de transporte brasileiro apresenta grande

dependência de óleo diesel (seguido diretamente pela gasolina), como se pode verificar na Figura 6.4 (RIBEIRO *et al.*, 2003).



Figura 6.4: Consumo de combustíveis no setor de transporte brasileiro no ano de 2013. Fonte: dados de EPE, 2014.

Estudos revelam que o setor de transporte é a atividade que mais causa danos a qualidade do ar urbano, justificando a crescente preocupação com as questões ambientais referentes aos combustíveis automotivos (RIBEIRO *et al.*, 2003). Nesse sentido, a legislação sobre a qualidade dos combustíveis tende a evoluir para atender às necessidades dos consumidores e a regulação ambiental. No caso do diesel, as maiores restrições apontam para a redução do teor de enxofre permitido (TAVARES, 2005).

Tabela 6.1:	Evolução	das	especificações	de	óleo	diesel	na	América	Latina.	Fonte:	HYDR	OCARBON	ENG.,
1998.													

	Período				
Parâmetro	1998	2000 - 2010	Após 2010		
Máx. Enxofre (% peso)	0,2 - 1,0	0,05 - 0,3	0,01 - 0,05		
Máx. Aromáticos (% vol)	35 - 40	30 - 35	20 - 25		
Cetano	40 - 50	47 - 51	50 - 58		

Do mesmo modo que o petróleo, o óleo diesel é um líquido inflamável cujo manuseio, transporte e armazenamentos devem ser feitos cautelosamente.

# 6.3 Biodiesel

Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) visando introduzir esse combustível na matriz energética brasileira (MME, 2014). A Figura 6.5 evidencia o aumento do consumo de biodiesel para produção energética no Brasil a partir de 2004, ano com dado de consumo igual a zero.



Figura 6.5: Evolução do consumo de biodiesel no Brasil. Fonte: dados do BEN, 2014.

A ANP (2014) define biodiesel como: "*um combustível produzido a partir de óleos vegetais e de gorduras animais*". Para que óleos vegetais *in natura* sejam convertidos em biodiesel, e sejam por tanto compatíveis com motores a diesel, eles passam por um processo químico de transesterificação.

A Figura 6.6 apresenta a participação percentual das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil no ano de 2013, sendo o óleo de soja a mais utilizada. Os 5% de outros materiais graxos incluem gorduras de porcos e frangos e óleos de girassol, babaçu, amendoim, entre outros (ANP, 2014, ANP, 2013).



Figura 6.6: Matérias-primas da produção de Biodiesel no Brasil em 2013. Fonte: adaptado de ANP, 2013.

Na visão do governo brasileiro o uso do biodiesel representa benefícios nos âmbitos social, econômico e ambiental. Dessa forma, a expansão da participação deste na matriz energética nacional é um objetivo da Política Energética Nacional (CNPE, 2009).

Comparado com o diesel de petróleo, o biodiesel apresenta vantagens ambientais. Diferente do primeiro, trata-se de uma fonte de energia renovável cuja queima emite praticamente a metade da quantidade de gases responsáveis pelo efeito estufa e material particulado (ANP, 2010b).

Para estimular o consumo de biodiesel e retrair o de diesel de petróleo, a mistura desses combustíveis teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo (MME, 2014). O marco legal da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi a lei n 11.097 de janeiro de 2005, que fixava a obrigatoriedade do valor de 5% em volume de biodiesel no óleo diesel comercializado, meta a ser atingida progressivamente em até 8 anos. Foram então estabelecidas algumas definições no que se refere ao biodiesel e a sua mistura com o diesel (ANP, 2008):

 Biodiesel B100: combustível 100% composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação da ANP.

- Mistura óleo diesel/biodiesel BX (diesel BX): combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente.
- Mistura autorizada óleo diesel/biodiesel: combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida pela ANP para uso específico conforme a legislação.

Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro de produção de biodiesel, o percentual de mistura de 5% de biodiesel (diesel B5) foi atingido em 2010, três anos antes do previsto pela lei de 2005 (MME, 2014).

A legislação mais recente sobre o assunto, Lei nº 13.033 de 2014, obriga a comercialização do diesel B6 a partir de julho de 2014, e em sequência, o avanço para diesel B7 a partir de novembro de 2014. A Figura 6.7 mostra a cronologia da entrada do biodiesel no mercado energético brasileiro.



Figura 6.7: Evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: adaptado de ANP, 2010b.

Essas medidas legais encadeadas expressam tanto o crescimento da produção nacional de biodiesel, como a boa aceitação do mercado a introdução desse combustível na matriz energética brasileira.

# 7 Boilover

## 7.1 Histórico

Dentre os possíveis cenários acidentais envolvendo tanques de armazenamento de líquidos inflamáveis, destaca-se o *boilover* – considerado um dos mais agressivos que podem ocorrer. Mais de 40 ocorrências de *boilover* foram registradas em todo o mundo desde o fim do século XIX (MICHAËLIS, 2008). Estas foram causadoras de mortes de civis e bombeiros, perdas financeiras e destruição de dezenas de instalações industriais.

Entre os mais antigos e bem documentados casos de *boilover* está o de Colegrove (Pensilvânia) em 1892 (Figura 7.1). Durante uma tempestade dois tanques de teto fixo – de um total de sete contendo petróleo cru com diâmetro aproximado de 25m – foram atingidos por descargas atmosféricas, dando início ao incêndio. O combustível em chamas alcançou uma distância de 150m, destruindo todo o complexo e ainda algumas edificações agrícolas, duas pessoas foram mortas (MICHAËLIS, 2008).



Figura 7.1: Tanque de petróleo cru em chamas no boilover de Colegrove. Fonte: MICHAELIS, 2008.

Um dos mais severos *boilovers* ocorreu em Tacoa, Venezuela, em 1982. Ele causou a morte de mais de 150 pessoas, entre funcionários, bombeiros e moradores dos arredores que estavam muito próximos aos tanques em chama. As equipes não tinham conhecimento suficiente sobre *boilover*, não estando preparadas para essa situação (IFW, 2014). O tanque que explodiu era de teto fixo de 55m de diâmetro, projetando combustível a mais de 300m de distância.

Outro caso de interesse ocorreu em Milford Haven, Reino Unido, em 1983 (Figura 7.2). Localizada a aproximadamente 90m do tanque de petróleo, havia um *flare*. Sabe-se que o teto flutuante desse tanque apresentava falhas devido à fadiga causada pelos fortes ventos da região, permitindo que uma pequena quantidade do fluido se acumulasse sobre ele. As investigações indicam que partículas inflamadas provenientes da chaminé tenham incendiado os vapores sobre o tanque. Após 12 horas de incêndio na superfície, ocorreu o primeiro *boilover*, e duas horas depois um segundo *boilover* aconteceu. Não houve feridos graves, mas o tanque incendiado e dois outros adjacentes ficaram destruídos (MICHAËLIS, 2008).



Figura 7.2: Combate ao incêndio em Milford Haven. Fonte: MICHAËLIS, 2008.

Outros casos estão descritos na Tabela 7.1. Observam-se registros em regiões geográficas diversas, assim como variadas causas, desde descargas atmosféricas (mais

frequente) até falta/falha de manutenção – como em Milford Haven. Praticamente em todos os eventos ocorrem perdas de vidas, evidenciando sua letalidade.

Ano	Local	Indústria	Causa	Perdas
1892	EUA - Pensilvânia	Estação de Armazenamento e Bombeamento	Ignição por descarga de raio.	I. Duas pessoas mortas. II. Tanques e edifícios agrícolas completamente destruídos.
1955	Japão - Yokkaichi	Daikyo Oil Refinery	Não Identificada.	<ul> <li>I. Muitos bombeiros mortos e feridos.</li> <li>II. Cinco tanques destruídos, 9.500 m<sup>3</sup> de combustível queimados, edifício de escritórios da refinaria devastados pelo fogo.</li> </ul>
1971	Polônia	Czechowice- Dziedzice Refinery	Queda de raio.	<ul> <li>I. Mais de 30 mortes devidas ao <i>boilover</i> e aproximadamente cem feridos.</li> <li>II. Tanques destruídos.</li> </ul>
1982	Venezuela - Caracas	Usina Termelétrica	Explosão de uma mistura de vapor e aerossol de óleo combustível.	<ul> <li>I. Mais de 150 pessoas mortas e 500 feridas.</li> <li>II. Unidades da usina, 70 habitações e 60 veículos destruídos.</li> </ul>
1983	Reino Unido - Milford Haven	Amoco Refinery	Ignição por particulado de queima proveniente de uma chaminé próxima.	<ul> <li>I. Seis bombeiros feridos.</li> <li>II. Dois tanques severamente danificados e um terceiro danificado por fora.</li> </ul>
1986	Grécia - Thessaloniki	Terminal de Petróleo	Incêndio no dique por ignição causada em operação de manutenção.	<ul><li>I. Uma morte e sete bombeiros feridos.</li><li>II. Dez tanques severamente danificados.</li></ul>
2005	Argélia - Skikda	Terminal de Petróleo	Ignição de vapores de petróleo, liberados durante o carregamento do tanque, por um carro passando em via próxima.	<ul> <li>I. Morte dos dois ocupantes do carro e sete bombeiros feridos.</li> <li>II. Dois tanques e cinco caminhões de bombeiro destruídos, prédios incendiados.</li> </ul>

Tabela 7.1: Lista de alguns boilovers bem documentados da historia. Fonte: dados de MICHAELIS, 2008.

A gravidade do fenômeno de *boilover* esta intimamente ligada a sua imprevisibilidade. O fluido combustível pode passar muitas horas em chamas antes que a explosão ocorra – muitas vezes nem mesmo ocorre explosão. Da mesma forma, é impossível prever com bom grau de certeza a intensidade da explosão e a abrangência espacial que as projeções alcançarão. Essa imprevisibilidade dificulta o estabelecimento preciso da distância de segurança para bombeiros e outras pessoas que possam estar nas proximidades do incêndio.

Por conta disso, muitos estudos foram feitos ao longo dos anos para entender o fenômeno e reduzir os seus danos. Diferentes parâmetros que podem influenciar a ocorrência ou a intensidade do *boilover* foram analisados em pesquisas anteriores.

Diversas pesquisas analisaram o efeito do vento, da espessura da subcamada de água, e da adição de partículas sólidas flutuantes ao combustível sobre o *boilover*. Os principais resultados mostram que o vento aumenta a velocidade de combustão e a radiação emitida. Por outro lado, a espessura da subcamada de água, a partir de certo ponto, não tem efeito significante sobre o *boilover*. Já a adição de partículas flutuantes pode causar efeitos adversos sobre o *boilover*, aumentando a velocidade de combustão e a radiação emitida, mas podendo também retardar a ocorrência do *boilover*. Por isso, esse sistema deve ser dimensionado com cautela.

Um fator sobre o qual ainda não há resultados conclusivos é o efeito de sistemas de resfriamento ao redor do tanque durante um incêndio.

## 7.2 Princípio Básico do Boilover

O *boilover é* também chamado de ebulição turbilhonar brasileiros, tais quais Instruções Técnicas e Normas de Procedimento Técnico dos Corpos de Bombeiros de diversos Estados.

Ele consiste em uma violenta e inesperada projeção de gotículas em chamas do fluido combustível devido à abrupta evaporação de água acumulada no fundo do tanque. Como resultado, tem-se uma ampliação do incêndio e a formação de uma enorme bola de fogo sobre o tanque (LABOUREUR, 2012).

Quando um incêndio atinge a superfície do fluido combustível armazenado, ocorre a formação de uma camada isotérmica quente, chamada de *hotzone*. Sua formação ainda não tem explicações conclusivas, mas acredita-se que esteja relacionada a processos de destilação do fluido (LABOUREUR, 2012). Os resíduos mais pesados da combustão tendem a descer em direção ao fundo do tanque. Estes vão aquecendo os outros

componentes no percurso e vaporizando as frações mais leves do hidrocarboneto que sobem em direção à superfície, alimentando a combustão (MICHAËLIS, 2008). Essa corrente convectiva ocasiona a formação de uma região do fluido de temperatura e composição praticamente homogênea. Observa-se então que o principal critério para o surgimento e propagação de uma *hotzone* é que o fluido incendiado apresente uma larga faixa de temperaturas de ebulição, em decorrência da presença de grande número de componentes com densidades variadas (LABOUREUR, 2012).

O movimento de propagação da *hotzone* em direção ao fundo do tanque é conhecido como onda de calor ou *heatwave*. A velocidade da *heatwave* é superior à velocidade de combustão do fluido, assim a extensão da *hotzone* aumenta com o tempo até que ela atinja a subcamada de água no fundo do reservatório. Dessa forma, no momento do encontro ainda há uma boa parcela de combustível não carbonizado que poderá ser expelido do tanque. A *hotzone* atinge temperaturas superiores à temperatura de ebulição da água, o que faz com que quando a camada quente e a de água se encontrem, a segunda seja imediatamente superaquecida e transforme-se em vapor (LABOUREUR, 2012).

O aumento de volume e a redução da densidade, que pode ser até 2000 vezes menor (MICHAËLIS, 2008), decorrente da mudança de fase da água ocasionam um efeito pistão, empurrando o fluido combustível em chama para fora do tanque num movimento de projeção ascendente violento (SHELLEY, 2008). Isso é o que gera a enorme bola de fogo que caracteriza o *boilover*.

A Figura 7.3 representa esquematicamente a sequencia dos eventos que culminam em um *boilover*.



Figura 7.3: Sequência esquemática de um boilover.

A água presente nessa fina subcamada pode ter diversas origens. Na maior parte das vezes trata-se simplesmente da decantação da água naturalmente presente no fluido, que após certo tempo de armazenamento se acumula no fundo do tanque em razão de sua maior densidade. Em outros casos, uma impermeabilização ou vedação inadequada do tanque permite que ocorra a infiltração da agua da chuva ou do solo no mesmo. A água também pode ter entrada acidental nas estruturas de armazenagem por ser incorretamente manuseada nas proximidades destas em operações de lavagem, por exemplo (LOBO, 2002). Além disso, pode ser proveniente das operações para extinguir o incêndio em curso.

A partir da descrição do fenômeno de *boilover*, alguns fatores principais que influenciam nas características deste podem ser deduzidos:

- ✓ Composição do combustível
- ✓ Espessura da subcamada de agua
- ✓ Intensidade e duração do fogo das chamas
- ✓ Condições ambientais do local

#### 7.2.1 As fases do *boilover*

O desenvolvimento completo de um *boilover* pode ser dividido em três períodos com características distintas, iniciando-se pela ignição do combustível e indo até o total consumo do mesmo após o *boilover*. Esses períodos são (LABOUREUR, 2012):

- 1°) Quasi-steady (semi-estável): Começa com a ignição da superfície do fluido. A queima é regular com pouca ou nenhuma influência da subcamada de água. O fogo apresenta características estáveis, como a velocidade de combustão e o tamanho das chamas. Durante esse período a subcamada de água é progressivamente aquecida.
- 2°) Premonitory (premonitório): Conforme a temperatura da água se aproxima do ponto de ebulição, algumas bolhas de vapor se formam na interface entre o combustível e água. Elas se soltam e atravessam o fluido emergindo pela superfície como bolhas de combustível e água. A queima dessas bolhas em contato com a chama emite um som crepitante típico.
- 3°) Boilover: Inicia-se quando a vaporização da água é forte o suficiente para expelir o combustível para fora do tanque. As chamas aumentam rápida e significativamente emitindo um som ainda mais alto do que na fase anterior.

#### 7.2.2 Cenários de boilover

Apesar de ser um fenômeno com aspectos e elementos bem marcantes, um estudo aprofundado permite separa-lo em categorias ainda mais específicas. MICHAËLIS (2008) subdivide o *boilover* em quatro configurações que influenciam o tempo para o início e a violência com que este ocorre.

- 1°) Incêndio na superfície unicamente: A onda de calor gerada pela queima do combustível é a única contribuição à ocorrência do *boilover*, e as únicas consequências térmicas são devidas a bola de fogo que caracteriza a explosão.
- 2°) Incêndio na superfície e incêndio de dique simultâneos: Quando acontecem ao mesmo tempo, há contribuição de dois fenômenos de transferência de calor: condução de calor a partir do dique para as paredes do tanque e em seguida para o hidrocarboneto em seu interior; e transferência pela de calor pela *heatwave* até

a água do fundo. Essa combinação reduz o tempo para que o *boilover* tenha início.

- 3°) Incêndio de dique seguido de incêndio na superfície: Como visto anteriormente, um incêndio no dique pode evoluir para um incêndio na superfície. Nesse caso, antes da formação da *heatwave*, o fluido e a água já foram aquecidos e uma parte do primeiro já destilou. Como consequência a temperatura da *heatwave* será maior quando esta se formar.
- 4°) Boilover de incêndio na superfície, seguido de incêndio no dique, gerando um segundo boilover no dique: Muitas vezes usa-se agua para resfriar as paredes do tanque durante um incêndio. Parte dessa água se acumula no dique externo ao vaso. Quando o boilover ocorre, o tanque se fratura e o fluido quente escapa cobrindo a água do dique. Rapidamente forma-se a heatwave nessa região dando origem a um segundo boilover que pode espalhar ainda mais o incêndio. Esse é o cenário mais extremo, pois os danos podem ser potencializados. Ele foi observado no boilover de Skikda, Argélia.

### 7.2.3 Fenômenos semelhantes

Além do *boilover*, quando se discutem as consequências da interação entre uma camada ou fluxo de água e o fluido combustível no interior de um tanque, outros dois eventos distintos de ejeção de fluido também podem ocorrer. São eles: *slopover* e *frothover*.

- ✓ *Slopover*: pode acontecer quando água é aplicada diretamente sobre a superfície já inflamada do fluido, ela afunda no fluido quente e vaporiza-se expelindo o combustível para fora do tanque (CASAL, 2008).
- Frothover: é similar ao boilover, no entanto a vaporização da água ocorre mais suavemente e as bolhas de vapor fazem com que o tanque transborde. Esse fenômeno é mais associado à ausência de fogo, como por exemplo quando asfalto quente é adicionado a um tanque contendo uma camada interna de água (CASAL, 2008).

## 7.3 Condições Necessárias

Baseado nos princípios básicos do fenômeno de *boilover*, são definidos alguns eventos que, em sequência, levam a sua ocorrência. Assim, MICHAËLIS (2008) propôs uma Árvore de Falhas (FTA) do *boilover*, representada na Figura 7.4.

A Árvore de Falhas (*FTA – Fault Tree Analysis*) é uma técnica dedutiva que permite investigar as relações causa-efeito da ocorrência de estados pré-identificados indesejados do sistema. Tal estado, chamado evento de topo, está associado ao comportamento anormal do sistema, causado por uma falha do equipamento, erros humanos e/ou por perturbações externas (SAKURADA, 2001) – neste estudo, o *boilover* é o evento de topo.

Os três ramos principais referem-se à presença de água no fundo (azul), ocorrência de um incêndio na superfície do combustível (cinza) e formação e propagação da *heatwave* (amarelo). Esses fatores em conjunto são necessários para que o *boilover* aconteça. A ausência de algum desses três fatores impossibilitará a ocorrência do *boilover*. Assim, constata-se que para que o fenômeno seja evitado, pelo menos um desses eixos deve ser trabalhado.

Uma das formas mais eficientes de prevenir o *boilover* é evitar o acumulo de água no fundo do tanque, principalmente utilizando sistemas eficientes de drenagem e vedação do tanque. A outra é impedir que o incêndio tome toda a superfície do tanque, evitando por exemplo descuidos que possam gerar fontes de ignição próximas ao tanque, e mantendo sistemas de para-raios em boas condições. Além disso, pode-se ainda prever meios para evitar que um incêndio já estável perdure por muito tempo, através dos métodos de combate a incêndios, e assim a propagação da *heatwave* será controlada.



Figura 7.4: Árvore de Falhas de um boilover. Fonte: adaptado de MICHAELIS, 2008

# 8 Metodologia

# 8.1 Compostos estudados

Os combustíveis utilizados para reproduzir os incêndios em poça (*pool fires*) e *boilovers* neste estudo foram fornecidos pelo National Research Institute of Fire and Disaster – NRIFD, Tóquio. Conforme mencionado, foram utilizados petróleo bruto, diesel de petróleo e biodiesel.

O petróleo bruto utilizado foi do tipo *Arabian Light*, proveniente da companhia japonesa Idemitsu Oil. O diesel empregado é aquele consumido comercialmente no Japão. O biodiesel por sua vez trata-se de óleo vegetal reciclado obtido de instituições governamentais japonesas.

A densidade e o ponto de fulgor característicos destes compostos são apresentados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1: Características dos compostos utilizados f	fornecidas pelo laboratório.
--------------------------------------------------------	------------------------------

	Petróleo Bruto	Diesel de Petróleo	Biodiesel
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	870	890	883
Flash Point (°C)	-20	70	198

# 8.2 Materiais

As sequências de experimentos foram feitas em recipientes metálicos de base circular com dois diâmetros distintos. O volume de combustível incendiado, bem como de água de fundo nas reproduções de *boilover*, foram adaptados aos diâmetros dos recipientes. Essas medidas estão sintetizadas na Tabela 8.2.

Tabela 8.2: Principais dimensões e medidas dos materiais e fluidos utilizados.

Recipientes	Diâmetro	Altura de Combustível	Volume de combustível	Volume da Subcamada de Agua	
Tipo 1	90 mm	10 mm	60 ml	5 ml	
Tipo 2	150 mm	23 mm	400 ml	35 ml	

Os experimentos foram conduzidos em uma sala fechada no NRIFD com dimensões aproximadas de 20m<sup>2</sup> por 4m de altura. Para as medições, foram utilizados uma balança, dois medidores de radiação térmica (radiômetros) e dois termopares. Esses equipamentos serão especificados no item 8.4. A configuração esquemática geral dos experimentos esta representada na Figura 8.1. Nela podemos observar as distâncias 7D e 10D medidas em função do diâmetro D do recipiente utilizado.



Figura 8.1: Configuração esquemática dos experimentos conduzidos e os principais equipamentos.

Além destes, outros materiais acessórios foram utilizados para elaborar os esquemas de reprodução do resfriamento dos tanques, mas suas dimensões são dispensáveis para compreensão dos resultados.

A Figura 8.2 exibe uma fotografia do ambiente onde os experimentos foram conduzidos. Nela é possível identificar os dois radiômetros, garrafas com combustíveis (petróleo bruto, diesel de petróleo e metanol – da esquerda para direita), os recipientes metálicos descritos na Tabela 8.2, o posicionamento dos termopares, um cronômetro, entre outros.



Figura 8.2: Fotografia de alguns aparatos utilizados para os experimentos.

# 8.3 Cenários

A fim de observar e comparar diferentes aspectos da queima dos três fluidos selecionados, alguns cenários de incêndios na superfície distintos foram reproduzidos. Almejava-se especialmente elaborar sistemas que atendessem as condições para *boilover*, fenômeno ao qual se dedica este estudo.

- I. Recipiente contendo combustível: configuração mais simples, para que a queima estável dos fluidos pudesse ser observada (Figura 8.3).
- II. Recipiente contendo combustível e subcamada de água: essa configuração atende as condições de *boilover*, tornando possível a comparação com o cenário anterior (Figura 8.3).



Figura 8.3: Esquema dos Cenários I e II.

- III. Com sistema de resfriamento: ambas as configurações anteriores foram reproduzidas considerando também o efeito do resfriamento das paredes do recipiente. Duas formas de resfriamento foram empregadas (Figura 8.4):
  - a. Estática: o recipiente principal foi posicionado dentro de um vaso mais amplo contendo água inicialmente a 24°C.
  - b. Corrente: o recipiente principal foi posicionado dentro de um recipiente mais amplo pelo qual passava um fluxo de água constante de 465 ml/min, mantendo assim a temperatura externa praticamente constante em 24°C.

Foram utilizadas no decorrer do estudo as referências III- $a_1$  e III- $b_1$  para resfriamentos de Cenário I, ou seja, em que não há subcamada de água; e III- $a_2$  e III- $b_2$  para resfriamentos de Cenário II, em que há presença da subcamada de água.



Figura 8.4: Esquemas do Cenário III - dois diferentes tipos de resfriamento.

# 8.4 Medições e Análises

Cada um dos experimentos foi caracterizado segundo uma série de parâmetros. Assim foi possível comparar os diferentes cenários, a combustão de diferentes tipos de combustíveis, e ainda avaliar os resultados de acordo com estudos precedentes. Foram elaboradas duplicatas dos experimentos realizados no recipiente menor (9mm de diâmetro), para melhorar a acurácia das medições. Por outro lado, por limitação de tempo e material, não foram realizadas duplicatas para experimentos empregando o recipiente maior.

#### 8.4.1 Cálculo da propensão ao boilover

Um dos fatores que influencia o fenômeno de *boilover* é o tipo de fluido estocado. Algumas características do combustível revelam o maior ou menor potencial para que um incêndio evolua para um *boilover*. Em 1992 foi desenvolvido o índice PBO (*Propensity foi Boilover*), até hoje o único critério matemático para definir fluidos com capacidade física de *boilover* (MICHAËLIS, 2008).

A formulação mais aceita para o PBO é (INERIS, 2003):

$$PBO = \sqrt[3]{\left[\left(1 - \frac{393}{T_{boil}}\right) \left(\frac{\Delta T_{boil}}{60}\right)^2 \left(\frac{\nu_{HC}}{0,73}\right)\right]}$$

Onde:

 $T_{boil}$  é o ponto médio de ebulição do hidrocarboneto, em K  $\Delta T_{boil}$  é a faixa de pontos de ebulição a partir da temperatura de 393K  $v_{HC}$  é a viscosidade cinemática do hidrocarboneto a temperatura de 393K, St<sup>1</sup>

em cSt<sup>1</sup>

Os dados necessários ao cálculo do PBO serão obtidos da literatura já que não puderam ser medidos no laboratório para as amostras utilizadas.

Segundo esse critério, hidrocarbonetos com PBO inferior a 0,6 não apresentam risco de *boilover*. No entanto, esse resultado deve ser usado com cautela, já que foi desenvolvido unicamente de forma empírica, baseando-se em eventos passados (INERIS, 2003).

 $<sup>^{1}</sup>$  cSt: centistokes, sendo 100 cSt equivalente a 1 cm<sup>2</sup>/s.

### 8.4.2 Velocidade de combustão média

A velocidade de combustão ( $V_c$ ) é a taxa na qual o combustível é consumido durante o processo. Ela foi medida através da redução de massa de combustível no recipiente, em kg/m<sup>2</sup>s, sendo esta a velocidade mássica de combustão ( $Vm_c$ ). Para tanto, uma balança foi posicionada sob o recipiente contendo o composto em chamas, e a redução de massa foi registrada durante os cinco primeiros minutos de queima, ou seja, na fase semi-estável.

Há duas formas de expressar a velocidade de combustão:

- 1) Em função da regressão de mássica de combustível, sendo conhecida como velocidade mássica de combustão  $Vm_c$ , dada em kg/s.m<sup>2</sup>.
- 2) Em função da regressão da altura do combustível estocado, chamada simplesmente de velocidade de combustão  $V_c$ , e dada geralmente em mm/min.

A segunda forma é a mais comumente encontrada na literatura, no entanto sua obtenção direta é mais complexa. Através das medidas da velocidade mássica de combustão  $Vm_c$ , obtidas como descrito, calculou-se também a velocidade de combustão  $V_c$  utilizando a densidade do composto:

$$V_c = \frac{Vm_c}{d} \times 6 \times 10^3$$

Onde:

 $V_c$  é a velocidade de combustão (mm/min)  $Vm_c$  é a velocidade mássica de combustão (kg/m<sup>2</sup>s) d é a densidade do composto (kg/m<sup>3</sup>)

Visando minimizar os efeitos da variação da velocidade de combustão durante a queima, foi calculada a velocidade de combustão média ( $V_{cm}$ ). Ela é a média das  $V_c$  de cada minuto.

A análise dos resultados compreendeu principalmente a redução da  $V_{cm}$  nos diferentes cenários de resfriamento, segundo a fórmula:

$$RV_{cm} = \frac{V_{cm1} - V_{cm2}}{V_{cm1}}$$

Onde:

RV<sub>cm</sub> é a redução percentual da velocidade média de combustão

 $V_{cm1}$  é a velocidade de combustão média sem resfriamento (mm/min)

 $V_{cm2}$  é a velocidade de combustão média com resfriamento das paredes do vaso (mm/min)

A perda de massa foi registrada utilizando uma balança da marca *Shimadzu* com carga máxima de  $500g \pm 0.01g$ .

Esta medição foi feita para os três combustíveis estudados em diferentes cenários de queima (com ou sem resfriamento das paredes do recipiente). A configuração esquemática da medição da massa de combustível para o caso do resfriamento estático está representada na Figura 8.5.



Figura 8.5: Exemplo de esquema de medição da evolução da massa de combustível ao longo do tempo.

### 8.4.3 Radiação Térmica

A radiação térmica foi medida em kW/m<sup>2</sup> por radiômetros do tipo termopilha com amplo campo de visão. Esses radiômetros estavam conectados a um módulo de aquisição de dados que registrava a radiação a cada segundo, alimentando planilha eletrônica.

Foram utilizados dois radiômetros posicionados na mesma altura do recipiente onde o combustível foi queimado, porém com distâncias distintas (Figura 8.6):

- a) Sete vezes o diâmetro a partir do centro do recipiente (L=7D).
- b) Dez vezes o diâmetro a partir do centro do recipiente (L=10D).



Figura 8.6: Vista superior do esquema de localização dos radiômetros durante os experimentos.

A partir das medidas de radiação, os experimentos feitos foram comparados em relação a três parâmetros: violência do *boilover*, duração do *boilover* e tempo até a ocorrência do *boilover*.

#### 8.4.3.1 Violência do boilover

KOSEKI *et al.* (2006, 2004) analisou a relação entre a radiação média durante a fase semi-estável e a radiação máxima durante a queima – registrada no *boilover*. No estudo aqui desenvolvido propõe-se que essa relação seja definida como uma variável adimensional, denominada "violência do *boilover*". Trata-se da razão entre o pico de radiação na fase de *boilover* e a radiação média na fase semi-estável:

Violência do boilover =  $\frac{pico \ de \ radiaçao \ (boilover)}{radiaçao \ média \ (semi - estável)}$ 

Como, em cenários acidentais reais, um dos objetivos do resfriamento dos tanques é reduzir a violência do *boilover*, a análise desse parâmetro conduz também à comparação entre a violência nos cenários com e sem resfriamento, para cada um dos combustíveis estudados. A redução percentual da violência do *boilover* também pode ser obtida:

As análises foram feitas com os dados numéricos obtidos dos radiômetros. Ambas as distâncias forneceram resultados semelhantes para o cálculo da violência e da redução, já que são proporcionalmente equivalentes. No entanto, escolheu-se utilizar os dados de radiação medidos a distância L=7D do centro do recipiente para comparações e análises, por serem valores mais expressivos e bem marcados.

#### 8.4.3.2 Duração do boilover

Deseja-se também obter o tempo de duração do fenômeno de *boilover*. Para tal, foi considerado como início do *boilover* o momento em que a radiação cresce de modo considerável e brusco. O fim é marcado pelo decrescimento da radiação medida.

Para a definição dos valores desse parâmetro foram empregados os dados medidos a distância L=7D do centro do recipiente.

#### 8.4.3.3 Tempo até a ocorrência do boilover

O tempo até o início do *boilover* é o espaço de tempo entre o início da combustão do composto e o fim da fase semi-estável, momento de início do boilover. Esse parâmetro é especialmente interessante para mensurar o atraso que pode ser obtido através do resfriamento das paredes dos recipientes.

A análise deste parâmetro foi feita utilizando os dados medidos a distância L=7D do centro do recipiente.

#### 8.4.4 Temperatura

A medição de temperatura foi feita utilizando dois termopares Tipo-K. Esses medidores são os mais comumente empregados, especialmente pela larga faixa de temperaturas que podem captar (Thermometrics Corp., 2014). Da mesma forma que os radiômetros, estavam conectados ao modulo de aquisição de dados que registrava a temperatura a cada segundo.

As extremidades dos termopares foram posicionadas em dois locais do sistema (Figura 8.7):

- a) No centro do recipiente contendo o combustível:
  - a. Na altura da interface água-combustível.
  - b. Ou, nos experimentos em que não havia subcamada de água, próximo ao fundo do recipiente.
- b) No exterior do recipiente:
  - a. Próximo a ele, nos sistemas sem resfriamento.
  - b. Dentro da agua de resfriamento nos arredores do recipiente.



Figura 8.7: Vista frontal e superior dos esquemas de medição de temperatura.

Os experimentos foram comparados tendo como base dois parâmetros dependentes dos dados de temperatura: velocidade da *heatwave* (onda de calor) e temperatura máxima alcançada.

### 8.4.4.1 Velocidade da heatwave

A velocidade da *heatwave* é definida como a distância percorrida por ela através do combustível em direção ao fundo do recipiente por unidade de tempo (mm/s).

A *hotzone* se forma na superfície do fluido, a partir de onde a *heatwave* começa a se propagar. Define-se o instante em que ela atinge a extremidade do termopar como o momento em que a temperatura medida aumenta bruscamente, essa distância equivale à altura de combustível dentro do recipiente. Calcula-se essa velocidade pela fórmula:

$$Vhw = \frac{altura \ do \ combustivel}{tempo \ at \acute{e} \ extremidade \ do \ termopar}$$

Onde:

Vhw é a velocidade da heatwave, em mm/min

Este parâmetro é utilizado para que o fenômeno do avanço da *heatwave* seja melhor visualizado. Assim foi possível observar também a influência do resfriamento das paredes do recipiente.

A metodologia de análise desse parâmetro foi baseada nos dados numéricos obtidos dos termopares.

#### 8.4.4.2 Temperatura máxima alcançada

As temperaturas máximas alcançadas durante o incêndio na superfície e durante o *boilover* foram analisadas. Esses dados foram obtidos pelo termopar posicionado dentro do recipiente com o combustível.

A redução percentual da temperatura máxima também foi comparada entre os diferentes cenários e combustíveis utilizados:

$$Reduçao Temperatura = \frac{temp. antes - temp. depois}{temp. antes}$$

# 9 Resultados e Discussão

## 9.1 Cálculo da Propensão ao Boilover

Utilizando a equação proposta por MICHAELIS (2008), calculou-se o PBO das três substâncias analisadas. Ressalta-se que a viscosidade cinemática requerida pela formula deve ser à temperatura de 393K, ou seja, não é a viscosidade mais comumente fornecida, em geral dada para valores inferiores à 313K (40°C). Por isso, esta foi obtida a partir de gráficos que expressam a relação entre viscosidade cinemática e temperatura, podendo apresentar pequenas variações dependendo da literatura usada.

Da mesma forma, a faixa de pontos de ebulição dos combustíveis apresenta algumas variações de acordo com a fonte de informação, sendo mais precisa quando é medida Para uma amostra específica. Os dados aqui apresentados foram obtidos da literatura.

Os resultados dos cálculos para o petróleo bruto, diesel e biodiesel analisados, bem como os valores das variáveis do cálculo, são apresentados na Tabela 9.1.

		Petróleo	Diesel	Biodiesel
ν <sub>ΗC</sub>	Viscosidade Cinemática à 393K (cSt)	1,9 <sup>2</sup>	0,82 <sup>3</sup>	1,63 <sup>4</sup>
T <sub>boil</sub>	Ponto Médio de Ebulição (K)	853	533	658
$\Delta T_{boil}$	Faixa de Pontos de Ebulição (K)	623 - 1083 <sup>5</sup>	436 - 630 <sup>6</sup>	643 - 673 <sup>7</sup>
$\Delta T_{boil}$	Variação da Faixa de Pontos de Ebulição (K)	460	194	30
PBO	Propensity for Boilover	4,4	1,5	0,6

Tabela 9.1: Dados utilizados no cálculo do PBO e resultados finais para os três compostos.

O petróleo é o combustível que apresenta maior PBO, sendo três vezes superior ao PBO do diesel, e mais do que oito vezes superior ao do biodiesel. Pode-se atribuir essa diferença a larga faixa de pontos de ebulição que apresenta, por conter hidrocarbonetos com diversos tamanhos de cadeia. Ademais, sendo essas cadeias mais pesadas do que as

<sup>5</sup> Fonte: PILLON, 2008, CHASIB, 2011.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fonte: SANTANA, 2005.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fonte: Curva da relação temperatura x viscosidade para o diesel segundo ASTM.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Fonte: Curva da relação temperatura x viscosidade para o biodiesel segundo ASTM.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Fonte: IARC, 1989.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Fonte: KOSEKI et al., 2012.

que compõem o diesel e o biodiesel, o ponto médio de ebulição do petróleo também é o maior dentre os três.

O diesel, apesar da baixa viscosidade cinemática se comparado com os outros dois fluidos, apresenta PBO relevante. Analisando os dados, esse valor é fortemente atribuído à faixa de pontos de ebulição que caracteriza sua composição.

Já o biodiesel, apresenta a composição mais homogênea, vide a faixa de apenas 30K entre o maior e menor ponto de ebulição. Segundo INERIS (2003) a menor faixa propensa a formação de *boilover* seria de 60K (equivalente a 60°C). No entanto, a alta viscosidade do biodiesel, duas vezes superior a do diesel, e o seu ponto médio de ebulição, contribuem fortemente para o aumento do PBO.

Conforme mencionado, para que um combustível seja matematicamente propenso ao fenômeno de *boilover*, seu PBO deve ser superior a 0,6. Assim, todos os três fluidos estão enquadrados no grupo de possíveis formadores de *boilover*. O petróleo e o diesel apresentam valores bem superiores ao limite, enquanto o biodiesel encontra-se no limite, sendo por isso, em tese, o combustível com menor propensão ao desenvolvimento de *boilover*.

## 9.2 Velocidade de Combustão

Foram realizadas medições das velocidades de combustão em incêndios em poças dos três compostos estudados. No entanto, essa medição foi feita apenas para cenários sem condições de *boilover* por medida de segurança, já que os dados foram registrados manualmente a curta distância. A Figura 9.1 ilustra um dos experimentos de medição da velocidade de combustão.



Figura 9.1: Imagem da medição de velocidade de combustão de experimento em Cenário III-b<sub>1</sub>.

### 9.2.1 Petróleo Bruto

Foram realizados seis experimentos para medir a velocidade mássica de combustão do petróleo bruto. Dois deles utilizando o recipiente de 90mm de diâmetro, e quatro com o recipiente maior, de 150mm de diâmetro, conforme a Tabela 9.2.

Tabela 9.2: Experimentos par	a medir a velocidade	mássica de combustão	o utilizando petróleo bruto.
------------------------------	----------------------	----------------------	------------------------------

Diâmetro do recipiente	Cenários	Ref.
90 mm	Ι	1
90 mm	III-a <sub>1</sub>	2
150 mm	Ι	3
150 mm	III-a <sub>1</sub>	4
150 mm	III-a <sub>1</sub> <sup>8</sup>	5
150 mm	III-b <sub>1</sub>	6

Observa-se que para ambos os recipientes, há medições da velocidade de combustão sem resfriamento e com resfriamento das paredes.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Unicamente nesse experimento foram adicionados alguns cubos de gelo na água de resfriamento deste experimento.

O gráfico da Figura 9.2 apresenta os resultados dos experimentos para o menor recipiente (ref. 1 e 2). Os valores de velocidade de combustão média estão apresentados no mesmo gráfico.



Figura 9.2: Velocidades de combustão do petróleo nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 90mm.

Embora os valores a cada minuto não tenham se estabilizado, as médias calculadas concordam com dados da literatura. A Figura 9.3 apresenta a relação entre as velocidades de combustão de diversos combustíveis e os diferentes diâmetros de poças experimentais (LABOUREUR, 2012). Embora a curva para o petróleo não esteja presente, as curvas de outros quatro tipos de combustíveis seguem uma mesma tendência, valendo de indicador das faixas de velocidades de combustão mais prováveis. A partir dela, observa-se que os experimentos conduzidos em recipientes de diâmetros de 90mm e 150mm, como no presente estudo, encontram-se no limite entre o regime de laminar e de transição. Baseando-se no gráfico da Figura 9.3, consideram-se esperados valores de velocidade de combustão entre 0,6 mm/min e 1,8 mm/min para os diâmetros de recipientes empregados no presente estudo. Ambas as velocidades de combustão médias medidas localizam-se dentro desta faixa (Figura 9.2).



Figura 9.3: Relação entre velocidade de combustão e diâmetro da poça para diferentes hidrocarbonetos. Fonte: LABOUREUR, 2012.

A velocidade de combustão média do Cenário I é de 0,916 mm/min, enquanto que a do Cenário III –  $a_1$  é de 0,795 mm/min. Isso representa uma redução de 13% no consumo do combustível pelas chamas, devido unicamente ao resfriamento das paredes do recipiente com água estática.

Como mostrado anteriormente, quatro medições foram feitas com o recipiente de 150mm de diâmetro (ref. 3 a 6), sendo três com cenários de resfriamento. Os resultados são apresentados na Figura 9.4. Da mesma forma que para o recipiente menor, os valores de velocidade de combustão média obtidos estão dentro da faixa indicada na literatura.

A maior velocidade foi observada no cenário de queima em que não há resfriamento (Cenário I), com 0,844 mm/min, e acentuada tendência crescente. Por outro lado, a menor velocidade foi obtida para o cenário com resfriamento por água corrente (Cenário III-b<sub>1</sub>), cujo valor foi de 0,640 mm/min.

As velocidades médias diminuem continuamente conforme o sistema de resfriamento torna-se mais eficiente, O Cenário III-a<sub>1</sub>, (água estática) tem *Vcm* 11% menor; já o Cenário III-a<sub>1</sub>' (água estática com cubos de gelo) reduziu a *Vcm* em 19%; e por último, o Cenário III-b<sub>1</sub> (água corrente) reduziu a taxa de queima em 24%. Este apresenta
comportamento de diminuição contínua da velocidade de combustão desde o terceiro minuto de experimento.



Figura 9.4: Velocidades de combustão do petróleo nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 150mm.

O gráfico da Figura 9.5 apresenta a comparação entre os Cenários I utilizando os dois recipientes. Observa-se que os recipiente de diâmetros de 90mm e 150mm apresentam velocidades de combustão muito próximas, sendo a velocidade média no recipiente maior levemente menor. Isso era esperado, já que os recipientes encontram-se no limite entre o regime laminar e de transição, onde a relação da velocidade de combustão com o diâmetro do vaso é inversamente proporcional para a maioria dos compostos (Figura 9.).

A média da velocidade de combustão para o recipiente de 90mm de diâmetro é de 0,916 mm/min; enquanto que a do recipiente maior é de 0,844 mm/min, 7% menor.



Figura 9.5: Velocidades de combustão do petróleo no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm.

## 9.2.2 Diesel de petróleo

Com o combustível diesel, foram realizados cinco experimento para medição da velocidade de combustão. O Cenário III-a<sub>1</sub>' (resfriamento por água estática e cubos de gelo) não foi empregado, pois o resfriamento com água corrente (Cenário III-b<sub>1</sub>) se mostrou de maior valia. Os experimentos estão listados na Tabela 9.3 e recebem referências de 7 a 11.

Diâmetro do recipiente	Cenários	Ref.
90 mm	Ι	7
90 mm	III-a <sub>1</sub>	8
150 mm	Ι	9
150 mm	III-a <sub>1</sub>	10
150 mm	III-b <sub>1</sub>	11

Tabela 9.3: Experimentos para medir a velocidade mássica de combustão utilizando diesel de petróleo.

Conforme se observa na tabela, dois dos experimentos foram realizados no recipiente de diâmetro 90mm, e serão comparados entre si. Os outros três experimentos empregaram o recipiente maior, e também serão representados em conjunto. Por fim, o Cenário I reproduzido com cada um dos dois recipientes (ref. 7 e 9) será também comparado.

Os resultados dos dois testes com o recipiente de diâmetro de 90mm (ref. 7 e 8) estão apresentados na Figura 9.6, juntamente com as velocidades de combustão médias calculadas. As duas curvas são crescentes, sendo que a do teste com resfriamento das paredes cresce com menor taxa. A *Vcm* para o Cenário I (sem sistema de resfriamento) é de 0,747 mm/min. Com o resfriamento das paredes com água estática, a média é reduzida em 5%, chegando ao valor de 0,707 mm/min. Pode-se afirmar então que essa configuração não foi muito eficiente na redução da *Vcm* em poças de diesel.



Figura 9.6: Velocidades de combustão do diesel nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 90mm.

Na Figura 9.7 está o gráfico dos resultados dos três testes com o recipiente de diâmetro de 150mm (ref. 9 a 11). Os dados do Cenário I (sem resfriamento) e do Cenário III-a<sub>1</sub> (resfriamento por água estática) revelaram-se extremamente próximos. A diferença mais marcante entre eles é que o primeiro cresce a taxa maior do que o segundo no fim das

medições. A configuração de resfriamento por água estática foi responsável por uma redução de apenas 1% na taxa de queima, indo do valor de 0,670 mm/min para 0,661 mm/min.

Por outro lado, o em Cenário III-b<sub>1</sub> (água corrente) apresenta velocidade de combustão média de 0,519 mm/min e tendência de estabilização. Esse valor, se comparado com o Cenário I, representa redução de 23% na *Vcm* do diesel, sendo essa configuração amplamente mais eficiente em desacelerar a *Vcm* desse composto do que a do Cenário III-a<sub>1</sub>.



Figura 9.7: Velocidades de combustão do diesel nos experimentos feitos com recipiente de diâmetro de 150mm.

Da mesma forma que observado nos testes com petróleo, a velocidade de combustão média é superior para a poça de menor diâmetro, com valor de 0,747 mm/min, contra 0,670 mm/min para a poça maior. Ambas apresentam tendência crescente, mas a expectativa, em função da curva do diesel do gráfico da Figura 9.8, é de que essa diferença de 10% reduza-se ainda mais com a estabilização das curvas.



Figura 9.8: Velocidades de combustão do diesel no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm.

### 9.2.3 Biodiesel

Foram realizados os mesmos cinco experimentos com o composto biodiesel. Dois experimentos utilizando o recipiente com diâmetro de 90mm, e três com o recipiente de diâmetro de 150mm. Os experimentos estão listados na Tabela 9.4, e são referenciados de 12 a 16.

Diâmetro do recipiente	Cenários	Ref.
90 mm	Ι	12
90 mm	III-a <sub>1</sub>	13
150 mm	Ι	14
150 mm	III-a <sub>1</sub>	15
150 mm	III-b <sub>1</sub>	16

Tabela 9.4: Experimentos para medir a velocidade mássica de combustão utilizando biodiesel.

Com o menor recipiente foi possível realizar com sucesso apenas o experimento de Cenário I (ref. 12). No caso do Cenário III-a<sub>1</sub> (ref.13), a temperatura necessária para perpetuar a queima não foi alcançada, por isso a chama se extinguia após alguns segundos, ressaltando o alto ponto de fulgor do biodiesel. Foram feitas três tentativas sem sucesso de incendiar a superfície da poça nesse cenário.

O resultado do experimento com o menor recipiente em Cenário I é apresentado na Figura 9.9.



Figura 9.9: Velocidades de combustão do biodiesel no experimento feito com recipiente de diâmetro de 90mm (Cenário I).

Os três experimentos com o recipiente de 150mm de diâmetro foram viáveis, e a queima se estendeu por mais de 5 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 9.10. Similar ao que foi observado para o diesel, as medições para os Cenários I e III-a<sub>1</sub> são muito próximas, havendo redução de *Vcm* de apenas 4%. Neste caso a *Vcm* caiu de 0,513 mm/min para 0,490 mm/min devido ao resfriamento das paredes do vaso por água estática.

Já o resfriamento com água corrente do Cenário III- $b_1$  apresenta *Vcm* notavelmente inferior aos demais cenários. O valor de *Vcm* de 0,222 mm/min calculado é 57% menor

do que no cenário sem nenhum tipo de resfriamento, sendo dessa forma a redução mais expressiva dentre todos os 16 testes realizados.



Figura 9.10: Velocidades de combustão do biodiesel, experimentos com recipiente de diâmetro de 150mm.

A comparação entre a queima em Cenário I empregando os dois recipientes é análoga aos resultados obtidos para os outros dois compostos, petróleo e diesel. No recipiente de 90mm de diâmetro a *Vcm* foi de 0,589 mm/min, enquanto que para o recipiente de 150mm de diâmetro a *Vcm* é de 0,513 mm/min, sendo 13% menor. Esses resultados podem ser observados na Figura 9.11.



Figura 9.11: Velocidades de combustão do biodiesel no Cenário I, para queimas nos recipientes de diâmetro igual a 90mm e 150mm.

### 9.2.4 Comparações

Comparando-se as velocidades de combustão médias calculadas para os três compostos no Cenário I (Figura 9.12), percebe-se que o petróleo é o combustível mais rapidamente consumido por um incêndio de poça. Isto foi observado para ambos os tamanhos de recipientes utilizados. Em contrapartida, o biodiesel é o composto que mais demora a ser consumido pelo fogo. Esta característica relaciona-se provavelmente ao ponto de fulgor – o do petróleo é o mais baixo e o do biodiesel o mais alto – já que ele é um indicativo da facilidade que um combustível tem de entrar em chamas.



Figura 9.12: Velocidade de combustão média dos três compostos para os dois tamanhos de recipiente, no Cenário I.

Uma relação entre a intensidade do *boilover* e a velocidade de combustão é proposta por LABOUREUR (2012). Quanto maior a velocidade de combustão, menos intenso deverá ser o *boilover*. Isso porque a diferença entre a velocidade de combustão e a da *heatwave* será menor, assim no momento da explosão haverá menos combustível para ser ejetado do vaso. Por outro lado, quanto menor a velocidade de combustão, há mais tempo para evitar que o incêndio se agrave tornando-se um *boilover*. Assim, considerando-se um mesmo fluido, o *boilover* do recipiente maior deverá ser mais intenso do que o observado em um recipiente de menor diâmetro.

Os resultados analisados evidenciam a influência do resfriamento das paredes do recipiente. Isso pode ser verificado pela porcentagem de redução da *Vcm* devido a casa sistema de resfriamento (Figura 9.13). O biodiesel mostrou-se o composto mais sensível aos sistemas de resfriamento, enquanto que o diesel foi o que apresentou as menores reduções de velocidade de combustão nos três cenários.



Figura 9.13: Redução percentual da velocidade de combustão média dos três compostos.

Como esperado, o cenário de resfriamento mais eficaz é o com água corrente (III-b<sub>1</sub>). Isso é devido à estabilidade da temperatura da água de resfriamento durante toda a queima. Essa temperatura aumentou, em média, em até quatro vezes no cenário de água estática (III-a<sub>1</sub>), diminuindo a eficiência do resfriamento. Por outro lado, ela é mantida praticamente constante, em torno de 24°C, no Cenário III-b<sub>1</sub>, logo sua eficiência não se altera com o tempo.

# 9.3 Radiação Térmica

Foram realizados 36 experimentos com os três fluidos descritos anteriormente. Novamente utilizaram-se os dois tamanhos de recipientes – o menor com diâmetro de 90mm e o maior com diâmetro de 150mm – nos diferentes cenários propostos. A combustão do petróleo foi reproduzida 14 vezes, a do diesel e do biodiesel 11 vezes cada.

A partir das medidas de radiação, os experimentos feitos foram comparados em relação aos três parâmetros: violência do *boilover*, duração do *boilover* e tempo até a ocorrência do *boilover*.

### 9.3.1 Petróleo

A radiação foi medida pelos dois radiômetros durante todo o tempo de queima em cada um dos 14 experimentos. Dentre os experimentos, dez empregaram o menor recipiente, e quatro, o maior. Assim, todos os cenários foram testados. Destaca-se, porém, que apenas para os testes usando o recipiente menor foram realizadas duplicatas. Os experimentos estão listados e referenciados (Tabela 9.5) de acordo com o diâmetro do recipiente e o cenário de combustão.

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
	Ι	15,2	1
	Ι	14,8	2
	II	5,4	3
	II	6,0	4
90 mm	III-a <sub>1</sub>	12,2	5
	III-a <sub>1</sub>	11,9	6
	III-a <sub>2</sub>	12,5	7
	III-a <sub>2</sub>	13,6	8
	III- $a_1$ '9	12,1	9
	III-a <sub>2</sub> '	12,1	10
150 mm	Ι	35,2	11
	II	11,3	12
	III-b <sub>1</sub>	30,5	13
	III-b <sub>2</sub>	24,8	14

Tabela 9.5: Lista dos 14 experimentos realizados com petróleo para os quais a radiação foi medida.

As Figuras 9.14 e 9.15 apresentam exemplos de gráficos gerados a partir dos dados de radiação medidos na combustão do petróleo. A Figura 9.14 exibe o perfil de queima semi-estável quando as condições básicas para a ocorrência de *boilover* não são atendidas. Neste caso, as chamas cessam quando a totalidade do combustível é consumida. Por outro lado, a Figura 9.15 apresenta o perfil verificado em incêndios de

 $<sup>^{9}</sup>$  Nos cenários III-a<sub>1</sub>' e III-a<sub>2</sub>' havia maior quantidade de água estática no entorno do recipiente (ref. 9 e ref. 10).

superfície que geram *boilover*. A curva apresenta pico de radiação característico deste fenômeno.



Figura 9.14: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 1).



Figura 9.15: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo com condições de *boilover* atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 4).

A radiação emitida durante uma combustão é diretamente associada à velocidade de combustão do fluido e seu poder calorifico. O fato de as radiações medidas serem sempre decrescentes durante a combustão do petróleo indica que, ao longo do tempo, a velocidade de combustão dos experimentos diminui.

Nos cenários em que foram utilizados meios de resfriamento das paredes, algumas particularidades foram observadas nos gráficos. Tanto para o resfriamento por água estática, quando para o por água corrente, a taxa de decrescimento da radiação é superior, como exemplificado pela Figura 9.16. Para o recipiente de 150mm de diâmetro, o resfriamento por água corrente foi utilizado, e isso torna o decrescimento da radiação ainda mais acentuado. Já no caso do recipiente de 90mm de diâmetro a diferença é mais branda – apenas resfriamento estático foi empregado.

Também se observou que no recipiente menor o resfriamento reduziu praticamente pela metade a radiação máxima emitida durante a combustão (Figura 9.17). O mesmo não foi observado para o recipiente de diâmetro de 150mm, para o qual os máximos foram muito próximos (Figura 9.16).



Figura 9.16: Sobreposição da evolução da radiação durante a combustão de petróleo para os Cenários I e IIIb<sub>1</sub> (ref. 11 e 13), recipiente de diâmetro d = 150mm.



Figura 9.17: Sobreposição da evolução da radiação durante a combustão de petróleo para os Cenários I e IIIa<sub>1</sub> (ref. 2 e 5), recipiente de diâmetro d = 90mm.

Em alguns casos – com condições de *boilover* – é observada graficamente uma pequena explosão, ou sequencias de explosões, com picos não tão proeminentes (Figura 9.18). Isso é consequência da amenização causada pelo resfriamento, que mesmo não impedindo o fenômeno, o enfraquece consideravelmente.



Figura 9.18: Evolução da radiação durante a combustão de petróleo com condições de *boilover* atendidas e resfriamento das paredes do recipiente, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 14).

Entre os 14 experimentos feitos com petróleo, sete deles tinham as condições necessárias ao surgimento do *boilover*: o composto, o incêndio na superfície e a subcamada de água. No entanto, o fenômeno foi verificado claramente em apenas quatro. Acredita-se que os cenários de resfriamento foram responsáveis por evitar os outros três possíveis *boilovers*.

#### 9.3.2 Diesel de petróleo

Com o combustível diesel, as radiações foram medidas durante os 11 experimentos realizados. Da mesma forma que para o petróleo, os testes foram feitos com todos os cenários apresentados, e há duplicatas apenas para o recipiente de menor diâmetro. A lista dos experimentos conduzidos esta descrita na Tabela 9.6.

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
	Ι	9,8	15
	Ι	8,4	16
90 mm	Ι	7,7	17
	II	3,7	18
	III-a <sub>1</sub>	17,7	19
	III-a <sub>2</sub>	8,8	20
	III-a <sub>2</sub>	7,2	21
150 mm	Ι	24,8	22
	II	10,4	23
	III-b <sub>1</sub>	49,4	24
	III-b <sub>2</sub>	36,9	25

Tabela 9.6: Lista dos 11 experimentos realizados com diesel para os quais a radiação foi medida.

Diferente do que foi visto anteriormente, os perfis gerados pelos dados de radiação do diesel são sempre crescentes quando os cenários não contemplam sistemas de resfriamento. Todos os casos de Cenário I apresentam pico de radiação próximo ao fim da queima. Eles, no entanto, não se assemelham a um *boilover*, pois são gradativos e não chegam a ir muito além da fase mais estável da queima. As Figuras 9.19 e 9.20 ilustram essa tendência de aumento da radiação, bem como os picos.

Observa-se ainda que no caso do recipiente de 150mm de diâmetro o pico se assemelha muito ao que ocorre em uma explosão, apesar de manter-se alto por apenas alguns segundos. Esse perfil de emissão de radiação crescente significa que um incêndio de diesel pode ser altamente destrutivo se não for controlado a tempo.



Figura 9.19: Evolução da radiação durante a combustão de diesel, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 16).



Figura 9.20: Evolução da radiação durante a combustão de diesel, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 22).

Apesar da diferença nos perfis de radiação dos cenários sem resfriamento e condições para o *boilover* (Cenário I), os gráficos elaborados durante a queima com resfriamento das paredes nos Cenários III- $a_1$  e III- $b_1$  apresentam o mesmo comportamento decrescente que os da combustão do petróleo (Figura 9.21). Por outro lado, a velocidade de combustão do diesel permite que a queima, mesmo que amenizada, dure longo tempo. Ela cessa apenas com o fim do combustível disponível.



Figura 9.21: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com resfriamento das paredes do recipiente, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 19).

Entre os 11 experimentos, cinco foram configurados para a ocorrência de *boilover*, no entanto apenas quatro apresentaram explosões. Os gráficos gerados nos cenários de *boilover* sem resfriamento são muito semelhantes aos já apresentados no item 9.3.1 – que apresenta as radiações da combustão do petróleo. No entanto, para o diesel são alcançados níveis de radiações ainda mais altos (Figura 9.22).



Figura 9.22: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições de *boilover* atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 18).

Os casos passíveis de *boilover* com resfriamento geraram gráficos que ilustram formas de explosão diferentes das apresentadas por *boilovers* típicos (Figura 9.23 e 9.24). Esse comportamento da combustão do diesel revela a ineficiência do sistema de resfriamento com água estática para conter por completo o perigo das explosões. Como foi visto nos experimentos de velocidade de combustão, o diesel é de fato o composto mais resistente à influência do resfriamento das paredes.



Figura 9.23: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições para o *boilover* atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 20).



Figura 9.24: Evolução da radiação durante a combustão de diesel com condições para o *boilover* atendidas, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 21).

#### 9.3.3 Biodiesel

Para o composto biodiesel também foram realizados 11 experimentos contemplando todos os cenários previamente descritos. Para os sete primeiros utilizou-se o recipiente de diâmetro de 90mm – referenciados de 26 a 32 – e para os quatro últimos o recipiente de 150mm de diâmetro, referenciados de 32 a 36. Na maioria dos casos, foi necessário utilizar uma pequena quantidade de metanol para alcançar a temperatura de fulgor do biodiesel e conseguir perpetuar a queima. A Tabela 9.7 apresenta a lista dos experimentos com biodiesel.

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
90 mm	Ι	15,8	26
	Ι	18,3	27
	II	5,0	28
	II	5,5	29
	II	5,5	30
	III-a <sub>1</sub>	8,9	31
	III-a <sub>2</sub>	15,0	32
150 mm	Ι	40,9	33
	II	11,7	34
	III-b <sub>1</sub>	17,8	35
	III-b <sub>2</sub>	18,6	36

Tabela 9.7: Lista dos 11 experimentos realizados com biodiesel para os quais a radiação foi medida.

Os gráficos gerados com os dados de radiação das combustões em Cenário I são similares aos do diesel: perfil crescente, com pico próximo ao fim da queima. A diferença mais clara é que esses picos são menos acentuados para o biodiesel (Figura 9.25). Uma particularidade dos dados coletados é que as combustões no Cenário I no recipiente menor alcançaram máximos de radiação superiores à combustão realizada com o maior recipiente. Em contrapartida, as combustões no Cenário I no recipiente menor duraram menos do que a metade do tempo da combustão realizada com o recipiente maior (Figura 9.26).



Figura 9.25: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 26).



Figura 9.26: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário I, no recipiente de 90mm de diâmetro (experimento mais curto – ref. 26) e no recipiente de 150mm de diâmetro (experimento mais longo – ref. 33).

A sensibilidade do biodiesel ao resfriamento, como visto nos testes de velocidade de combustão, foi reafirmada ao passo que em todos os quatro experimentos que continham sistemas de resfriamento, a queima cessou antes do fim do combustível. Isso foi particularmente mais intenso para o recipiente de 90mm de diâmetro: os testes ref. 31 e 32 foram reacendidos com uma fonte externa de calor pois o volume residual de fluido era grande, e ainda assim houve sobras após a queima. Os perfis decrescentes de radiação desses experimentos, embora um pouco mais instáveis que para os demais compostos, seguem o mesmo comportamento (Figura 9.27).



Figura 9.27: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário III-a<sub>1</sub> (com resfriamento), recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 31).

Por outro lado, a partir dos cenários para ocorrência de *boilover* sem nenhum tipo de resfriamento (Cenário II), as explosões ficaram bem marcadas pela radiação emitida. Para o recipiente menor, observa-se grande oscilação em comparação com os *boilovers* dos outros compostos (Figura 9.28); por outro lado, para o recipiente maior, os *boilovers* dos três compostos apresentam perfis visualmente idênticos (Figura 9.29).



Figura 9.28: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário II, recipiente de diâmetro d = 90mm (ref. 30).



Figura 9.29: Evolução da radiação durante a combustão de biodiesel em Cenário II, recipiente de diâmetro d = 150mm (ref. 34).

### 9.3.4 Violência do boilover

O parâmetro chamado de violência do *boilover* representa o quão destoante a explosão é em relação ao incêndio que a precede. Para isso, calcula-se a razão entre a radiação máxima emitida durante o *boilover* e a radiação média da fase semi-estável. Na prática

esse parâmetro remete à periculosidade do *boilover*, na medida em que retrata a severidade que a explosão pode apresentar tanto para os profissionais que combatem o incêndio, quanto para a população vizinha.

A análise dos dados brutos de radiação máxima e média emitidas também ajuda a interpretar o perigo do *boilover*, pois muitas vezes o *boilover* pode ser muito violento, mesmo apresentando uma radiação máxima não tão elevada. Isso ocorre para os fluidos em que a queima semi-estável emite baixa radiação.

Somando os experimentos com os três fluidos, foram realizados 18 com os cenários adequados ao *boilover* (Cenários II, III-a<sub>2</sub> e III-b<sub>2</sub>). Dentre estes, no entanto, devido à influência do resfriamento das paredes, alguns experimentos dos Cenários III-a<sub>2</sub> e III-b<sub>2</sub> não culminaram em um *boilover*. Mesmo nestes casos, a razão entre a radiação máxima e a média da radiação semi-estável foi calculada para que o valor possa ser usado em comparações. A Tabela 9.8 mostra os experimentos realizados e a ocorrência ou não de *boilover*.

Composto	Diâmetro do recipiente	Cenário	Ocorrência de <i>Boilover</i>	Ref.
Petróleo	90 mm	II	Sim	3
Petróleo	90 mm	II	Sim	4
Petróleo	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Não	7
Petróleo	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Não	8
Petróleo	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Não	10
Petróleo	150 mm	II	Sim	12
Petróleo	150 mm	III-b <sub>2</sub>	Sim	14
Diesel	90 mm	II	Sim	18
Diesel	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Sim	20
Diesel	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Sim	21
Diesel	150 mm	II	Sim	23
Diesel	150 mm	III-b <sub>2</sub>	Não	25
Biodiesel	90 mm	II	Sim	28
Biodiesel	90 mm	II	Sim	29
Biodiesel	90 mm	II	Sim	30
Biodiesel	90 mm	III-a <sub>2</sub>	Não	32
Biodiesel	150 mm	II	Sim	34
Biodiesel	150 mm	III-b <sub>2</sub>	Não	36

Tabela 9.8: Lista de experimentos com condições de *boilover*.

Como alguns cenários foram simulados mais de uma vez, foi obtida a média dos resultados A Figura 9.30 mostra a violência calculada para todos os experimentos de *boilover* listados na Tabela 9.8. Com contorno em vermelho estão os resultados do cálculo para queimas que não produziram *boilover*.



■ Petroleo 🛛 Diesel 🗆 Biodiesel

Figura 9.30: Violência do *boilover* para os experimentos realizados com os três compostos em diferentes cenários. O contorno vermelho assinala os experimentos em que nao foi identificada a ocorrência de *boilover*.

Os *boilovers* de petróleo bruto foram os menos violentos registrados nos cenários de combustão em que não havia interferência pelo resfriamento das paredes (Cenário II). Mesmo assim, a explosão alcançou valores de emissão de radiação em torno de 8 e 7,5 vezes maiores do que as da fase semi-estável – para os recipiente de 90mm e 150mm de diâmetro, respectivamente. As fotografias apresentadas na Figura 9.31 ilustram a diferença visual entre a queima semi-estável e o *boilover*.

Uma característica singular do petróleo observada na análise dos três fluidos é que, independente do tamanho do recipiente, a violência calculada é praticamente estável em cada cenário. No Cenário II varia de 8 a 7,5; e os Cenários III-a<sub>2</sub> e III-b<sub>2</sub> tem violência

constante de 1,7. Ressalta-se que nestes experimentos a altura da camada de petróleo era aproximadamente o dobro no recipiente maior.

Portanto, esse resultado está em desacordo com o que foi obtido por KOSEKI (2004), no qual se associou a violência do *boilover* à altura da camada de petróleo. Segundo ele, quanto maior a altura, mais violento o boilover, com valores indo de 5 a 20. No presente estudo, as alturas do combustível foram de 10mm e 23mm, e nos experimentos de KOSEKI (2004) foram de 100mm, 200mm e 400mm. Assim, pode-se inferir que em escala reduzida, a influência da altura não foi transferida a violência calculada.



Figura 9.31: Fotografias de um dos experimentos realizados. À esquerda, combustão durante a fase semiestável; à direita, *boilover*.

Ressalta-se, no entanto, que no caso dos três experimentos com petróleo em Cenário IIIa<sub>2</sub>, as explosões visualizadas não foram classificadas como *boilover*, mas ainda assim o cálculo da sua violência é pertinente para a análise.

O *boilover* do diesel apresentou as maiores violências nos experimentos conduzidos com o menor recipiente. A explosão emitiu cerca de 17 vezes mais radiação do que o incêndio na superfície no Cenário II; e cerca de 4 vezes mais do que o incêndio na superfície no Cenário III-a<sub>2</sub>, apesar do resfriamento aplicado. O diesel foi o único entre os três combustíveis que produziu um *boilover* clássico no Cenário III-a<sub>2</sub>, mesmo que de baixa intensidade.

Ao contrário dos demais, o diesel também foi o único a ser claramente menos violento nos experimentos com o recipiente maior, quando comparado ao recipiente menor. No caso do Cenário II, obteve-se violência de 16,9 contra violência de 14,8, respectivamente para o diâmetro de 90mm e para o diâmetro de 150mm; e no caso dos cenários com resfriamento (III-a<sub>2</sub> e III-b<sub>2</sub>), o valor da violência dos *boilovers* foi 3,9 e 1,6, respectivamente para o diâmetro de 90mm e para o diâmetro de 150mm.

O *boilover* de biodiesel foi surpreendentemente violento quando reproduzido com o recipiente de 150mm de diâmetro em Cenário II. A explosão alcançou uma emissão de radiação 28 vezes maior do que durante o incêndio. Este resultado não era esperado, uma vez que no Cenário II com o recipiente menor, a violência do *boilover* de biodiesel esteve um pouco abaixo daquela obtida para o diesel.

Por outro lado, o biodiesel mostrou-se o mais sensível aos sistemas de resfriamento, e não produziu *boilover* nos dois cenários nos quais as paredes do vaso foram resfriadas.

Nota-se também que o *boilover* de petróleo do Cenário III-b<sub>2</sub> foi menos violento do que a combustão sem explosão do biodiesel no mesmo cenário. Os valores do qual o parâmetro violência são derivados – radiação máxima e média da fase semi-estável – esclarecem esse fato. A combustão do petróleo apresenta radiação máxima aproximadamente duas vezes maior do que a do biodiesel, com valores de 0,40 kW/m<sup>2</sup> e 0,17 kW/m<sup>2</sup> respectivamente, no entanto os valores para radiação média são ainda mais discrepantes, ocasionando menor valor de violência para o petróleo (Figura 9.33).

Desta forma, entre todos os experimentos, o *boilover* mais violento foi registrado para o biodiesel. Durante a explosão, a emissão de radiação pelas chamas foi aproximadamente 28 vezes maior do que durante o incêndio em fase semi-estável. E no outro extremo, o menos violento ocorreu para a combustão do petróleo em cenário com resfriamento (Cenário III-b<sub>2</sub>). Nesse caso, a emissão de radiação foi apenas 1,7 vezes superior à média estável, mas ainda assim a explosão com projeção de combustível pôde ser observada.

A influência do resfriamento das paredes aparece na Figura 9.32, que retrata a porcentagem de redução da violência para cada um dos três fluidos nos dois cenários de resfriamento. Na maioria dos casos a redução é próxima de 80%, sendo que a maior foi de 93% para o biodiesel em Cenário III-b<sub>2</sub>. Este foi o fluido mais impactado em ambos os cenários.

O Cenário III-b<sub>2</sub> (água corrente) foi mais eficiente para o diesel e o biodiesel, já que se trata de um sistema onde a temperatura da água de resfriamento é mantida constante. No entanto, isso não pôde ser comprovado pelo petróleo, que teve violência reduzida em 79% e 77%, respectivamente para os cenários de água estática (III-a<sub>2</sub>) e corrente (III-b<sub>2</sub>). Essa margem de 2%, no entanto, pode ser conferida à precisão dos experimentos.



Figura 9.32: Porcentagem de redução da violência do boilover nos dois cenários com resfriamento das paredes.

Como explicado, a violência do *boilover* é obtida a partir dos valores do pico de radiação durante a explosão e da radiação média da combustão em fase semi-estável. A verificação desses dados brutos amplia a análise. A Figura 9.33 mostra o gráfico com as radiações máximas em amarelo e as médias em cinza.



🖬 Petroleo 🖾 Diesel 🗆 Biodiesel

Figura 9.33: Radiações máximas (amarelo) e médias (cinza) medidas para os três compostos em diferentes cenários de *boilover*.

No caso do petróleo e do diesel, a proximidade entre as radiações médias da fase semiestável, que precede o *boilover*, permitem que a periculosidade da combustão destes seja considerada semelhante. Isso é válido caso não haja tempo ou condições para que o incêndio ocasione um *boilover*, pois nesse caso a radiação máxima emitida pela combustão do diesel chega a ser o dobro da emitida pelo petróleo.

Observa-se também que a radiação média da combustão do biodiesel foi a menor em todos os quatro cenários. Assim, o incêndio em local de estocagem de biodiesel deverá, em termos de radiação emitida, ser o menos nocivo. As radiações máximas medidas para este combustível também não foram as mais elevadas, apenas a do Cenário II do recipiente de 150mm de diâmetro mostrou-se diferente. Neste experimento, a radiação média durante todo o incêndio foi mais amena do que a dos outros dois fluidos, mas a explosão alcançou uma máxima de cerca de 6 kW/m<sup>2</sup>. Esta teria sido a principal responsável por produzir o *boilover* mais violento de todos os experimentos realizados.

A periculosidade do *boilover* é uma associação entre a violência da explosão e o máximo de radiação emitida. A Figura 9.34 mostra a sobreposição entre as violências calculadas e as radiações máximas medidas (em amarelo).



🖬 Petroleo 📓 Diesel 🔲 Biodiesel 🔲 Máximo

Ressalta-se que conclusões baseadas apenas na violência e/ou na máxima radiação emitida podem não refletir a periculosidade do evento – especialmente para o biodiesel. Suas explosões são muito violentas, embora de baixa radiação máxima. Já o diesel, é tanto violento como apresenta as maiores máximas de radiação.

#### 9.3.5 Duração do boilover

A duração do *boilover* foi determinada para os mesmos experimentos listados na Tabela 9.8. Nos casos em que não há *boilover*, o valor da duração foi assumido como nulo.

Os resultados por cenário são apresentados na Figura 9.35. As durações variam de 24 segundos até cerca de 3 minutos.

Figura 9.34: Violência do *boilover* sobreposta pelas radiações máximas (amarelo – eixo direito) medidas para os três compostos em diferentes cenários de *boilover*. Contornados em vermelho os experimentos em que não houve *boilover*.

No caso do Cenário III- $b_2$  o *boilover* do petróleo durou quase 2,5 minutos, enquanto que os outros dois fluidos nem chegaram a explodir. O mesmo ocorreu no Cenário III- $a_2$  para o diesel. O resfriamento foi responsável por reduzir drasticamente a violência dos *boilovers*. Contudo, caso ocorram, tornam-se mais longos. A ausência de quatro valores para os cenários de resfriamento (III- $a_2$  e III- $b_2$ ) dificulta a interpretação dos resultados.



Figura 9.35: Duração dos boilovers registrados em diferentes cenários, com os dois tamanhos de recipientes.

Ao longo do tempo em que a explosão esta ocorrendo, uma grande quantidade de fumaça é liberada, assim como combustível é expelido para fora do recipiente. Assim, quanto maior o tempo de duração do *boilover*, maior o tempo em que o incêndio está fora de controle.

A relação entre a duração total da combustão (cinza) e do *boilover* (vermelho) é vista na Figura 9.36. Como regra a combustão é sempre mais longa no recipiente maior, cuja altura do fluido é também maior. Mas o mesmo não pode ser dito em relação à duração do *boilover*, que embora não seja nunca muito longo, varia de um fluido para o outro.

O *boilover* do biodiesel no Cenário II do recipiente de 150mm de diâmetro foi o mais violento e também o de menor proporção baseado na duração total da queima. Ele durou aproximadamente 5% do total do tempo de combustão. Os *boilovers* dos outros

compostos, respectivamente diesel e petróleo, duraram 8% e 19% do tempo total de combustão.



🗆 Biodiesel 📓 Diesel 🔳 Petroleo

Figura 9.36: Duração total dos experimentos sobreposta pela duração dos boilovers (vermelho).

### 9.3.6 Tempo até a ocorrência

O tempo até a ocorrência do *boilover* foi medido para os experimentos listados na Tabela 9.8. Não havendo ocorrência de *boilover*, esse parâmetro não foi identificado graficamente.

A Figura 9.37 apresenta os resultados por cenário, em azul está o tempo de combustão até que o *boilover* ocorra. Espera-se que seja possível averiguar diferenças entre os fluidos estudados e, principalmente, a eficiência do resfriamento do recipiente no retardo do *boilover*.

Para recipiente de 90mm de diâmetro com resfriamento (Cenário III-a<sub>2</sub>), apenas o diesel produziu *boilover* – neste caso após 4 minutos de combustão. Sem resfriamento (Cenário II) o *boilover* ocorreu para o diesel após pouco menos do que 3 minutos. Logo, houve atraso quando adotado o resfriamento. Para o biodiesel e o petróleo pode-se observar que o *boilover* ocorreu próximo aos 3 minutos no Cenário II. No entanto, no

Cenário III-a<sub>2</sub>, a combustão foi prolongada, e a explosão não ocorreu, significando um ganho de tempo no combate ao incêndio antes que o *boilover* ocorra.

Por outro lado, para o recipiente de 150mm de diâmetro o petróleo foi o único a explodir quando as paredes do recipiente foram resfriadas. Neste caso houve um retardo significativo de 21 minutos se comparado ao *boilover* do Cenário II, que ocorreu após 6 minutos de queima.



Figura 9.37: Duração total dos experimentos sobreposta pelo tempo até a ocorrência de boilover (azul).

Dessa forma, percebe-se que ambos os sistemas de resfriamento foram eficientes em prolongar o incêndio, adiando ou evitando o *boilover*. Nas situações de incêndio real é relevante retardar uma possível explosão. Isso oferece mais tempo para que a área seja evacuada e que outras medidas efetivas de proteção sejam tomadas.

# 9.4 Temperatura

As medições de temperatura interna e externa durante as combustões foram realizadas nos mesmos 36 experimentos para os quais a radiação foi medida.

Em relação às medidas de temperatura, os resultados foram comparados de acordo com dois parâmetros principais: velocidade da *heatwave* e temperatura máxima alcançada. Primeiramente, estão apresentados os gráficos gerados com as medições de temperatura por composto, e a seguir os resultados para cada um dos parâmetros serão analisados.

### 9.4.1 Petróleo

Os experimentos realizados com petróleo bruto estão listados na Tabela 9.9.

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
	Ι	15,2	1
	Ι	14,8	2
	Π	5,4	3
	Π	6,0	4
90 mm	III-a <sub>1</sub>	12,2	5
	III-a <sub>1</sub>	11,9	6
	III-a <sub>2</sub>	12,5	7
	III-a <sub>2</sub>	13,6	8
	III- $a_1'^{10}$	12,1	9
	III-a <sub>2</sub> '	12,1	10
150 mm	Ι	35,2	11
	II	11,3	12
	III-b <sub>1</sub>	30,5	13
	III-b <sub>2</sub>	24,8	14

Tabela 9.9: Lista dos 14 experimentos realizados com petróleo para os quais a temperatura foi medida.

As medidas de temperatura no exterior do tanque não se mostraram expressivas. São poucos os casos em que a temperatura evolui acompanhando o incêndio.

O sensor externo é especialmente relevante nas medidas da temperatura da água de resfriamento, pois permite observar o aquecimento da água estática em oposição à

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Nos cenários III-a<sub>1</sub>' e III-a<sub>2</sub>' havia maior quantidade de água estática no entorno do recipiente (ref. 9 e ref. 10).

constância da temperatura da água corrente. Esta é a principal característica que distingue os dois sistemas de resfriamento analisados. A Figura 9.38 ilustra o aumento de temperatura da água estática, que alcança mais de 50°C, e a constância da temperatura da agua corrente, sempre na faixa de 25°C.



Figura 9.38: Evolução da temperatura da água estática (ref. 7) e corrente (ref. 13) utilizadas para resfriamento.

Todos os perfis de temperaturas medidos na interface entre o combustível e a água são predominantemente crescentes. Essa característica é contrastante com os dados de radiação, pois estes geraram perfis decrescentes – mesmo que levemente – em todos os experimentos com o petróleo, à exceção dos picos do *boilover*. A Figura 9.39 apresenta os gráficos gerados para radiação e temperatura em um mesmo experimento, ilustrando o comportamento inverso destes dois parâmetros.


Figura 9.39: Temperatura interna e radiação (7D) da combustão do petróleo no Cenário I (ref. 2).

Apesar de todas as curvas serem crescentes, os comportamentos das temperaturas em cada um dos cenários são muito peculiares, havendo certos casos em que o resfriamento reduziu drasticamente a temperatura máxima alcançada, e outros em que isso não ocorreu. Dessa forma, é difícil identificar visualmente em quais experimentos houve ou não resfriamento. O gráfico da Figura 9.40 mostra dois perfis de temperatura: sem resfriamento e com resfriamento. Embora eles apresentem curvas semelhantes, a ordem de grandeza dos valores de temperatura associados a cada um é diferente.

As quedas bruscas de temperatura foram identificadas em dois casos específicos: quando todo o combustível foi consumido ou quando houve explosão. Em oposição, nos experimentos em que as chamas cessaram antes que todo o petróleo fosse consumido, a queda de temperatura foi suave ou não foi registrada, pois as medidas eram interrompidas assim que o fogo desaparecia. Isso foi registrado em alguns cenários com resfriamento, como o da Figura 9.41, no qual a queda final da temperatura foi de apenas 4°C aproximadamente.



Figura 9.40: Comparação entre curvas de temperatura sem e com resfriamento (ref. 1 e ref. 9).



Figura 9.41: Temperatura de combustão do petróleo em experimento resfriado e com sobra residual de combustível apos a queima (Cenário III- $b_1$  - ref. 13).

Em se tratando da ocorrência de *boilovers*, observa-se a formação de perfis de temperatura com picos bem acentuados, independente do diâmetro do recipiente utilizado. Perfil semelhante foi obtido nos gráficos de radiação. Observa-se na Figura 9.42 uma defasagem entre os pontos de máximo de temperatura e radiação, aquela é máxima quando esta cai bruscamente. Percebe-se que no momento em que a radiação começa a aumentar, a temperatura na interface água-combustível não passa de 40°C.



Figura 9.42: Evolução da temperatura interna e da radiação (7D) durante a combustão de petróleo em Cenário II e recipiente de 150mm de diâmetro (ref. 12).

Até mesmo os dados do experimento ref.14, que produziu uma explosão considerada de baixa intensidade, mostram um aumento acelerado da temperatura no momento em que a explosão ocorre. Destaca-se, no entanto, que nesse caso específico, a temperatura no momento em que a *heatwave* atinge a água é de apenas 32°C. Deste modo, não se sabe o que causou o efeito explosivo a uma temperatura tão baixa. Esse ponto está identificado em cinza na Figura 9.43.



Figura 9.43: Evolução da temperatura interna e externa na combustão do petróleo em Cenário III-b<sub>2</sub> (ref.14).

Mesmo em experimentos nos quais o resfriamento das paredes impediu a ocorrência do *boilover*, os estalos sonoros atribuídos à ebulição da subcamada de água podem ser observados através dos dados de temperatura, com oscilações de maior amplitude em relação à fase inicial da combustão. A imagem da Figura 9.44 ilustra a perturbação visual próxima à superfície do combustível associada aos estalos sonoros. O gráfico da Figura 9.45 retrata como esses estalos são percebidos nos dados de temperatura a partir do décimo minuto, momento em que a temperatura se aproxima de 100 °C.



Figura 9.44: Fotografia da combustão do petróleo com a subcamada de água em estado inicial de ebulição.



Figura 9.45: Evolução da temperatura da combustão do petróleo em Cenário III-a<sub>2</sub> (ref. 7). Os estalos devidos à ebulição da agua começam a partir do ponto marcado.

Observando os gráficos obtidos com os Cenários III- $a_1$  e III- $a_2$  (Figura 9.46), percebe-se que de algum modo, a subcamada de água interferiu na evolução da temperatura, limitando-a a praticamente 1/7 do que foi alcançado quando esta não estava presente. Este comportamento inesperado impediu que o momento em que a *heatwave* atinge o sensor fosse identificado nos experimentos com resfriamento.

No caso de Cenário III- $a_1$ , esse momento está muito bem marcado, trata-se do ponto em que há um degrau (Figura 9.46). Após, a queima prossegue por cerca de 3 minutos até cessar. Os dois experimentos com esse cenário (ref. 5 e 6) apresentam o mesmo perfil.

A confirmação da formação de uma *hotzone* é possível apenas através do posicionamento de diversos sensores de temperatura em toda a altura do fluido combustível. Nos experimentos realizados, a medida pontual da temperatura na interface combustível-água permite observar em alguns casos o aquecimento repentino desse ponto, seguido da continuidade da queima, que é apenas um indicador de que a houve *heatwave*. Em outros casos, esse degrau foi imperceptível, principalmente nos cenários sem condições para *boilover*, e a constatação da formação da *heatwave* não foi possível.



Figura 9.46: Evolução das temperaturas de dois cenários, sem e com água de fundo, ambos com resfriamento das paredes nos Cenários III-a<sub>1</sub> e III-a<sub>2</sub> (ref.6 e 8).

## 9.4.2 Diesel de petróleo

Os dados de medição de temperatura foram coletados durante os 11 experimentos realizados com o diesel (Tabela 9.10).

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
90 mm	Ι	9,8	15
	Ι	8,4	16
	Ι	7,7	17
	II	3,7	18
	III-a <sub>1</sub>	17,7	19
	III-a <sub>2</sub>	8,8	20
	III-a <sub>2</sub>	7,2	21
150 mm	Ι	24,8	22
	II	10,4	23
	III-b <sub>1</sub>	49,4	24
	III-b <sub>2</sub>	36,9	25

Tabela 9.10: Lista dos 11 experimentos realizados com diesel para os quais a temperatura foi medida.

As temperaturas medidas no exterior do recipiente apresentam perfis análogos aos das medidas de radiação, como ilustrado na Figura 9.47. Isso se deve ao fato de que o calor é transferido ao sensor externo principalmente pela radiação emitida pelas chamas. Em diversos pontos a temperatura no exterior foi até mais elevada do que dentro do próprio fluido. O mesmo não havia sido tão claramente observado na combustão do petróleo.



Figura 9.47: Evolução das temperaturas interna e externa (eixo esquerdo) em comparação com a evolução da radiação 7D (eixo direito) durante a combustão do diesel, Cenário I no recipiente de d=90mm (ref. 15).

Já as temperaturas medidas na água de resfriamento mostram o mesmo comportamento tanto para o diesel quanto para o petróleo. A água estática é afetada pela combustão, enquanto a água corrente mantem sua temperatura quase constante em torno de 24 °C. A Figura 9.48 ilustra o comportamento das curvas de temperatura para cada um dos dois sistemas de resfriamento na combustão do diesel.



Figura 9.48: Evolução das temperaturas das águas estática (ref. 19) e corrente (ref. 24), combustão de diesel.

O diesel, dentre os três compostos estudados, é o de queima mais persistente. Apenas em um experimento (ref. 25) havia combustível residual no recipiente quando as chamas cessaram.

O perfil mais comum identificado na evolução de temperaturas desse composto é o pico próximo ao fim da queima, mesmo não havendo explosão. Assim, este pico é atribuído à proximidade do momento em que a chama atinge o sensor de temperatura. Nesses casos, aparentemente não houve formação de *heatwave*, já que a evolução da temperatura é linear até que não haja mais combustível disponível e a chama toque o sensor. A Figura 9.49 apresenta o gráfico gerado no experimento de Cenário III-a<sub>1</sub> (ref. 19), no qual as temperaturas no fundo do recipiente permanecem estáveis durante cerca de 16 minutos, seguido pelo pico que logo decai, representando o fim da queima.



Figura 9.49: Evolução da temperatura durante a combustão do diesel em Cenário III-a<sub>1</sub> (ref. 19). O ponto cinza marca o momento de crescimento brusco da temperatura.

Observando a evolução das temperaturas em experimentos onde houve *boilover*, percebe-se um perfil semelhante ao obtido com os dados de radiação. O ponto de mudança abrupta, no entanto, acontece com alguns segundos de defasagem. A figura 9.50 ilustra este fenômeno, ao comparar-se o crescimento repentino da temperatura externa com a da temperatura no interior do recipiente. O primeiro segue a curva de radiação, pois a transferência de calor principal para ele acontece por esse meio; já o segundo é aquecido pelo contato direto com os fluidos em combustão. Por isso, as identificações do momento de ocorrência do *boilover* e de sua duração são mais precisamente obtidas com os dados de radiação, mas o exato momento em que a *heatwave* atinge o fim da coluna de combustível é obtido nos gráficos de temperatura.



Figura 9.50: Evolução da temperatura durante da combustão do diesel em Cenário II no recipiente de 90mm de diâmetro (ref. 18). Os pontos cinzas marcam o inicio do aumento brusco de temperatura.

## 9.4.3 Biodiesel

As mesmas medições foram feitas durante a combustão do biodiesel, cujos 11 experimentos estão listados na Tabela 9.11.

Diâmetro do recipiente	Cenário	Duração Total (min)	Ref.
90 mm	Ι	15,8	26
	Ι	18,3	27
	II	5,0	28
	II	5,5	29
	II	5,5	30
	III-a <sub>1</sub>	8,9	31
	III-a <sub>2</sub>	15,0	32
150 mm	Ι	40,9	33
	II	11,7	34
	III-b <sub>1</sub>	17,8	35
	III-b <sub>2</sub>	18,6	36

Tabela 9.11: Lista dos 11 experimentos realizados com biodiesel para os quais a temperatura foi medida.

Os valores das temperaturas no exterior durante os experimentos com biodiesel foram as de menores amplitudes. Seus perfis não acompanharam as proporções nem da temperatura interna, nem da radiação emitida. Uma vez que o posicionamento do sensor foi mantido igual em todos os experimentos, se deduz que a evolução da temperatura com o tempo nos arredores do recipiente incendiado função do tipo de combustível utilizado.

Na Figura 9.51, os gráficos de temperatura externa de Cenário I para cada um dos combustíveis estão sobrepostos. Pode-se observar que o diesel alcança valores mais do que dez vezes superiores, acompanhando claramente os efeitos da radiação. Os outros dois são mais amenos (medidos no eixo da direita), não passando de 40°C.



Figura 9.51: Evolução da temperatura externa durante a combustão em Cenário I com o recipiente de 90mm de diâmetro. As temperaturas do petróleo e do biodiesel são vistas no eixo esquerdo, e as do diesel no direito (ref.1, 15 e 27).

Os experimentos em Cenário I – sem condições para *boilover* nem resfriamento – apresentam um comportamento semelhante ao do diesel, com um pico de temperatura próximo ao fim da queima (Figura 9.52). Nesses casos, o biodiesel foi consumido por completo e provavelmente esse aumento súbito de temperatura deva-se a proximidade

entre a chama e o sensor. Isso é reforçado por estudos precedentes que descartam a formação de *hotzone* na combustão do biodiesel, devido a sua característica de não apresentar uma larga faixa de pontos de ebulição (KOSEKI, 2004).



Figura 9.52: Evolução das temperaturas na combustão do biodiesel em Cenário I (ref. 27).

De forma semelhante, os experimentos em Cenário II – com condições de *boilover* e sem resfriamento – apresentam também um pico de temperatura no momento em que a explosão se intensifica. A elevação de temperatura dura um pouco mais do que a explosão em si, em torno de 1 min a 1,5 min. Essa duração é próxima a dos picos de Cenário I mostrado na Figura 9.53 (sem *boilover*). A distinção entre os dois perfis obtidos (para Cenário I e II) é essencialmente na duração total da combustão, que é de três a quatro vezes superior quando não há condições para a ocorrência de *boilover*.



Figura 9.53: Comparação entre as curvas de temperatura durante a combustão do biodiesel em experimentos em Cenário I e II (ref. 27 e 30).

Os sistemas de resfriamento foram muito eficientes nos combates à combustão do biodiesel. A temperatura alcançada pela chama fica muito próxima a de *flash point* do fluido quando as paredes do recipiente são resfriadas, e por isso a combustão é alimentada com muita lentidão pelos vapores. Nos quatro cenários com resfriamento, a queima cessou antes do fim do combustível. O gráfico de temperaturas gerado durante a combustão do biodiesel no Cenário III-b<sub>2</sub> (ref. 36) ilustra esse efeito (Figura 9.54). Neste experimento, a temperatura na interface água-combustível ficou praticamente inalterada, embora a queima tenha durado mais de 18 minutos.



Figura 9.54: Evolução das temperaturas na combustão do biodiesel em Cenário III-b<sub>2</sub> (ref. 36).

### 9.4.4 Velocidade da heatwave

O cálculo da velocidade da *heatwave* foi baseado principalmente nos gráficos de temperatura, onde pode ser observado o instante no qual a temperatura na extremidade do termopar aumenta bruscamente. O espaço percorrido nos casos reproduzidos corresponde sempre a altura de combustível no recipiente, atingindo ou o fundo deste, ou a subcamada de água, quando houver.

No entanto, para alguns experimentos não foi possível identificar uma variação brusca de temperatura, impedindo o cálculo. Há dois principais fatores para a ausência de um pico de temperatura bem marcado:

- Sistemas de resfriamento: o resfriamento das paredes do recipiente fez com que as queimas reproduzidas fossem muito amenas. Algumas combustões cessaram após pouco combustível ser consumido e a *hotzone* não foi formada. Em outras, o *boilover* não ocorreu apesar das condições serem satisfeitas, significando que não houve mudança brusca de temperatura na interface água-combustível. Essa influência foi mais percebida na combustão do biodiesel.
- Inexistência de *heatwave*: especialmente em alguns experimentos com petróleo, a combustão aconteceu até que o fluido se esgotasse, sem apresentar pico relevante de temperatura. Nessas situações é certo que não houve formação de *heatwave*.

Ambos os fatores foram identificados através dos gráficos de temperatura gerados com os dados medidos. A Figura 9.55 exemplifica o primeiro fator, no qual o sistema de resfriamento impediu que um pico de temperatura fosse formado. Já o segundo fator é ilustrado pela Figura 9.56, na qual a combustão do petróleo ocorreu até o consumo de todo o combustível sem haver uma variação brusca na temperatura.



Figura 9.55: Evolução da temperatura durante a combustão do biodiesel em Cenário III-b<sub>1</sub> (ref. 35). Impossível identificar um aumento súbito de temperatura devido à influência do sistema de resfriamento.



Figura 9.56: Evolução da temperatura durante a combustão do petróleo em Cenário I (ref. 1). Não houve formação de *heatwave* durante toda a queima do combustível.

Estudos disponíveis na literatura verificam a formação de uma *heatwave* traçando o perfil vertical de temperaturas dentro do combustível (KOSEKI, 1991, LABOUREUR *et al.*, 2010) Contudo, neste estudo, a medida de temperatura foi tomada em apenas um ponto – no final da coluna de combustível. Dessa forma o pico de temperatura, característico da chegada da *heatwave* no sensor, também pode ser causado pela chegada da chama da combustão no sensor de temperatura. Esse é provavelmente o caso de alguns experimentos nos quais a temperatura decai logo após o pico e a queima cessa.

A fórmula descrita anteriormente para a velocidade da *heatwave* foi aplicada a todos os experimentos em que era possível identificar a variação brusca de temperatura. Em seguida, o resultado foi comparado à velocidade de combustão (apresentada no item 9.2) sempre que possível. Por fim, determinou-se em quais experimentos houve de fato formação de *heatwave* e em quais o aumento da temperatura se deve a outros fatores. Os resultados são apresentados a seguir separados por diâmetro de recipiente.

#### Recipiente de 90mm de diâmetro

As possíveis velocidades de *heatwave* foram calculadas em quatro cenários para o recipiente de 90mm, dois sem resfriamento e dois com. Nos Cenários III-a<sub>1</sub> e III-a<sub>2</sub> não há resultado para o biodiesel. No Cenário I, a combustão do petróleo não apresentou variações bruscas de temperatura, impedindo também o cálculo. A Figura 9.57 apresenta os valores de velocidade de *heatwave* para todos os cenários, sobrepostos pelos resultados de velocidade de combustão nos cenários sem condições para formação de *boilover*.

Observando a Figura 9.57 percebe-se que no Cenário II – no qual todos os experimentos conduzidos culminaram em *boilover* – a *Vhw* é muito superior a dos demais cenários. Chega a ser três vezes maior para o diesel, e quatro vezes maior para o biodiesel do que no Cenário I, onde não há subcamada de agua. Pesquisas anteriores revelam valores de *Vhw* entre 2,5mm/min e 4,5mm/min para o petróleo em experimentos com boilover (KOSEKI *et al.*, 1991). Logo os resultados aqui encontrados estão coerentes com a literatura.



🖬 Petroleo 🛛 Diesel 🔲 Biodiesel 🔲 Velocidade de combustão

Figura 9.57: Velocidade da *heatwave* (cinza) sobreposta pela velocidade de combustão (amarelo) em quatro diferentes cenários de combustão com o recipiente de 90mm de diâmetro.

Para que o resultado do cálculo de velocidade de *heatwave* seja consistente, seu valor deve ser inferior ao valor médio de velocidade de combustão. No caso do Cenário I, tanto a Vhw para o diesel quanto para o biodiesel estão de acordo com essa premissa. A *Vcm* foi, mesmo que discretamente, inferior a *Vhw* para ambos. No entanto, essa diferença foi tão reduzida na combustão do biodiesel que essa medida não será considerada *Vhw*. A do petróleo não pôde ser calculada por ausência de pico de temperatura.

Por outro lado, no Cenário III-a<sub>1</sub>, a *Vcm* é superior à suposta *Vhw* do diesel. Nesse caso, o mais provável é que o pico de temperatura seja atribuído ao instante em que a chama atinge a extremidade do sensor, não havendo certeza sobre a formação de uma zona quente. Já no caso do petróleo, a princípio pode-se afirmar que a velocidade calculada é realmente a *Vhw* (1,09 mm/min), pois esta supera a *Vcm* (0,79 mm/min). Ressalta-se o detalhe de que este cenário é resfriado e não apresenta condições para formação de *boilover*.

No Cenário III- $a_2$  o resultado para o diesel é atribuído a *Vhw*. Contudo, o resultado para o petróleo não é conclusivo, já que o valor é muito próximo ao de *Vcm* do Cenário III- $a_1$ 

(sem *boilover*). Com os recursos disponíveis não foi possível medir a *Vcm* nos cenários com condições de *boilover*, e por isso essa associação com os valores do Cenário III- $a_1$ é feita.

O cálculo da *Vhw* é particularmente importante nos casos em que houve *boilover*. Quanto maior a diferença entre a velocidade de combustão e a velocidade da *heatwave*, sendo a segunda naturalmente mais veloz, mais intenso deverá ser o *boilover*, Isso porque no momento em que a subcamada de água for superaquecida, a coluna de combustível a ser projetado para fora do recipiente será tão maior quanto mais lenta for a combustão e mais ágil a *heatwave*.

#### Recipiente de 150mm de diâmetro

O mesmo cálculo das possíveis velocidades de *heatwave* foram feitos para quatro cenários com o recipiente de 150mm de diâmetro, dois sem resfriamento e dois com. A principal diferença entre esses e os cenários anteriores é que o sistema de resfriamento utilizado nos experimentos com esse recipiente é o de água corrente.

No caso do Cenário III- $b_1$ , apenas a combustão do diesel possibilitou o calculo da *Vhw*, e no caso do Cenário III- $b_2$ , apenas a do petróleo. A Figura 9.58 apresenta os valores de velocidade de *heatwave* para todos os cenários, sobrepostos pelos resultados de velocidade de combustão nos cenários sem condições para formação de *boilover*.



Figura 9.58: Velocidade da *heatwave* (cinza) sobreposta pela velocidade de combustão (amarelo) em quatro diferentes cenários de combustão com o recipiente de 150mm de diâmetro.

A análise do Cenário I é semelhante àquela realizada para o recipiente menor. No presente caso, a velocidade de *heatwave* calculada para o diesel e para o biodiesel também é superior à velocidade de combustão média, sendo que nenhum dos compostos ultrapassa 1mm/min. Isso torna pequena diferença entre essas velocidades, mas ainda assim é um indicativo de que pode ter havido a formação da *heatwave*. Observando os resultados para o petróleo, vê-se que a *Vhw* e a *Vcm* são idênticas, logo o mais provável é que o pico de temperatura tenha ocorrido quando a chama alcançou o sensor (Figura 9.59).



Figura 9.59: Evolução da temperatura de combustão do petróleo em Cenário I com o recipiente de 150mm de diâmetro (ref. x). O ponto cinza marca o instante em que a temperatura teve o primeiro aumento mais acelerado.

O Cenário II, de grande interesse para esse estudo, apresenta resultados em acordo com o que foi identificado na literatura (KOSEKI *et al.*, 1991). As velocidades da *heatwave* calculadas para o petróleo e para o diesel estão acima de 3mm/min (Figura 9.58) e portanto dentro da margem apresentada por KOSEKI *et al.* (1991) – entre 2,5mm/min e 4,5mm/min.

O resultado para o biodiesel neste recipiente, em contrapartida, é um pouco inferior ao calculado para o recipiente menor, e não passa de 2,5mm/min.

A avaliação dos dois cenários com resfriamento tornou-se difícil na medida em que algumas das combustões cessaram antes que todo o combustível fosse consumido, e também pela não ocorrência de intensos *boilovers*. No Cenário III-b<sub>1</sub>, o diesel foi o único que possibilitou o cálculo da *Vhw*, e o resultado deste é idêntico à Vcm. Assim, não é possível confirmar que houve de fato formação de *hotzone*. Já o biodiesel e o petróleo não apresentaram picos de temperatura.

Para o Cenário III-b<sub>2</sub>, apenas o petróleo apresentou uma mudança mais brusca de temperatura, que provavelmente representa a chegada da *heatwave* na extremidade do termopar. No entanto, para esse experimento (ref. 14), a variação total de temperatura não passou de 20°C, o que configura um caso muito particular de explosão. Neste cenário, diesel e biodiesel não apresentaram nenhum pico relevante de temperatura.

### 9.4.5 Temperatura máxima alcançada

Ao contrário do cálculo da velocidade da *heatwave*, a identificação das temperaturas máximas medidas pelo termopar é imediata. Os resultados foram separados para cada um dos recipientes, facilitando a análise. Para cada um deles há dois cenários sem resfriamento, e dois com resfriamento das paredes do recipiente. Assim é possível observar a influência dos sistemas de resfriamento propostos sobre os incêndios desses compostos e sobre o *boilover*.

#### Recipiente de 90mm de diâmetro

A Figura 9.60 apresenta as temperaturas máximas medidas no fim da coluna de combustível durante a combustão dos três compostos estudados em quatro cenários diferentes.



■ Petroleo 
■ Diesel 
■ Biodiesel

Figura 9.60: Temperaturas máximas medidas pelo termopar no interior do recipiente de 90mm de diâmetro.

Os resultados para os Cenários I e II são semelhantes, a maior variação é obtida para o petróleo, que alcança temperatura aproximadamente 20% superior no segundo. Por outro lado, o biodiesel e o diesel aumentam de temperatura em cerca de 10% e 3%,

respectivamente. Em todos os experimentos de Cenário II foram observados *boilovers* clássicos, com grande aumento da radiação emitida durante a explosão, no entanto a temperatura no ponto analisado não se alterou consideravelmente.

Os sistemas de resfriamento, em especial no Cenário III-a<sub>2</sub>, influenciaram claramente as temperaturas máximas atingidas. Isso pode ser visto diretamente no gráfico dos resultados e pelos cálculos da redução de temperatura (Figura 9.61).



■ Petroleo I Diesel I Biodiesel

Figura 9.61: Porcentagem de redução das temperaturas máximas atingidas nos dois cenários com resfriamento das paredes do recipiente de 90mm de diâmetro.

O resultado mais inesperado foi observado para o petróleo em Cenário III-a<sub>1</sub>. O resfriamento nesse caso não impediu que a temperatura máxima alcançada fosse cerca de 15% maior (Figura 9.61). Em todos os demais experimentos houve redução considerável de temperatura, sempre a cima de 50%. Como o petróleo em Cenário III-a<sub>2</sub> teve comportamento semelhante aos outros compostos, é provável que os registros do Cenário III-a<sub>1</sub> tenham sido um caso isolado, e que outros experimentos devam ser conduzidos para que isso se comprove.

Observando o diesel e o biodiesel percebe-se que, em ambos os cenários, a influência do sistema de resfriamento é semelhante. O sistema foi eficaz na redução da temperatura máxima atingida.

### Recipiente de 150mm de diâmetro

Os resultados para o recipiente de 150mm de diâmetro são apresentados na Figura 9.62.

A comparação entre os Cenários I e II utilizando o recipiente de 150mm de diâmetro apresenta diferença em relação ao que foi visto para o recipiente menor. Nos experimentos de Cenário II, nos quais houve *boilover* em todos os casos, as temperaturas máximas atingidas foram muito inferiores àquelas obtidas no Cenário I para os três compostos.

As queimas em Cenário I foram longas e intensas, isso pode ter contribuído para terem alcançado temperaturas maiores; enquanto que as combustões em Cenário II explodiram rapidamente, expelindo o restante do combustível para fora do recipiente. Possivelmente a diferença entre as alturas das colunas de combustível dos experimentos com o recipiente menor e maior tenha ocasionado esses comportamentos distintos.

As temperaturas atingidas durante os *boilovers* de Cenário II não ultrapassaram 200 °C. Enquanto que nos Cenários I elas foram superiores a 500 °C. A maior variação foi observada para o biodiesel, este composto teve sua temperatura máxima reduzida a 16% no Cenário II.



■ Petroleo I Diesel Diediesel



Assim como para o recipiente menor, o sistema de resfriamento interferiu nas temperaturas nos dois cenários em que foi utilizado. Em praticamente todos os casos, a temperatura máxima ficou abaixo de  $100 \,^{\circ}$ C – que é a temperatura de ebulição da água a pressão ambiente. Enfatiza-se que nesse recipiente, o resfriamento foi feito com água corrente. A Figura 9.63 apresenta os resultados percentuais de redução de temperatura promovida em cada um dos dois cenários com resfriamento.



🖬 Petroleo 🛛 Diesel 🗆 Biodiesel

Figura 9.63: Porcentagem de redução das temperaturas máximas atingidas nos dois cenários com resfriamento das paredes do recipiente de 150mm de diâmetro.

Em todas as situações, a redução superou 60% da temperatura máxima alcançada sem resfriamento, o que classifica esse sistema como mais eficiente do que o de água estática utilizado no recipiente menor. A temperatura do biodiesel foi a mais sensível à redução em ambos os cenários, corroborando a ideia de que a combustão deste é a mais influenciável pelo resfriamento do recipiente. Ela foi reduzida em aproximadamente 97% e 82% nos Cenários III-b<sub>1</sub> e III-b<sub>2</sub>, respectivamente. O diesel sofreu redução semelhante nos dois cenários, ambas a cima de 60%, mas foi o que menos teve as temperaturas máximas reduzidas. Já o petróleo, apresentou comportamento diferente do visto para o Cenário III-a<sub>1</sub> anteriormente, em ambos os caso houve expressiva redução, sendo que no Cenário III-a<sub>1</sub>alcançou perto de 92%.

# **10** Considerações Finais

O presente estudo buscou ampliar o entendimento em torno dos incêndios industriais, tendo como foco central incêndios em tanques de estocagem de petróleo, diesel e biodiesel. Primeiramente, fez-se uma análise histórica de casos de *boilover* e outros acidentes industriais de grande porte, com a finalidade de demonstrar a necessidade de preveni-los. Espera-se, com estudos desse tipo, evitar ou reduzir os possíveis danos de tais cenários acidentais.

A metodologia principal adotada foi a realização de experimentos em pequena escala (laboratorial) para analisar as fases do incêndio em poça e de formação do *boilover*. Embora experimentos em larga escala apresentem maior similaridade com cenários industriais, eles também são mais difíceis de serem realizados, demandando maior infraestrutura e custos. Experimentos menores, conduzidos em ambientes controlados, facilitam a análise dos parâmetros desejados. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados encontrados na literatura.

O cálculo de propensão ao *boilover* validou os combustíveis escolhidos para a análise. Os três foram considerados matematicamente aptos a produzir *boilover*, o que acabou se concretizando na maior parte dos experimentos realizados. Ressalta-se contudo que os valores de PBO são específicos para cada amostra, então o ideal é medir as variáveis (viscosidade cinemática e faixa de pontos de ebulição) para cada um deles, em vez de obter dados generalizados, como foi feito neste estudo.

As medições de **velocidade de combustão** apresentaram valores médios satisfatórios em relação ao que há disponível na literatura, inclusive para experimentos em grande escala. Contudo, durante os primeiros cinco minutos de queima, não foi possível observar a completa estabilização da velocidade de combustão – o que acabou sendo amenizado pelo cálculo das médias. Assim, recomenda-se que mesmo em recipientes de pequeno diâmetro os dados sejam coletados por um período mais longo, visando definir o momento em que as curvas se estabilizem.

Os resultados obtidos para PBO e Vcm sugerem que haja uma relação direta entre esses parâmetros: quanto maior a PBO do composto, maior devera ser sua Vcm. Estudos futuros poderão analisar a pertinência da relação entre esses parâmetros. As medições da **radiação térmica** e da **temperatura** no interior e exterior do fluido foram realizadas durante três sequências de experimentos, uma para cada composto. Essas sequências permitiram a visualização e análise de três situações principais: o incêndio na fase semi-estável, os *boilovers* e a influência do resfriamento do vaso. As comparações entre os cenários e compostos foram baseadas no cálculo de parâmetros dependentes dessas medições: violência, duração e tempo até a ocorrência do *boilover*, velocidade da *heatwave* e temperatura máxima alcançada.

Os experimentos realizados permitiram que o cálculo da **violência do** *boilover* fosse aplicado. Constatou-se que periculosidade do *boilover* deve-se a uma associação entre a violência da explosão calculada e o máximo de radiação emitida – não devendo ser atribuída apenas a um dentre esses fatores isoladamente. No entanto, é preciso que outros estudos possam ponderar esses dois parâmetros para chegar a um valor global de perigo.

O **resfriamento** atuou reduzindo a intensidade das chamas, como consequência as radiações medidas foram consideravelmente menores. As violências calculadas caíram bruscamente sob a influência dos sistemas de resfriamento, principalmente quando a água corrente foi empregada.

A influência do resfriamento também foi observada no parâmetro de **duração do** *boilover*. O *boilover* foi evitado em quatro dos seis possíveis casos onde o resfriamento das paredes foi empregado. Conclui-se que os *boilovers* nos cenários resfriados foram mais longos, e menos violentos. No entanto, não foi possível fazer uma análise de em que proporções essa duração se prolonga, pois não houve duplicatas suficientes para resultados mais conclusivos.

O mesmo se aplica para o **tempo até a ocorrência do** *boilover*. Verificou-se que os incêndios foram mais longos nos cenários resfriados e que os *boilovers* registrados foram "atrasados" devido ao resfriamento. Contudo, a ressalva anterior se repete, já que as proporções em que esse adiamento acontece não podem ser afirmadas.

A velocidade da *heatwave* foi o parâmetro mais complexo de ser calculado. A medida pontual de temperatura na interface água-combustível gerou dados duvidosos em relação ao momento do pico de temperatura. Em alguns casos este poderia ser atribuído tanto a *heatwave* quanto ao fato da chama tocar o sensor. Por outro lado, certas combustões não geraram pico de temperatura, sendo impossível identificar a formação

da *heatwave*. O mais provável é que devido à baixa altura de combustível empregada, os *boilovers* identificados sejam do tipo camada-fina, nos quais há um gradiente de temperatura mais modesto, do que no *boilover* clássico, no qual a zona quente é bem definida (LABOUREUR *et al.*, 2010). Estudos precedentes afirmam que, no caso específico do biodiesel, a formação de uma zona quente é improvável devido à estreita faixa de pontos de ebulição desse combustível (KOSEKI *et al.*, 2012).

Os resultados de **temperatura máxima alcançada** foram os mais surpreendentes. Primeiro, porque os comportamentos foram totalmente distintos quando confrontados os recipientes menor e maior. Segundo, porque houve um caso em que o resfriamento do vaso ocasionou uma temperatura máxima superior ao cenário sem resfriamento. E terceiro, porque, para o recipiente de diâmetro maior, as temperaturas durante o incêndio sem *boilover* foram muito superiores às temperaturas alcançadas pelos *boilovers* dos três compostos. Durante a revisão bibliográfica não foram encontrados, em um mesmo estudo, experimentos que comparassem as temperaturas alcançadas em um incêndio de poça e em um *boilover* nas mesmas condições.

Os **sistemas de resfriamento** das paredes do vaso foram suficientemente eficientes na redução da temperatura máxima, das radiações emitidas e contra a ocorrência do *boilover*, principalmente para o biodiesel, que coincidentemente apresentou o menor PBO entre os três compostos estudados.

Ainda que não haja uma extensa lista de casos de *boilovers*, a periculosidade desse tipo de acidente, que envolve sempre muitas perdas materiais e muitas vezes perdas humanas também, é reconhecida. Portanto, o ideal é que as instalações tenham sistemas preventivos eficientes. Partindo do estudo da árvore de falhas, as prevenções primordiais são: impedir o acúmulo de água no fundo do tanque e evitar que o incêndio tome a superfície do combustível por longo tempo.

Outro ponto que merece maior atenção é o caso particular do biodiesel, que embora seja o menos propenso ao *boilover*, pode gerar violentas explosões se o fenômeno chegar a ocorrer. Como a utilização desse combustível é crescente no Brasil, as instalações de armazenamento e manuseio de biodiesel devem equipar-se com sistemas preventivos e emergenciais para evitar que uma explosão inesperada aconteça durante incêndios.

Algumas recomendações para estudos futuros são:

• Realizar experimentos em duplicata, principalmente os de pequena escala.

- Analisar a influência do resfriamento do vaso em experimentos de maior escala.
- Medir a velocidade de combustão por tempo suficiente até que ela se estabilize.
- Verificar a relação entre os valores de propensão ao *boilover* e de velocidade de combustão.
- Verificar a viabilidade de uma relação entre a violência do *boilover* e a radiação máxima emitida.
- Medir o perfil de temperaturas no interior do combustível para confirmar a formação de *heatwave*.

# **11** Referências bibliograficas

(ALVES, 2013) ALVES, L.F.F.L., *Tanques de Armazenamento em Concreto Protendido para Petróleo, Derivados e Biocombustíveis*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Programa de Projeto de Estruturas, Rio de Janeiro, 2013.

(**ANP, 2008**) AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução n°7, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União, de 20 de março de 2008.

(**ANP, 2010a**) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Orientações e Procedimentos para o Manuseio e Armazenagem de Óleo Diesel B, 2010.

(**ANP, 2010b**) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Folder sobre Biocombustíveis, outubro de 2010.

(ANP, 2013) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, *Boletim Mensal do Biodiesel*, Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural, fevereiro de 2013.

(ANP, 2014) Site Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, "Biodiesel – Introdução". Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1 419054674127>. Acesso em: 24 de novembro de 2014.

(API, 2011) The American Petroleum Institute, Crude Oil Category: Category Assessment Document, 2011.

(ARGYROPOULOS *et al.*, 2012) ARGYROPOULOS, C.D., CHRISTOLIS, M.N., NIVOLIANITOU, Z., *et al.*, "A Hazards Assessment Methodology for Large Liquid Hydrocarbon Fuel Tanks", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, V. 25, pp. 329-335, 2012.

(BIZZO, 2003) BIZZO, W.A., *Apostila do Curso: Geração, Distribuição e Utilização de Vapor*, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2003.

(BP, 2014) BRITISH PETROLEUM, BP Statistical Review of World Energy, 2014.

(**BROWN, 2005**) BROWN, T.L., LEMAY, H.E., BURSTEN, B.E., *et al.*, *Química: a Ciência Central*, 9° Edição, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2005.

(CASAL, 2008) CASAL, J., *Evaluation of the Effects and Consequences of Major Accidents in Industrial Plants*, Industrial Safety Series, 1° Edition, V.8, Elsevier, 2008.

(**CBMERJ**, 2003) Corpo de Bombeiros Militar do Estado do Rio de Janeiro, *Introdução à Ciência do Fogo*, 2003. Disponível em: <http://www.cbmerj.rj.gov.br/index.php?option=com\_content&view=article&id=42:intr oducao-a-ciencia-do-fogo&catid=7:Informacoes-Tecnicas&Itemid=15>. Acesso em: 24 de novembro de 2014.

(CHANG e LIN, 2006) CHANG, J.I., LIN, C.C., "A Study of Storage Tank Accidents", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, V. 19, pp. 51-59, 2006.

(CHASIB, 2011) CHASIB, K.F., "Developed Equation for Fitting ASTM Distillation Curves", *Journal of Petroleum Research & Studies*, V. 278, Issue 4, pp. 215-231, 2011.

(CNPE, 2009) CONSELHO NACIONAL DE POLITICA ENERGETICA. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final; Resolução n°6, de 16 de setembro de 2009, Diário Oficial da União, de 26 de outubro de 2009.

(CPSOL, 2014) Site CP Soluções em Prevenção, *Prevenção de Incêndio – Noções Básicas*, Material para Consulta em Segurança do Trabalho. Disponível em: <a href="http://cpsol.com.br/website/download.asp?cod=1872&idi=1">http://cpsol.com.br/website/download.asp?cod=1872&idi=1</a>. Acesso em: 22 de novembro de 2014.

(CROWL e LOUVAR, 2002) CROWL, D.A.; LOUVAR, J.F., *Chemical Process* Safety: Fundamentals with Applications, 2° Edição, New Jersey, Prentice Hall PTR, 2002.

(**DA BARROSA, 2004**) DA BARROSA, M.R., *Princípios Fundamentais de Transferência de Calor*, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Naval e Oceânica, 2004.

(EPE, 2014) Empresa de Pesquisa Energética, *Balanço Energético Nacional*, Ministério de Minas e Energia, 2014.

(**FREITAS** *et al.*, **1995**) FREITAS, C.M., PORTE, M.F. de S., GOMEZ, C.M., "Acidentes Químicos Ampliados: Um Desafio para a Saúde Publica", In: *Revista Saúde* 

*Pública*, Centro de Estudo da Saude do Trabalhador e Ecologia Humana, Escola Nacional de Saúde Publica (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, 29 (6), pp. 503-514, 1995.

(GUERRA *et al.*, 2006) GUERRA, A. M., COELHO, J.A., LEITÃO, R.E., "Fenomenologia da Combustão e Extintores (vol. III)", *Manual de Formação Inicial do Bombeiro*, Escola Nacional de Bombeiros, 2° Edição, Sintra, Portugal, 2006.

(HAMINS et al., 1996) HAMINS, A., KASHIWAGI, T., BUCH, R., "Characteristics of Pool Fire Burning", *Fire Resistance of Industrial Fluids*, ASTM STP 1284, 1996.

(HSE, 2014) Site Health and Safety Executive, "Pool Fires", Disponível em: <a href="http://www.hse.gov.uk/offshore/strategy/pool.htm">http://www.hse.gov.uk/offshore/strategy/pool.htm</a>. Acesso em: 10 de dezembro de 2014.

(HYDROCARBON ENG., 1998) "The Latin American Refining Industry", *Hydrocarbon Engineering*, pp 12-15, June 1998.

(IARC, 1989) International Agency for Research on Cancer, "Diesel Fuels", *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels, Volume 45, Lyon, 1989.

(**IFW, 2014**) Site Industrial Fire World, "Inferno at Tacoa", Disponível em: <a href="http://www.fireworld.com">http://www.fireworld.com</a>. Acesso em: 12 de dezembro de 2014.

(INCROPERA et al., 2007) INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P., BERGMAN, T.L., et al., *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, 6° Edição, Rio de Janeiro, Editora Gen, LTC, 2007.

(INERIS, 2003) INERIS, *Formalisation du Savoir et des Outils dans le Domaine des Risques Accidentels: Boilover*, Ministère de l'Ecologia et du Développement Durable, Direction des Risques Accidentels, 2003.

(**ISO, 1987**) Norma ISO 8421-1, Fire Protection – Vocabulary – Part 1: General Terms and Phenomena of Fire, 1987.

(KOSEKI et al., 1991) KOSEKI, H., KOKKALA, M.A., MULHOLLAND, G.W., "Experimental Study Of Boilover In Crude Oil Fires", *Fire Safety Science*, Third IAFSS Symposium, pp. 865-874, 1991. (KOSEKI e MULHOLLAND, 1991) KOSEKI, H., MULHOLLAND, G.W., "The effect of Diameter on the Burning of Crude Oil Pool Fires", *Fire Technology*, V. 27, No. 1, pp. 54-65, February 1991.

(KOSEKI *et al.*, 2004) KOSEKI, H., NATSUME, Y., IWATA, Y., TAKAHASHI, T., HIRANO, T., "A study on a large-scale boilover using crude oil containing emulsified water", *Fire Safety Journal*, V. 39, pp. 143-155, 2004.

(KOSEKI *et al.*, 2006) KOSEKI, H., NATSUME, Y., IWATA, Y., TAKAHASHI, T., HIRANO, T., "Large-scale boilover experiments using crude oil", *Fire Safety Journal*, V. 41, pp. 529-535, 2006.

(KOSEKI et al., 2012) KOSEKI, H., LIM, W.S., IWATA, Y., "Study on Hazard of Biodiesel", *International Journal of Safety*, V. 11, N. 1, pp. 11-14, 2012.

(LABOUREUR *et al.*, 2010) LABOUREUR, D., RAMBAUD1, P., BUCHLIN, J.M., *et al.*, "Expérimentation à petite échelle du phénomène de Boilover", *Congrès Français de Thermique*, Paris, 2010.

(LABOUREUR, 2012) LABOUREUR, D., *Experimental Characterization and Modeling of Hazards: BLEVE and Boilover*, PhD Dissertation, Ecole Polytechnique de Bruxelles, 2012.

(LASTFIRE, 2001) LASTFIRE, Large Atmospheric Storage Tank Fires, Resource Protection International, 2001.

(LASTFIRE, 2009) LASTFIRE, Large Atmospheric Storage Tank Fires, Resource Protection International, 2009.

(**LEI, 1997**) Lei n° 9.478, de 6 de agosto de 1997. Lei do Petróleo. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências, Diário Oficial da União, Seção 1, Página 16925, 7 de agosto de 1997.

(**LEI, 2005**) Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Lei do Biodiesel. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, Diário Oficial da União, Seção 1, Página 8, 14 de janeiro de 2005.

(**LEI, 2014**) Lei n° 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final, Diário Oficial da União, Seção 1, Página 3, 25 de setembro de 2014.

(LESS, 1996) LESS, F.P., Loss Prevention in the Process Industries: Hazard Identification, Assessment and Control, v.2, 2° Edition, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1996.

(LOBO, 2002) LOBO, M.T., "Qualidade Garantida", *Revista Cultivar Máquinas*, Edição nº 12, 2002.

(MARSH, 2012) MARSH, "The 100 Largest Losses 1972-2011", *Large Property Damage Losses in the Hydrocarbon Industry*, 22° Edition, 2012.

(**MICHAËLIS, 2008**) MICHAËLIS, P.P.M., "Boilover Theory and Means to Anticipate Potential Consequences", Internal Report for LASTFIRE Group, TOTAL France, Refining Division, 2008.

(MMA, 2014) Site Ministério do Meio Ambiente, "Poluentes Atmosféricos". Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos">http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos></a>. Acesso em: 26 de novembro de 2014.

(**MME, 2014**) Site Ministério das Minas e Energia, "Biodiesel". Disponível em: <a href="http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\_biodiesel.html">http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\_biodiesel.html</a>. Acesso em: 24 de novembro de 2014.

(OPEC, 2012) Organization Of The Petroleum Exporting Countries, World Oil Outlook, 2012.

(**PILLON, 2008**) PILLON, L.Z., *Interfacial Properties of Petroleum Products*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, FL, 2008.

(QUITES et al, 2008) QUITES, E.E.C., LIA, L.R.B., *Apostila de Introdução à Transferência de Calor*, Universidade Santa Cecilia, 2008.

(**RIBEIRO** *et al.*, **2003**) RIBEIRO, S.K., de ARAUJO, A.M., SCATOLINI, F., *et al.*, *Transporte Mais Limpo*, Rio de Janeiro, COPPE UFRJ, 2003.

(RYAN, 2012) RYAN, G., *The Development of a Fire Code Awareness Presentation for the Chelmsford High School*, Chelmsford, National Fire Academy, 2012.

(SAKURADA, 2001) SAKURADA, E.Y., As Técnicas de Análise dos Modos de Falhas e seus Efeitos e Análise da Árvore de Falhas no Desenvolvimento e na Avaliação de Produtos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2001.

(SANTANA, 2005) SANTANA, C.W.S., TORRES, E.G., LACERDA, I. de S., "Ajuste de Equações para a Viscosidade Cinemática de Produtos de Petróleo em Função da Temperatura", Trabalho Técnico Científico, *3º Congresso Brasileiro de Petróleo & Gás*, Salvador, 2005.

(SEITO et al, 2008) SEITO, A.I., GILL, A.A., PANNONI, F.D., et al., A Segurança Contra Incêndio no Brasil, São Paulo, Projeto Editora, 2008.

(SHALUF *et al.*, 2011) SHALUF, I.M., ABDULLAH, S.A., "Floating Roof Storage Tank Boilover", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, V. 24, Issue 1, pp. 1-7, 2011.

(SHELLEY, 2008) SHELLEY, C.H., "Storage Tank Fires: Is Your Department Prepared?", *Fire Engineering*, V. 161, Issue 11, pp.63-78, 2008.

(TAVARES, 2005) TAVARES, M. E. E., *Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas – Uma Análise "Cross-Section"*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

(THERMOMETRICS CORP., 2014) Site Thermometrics Corporation, "Type K Thermocouple". Disponível em: <http://www.thermometricscorp.com/thermocouple.html>. Acesso em: 20 de dezembro de 2014.