

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ LUIS RIBEIRO GARCIA

ANÁLISE DE INFLAMABILIDADE DA OXIDAÇÃO
DIRETA DO METANO PARA METANOL COM O₂ E
CO₂ SOB A ÓTICA DO *DESIGN INERENTEMENTE
SEGURO*

SÃO CARLOS -SP
2025

ANDRÉ LUIS RIBEIRO GARCIA

ANÁLISE DE INFLAMABILIDADE DA OXIDAÇÃO DIRETA DO METANO PARA METANOL
COM O₂ E CO₂ SOB A ÓTICA DO *DESIGN INERENTEMENTE SEGURO*

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador: Adriana Paula Ferreira Palhares

São Carlos-SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de ciências exatas e de tecnologia

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de trabalho de conclusão de curso do candidato André Luis Ribeiro Garcia, realizada em 08/12/2025:

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. André Bernardo
Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTO

Agradeço à professora Alice Medeiros, não só pela oportunidade de participar de uma pesquisa tão relevante, mas também pela orientação e pelos aprendizados, que se estenderam até mesmo após sua saída da UFSCar. Um obrigado também para a FAPESP por ter financiado o trabalho que serviu de base para este.

Agradeço à professora Adriana Paula por ter acatado meu projeto e me guiado pelas últimas etapas da graduação, e ao professor André Bernardo por aceitar o papel de professor convidado para a banca deste trabalho.

Aos meus amigos, agradeço a amizade e companheirismo durante todo o caminho do curso. Seria muito mais difícil sem vocês por perto.

Aos meus pais, agradeço por sempre terem posto minha educação, felicidade e futuro acima de qualquer outra coisa, e por nunca terem deixado de me apoiar.

RESUMO

A conversão de metano a metanol por meio de reações químicas em *looping* configura um desafio atual que possui diversos requisitos para se tornar economicamente viável. Pesquisas recentes apontam as vantagens de conduzir oxidações com o emprego de agentes oxidantes brandos ao invés de fortes, contudo a literatura tende a focar em consequências para a seletividade e conversão das reações, carecendo de estudos com enfoque na segurança de processos. O objetivo deste trabalho foi estudar as vantagens no ganho em segurança na substituição do oxigênio molecular pelo dióxido de carbono como agente oxidante na reação de oxidação direta do metano para metanol, considerando a ótica de *Designs Inerentemente Seguros*. A análise de inflamabilidade foi conduzida de forma teórica a partir da Lei da Mistura de Le Chatelier, um método confiável para o contexto do trabalho e já aplicado para condições similares deste na literatura. Com base nela foram calculados os limites de inflamabilidade para a mistura reacional da reação em questão empregando O_2 e CO_2 como agentes oxidantes, e estudado como tais limites se comportam em determinadas variações de temperatura, pressão e composição. Os cálculos foram realizados por meio de programação python, e os resultados obtidos foram organizados de forma gráfica com o auxílio do *software Origin Pro*. Foram construídos diagramas de inflamabilidade para comparar as zonas inflamáveis das reações que usam O_2 e CO_2 , e como a temperatura e pressão influenciam teoricamente nestas áreas de risco. Além dos riscos de explosão, foram analisados os níveis de emissão de monóxido de carbono, e as emissões de CO pela reação oxidada especificamente por dióxido de carbono foram comparadas com legislações trabalhistas e normas de segurança. Os resultados deste trabalho corroboram para a confirmação da hipótese que o processo de oxidação empregando CO_2 é inerentemente mais seguro do que o empregando O_2 , conclusão indicada pela ausência de zonas inflamáveis para a mistura reacional da reação oxidada por dióxido de carbono e pelo efeito que este surte nos limites de inflamabilidade do metano em ar. Esta troca de oxidantes pode ser conciliada com a futura aplicação de uma reação em *looping* em escala industrial que seja economicamente viável.

Palavras-chave: Limites de inflamabilidade. Segurança de processos. CO_2 . O_2 . *Design Inerentemente Seguro*.

ABSTRACT

The conversion of methane to methanol through chemical looping reactions represents a current challenge that involves several requirements to become economically viable. Recent research highlights the advantages of conducting oxidations with the use of mild oxidizing agents instead of strong ones; however, the literature tends to focus on the consequences for selectivity and reaction conversion, while lacking studies that address process safety. The objective of this work was to investigate the safety benefits of replacing molecular oxygen with carbon dioxide as the oxidizing agent in the direct oxidation of methane to methanol, under the framework of Inherent Safer Design principles. The flammability analysis was conducted theoretically using Le Chatelier's Mixing Rule, a reliable method for the context of this study and one already applied under similar conditions in the literature. Based on this approach, the flammability limits of the reaction mixture were calculated for both O₂ and CO₂ as oxidizing agents, and their behavior was examined under variations in temperature, pressure, and composition. The calculations were performed using Python programming, and the results were graphically organized with the aid of Origin Pro software. Flammability diagrams were constructed to compare the flammable zones of reactions using O₂ and CO₂, as well as the theoretical influence of temperature and pressure on these hazardous regions. In addition to explosion risks, carbon monoxide emission levels were analyzed, and the CO emissions from oxidation reactions specifically employing carbon dioxide were compared against occupational legislation and safety standards. The findings of this study support the hypothesis that the oxidation process using CO₂ is inherently safer than the one using O₂. This conclusion is indicated by the absence of flammable zones for the reaction mixture oxidized by carbon dioxide, as well as by the effect of CO₂ on the flammability limits of methane in air. Such a substitution of oxidants could be integrated into the future industrial-scale application of a chemical looping reaction that is both safer and economically viable.

Keyword: Flammability limits. Process safety. O₂. CO₂. Inherent safer design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema simplificado da oxidação direta de metano para metanol.	7
Figura 2 - Abordagem de concepção de projeto com considerações de Design Inerentemente Seguro.	11
Figura 3 - Representação do triângulo do fogo.	14
Figura 4 - Exemplo de diagrama ternário de inflamabilidade.	21
Figura 5 - Matriz de reatividade de componentes envolvidos na reação de oxidação do metano para metanol com O ₂ como agente oxidante.	30
Figura 6 - Matriz de reatividade de componentes envolvidos na reação de oxidação do metano para metanol com CO ₂ .	30
Figura 7 - ULF e LFL do metano em função da temperatura em condições de 1, 7, 15 e 30 bar.	32
Figura 8 - UFL do metano em função da pressão em temperaturas de 300, 350 e 400°C.	32
Figura 9 - UFL e LFL do metano em função da diluição de metano em CO ₂ a 400°C em condições de 1, 7, 15 e 30 bar.	34
Figura 10 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 300°C.	35
Figura 11 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 350°C.	36
Figura 12 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 400°C.	36
Figura 13 - Linha de operação para a oxidação parcial do metano a metanol utilizando O ₂ como oxidante a 1 bar e 400°C.	38
Figura 14 - Linha de operação para a oxidação parcial do metano a metanol utilizando O ₂ como oxidante a 1 bar e 400°C sem a etapa de inertização.	38
Figura 15 - Linha de operação para a etapa de dessorção da oxidação parcial do metano a metanol utilizando O ₂ como oxidante a 1 bar e 400°C.	39
Figura 16 - Diagrama ternário para a composição reacional da oxidação parcial de metano a metanol utilizando CO ₂ como oxidante a 400°C.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo de limites de CO para exposições de 8 horas.	24
Tabela 2 – Limites de exposição por até 1 hora.	25
Tabela 3 - Limites de exposição para diferentes tempos.	25
Tabela 4 - Valores tabelados de UFL, LFL e ΔH_c para metano e metanol.	27
Tabela 5 - Comparação de UFLs e LFLs entre metano puro e metano com metanol.	27
Tabela 6 - UFL, LFL, LOC, UOL e LOL do metano para condições de 1 bar e 25°C.	28
Tabela 7 - UFL e LFL do metano para as condições de temperatura e pressão estudadas.	31
Tabela 8 - UOL e LOL do metano, e LOC para as condições de temperatura e pressão estudadas.	31
Tabela 9 - Composição reacional para cada etapa da reação de oxidação parcial do metano a metanol empregando O ₂ .	37
Tabela 10 - Composição reacional para cada etapa de reação de oxidação parcial do metano a metanol empregando CO ₂ .	40
Tabela 11 - Emissões de CO para cada etapa do ciclo de reação em diferentes pressões a 400°C.	42
Tabela 12 - Matriz de violação das emissões dos ciclos de operação de acordo com diferentes normas.	43

LISTA DE SIGLAS

ISD – *Design Inerentemente Seguro*
UFL – Limite superior de inflamabilidade
LFL – Limite inferior de inflamabilidade
NR – Norma Reguladora
OSHA – *Occupational Safety and Health Administration*
NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health*
DMM – Reação direta de metano para metanol
MMO – Enzimas monooxigenase de metano
PSM – *Process Safety Management*
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
FISPQ – Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
GSP – Gestão da Segurança de Processos
CCPS – *Center for Chemical Process Safety*
IA – Inteligência artificial
LOC – Concentração limite de oxigênio
UOL – Limite superior de inflamabilidade em oxigênio puro
LOL – Limite inferior de inflamabilidade em oxigênio puro
IDLH – Perigo imediato à vida e saúde
ERPG – *Emergency Response Planning Guidelines*
AEGL – *Acute Exposure Guideline Levels*
AIHA – *American Industrial Hygiene Association*
QRA – *Quantitative Risk Assessment*

LISTA DE SÍMBOLOS

CH ₄	Metano
CH ₃ OH	Metanol
O ₂	Oxigênio molecular
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
H ₂	Hidrogênio molecular
N ₂	Nitrogênio molecular
H ₂ O	Água
COhb	Carboxi-hemoglobina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 OXIDAÇÃO DO METANO PARA O METANOL	4
3.1.1 Conversão para Metanol por Meio de Gás de Síntese	4
3.1.2 Conversão direta de Metano a Metanol	6
3.2 SEGURANÇA EM PROCESSOS QUÍMICOS	9
3.2.1 Tendências futuras da segurança em processos químicos	14
3.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE	16
3.4 DIAGRAMA TERNÁRIO DE INFLAMABILIDADE	20
3.5 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CO	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 CÁLCULO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	25
4.2 REPRESENTAÇÕES VISUAIS	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 MATRIZ DE REATIVIDADE O ₂ /CO ₂	29
5.2 LIMITES DE INFLAMABILIDADE E CONCENTRAÇÃO LIMITE DE OXIGÊNIO	31
5.2.1 Limites de Inflamabilidade para Reação Oxidada por O₂	31
5.2.2 Limites de Inflamabilidade para Reação Oxidada por CO₂	33
5.3 DIAGRAMAS DE INFLAMABILIDADE	35
5.3.1 Diagramas de Inflamabilidade para Reação Oxidada por O₂	35
5.3.2 Linha de Operação para a Reação Oxidada por O₂	37
5.3.3 Diagrama e Linha de Operação para a Reação Oxidada por CO₂	40
5.4 ANÁLISE DE ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CO	42
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS NO TEMA	44
7 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE A – Código para a aplicação das equações de Le Chatelier e Zabetakis	57

1 INTRODUÇÃO

A busca por processos industriais mais seguros, sustentáveis e eficientes tem se tornado uma prioridade global diante dos desafios socioambientais enfrentados pela comunidade científica atualmente. Nesse cenário, a indústria química desempenha um papel central, tanto como indústria de transformação quanto como setor estratégico para o desenvolvimento e escalabilidade de novas tecnologias. A necessidade de alinhar produtividade com responsabilidade socioambiental impulsiona a pesquisa por novas rotas químicas, capazes de atender às demandas do mercado sem comprometer a segurança dos trabalhadores, da população e do meio ambiente, e nem as metas de produtividade e lucratividade (Lange et al., 2019). Dentro deste contexto, um dos temas que tem ganhado destaque é a conversão do metano em metanol, processo que, além de agregar valor a um recurso abundante, pode contribuir significativamente para a redução de emissões de gases de efeito estufa e abre oportunidades para a diversificação da matriz energética (Vieira, 2023).

O metano (CH_4), principal componente do gás natural e um dos gases de efeito estufa mais abundantes na atmosfera, é um hidrocarboneto simples e de elevado potencial energético. Tal abundância e valor energético, somados com seu baixo custo, tornam-no uma matéria-prima atrativa para a indústria química (Vieira, 2023). Por outro lado, o metanol (CH_3OH) é um composto versátil, utilizado como combustível, solvente e intermediário na produção de diversos produtos químicos, como formaldeído, ácido acético e olefinas leves. Atualmente a rota mais empregada para a produção de metanol a partir de metano é por meio do gás de síntese (*syngas*), contudo alternativas estão sendo estudadas sob a ótica das preocupações ambientais (Tomkins, 2017).

Dentre tais alternativas, tem-se a conversão direta de metano em metanol, sem a etapa intermediária de produção de gás de síntese (*syngas*). Esta rota representa um avanço significativo para a sustentabilidade, porém possui desafios técnicos e operacionais consideráveis, especialmente no tocante à seletividade da reação, à estabilidade dos catalisadores e à eficiência global do processo (Newton et al., 2020). Essas barreiras naturalmente impulsionam pesquisas com foco em otimização do processo via condições ótimas de operação e escolha adequada de catalisadores (Dihn et al., 2019; Tomkins; Ranocchiari; Van Bokhoven, 2017), entretanto um fator

crucial para a determinação de um processo ótimo acaba ficando em segundo plano, sendo este a segurança da operação.

A segurança em processos químicos é uma área multidisciplinar que visa prevenir acidentes, proteger vidas humanas e minimizar impactos ambientais. Em reações que envolvem gases inflamáveis, como o metano, e agentes oxidantes, como o oxigênio molecular (O_2), os riscos de incêndios e explosões são significativos (Rytz; Baiker, 1991). A presença simultânea de combustível, comburente e fonte de ignição configura o chamado triângulo do fogo, ameaçando a segurança operacional. Nesse sentido, a substituição de oxidantes fortes por agentes mais brandos, como o dióxido de carbono (CO_2), tem sido proposta como uma estratégia eficaz para mitigar riscos, além de estar alinhado com determinados avanços para a viabilidade econômica da conversão direta de metano para metanol (Lange et al., 2019).

A substituição de substâncias perigosas por aquelas que apresentam menores riscos é um dos quatro pilares do *Design Inerentemente Seguro* (ISD). Proposto por Kletz, o ISD se baseia em quatro princípios – substituir, moderar, minimizar e simplificar – que promovem uma abordagem proativa e preventiva buscando a eliminação ou redução de perigos nas etapas iniciais do planejamento de um projeto, ao invés de contar com sistemas de controle e medidas reativas de segurança implementadas posteriormente (Kletz; Amyotte, 2010). Quando um processo incorpora estes princípios em sua construção, diz-se que é um processo inerentemente seguro.

A caracterização catalítica e a otimização das condições operacionais para a reação de oxidação direta do metano têm avançado significativamente, com foco na maximização da conversão e da seletividade para metanol. No entanto, observa-se uma lacuna importante na literatura no que diz respeito à análise dos aspectos de segurança desses processos. A maioria dos trabalhos concentra-se no estudo catalítico e na comparação entre o desempenho de diferentes agentes oxidantes, mas a literatura carece de pesquisas que desenvolvam a temática da segurança. Isso também se replica em estudos de escalabilidade industrial, uma vez que a segurança é um fator determinante para a viabilidade técnica e regulatória de qualquer processo químico (Ortiz-Espinoza; Jiménez-Gutiérrez; El-Halwagi, 2017).

Neste cenário, o presente trabalho tem como principal objetivo avaliar, de forma teórica, os riscos de inflamabilidade associados à reação de oxidação parcial do metano para metanol, utilizando oxigênio molecular e dióxido de carbono como

agentes oxidantes. A proposta é realizar uma análise comparativa entre ambos, identificando qual o mais vantajoso sob a perspectiva da segurança de processos. Para isso, será empregada a Lei da Mistura de Le Chatelier, método amplamente utilizado na estimativa dos limites de inflamabilidade de misturas gasosas (Crowl; Louvar, 2002).

Além da análise de inflamabilidade, este trabalho contempla a avaliação das emissões de monóxido de carbono, subproduto tóxico da reação que emprega dióxido de carbono como agente oxidante. O CO é um gás incolor, inodoro e altamente tóxico, cuja exposição prolongada pode causar efeitos adversos à saúde humana, incluindo tontura, náusea, perda de consciência e até morte em casos de altas concentrações. As concentrações de CO geradas nas diferentes etapas do processo foram comparadas com os limites estabelecidos por normas nacionais e internacionais de segurança ocupacional, como a NR 15 (Brasil), a OSHA (Occupational Safety and Health Administration) e a NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Essa análise visa adicionar um novo aspecto além da inflamabilidade na avaliação dos riscos envolvidos nas reações.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a comparação direta entre os parâmetros de inflamabilidade da reação de oxidação do metano para metanol que emprega O_2 como oxidante com os da reação que emprega CO_2 , a fim de determinar se a troca de um oxidante forte por um brando resulta em ganhos de segurança significativos para o processo.

Foram definidos como objetivos específicos:

- Calcular os limites de inflamabilidade para as reações com ambos agentes oxidantes;
- Entender como variações de temperatura e pressão podem afetar tais limites, dentro da faixa de condições já estabelecida por Vieira e Carvalho (Carvalho, 2024; Vieira, 2023);
- Construir diagramas de inflamabilidade para as reações e traçar suas linhas de operação nestes;
- Definir se há riscos de fogo e explosão nas reações de oxidação dos trabalhos base, e se sim, em quais etapas;

- Avaliar a segurança do processo de oxidação direta do metano a metanol sob a ótica do *Design Inerentemente Seguro*;
- Avaliar adicionalmente o risco à saúde decorrente da emissão de CO para a reação que emprega CO₂.

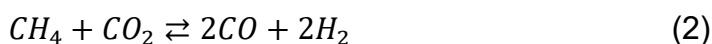
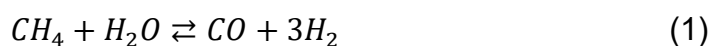
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OXIDAÇÃO DO METANO PARA O METANOL

3.1.1 Conversão do Metano para Metanol por Meio de Gás de Síntese

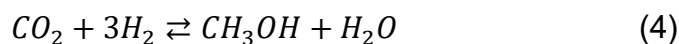
A conversão do metano (CH₄) a metanol (CH₃OH) é uma das rotas mais importantes e estudadas na indústria química moderna devido ao enorme potencial do metano como combustível carbonáceo, sendo uma grande fonte de energia, além de ser um dos principais componentes do gás natural. O metanol, por sua vez, é um intermediário fundamental na indústria química, utilizado como combustível, solvente e precursor para a produção de diversos compostos, como formaldeído, ácido acético e olefinas leves (Hussain et al., 2023).

Uma das rotas mais tradicionais e consolidadas para a conversão de metano em metanol é por meio do gás de síntese (syngas), uma mistura principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (Tomkins; Ranocchiari; Van Bokhoven, 2017). O processo pode ser dividido em duas grandes etapas, sendo a primeira delas a reforma do metano para produção de gás de síntese (Liu; Hagelin-Weaver; Welt, 2023). Nesta, o metano é parcialmente oxidado ou reformado com vapor de água (reforma a vapor) ou com dióxido de carbono (reforma seca), vide Reações 1 e 2, respectivamente, resultando na formação do gás de síntese.



Ambas são endotérmicas, exigindo alto níveis de energia (Tomkins; Ranocchiari; Van Bokhoven, 2017). A reforma a vapor é a mais comum industrialmente, operando a altas temperaturas, entre 700 e 1100 °C, e pressões moderadas (Ganguli; Bhatt, 2023). Catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados nesta etapa devido à sua eficiência e custo relativamente baixo, embora sejam suscetíveis ao desativamento por formação de coque (Tusini et al., 2024; Zhu et al., 2024).

Na segunda etapa, o gás de síntese obtido é convertido em metanol na presença de catalisadores típicos, como sistemas baseados em cobre-óxido de zinco-alumina ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) (Zhou et al., 2011). A síntese de metanol ocorre em condições mais brandas, entre 200 e 300 °C e pressões de 50 a 100 bar, por meio das Reações 3 e 4:



A presença de dióxido de carbono pode ser benéfica, pois amplia a flexibilidade do processo e contribui para a mitigação da emissão do principal gás do efeito estufa. Por conta disto, pesquisas recentes demonstram um aumento de interesse pela rota de reforma a seco, que se configura como um ganho sustentável enquanto integrada a estratégias de captura e uso de carbono (CCU) (Alamia et al., 2024; Zhu et al., 2024). Além disso, o processo também produz gás de síntese com uma relação ajustável H_2/CO .

Apesar de ser uma rota bem estabelecida, a conversão de metano em metanol via gás de síntese possui diversos desafios. Entre eles, destaca-se o elevado consumo energético, uma vez que a etapa de reforma requer temperaturas muito altas, e a seleção e estabilidade de catalisadores, pois estes precisam ser altamente ativos, seletivos e resistentes à desativação por sinterização ou deposição de carbono, que podem comprometer a eficiência do processo (Dummer et al., 2023; Tusini et al., 2024). Além disso, o rendimento global do processo é limitado, pois a conversão indireta do metano em metanol implica múltiplas etapas, cada uma com eficiências individuais restritas.

Há uma forte tendência à integração do processo em questão com fontes renováveis de energia para alimentar a etapa energeticamente demandante da reforma, como energia solar ou eletricidade renovável, reduzindo a pegada de carbono da cadeia produtiva do metanol (Alamia et al., 2024). Pesquisas mais recentes apontam fontes de energia mais inovadoras como plasma frio e eletroquímica, que além de serem renováveis também reduzem as temperaturas de operação e, por consequência, o consumo energético, embora estas ainda estejam em fase experimental (Mehmood; Chae; Park, 2024; Mierczyński et al., 2023). Estratégias de economia circular também ganharam atenção nos últimos anos, como o reaproveitamento de biogás e de emissões fugitivas de metano. A implementação

destes pontos pode fazer com que o processo contribua positivamente para a questão ambiental, redefinindo sua viabilidade econômica e ambiental a médio-longo prazo (Meng; Mo, 2023).

3.1.2 Conversão direta de Metano a Metanol

Nas últimas décadas, houve crescente interesse no desenvolvimento de processos de oxidação direta do metano a metanol (DMM - *Direct Methane to Methanol*), com o objetivo de superar a necessidade da etapa de formação de syngas e os altos custos energéticos desta rota (Wang et al., 2017). Estes processos em desenvolvimento foram inspirados na natureza, mais especificamente na ação de enzimas monooxigenase de metano (MMO) presentes em bactérias metanotróficas que transformam metano diretamente em metanol e participam ativamente do ciclo de carbono como redutoras de emissão de CH₄ na atmosfera. Estas bactérias são capazes de oxidar metano a metanol sob condições brandas e com alta seletividade (Rajeev et al., 2025).

Existem dois tipos de sistemas de MMO, sendo o primeiro um complexo citoplasmático solúvel em água contendo ferro (sMMO) e outro um sistema de partículas ligado à membrana contendo cobre (pMMO). Em ambos as enzimas utilizam o O₂ para oxidar o metano (Wang et al., 2017). Daí originou-se a estratégia de empregar catalisadores sintéticos que empreguem os mesmos materiais, ferro e cobre, para replicar o núcleo ativo dessas bactérias e converter diretamente e parcialmente o metano em metanol (Narsimhan et al., 2016).

Esta conversão direta, apesar de ser uma atraente alternativa para o aproveitamento de fontes de gás natural, representa um dos maiores desafios da química moderna. O principal obstáculo técnico na DMM está associado à alta estabilidade da molécula de metano (CH₄), cuja ligação C–H possui elevada energia (~104 kcal/mol), e à dificuldade em interromper a oxidação no estágio de metanol, sem prosseguir para CO ou CO₂ (Newton et al., 2020). Estes dois produtos de superoxidação são mais favorecidos do que o metanol, pois as reações subsequentes que os formam a partir do CH₃OH são mais rápidas do que a oxidação do metano. Essa janela estreita de seletividade exige o desenvolvimento de catalisadores altamente específicos, capazes de ativar o metano de forma controlada e evitar a degradação do metanol formado (Dinh et al., 2019; Tomkins; Ranocchiari; Van Bokhoven, 2017).

Uma das abordagens mais promissoras envolve o uso de catalisadores metálicos baseados em cobre ou ferro, suportados em zeólitas ou materiais porosos, como Cu-ZSM-5 e Fe-MFI. Esses materiais têm demonstrado avanços significativos no controle da oxidação parcial do metano, especialmente quando operam em sistemas com etapas separadas de ativação e extração do metanol, conhecidas como "stepwise" (Le et al., 2023).

O esquema do processo reacional da oxidação direta do metano a metanol pode ser explicado em três etapas. Primeiro, ativa-se o catalisador com um agente oxidante, levando à formação da espécie ativa (etapa I na Figura 1). A segunda etapa consiste na ativação da molécula de metano e formação do metanol (etapa II na Figura 1), que então é adsorvido na espécie ativa, evitando a posterior oxidação de CH_3OH para CO_2 e CO (Vieira, 2023; Xueting Wang, 2018). A terceira etapa extrai o produto formado e fixado na espécie ativa (etapa III na Figura 1), geralmente empregando vapor de água na mesma temperatura em que foi realizada a segunda etapa (extração *online*), ou água líquida em temperatura ambiente (extração *offline*), sendo a primeira apontada como mais vantajosa na literatura (Tomkins; Ranocchiarì; Van Bokhoven, 2017). Tem-se, desta maneira, a DMM em *looping* químico.

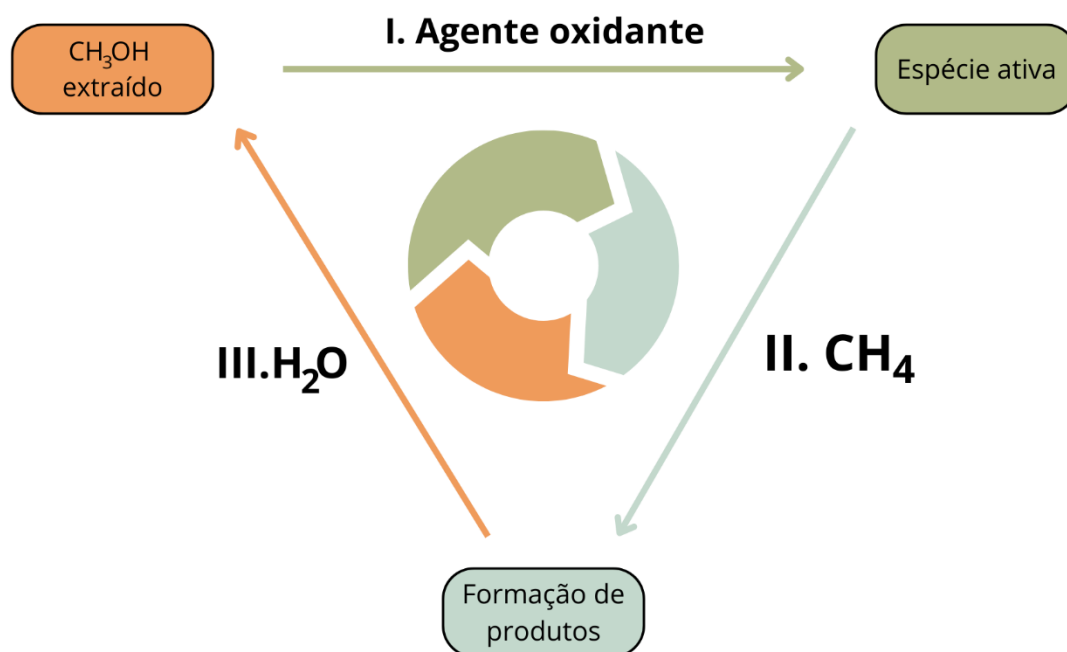


Figura 1 - Esquema simplificado da oxidação direta de metano para metanol.

Fonte: Adaptado de Vieira, 2023.

Linhas de desenvolvimento abordam o uso de oxidantes suaves, como peróxidos, N_2O , CO_2 , ou mesmo oxigênio molecular sob condições diluídas, para

promover a conversão sem que ocorra combustão total (Carter et al., 2023; Nahmatova et al., 2022). A adição de solventes como ácido acético também tem se mostrado eficiente para melhorar a extração do metanol formado e preservar a estrutura do catalisador.

Estudos de viabilidade econômica apontam que para a DMM em *looping* atingir um desempenho promissor o suficiente para a consideração de escalas industriais, são necessários aumento de produtividade, aumento de seletividade, diminuição do tempo de ciclo e emprego de materiais de disponibilidade economicamente viável (Lange et al., 2019).

Embora o uso de O_2 seja mais comum e permita a obtenção de metanol em condições amenas empregando o processo de *loop*, o uso deste oxidante demanda etapas de aquecimento e resfriamento, pois o processo não é isotérmico, e etapa de limpeza, necessária para evitar os riscos de explosão da mistura de CH_4 e O_2 (Knorpp et al., 2019; Vieira, 2023). Isto torna o tempo de ciclo demasiadamente longo, o que vai de encontro com um dos objetivos estabelecidos no trabalho de Lange (2019) para alcançar a aplicabilidade do processo em escala industrial (Lange et al., 2019).

Assim, pesquisas surgiram para otimizar o processo a partir da variação de pressão e temperatura e da identificação de novos catalisadores e oxidantes (Andrade et al., 2023; Pereira et al., 2024; Zhou et al., 2022; Zhu et al., 2020). Deste modo, obtiveram-se resultados que indicam que o agente oxidante empregado pode determinar o modo de operação DMM, podendo esta ser operada de forma cíclica, modulada ou contínua (Vieira, 2023). Narsimhan et al. empregou um sistema contínuo com uma corrente de metano, água e oxigênio a $200^\circ C$ para a obtenção de metanol (Narsimhan et al., 2016). Pokhrel e Shantz também estudaram o processo de forma contínua, utilizando uma corrente gasosa contendo metano, água, oxigênio e hélio (Pokhrel; Shantz, 2023). Visto que as pesquisas do processo contínuo focavam majoritariamente no uso de O_2 e água como oxidantes, Yasmin (2024) estudou o uso do CO_2 como agente oxidante mantendo os benefícios do processo isotérmico, sob o pretexto de ganhos operacionais e de segurança.

No entanto, esses processos ainda estão majoritariamente em estágios laboratoriais ou piloto, com desafios significativos em termos de seletividade e estabilidade catalítica (Dummer et al., 2023). Apesar dos avanços, a eficiência global da conversão direta ainda é limitada, com seletividades que ainda são insuficientes em sistemas contínuos. Assim, escalabilidade industrial dessas abordagens segue

travada por barreiras que ainda não foram vencidas.

Apesar do número crescente de pesquisas sobre esta temática, os resultados e discussões destas têm como foco a produtividade e seletividade da reação sob uma ótica predominante da catálise, apresentando comparações e conclusões a respeito de catalisadores e espécies ativas empregadas (Pereira et al., 2024; Vieira et al., 2025). Apesar de menções do ganho em segurança do processo empregando CO₂ como agente oxidante ao invés do O₂, a literatura carece de estudos aprofundados que discutam e comprovem esta conclusão.

3.2 SEGURANÇA EM PROCESSOS QUÍMICOS

A segurança em processos químicos constitui um tema essencial e multidisciplinar que visa garantir a proteção da saúde de trabalhadores e do público, a integridade de instalações industriais e a preservação do meio ambiente. Esta área da engenharia química evoluiu consideravelmente nas últimas décadas, impulsionada tanto por desastres industriais de grande escala quanto pelo avanço do conhecimento científico e das tecnologias associadas aos processos produtivos. O estudo e a aplicação de práticas de segurança são indispensáveis, sobretudo em setores que lidam com substâncias perigosas, reações exotérmicas, materiais inflamáveis e condições operacionais extremas (Crowl; Louvar, 2002).

Desde a Revolução Industrial, episódios trágicos envolvendo a manipulação de produtos químicos demonstraram a necessidade de desenvolver normas e metodologias que priorizem a segurança. Entre os marcos históricos que influenciaram o desenvolvimento dessa área destaca-se o desastre de Flixborough, no Reino Unido, em 1974, onde uma explosão em uma planta petroquímica resultou na morte de 28 pessoas e ferimentos em mais de 100, provocando uma mudança significativa na forma como os riscos são analisados e geridos na indústria química. Outro exemplo emblemático é o acidente em Bhopal, na Índia, em 1984, considerado o maior desastre químico do mundo, quando uma liberação acidental de isocianato de metila matou milhares de pessoas e causou danos ambientais e sociais irreparáveis (Swuste, 2010).

Acidentes como estes tiveram como motivo, dentre muitos outros, a abordagem típica de comparação e escolha de um processo químico baseado em aspectos econômicos e técnicos. Análises de segurança, apesar de sua importância

primordial, são empregadas como estudos de avaliação após a finalização do *design* final do processo. Mesmo metodologias que consideram questões ambientais e preservação do meio ambiente, popularizadas atualmente, muitas vezes marginalizam discussões acerca da segurança inerente do processo (Ortiz-Espinoza; Jiménez-Gutiérrez; El-Halwagi, 2017).

Os eventos citados, e muitos outros casos, estimularam uma intensificação na elaboração de normas e diretrizes internacionais voltadas para a prevenção e controle de riscos. A segurança em processos químicos passou a ser entendida como um processo sistêmico que exige a integração entre conhecimentos técnicos, práticas operacionais e políticas organizacionais. Tal integração visa a antecipação e mitigação de riscos desde a fase de concepção de processos até a operação, manutenção e desativação das instalações industriais (Pu et al., 2023).

A compreensão aprofundada das propriedades físico-químicas das substâncias envolvidas nos processos é um dos elementos centrais para a segurança. Parâmetros como ponto de fulgor, limites de inflamabilidade, temperatura de autoignição, energia mínima de ignição, e como estes variam perante mudanças de temperatura e pressão, são fundamentais para a determinação de condições operacionais seguras. Esses parâmetros permitem prever o comportamento das substâncias em cenários de risco, possibilitando o desenvolvimento de estratégias adequadas de controle e proteção (Mannan, 2012).

Nesse contexto, foi desenvolvido o conceito de *Design Inerentemente Seguro* (Inherently Safer Design – ISD), trazido por Trevor Kletz, consolidando a ideia de que a segurança deve ser considerada desde a concepção do processo (Kletz; Amyotte, 2010). O ISD propõe quatro estratégias principais:

- minimizar, que busca reduzir a quantidade de substâncias perigosas presentes;
- substituir, que visa trocar materiais perigosos por alternativas menos perigosas;
- moderar, que propõe operar sob condições menos severas;
- simplificar, que busca eliminar complexidades desnecessárias no processo.

Considerando que o desenvolvimento de um *design* de processo químico envolve muitas alterações, e que as oportunidades de aplicação do ISD diminuem

consideravelmente conforme o *design* avança, estes quatro princípios são idealmente aplicados nas etapas iniciais da concepção de um processo (Kletz; Amyotte, 2010; Ortiz-Espinoza; Jiménez-Gutiérrez; El-Halwagi, 2017). A Figura 2 mostra como tal aplicação pode se relacionar com outros fatores presentes nestas etapas.

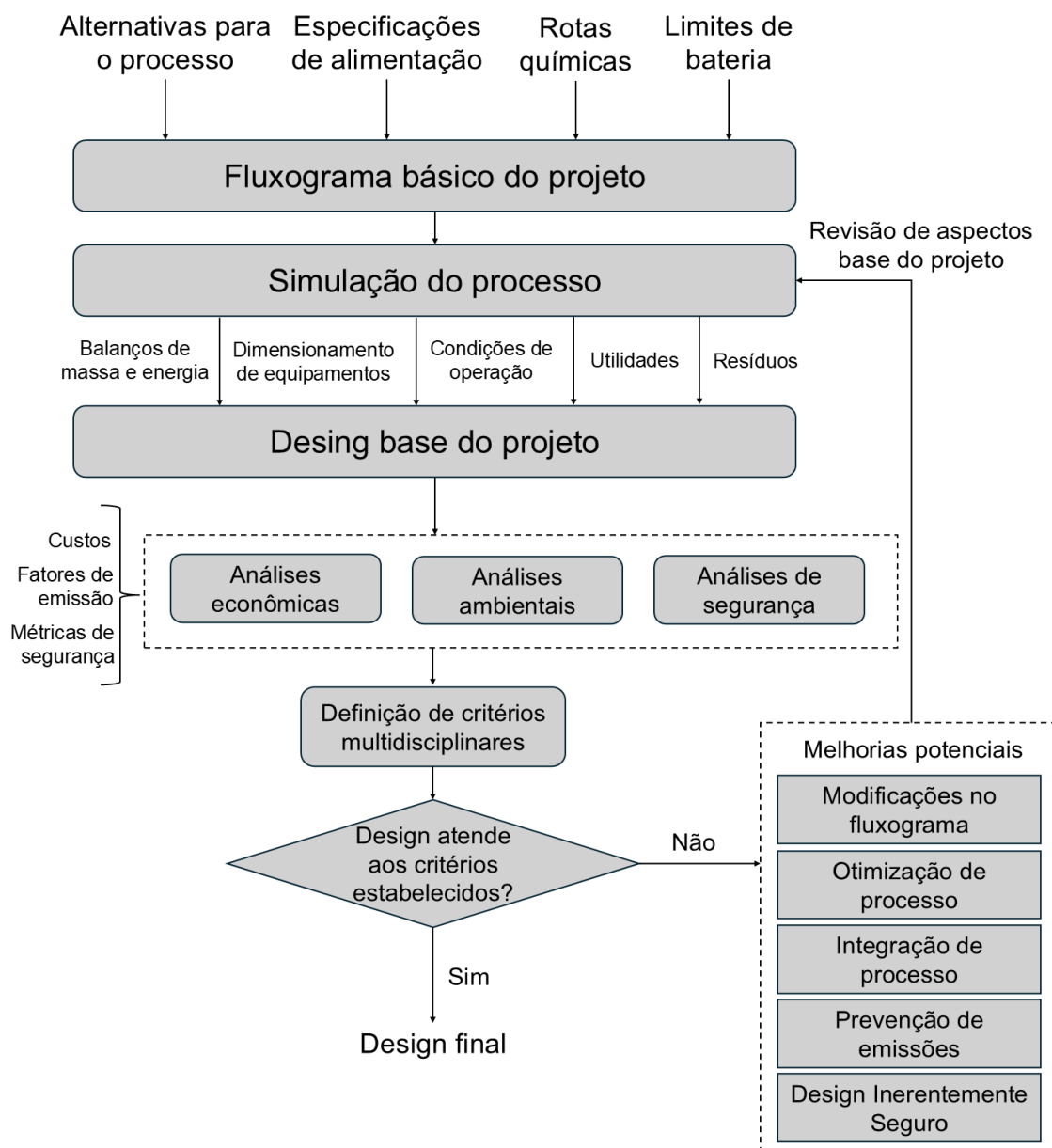


Figura 2 - Abordagem de concepção de projeto com considerações de *Design Inerentemente Seguro*.

Fonte: Adaptado de Ortiz-Espinoza et al., 2017.

O emprego do ISD promove uma redução significativa do potencial de risco pois, ao invés de apenas confiar em sistemas de controle ou mitigação, busca evitar seus usos eliminando ou atenuando perigos na origem (Kletz; Amyotte, 2010).

Entretanto, a implementação do ISD possui algumas barreiras consideráveis. Com a imensa quantidade e variedade de processos químicos, cada um com suas particularidades e formas próprias de operação, o desenvolvimento de metodologias claras para conceitos de segurança torna-se um desafio (Ortiz-Espinoza; Jiménez-Gutiérrez; El-Halwagi, 2017; Tahmid; Syeda, 2023). Ademais, muitas vezes tornar um processo mais seguro implica na perda de lucros, e não em seus ganhos, um problema que conceitos de segurança e de preservação ambiental possuem em comum. Apesar de não ser considerado um desastre químico, e sim um desastre nuclear, o acidente de Chernobyl teve como uma das causas o emprego de uma operação mais barata do que a de outras usinas nucleares da época, por exemplo (Alcade, 2024).

Além dessas abordagens técnicas, a segurança em processos químicos é fortemente orientada por normas e regulamentações que estabelecem requisitos obrigatórios para o setor. Internacionalmente, destaca-se a norma americana OSHA - Occupational Safety and Health Administration (Administração de Segurança e Saúde Ocupacional) – e seu programa PSM - Process Safety Management (Gerenciamento de Segurança de Processos) -, que define critérios para o gerenciamento de processos com substâncias altamente perigosas (United States, 2025). A PSM inclui elementos como análise de perigos, procedimentos operacionais, treinamento de pessoal, manutenção mecânica, auditorias e planos de resposta a emergências. Tem-se também a NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional) – que apesar de não possuir caráter fiscal ou regulatório, conduz pesquisas e desenvolve recomendações e diretrizes para exposições perigosas à saúde humana (NIOSH, 2019).

No Brasil, o arcabouço regulatório referente à segurança em processos químicos é constituído principalmente pelas Normas Regulamentadoras (NRs) do Ministério do Trabalho e Emprego, com destaque para as NR-20 e NR-15. A primeira trata da segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis (Brasil, NR-20, 2025). Essa norma estabelece requisitos relacionados ao armazenamento, manuseio e transporte dessas substâncias, abrangendo aspectos como a capacitação de trabalhadores, o controle de fontes de ignição, o uso de equipamentos de proteção individual e coletiva, bem como a elaboração de planos de prevenção e emergência. A NR-15 não trata especificamente de segurança de processos, mas

está diretamente ligada à proteção da saúde de trabalhadores em ambientes ocupacionais, especialmente em indústrias químicas (Brasil, NR-15, 2025). Esta define limites de tolerância para a exposição a diversos agentes físicos, químicos e biológicos que possam por em risco a saúde ocupacional, e também aborda a caracterização de ambientes insalubres, a obrigatoriedade do pagamento de adicional de insalubridade e medidas de eliminação ou neutralização de riscos, o que se alinha com a proposta do ISD.

Complementarmente, as normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) fornecem diretrizes importantes para a classificação de substâncias perigosas, elaboração de Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), sinalização de segurança e procedimentos operacionais. Além disso, legislações específicas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) estabelecem padrões para o transporte, armazenamento, manuseio e descarte de substâncias químicas, com foco na proteção da saúde pública e do meio ambiente (Brasil, 2008; Brasil, 2022).

A gestão da segurança de processos (GSP) emerge como uma abordagem estruturada e integrada que combina elementos técnicos, administrativos e organizacionais com o objetivo de prevenir e controlar acidentes. A GSP envolve desde a identificação e análise de perigos até a implementação de sistemas de monitoramento e resposta a emergências. Entre os principais componentes da GSP destacam-se a definição de políticas e responsabilidades, o planejamento de ações preventivas, o treinamento e a capacitação de equipes, a gestão de mudanças, a realização de auditorias internas e a revisão contínua dos processos. A adoção de sistemas de gestão da segurança, como a norma ISO 45001 e as diretrizes do Center for Chemical Process Safety (CCPS), fortalece uma estrutura organizacional que promove uma cultura corporativa orientada à segurança (Mannan, 2012).

Os processos que envolvem substâncias inflamáveis, como solventes orgânicos, gases combustíveis e poeiras combustíveis, requerem atenção especial, visto que apresentam elevado potencial de risco. Uma atmosfera explosiva surge quando os três pontos necessários para que uma chama se acenda, combustível, comburente e energia, popularmente conhecidos como “triângulo do fogo”, estão presentes no ambiente (vide Figura 3) (Crowl; Louvar, 2002). Além da presença desnecessária de fontes de ignição e acúmulo de materiais combustíveis, fatores

como ventilação inadequada podem colaborar com riscos explosivos. A prevenção desses cenários surge com a aplicação de práticas seguras de projeto e operação, como o uso de equipamentos elétricos à prova de explosão, sistemas de aterramento e equipotencialização, controle rigoroso da ventilação, além da instalação de detectores de gás e sistemas automáticos de supressão de incêndios (Crowl, 2003). O conhecimento de propriedades como os limites de inflamabilidade, a temperatura de autoignição e a energia mínima de ignição é fundamental para definir as condições operacionais seguras e evitar a formação de misturas explosivas (Mannan, 2012).



Figura 3 - Representação do triângulo do fogo.

Fonte: Adaptado de Crowl & Louvar, 2002.

3.2.1 Tendências futuras da segurança em processos químicos

Nos últimos anos, a segurança em processos químicos tem sido cada vez mais integrada aos princípios da sustentabilidade e da responsabilidade social corporativa. A busca por processos mais seguros não se restringe à prevenção de acidentes, mas também visa reduzir o impacto ambiental, promover a eficiência no uso de recursos e garantir condições de trabalho mais seguras e saudáveis (Tahmid; Syeda, 2023). Conceitos como Química Verde (Green Chemistry) e Engenharia Sustentável são incorporados ao desenvolvimento de processos, promovendo a substituição de substâncias perigosas, a redução do consumo de energia e a minimização de resíduos (Warner; Cannon; Dye, 2004). Assim, a segurança em processos passa a ser entendida não apenas como um requisito técnico e regulatório, mas como um compromisso ético e estratégico das organizações.

Constantes avanços tecnológicos, em conjunto com a crescente preocupação

ambiental, obrigam a segurança em processos químicos a se manter inovando e traçam uma tendência futura para esta área de estudo. Dentre tais tendências destaca-se a digitalização e a adoção de tecnologias emergentes, como a Indústria 4.0, que promove a integração de sistemas físicos e digitais, ampliando a capacidade de monitoramento, análise e controle dos processos em tempo real (Lu; Xu; Wang, 2020).

O uso de sensores inteligentes, sistemas ciberfísicos, Internet das Coisas (IoT) e *Big Data* tem possibilitado o desenvolvimento de sistemas avançados de monitoramento contínuo de variáveis críticas de processo, como temperatura, pressão, composição de misturas e presença de substâncias inflamáveis. Esses sistemas permitem a detecção precoce de condições anômalas que podem evoluir para cenários de risco, proporcionando respostas mais rápidas e eficazes, aumentando a confiabilidade e a segurança operacional (Venkatasubramanian, 2019).

Simultaneamente, a aplicação de técnicas de inteligência artificial (IA) e aprendizado de máquina (*machine learning*) na segurança de processos está se consolidando como uma ferramenta promissora. Esses sistemas são capazes de analisar grandes volumes de dados históricos e operacionais, identificar padrões complexos e prever potenciais falhas ou desvios antes que estes se concretizem. Modelos preditivos de controle de processos baseados em IA podem, por exemplo, antecipar o risco de ignição ou explosão em determinadas condições de operação, sugerindo ações corretivas de maneira automática ou assistida (Daoutidis et al., 2023).

Outra tendência importante é o desenvolvimento e aplicação de simuladores digitais, também conhecidos como gêmeos digitais (*digital twins*), que replicam em ambiente virtual o comportamento de plantas químicas reais, permitindo a simulação de cenários de risco, avaliação de estratégias de mitigação e treinamento de operadores em situações emergenciais. Esses simuladores são particularmente úteis para a análise de cenários complexos, onde múltiplas variáveis interagem de maneira não linear, proporcionando uma visão mais abrangente e precisa das possíveis consequências de falhas ou acidentes (Perno; Hvam; Haug, 2022).

Além das inovações tecnológicas, observa-se uma tendência à harmonização internacional das normas e padrões de segurança em processos químicos, promovendo uma maior uniformização das exigências regulatórias e facilitando a

adoção de boas práticas em escala global. A crescente pressão por sustentabilidade e responsabilidade social está impulsionando as organizações a adotar abordagens mais preventivas e proativas, priorizando o *design* seguro e sustentável de processo.

Ademais, a educação e capacitação contínua dos profissionais da indústria química permanecem como elementos-chave para o futuro da segurança em processos. O desenvolvimento de competências em segurança de processos, engenharia de sistemas, análise de riscos e gestão da mudança será cada vez mais essencial diante da complexidade crescente dos processos industriais e das novas tecnologias implementadas. Nesse sentido, instituições acadêmicas e organizações profissionais estão reformulando seus currículos e programas de treinamento para incorporar essas novas demandas, preparando os futuros engenheiros e técnicos para atuar em ambientes altamente automatizados, digitalizados e seguros (Gomes et al., 2020).

3.3 LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Limites de inflamabilidade demarcam a faixa de concentração de um material inflamável na presença de um oxidante na qual a mistura gasosa em contato com uma fonte de ignição pode gerar uma chama com capacidade de ser mantida. Os limites superior e inferior de inflamabilidade, denominados mais frequentemente como UFL (*Upper flammable limit*) e LFL (*Lower flammable limit*) respectivamente, representam a maior e a menor concentração de um gás combustível em ar na qual o material inflamável pode sofrer e manter combustão caso seja exposto a uma fonte de ignição (Crowl; Louvar, 2002).

Para concentrações acima do UFL, a mistura gasosa é demasiada rica em combustível, não havendo oxigênio o suficiente para queimar em uma combustão, enquanto para concentrações abaixo do LFL, a mistura carece de combustível para entrar em ignição. Misturas fora da região marcada pelos limites de inflamabilidade, mesmo que possuam gases combustíveis em suas composições, são consideradas não inflamáveis (Crowl, 2003).

Visando estudar a reação de oxidação direta do metano para metanol oxidada por gás oxigênio num primeiro momento, foram avaliados diversos modelos matemáticos para o cálculo dos parâmetros de inflamabilidade de uma mistura gasosa. O principal deles é o conjunto de equações de Le Chatelier conhecidas como

Lei da Mistura, utilizadas extensivamente para a previsão de limites superiores e inferiores de inflamabilidade de misturas contendo gases combustíveis (Crowl; Louvar, 2002).

$$LFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (5)$$

$$UFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i}} \quad (6)$$

Onde UFL_i e LFL_i são os limites superiores e inferiores de inflamabilidade do componente combustível i , em volume porcentual no ar, y_i é a fração molar do componente i na mistura combustível e i é número de espécies combustíveis (Le Chatelier, 1891).

As equações de Le Chatelier são empíricas e não universalmente aplicáveis. Mashuga e Crowl deduziram estas utilizando teorias termodinâmicas e concluíram que algumas hipóteses são inerentes às equações (Mashuga; Crowl, 2000):

- As capacidades caloríficas dos produtos são constantes;
- O número de mols de gases é constante;
- A cinética de combustão de espécies puras é independente e não se altera com a presença de outras espécies combustíveis;
- A temperatura adiabática nos limites de inflamabilidade é a mesma para todas as espécies.

Portanto, ao aplicar as equações de Le Chatelier, entende-se que todas essas hipóteses já estão sendo consideradas para o problema. Tais premissas indicam que as equações são especialmente eficientes para casos simples.

Há um aparente consenso entre diversos autores que a teoria de Le Chatelier é consistente para a previsão de limites inferiores de inflamabilidade, contudo sua aplicação para limites superiores apresenta desvios maiores do que o desejável em alguns casos (Kondo et al., 2006b; Ma, 2011; Mendiburu; Carvalho; Ju, 2023; Pio; Salzano, 2019; Zhao; Rogers; Sam Mannan, 2009; Zlochower; Green, 2009). No entanto, os resultados atingidos para hidrocarbonetos simples são considerados confiáveis, incluindo para misturas binárias contendo metano, etileno, acetileno, propano propileno e n-butano (Chen; Liu; Kang, 2018; Zhao; Rogers; Sam Mannan, 2009).

Uma característica clara das Equações 5 e 6 é a dependência de valores tabelados para UFL e LFL dos gases, deduzidos por meio de metodologias

experimentais. Apesar dessa aparente desvantagem, há uma grande compilação de informações acerca da inflamabilidade de diversas substâncias químicas disponíveis na literatura, obtidas por pesquisadores referências na área de segurança de processos químicos como Coward, Zabetakis e Kuchta (Coward et al., 1952; Ma, 2011; Zabetakis et al., 1958). Tais dados até os dias de hoje são empregados em estudos como a base para previsões de resultados acerca da inflamabilidade de gases.

Alguns autores avaliaram as equações de Le Chatelier em condições nas quais elas por si só não apresentaram resultados satisfatórios. Tingguang Ma alegou que a teoria não pode ser aplicada para casos de misturas combustíveis com múltiplos inertes, e, portanto, desenvolveu uma teoria termodinâmica complexa capaz de prognosticar limites de inflamabilidade com maior flexibilidade (Ma, 2011). Shigeo Kondo desenvolveu uma modificação para casos de diluição de combustível em gás nitrogênio e em gás carbônico, especificamente (Kondo et al., 2006a, 2006b).

A teoria de Le Chatelier possui vantagem em sua simplicidade e facilidade de aplicação, e é empregada em trabalhos que abrangem diversas condições. Wen Fu a aplicou para estimar os limites de inflamabilidade do benzeno, tolueno e xilenos numa faixa de temperatura de 373 K a 473 K, e obteve boa concordância com seus resultados experimentais (Fu; Zhang; Wu, 2020); Rongxue Shang também comparou seus dados experimentais com a Lei original e com a fórmula expandida concebida por Shigeo Kongo na determinação do LFL de uma mistura gasosa de $H_2/CO/ar$ com diluição em N_2 e CO_2 em elevadas temperaturas (Shang et al., 2020); Quan Zhong estudou a influência do trifluoriodometano na inflamabilidade do difluormetano e propano e as previsões por Le Chatelier apresentaram baixos desvios (Zhong et al., 2022); Zehua Yang analisou o risco de incêndios de querosene combustível de foguetes em ambientes ricos em oxigênio e se baseou na Lei de Le Chatelier, juntamente com a equação de Clausius-Clapeyron, para o desenvolvimento de um novo modelo para estimar o flash point e LFL de combustíveis líquidos em diferentes concentrações de oxigênio (Yang et al., 2024); Biao Ma, estudando os limites de inflamabilidade de gases expelidos de baterias de lítio-íon, também obteve boa concordância com os resultados sugeridos pelas Equações de Le Chatelier (Zhai et al., 2020); S. V. Valiulin estudou os efeitos de aerossol orgânico, gerado em atividades de mineração, no LFL de misturas de metano/ar e aplicou com sucesso princípios de Le Chatelier (Valiulin et al., 2020); Chang Qi utilizou as equações para uma

aproximação teórica de LFL para misturas ternárias de hidrocarbonetos obtendo baixo erro relativo ao comparar com seus resultados experimentais (Qi et al., 2022); Kai Zhang investigou o LFL da mistura gasosa NH_3/H_2 em diferentes condições iniciais de temperatura, pressão e fração molar de H_2 , e o comportamento do limite de inflamabilidade com a variação de H_2 na mistura foi condizente com o estimado pela Lei de Le Chatelier (Zhang et al., 2023).

Tendo em vista esta gama de aplicações, não há motivos expressivos para optar por uma aproximação mais complexa para casos simples, como as reações sendo avaliadas por este trabalho. A oxidação do metano com uso de O_2 possui como combustível um hidrocarboneto simples, uma mistura gasosa de um único componente (visto que a conversão para metanol é extremamente baixa e, portanto, sua presença como gás combustível pode ser ignorada para os cálculos (Vieira, 2023) e a presença de um único inerte que não age como diluidor, mas sim como gás de limpeza do reator (Vieira et al., 2025). A reação que emprega CO_2 tem suas particularidades, mas sua composição segue a mesma simplicidade.

Os limites de inflamabilidade são parâmetros que podem sofrer mudanças consideráveis perante variações de temperatura e pressão, portanto tais variações também foram estudadas por meio das Equações 7, 8 e 9, concebidas empiricamente por uma das referências do assunto já citadas anteriormente, Michael George Zabetakis.

$$LFL(T) = LFL(25) - \frac{0,75}{\Delta H_c} (T - 25) \quad (7)$$

$$UFL(T) = UFL(25) - \frac{0,75}{\Delta H_c} (T - 25) \quad (8)$$

$$UFL(P) = UFL + 20,6[\text{LOG}(P) + 1] \quad (9)$$

Nas quais ΔH_c é o calor de combustão em kcal/mol, T é a temperatura em °C e P é a pressão em MPa (Zabetakis, 1965).

No geral, o comportamento esperado definido pelas equações é que a região inflamável se amplie com o aumento da temperatura (Zabetakis et al., 1958). O limite superior (UFL) também se expande com o aumento de pressão, embora esta não tenha nenhum efeito sobre o limite inferior (LFL) (exceto em pressões muito baixas, onde chamas não se propagam de qualquer forma) (Crowl; Louvar, 2002).

Também há adaptações das Equações 7-9 para determinar a influência da temperatura e pressão nos limites de inflamabilidade com maior confiabilidade para

casos mais complexos do que hidrocarbonetos leves. Um dos modelos mais disseminados na literatura é a Lei Modificada de Burgess-Wheeler, que emprega dados de calor de combustão e capacidade calorífica das espécies envolvidas na reação (Rowley; Rowley; Wilding, 2011).

Tais alternativas para o ajuste de UFL e LFL foram estudadas e consideradas para este trabalho. Contudo, pelos mesmos motivos explicados para o cálculo dos limites, concluiu-se que os modelos adaptados acrescentariam uma complexidade desnecessária ao projeto.

Contudo, vale destacar que os trabalhos citados como referência neste tópico são práticos, empregando a Lei da Mistura como um dos ajustes para dados experimentais. A implicação é que, para o estudo de limites de inflamabilidade, trabalhos práticos são aconselháveis para obter resultados mais precisos. Existem fatores muito diversos que podem influenciar na propagação da chama e em explosões, como por exemplo o formato do reator sendo empregado nos experimentos (Crowl, 2003). Por conta disso que tantos autores recorrem à criação de modelos específicos para seus experimentos de inflamabilidade. Porém, trabalhos experimentais com foco em explosões possuem dificuldades óbvias em serem realizados, o que torna o estudo teórico a partir de correlações empíricas mais generalistas cabível para meios reacionais mais simplórios.

3.4 DIAGRAMA TERNÁRIO DE INFLAMABILIDADE

Um método comum de representar graficamente a inflamabilidade de uma mistura gasosa é o diagrama ternário, cujo exemplo pode ser visto na Figura 4. Seus três eixos são as concentrações de combustível, oxigênio e gás inerte (em volume ou mols porcentuais) e cada vértice do gráfico representa uma composição de 100% de um destes componentes.

Neste diagrama ternário, a região inflamável é caracterizada como a área entre a Concentração Limite de Oxigênio (LOC), o Limite Inferior de Inflamabilidade (LFL), o Limite Inferior de Inflamabilidade em Oxigênio Puro (LOL), o Limite Superior de Inflamabilidade em Oxigênio Puro (UOL), e o Limite Superior de Inflamabilidade (UFL). Todas as composições de mistura dentro desta zona são inflamáveis (Crowl; Louvar, 2002). Quando segue essa configuração, o diagrama pode ser chamado especificamente de diagrama de inflamabilidade. Na Figura 4, por exemplo, a área

demarcada é a região inflamável, e o ponto A é uma mistura não inflamável por estar fora desta zona.

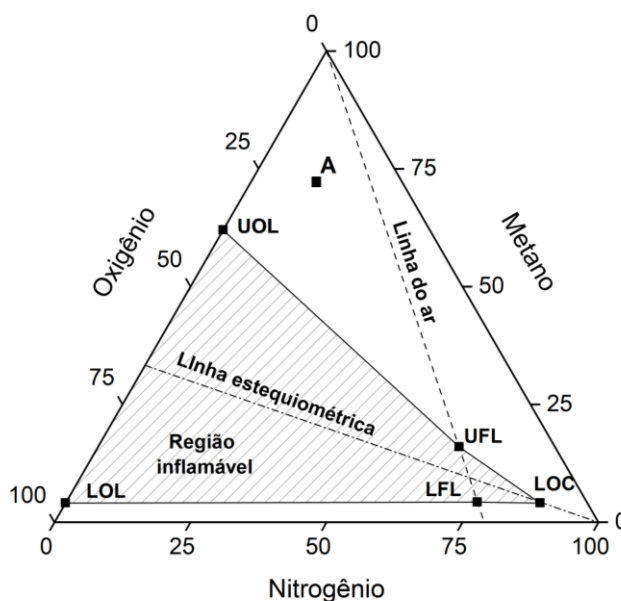
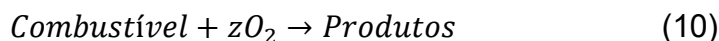


Figura 4 - Exemplo de diagrama ternário de inflamabilidade.

Fonte: Autoria própria.

A “linha do ar” no diagrama representa todas as combinações possíveis de combustível e ar. Tal linha tem uma das extremidades na composição do ar puro (79% nitrogênio, 21% oxigênio) e a outra no vértice do combustível puro. Para limites de inflamabilidade que são concentrações de combustível em ar, os pontos de UFL e LFL sempre são localizados em cima da linha do ar (Crowl, 2003).

A “linha estequiométrica” representa todas as combinações estequiométricas de combustível e oxigênio considerando a presença do inerte, seguindo a reação generalizada de combustão:



Na qual z é o coeficiente estequiométrico do oxigênio na reação. Para saber o ponto de intersecção da linha estequiométrica com o eixo do oxigênio, segue-se a Equação 11, cujo resultado é dado em volume porcentual de oxigênio. A linha sempre é traçada a partir do vértice de nitrogênio puro.

$$100\left(\frac{z}{z+1}\right) \quad (11)$$

Os valores de UOL e LOL, assim como UFL e LFL, são tabelados para condições ambientes, mas podem ser ajustados para outros níveis de temperatura e

pressão de acordo com as Equações 7-9.

O LOC também é um conceito importante para o tema da inflamabilidade. Os limites UFL e LFL são baseados em proporções combustível/ar, portanto, o oxigênio é uma peça-chave para a segurança contra incêndios e explosões. LOC é a concentração mínima de oxigênio necessária para que uma chama possa se propagar. Abaixo dela, a reação não é capaz de gerar energia o suficiente para aquecer a mistura de gases reacionais até o ponto necessário para a propagação do fogo (Crowl; Louvar, 2002; Crowl, 2003). É uma definição útil para entender como prevenir acidentes explosivos sem necessariamente alterar a concentração do combustível. Tal conceito também é a base para a aplicação de inertes no meio reacional como medida protetiva.

Assim como para os limites de inflamabilidade, há muitos dados experimentais registrados acerca dos valores de LOC, porém na ausência destes dados, a concentração limite de oxigênio pode ser estimada por meio da correlação a seguir, especialmente para hidrocarbonetos:

$$LOC = z.LFL \quad (12)$$

Também é possível determiná-lo por meios gráficos durante o processo de construção do diagrama de inflamabilidade, caso os valores para UFL, LFL, LOL e UOL sejam conhecidos.

Além de mostrar de forma clara a zona inflamável para o ambiente reacional, o diagrama de inflamabilidade também permite o desenho da linha de operação. Esta linha acompanha a composição da mistura reacional dentro do diagrama, permitindo identificar de forma clara se a região de explosão está sendo violada ou não. Apesar de ser uma ferramenta útil, requer dados sobre a composição da reação durante seu curso.

3.5 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CO

Monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e insípido produzido tanto por processos naturais quanto por processos humanos. Apesar do dióxido de carbono se destacar como principal produto da combustão por conta do ar ou oxigênio em excesso na estequiometria da reação (necessário para atingir a combustão completa), o CO também é produto da queima de combustíveis carbonáceos, sendo esta sua principal fonte atualmente.

A exposição ao monóxido de carbono é perigosa para o corpo humano a depender da concentração e do tempo de exposição. O perigo vem do fato de o CO se ligar à hemoglobina do sangue com maior afinidade do que o oxigênio, formando a carboxi-hemoglobina (COhb) e impedindo o transporte de oxigênio pelo corpo (National Research Council, 2010). Em menores concentrações e em tempos de exposição mais longos, os sintomas da exposição ao CO se resumem a dores de cabeça, náusea, tontura e visão turva. Em níveis mais críticos de exposição, os efeitos podem chegar a convulsões, perda de consciência, tontura intensa, e até morte.

Seres humanos são expostos diariamente a emissões de CO em diversos ambientes, mesmo sem perceber. Isto se torna especialmente válido em ambientes urbanos. Contudo, a maior parte destas emissões são em baixas concentrações ou espaçadas em um grande período de tempo, não demonstrando riscos à saúde em curto prazo e nem mesmo sendo percebidas, muitas das vezes.

Contudo, em ambientes industriais, os cuidados precisam ser maiores. Trabalhadores de uma planta que tem como subproduto CO são expostos durante todo seu turno de trabalho, e em concentrações comumente mais expressivas do que as do dia a dia urbano. Com base na preocupação com a saúde de operários e pensando em riscos à saúde pública, surgiram legislações que estabelecem níveis recomendados e limites permitidos de exposição ao monóxido de carbono tanto em ambientes de trabalho quanto em ambientes públicos.

Diferentes órgãos abordam este tema. A OSHA – Occupational Safety and Health Administration (Administração de Segurança e Saúde Ocupacional) – é uma agência do Departamento do Trabalho dos EUA e definiu limites legais de exposição ocupacional a trabalhadores para diversas substâncias, CO incluso. A NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional) – apesar de não possuir caráter fiscal ou regulatório, conduz pesquisas e desenvolve recomendações e diretrizes para exposições perigosas à saúde humana.

No Brasil, os limites de tolerância para exposição a agentes químicos em ambientes de trabalho são definidos pela NR 15, sendo seu anexo 11 os limites para gases e vapores tóxicos incluindo o CO. Para ambientes não ocupacionais, a CONAMA quem define os padrões de qualidade do ar a partir da Resolução n° 491/2018.

Tabela 1 – Comparativo de limites de CO para exposições de 8 horas.

Organização	Aplicação	Limite de CO
OSHA (EUA)	Ambiente ocupacional	50 ppm
NIOSH (EUA)	Recomendação	35 ppm
NR 15 (BRA)	Ambiente ocupacional	39 ppm
ANVISA/CONAMA (BRA)	Qualidade do ar urbano	9 ppm

Fonte: NIOSH, 2019; United States, 2025; Brasil, NR-15, 2025; Brasil, 2008.

Os valores mostrados na Tabela 1 para limites de CO são concentrações médias as quais o trabalhador estaria exposto durante sua jornada de trabalho de 8 horas. A NIOSH também estabelece valores para uma exposição mais curta porém intensa (200 ppm, exposição de 15 minutos) e para o qual a risco imediato à vida (IDLH – Immediately Dangerous to Life and Health), este não sendo uma média de exposição mas sim um valor absoluto de 1200 ppm que não pode ser atingido em nenhum momento.

Adicionalmente, existem guias rápidos para avaliar os riscos à saúde humana em casos de exposição ao monóxido de carbono, os quais fornecem uma medição rápida do nível de risco do acidente. São principalmente empregados por bombeiros, defesa civil e indústrias químicas em situações de evacuação e resposta rápida a vazamentos. Destes guias destacam-se ERPG e AEGL.

ERPG – Emergency Response Planning Guidelines (Diretrizes de Planejamento para Resposta a Emergências) – foram desenvolvidos pela AIHA – American Industrial Hygiene Association (Associação Americana de Higiene Industrial) – e relacionam níveis de concentração de CO com o perigo imediato à saúde humana, com base em exposição de até 1 hora.

AEGL – Acute Exposure Guideline Levels (Níveis de Diretrizes para Exposição Aguda) – são desenvolvidas pelo Comitê Nacional de ARGLs dos EUA e possuem um caráter mais regulatório do que os ERPGs. São avaliações de risco à saúde humana em uma faixa mais ampla de tempo de exposição, estabelecendo níveis de gravidade para 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 4 horas e 8 horas.

Tabela 2 – Limites de exposição por até 1 hora.

Classificação	Concentração de CO	Riscos presentes
ERPG-1	200 ppm	Sintomas reversíveis
ERPG-2	350 ppm	Efeitos sérios não letais
ERPG-3	700 ppm	Risco de morte

Fonte: National Research Council, 2010.

Tabela 3 - Limites de exposição para diferentes tempos.

Classificação	10 min	30 min	1 hora	4 horas	8 horas
AEGL-1	-	-	-	-	-
AEGL-2	420 ppm	150 ppm	83 ppm	33 ppm	27 ppm
AEGL-3	1700 ppm	600 ppm	330 ppm	150 ppm	130 ppm

Fonte: National Research Council, 2010.

Para a Tabela 3, a AEGL-2 representa concentrações que podem causar efeitos irreversíveis à saúde humana, mas sem risco de morte, enquanto a AEGL-3 mostra concentrações que causam efeitos letais. A AEGL-1 são concentrações nas quais a maioria das pessoas não sofreria danos significativo, contudo, alguns materiais do Comitê Nacional de ARGLs não estabelecem estes limites pois algumas pessoas pertencentes à grupos de riscos podem ser suscetíveis a maiores danos (National Research Council, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CÁLCULO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

A Lei de Mistura de Le Chatelier foi determinada como método a ser utilizado para os cálculos, e os parâmetros e composição de reação a serem empregados foram retirados dos trabalhos experimentais de Vieira, 2023, e Carvalho, 2024, projetos relacionados que estudaram a oxidação parcial do metano a metanol empregando O₂ e CO₂ como agentes oxidantes, porém sem a ótica da segurança de processos (Carvalho, 2024; Vieira, 2023). O fato de ambos os trabalhos se relacionarem perante o tema de pesquisa e terem a mesma origem (os autores são da mesma instituição de ensino e pesquisa, e seus trabalhos compõem uma sequência de projetos temáticos) favorece estudos comparativos entre as reações devido à similaridade de condições operacionais e metodologias aplicadas.

No trabalho de Vieira (2023) foram testadas temperaturas na faixa de 200 à 400°C, porém concluído 400°C como condição ótima e sem o emprego de linhas pressurizadas (Vieira, 2023). Já em Carvalho (2024) a faixa de temperatura foi de 300°C à 400°C, mas neste aplicou-se também pressões de 1, 7, 15 e 30 bar (Carvalho, 2024). Assim sendo, os limites de inflamabilidade para a reação de oxidação parcial do metano para metanol foram estimados dentro das condições de 1, 7, 15 e 30 bar em temperaturas de 300, 350 e 400°C.

Quanto à composição da mistura reacional, devido ao modelo em etapas da oxidação direta de metano para metanol, esta se difere para diferentes momentos da reação. Na etapa de ativação do catalisador, tem-se uma mistura de ar e agente oxidante (ou inerte e agente oxidante, caso o reator tenha sido limpo com gás inerte previamente aos ensaios experimentais); para a reação oxidada por O₂, tem-se então a etapa de inertização, criando uma mistura de oxidante e inerte; a etapa de formação vem a seguir, com uma mistura de inerte e metano (ou oxidante e metano, para o caso da reação oxidada por CO₂) e uma porcentagem crescente de metanol conforme este for produzido; por fim, a etapa de dessorção ocorre com água arrastando a mistura binária CH₄+CH₃OH (Carvalho, 2024; Vieira et al., 2025; Vieira, 2023).

Sob o olhar da segurança de processos, a etapa mais preocupante é a de formação, na qual o metano é inserido no sistema e o metanol começa a ser produzido, ou seja, a etapa em que surge uma mistura combustível no ambiente reacional. Assim sendo, levantou-se dados de limites de inflamabilidade para CH₄ e CH₃OH. Contudo, como a seletividade da reação é consideravelmente baixa, primeiro foi investigado se a presença de metanol perante a de metano seria relevante para os cálculos.

Para a determinação dos limites e de seus comportamentos em relação às condições da reação de forma rápida e eficaz, foi desenvolvido um código em linguagem de programação Python para a aplicação das Equações 1-5. O código está presente no Apêndice A deste relatório.

Nos cálculos para verificar a relevância do metanol na determinação dos limites de inflamabilidade foi considerado um gás combustível composto por 90% de CH₄ e 10% de CH₃OH. É importante ressaltar que esta porcentagem já representa um exagero, pois a real proporção de metanol é ainda inferior (Carvalho, 2024; Vieira et al., 2025; Vieira, 2023). A Tabela 4 mostra os valores tabelados de UFL e LFL e ΔH_c

aplicados nas Equações 5-9.

Tabela 4 - Valores tabelados de UFL, LFL e ΔH_c para metano e metanol.

Parâmetro	Metano	Metanol
UFL (vol% em ar)	15	36
LFL (vol% em ar)	5,3	7,3
ΔH_c (kcal/mol)	212,8	174,9

Fonte: Chen, 2011; Crowl & Louvar, 2002.

Tabela 5 - Comparação de UFLs e LFLs entre metano puro e metano com metanol.

Condições operacionais	100% CH ₄		90%CH ₄ / 10% CH ₃ OH		
	UFL (vol%)	LFL (vol%)	UFL (vol%)	LFL (vol%)	
1 bar	25°C	15,00	5,30	15,93	5,45
	300°C	16,02	4,33	16,46	4,91
	350°C	16,14	4,25	16,54	4,82
	400°C	16,36	3,98	16,65	4,71
7 bar	300°C	33,38	4,33	33,87	4,91
	350°C	33,55	4,25	33,98	4,82
	400°C	33,73	3,98	34,06	4,71
15 bar	300°C	40,20	4,33	40,69	4,91
	350°C	40,37	4,25	40,78	4,82
	400°C	40,55	3,98	40,88	4,71
30 bar	300°C	46,40	4,33	46,90	4,91
	350°C	46,57	4,25	46,99	4,82
	400°C	46,75	3,98	47,08	4,71

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta pouca diferença nos valores dos limites de inflamabilidade entre o metano puro e a mistura metano/metanol. Tal diferença não acrescentaria nenhum ganho na análise por métodos gráficos devido à sua grandeza, e como os dados reais experimentais apontam uma porcentagem consideravelmente menor de CH_3OH do que foi considerado para os cálculos ($>0,3$) (Carvalho, 2024), as equações de Le Chatelier e Zabetakis foram aplicadas para uma composição de 100% de metano. Conclui-se que a presença de metanol não é suficiente para alterar significativamente os parâmetros de inflamabilidade, mesmo o CH_3OH sendo um combustível também.

4.2 REPRESENTAÇÕES VISUAIS

O método escolhido para a visualização dos resultados obtidos, como já indicado pelo Tópico 3.4, foi o diagrama de inflamabilidade. Para a construção deste, são necessários a concentração limite de oxigênio (LOC) e os limites de inflamabilidade e os limites de inflamabilidade em oxigênio puro (UOL e LOL). Todos estes são tabelados, porém para condições de 1 atm e 25°C , sendo necessário ajustá-los para a temperatura e pressão da reação por meio das Equações 3-5 (com exceção do LOC, que pode ser determinado a partir da estequiometria de combustão). Os valores ajustados foram calculados pelo programa em Python do Apêndice A e estão dispostos na parte de Resultados deste trabalho.

Tabela 6 - UFL, LFL, LOC, UOL e LOL do metano para condições de 1 bar e 25°C .

Parâmetro	Valor
UFL (vol% em ar)	15,0
LFL (vol% em ar)	5,3
LOC (vol% em N_2/ar)	12,0
UOL (vol% em O_2)	61,0
LOL (vol% em O_2)	5,1

Fonte: Chen, 2011; Crowl & Louvar, 2002.

Para o desenho da linha de operação nestes diagramas, levou-se em consideração os mecanismos da reação em etapas. Como já explicado no tópico anterior, cada etapa da reação constitui uma alimentação diferente no reator, e,

portanto, possui uma composição própria. Assim, a linha de operação para esses gráficos pode ser dividida, com um comportamento diferente para cada etapa. Isso traz um benefício na análise comparativa entre as reações que empregam O₂ e CO₂, pois permite uma clara diferenciação de suas etapas na visão da segurança contra fogo e explosões.

Para a plotagem dos diagramas, foi empregado o *software* de visualização gráfica científica *OriginPro 2024*.

Como uma análise complementar e uma forma de identificar outros possíveis pontos de atenção na reação, a compatibilidade química dos componentes tanto da reação com O₂ quanto da com CO₂ foi avaliada por meio do *software* *Chemical Reactivity Worksheet*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATRIZ DE REATIVIDADE O₂/CO₂

Avaliações superficiais de segurança sempre indicam preferência pelo emprego do oxidante brando CO₂. É conhecido que o uso de oxigênio molecular como oxidante possui uma clara desvantagem, mesmo que este seja amplamente utilizado, tal desvantagem sendo o potencial explosivo do metano quando em mistura com O₂ (Rytz; Baiker, 1991).

Nas Figuras 5 e 6 pode-se visualizar as matrizes de reatividade para as reações envolvendo oxigênio e dióxido de carbono, respectivamente. Matriz de reatividade é um quadro gerado pelo *software* *Chemical Reactivity Worksheet* que apresenta os principais riscos imediatos de interação entre duas substâncias presentes em uma mistura reacional sob a ótica do NFPA (*National Fire Protection Association*), contudo sem aprofundamentos como especificações de temperatura e pressão. Portanto, é adequado como ponto de partida para análises mais detalhadas. A Figura 5 aponta claros riscos de inflamabilidade na mistura de O₂, CH₄ e CH₃OH, além do risco adicional de reações indesejadas com a água presente no processo.

A matriz para a reação com CO₂ na Figura 6, contudo, não apresenta mais nenhum risco relacionado à inflamabilidade. Apesar da presença de gases combustíveis, como metano e metanol, o dióxido de carbono não colabora para uma natureza explosiva da mistura como o oxigênio molecular. O único risco apontado é

a mistura de metanol com monóxido de carbono, mas os perigos de incêndios e explosões foram excluídos pela troca de oxidante.

NFPA				Matriz de Compatibilidade CH ₄ +O ₂	DIÓXIDO DE CARBONO	METANO	METANOL	OXIGÊNIO	ÁGUA
Saúde	Inflamabilidade	Instabilidade	Especial						
				DIÓXIDO DE CARBONO					
2	4	0		METANO	Y				
1	3	0		METANOL	Y	Y			
3	0	0	Oxi	OXIGÊNIO	Y	N	N		
				ÁGUA	Y	Y	Y	N	

Figura 5 - Matriz de reatividade de componentes envolvidos na reação de oxidação do metano para metanol com O₂ como agente oxidante.

Fonte: Adaptado de *Chemical Reactivity Worksheet*.

NFPA				Matriz de Compatibilidade CH ₄ +CO ₂	DIÓXIDO DE CARBONO	MONOXIDO DE CARBONO	METANO	METANOL	ÁGUA
Saúde	Inflamabilidade	Instabilidade	Especial						
				DIÓXIDO DE CARBONO					
3	4	0		MONOXIDO DE CARBONO	Y				
2	4	0		METANO	Y	Y			
1	3	0		METANOL	Y	C	Y		
				ÁGUA	Y	Y	Y	Y	

Figura 6 - Matriz de reatividade de componentes envolvidos na reação de oxidação do metano para metanol com CO₂.

Fonte: Adaptado de *Chemical Reactivity Worksheet*.

Mesmo sem considerar misturas, a presença de CO causa riscos à saúde

humana a depender de sua concentração no meio. Assim como citado em anteriormente, e será expandido em tópicos futuros, este aspecto também foi considerado na comparação entre segurança do emprego de O₂ e CO₂ como oxidantes, uma vez que a reação com oxigênio não resulta em monóxido de carbono.

5.2 LIMITES DE INFLAMABILIDADE E CONCENTRAÇÃO LIMITE DE OXIGÊNIO

5.2.1 Limites de Inflamabilidade para Reação Oxidada por O₂

Os resultados obtidos pelo programa em Python para as Equações 1-5 estão dispostos nas Tabelas 7 e 8. Valores tabelados pela literatura de UFL e LFL em condições ambientes foram replicados da Tabela 4 para critério de comparação. Os valores e seus comportamentos de acordo com variações de temperatura e pressão também podem ser representados graficamente pelas Figuras 7 e 8.

Tabela 7 - UFL e LFL do metano para as condições de temperatura e pressão estudadas.

Pressão (bar)	UFL (%vol em ar)				LFL (%vol em ar)			
	25°C ^a	300°C	350°C	400°C	25°C ^a	300°C	350°C	400°C
1	15,00	16,02	16,14	16,36	5,30	4,33	4,15	3,98
7		33,38	33,55	33,73		4,33	4,15	3,98
15		40,20	40,37	40,55		4,33	4,15	3,98
30		46,40	46,57	46,75		4,33	4,15	3,98

^a Chen, 2011; Crowl & Louvar, 2002

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - UOL e LOL do metano, e LOC para as condições de temperatura e pressão estudadas.

Pressão (bar)	UOL (%vol em O ₂)			LOL (%vol em O ₂)			LOC (%vol em O ₂)		
	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C
1	62,02	62,36	62,36	4,13	3,95	3,78	8,66	8,31	7,96
7	79,38	79,55	79,73	4,13	3,95	3,78	8,66	8,31	7,96
15	86,20	86,37	86,55	4,13	3,95	3,78	8,66	8,31	7,96
30	92,40	92,57	92,75	4,13	3,95	3,78	8,66	8,31	7,96

Fonte: Autoria própria.

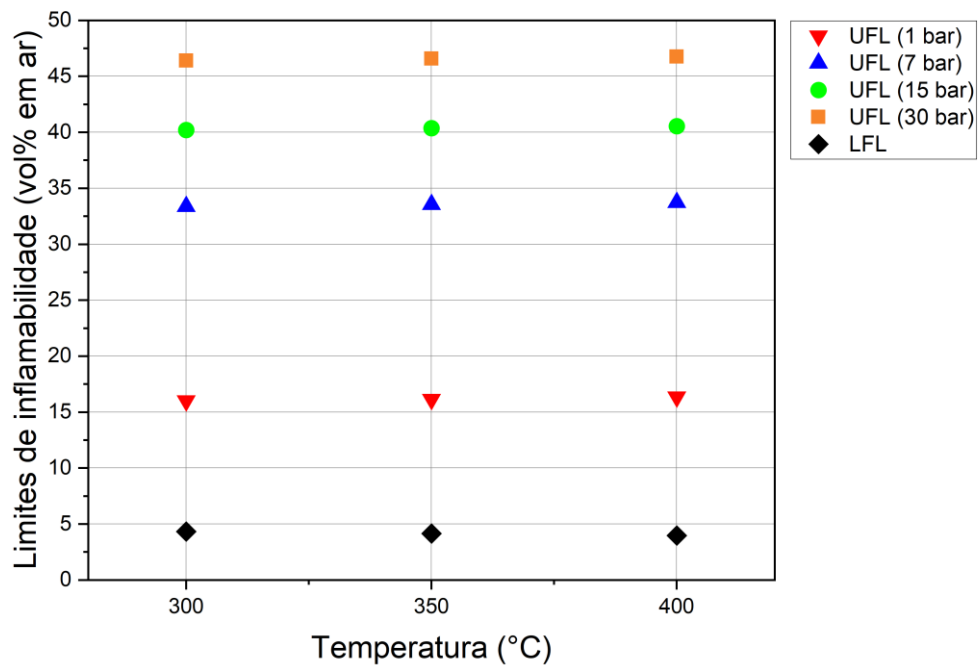


Figura 7 - ULF e LFL do metano em função da temperatura em condições de 1, 7, 15 e 30 bar.

Fonte: Autoria própria.

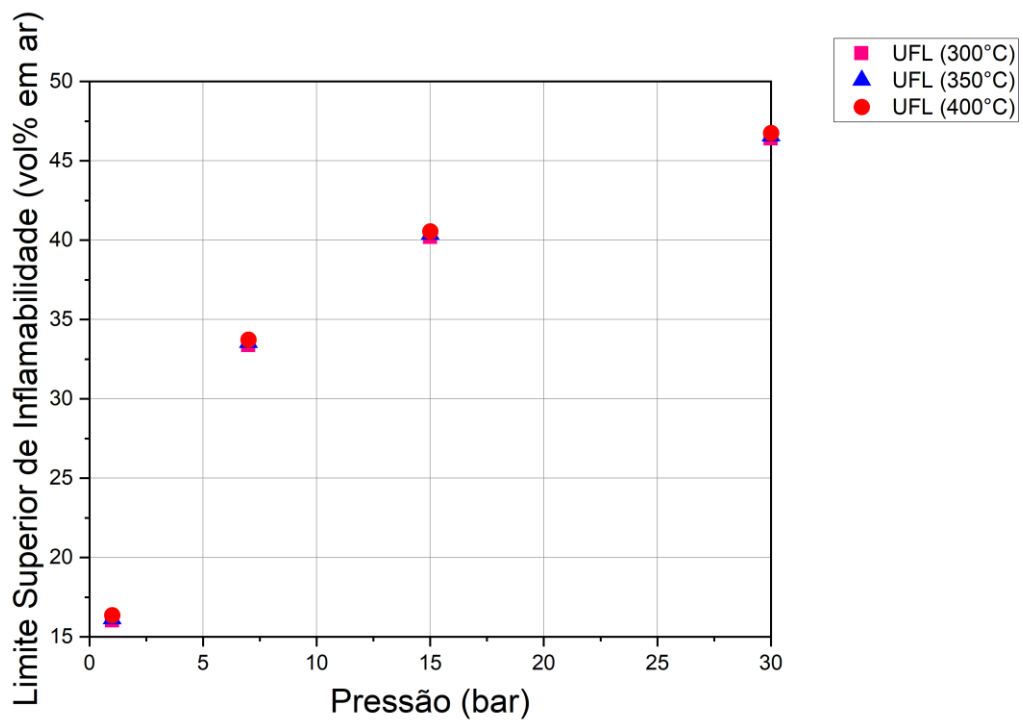


Figura 8 - UFL do metano em função da pressão em temperaturas de 300, 350 e 400°C.

Fonte: Autoria própria.

Como é possível observar nos gráficos, e na Tabela 7, o intervalo de inflamabilidade de um combustível se torna mais amplo com o aumento da temperatura, e ambos os limites variam de forma linear. Contudo, o aumento do UFL é mais significativo quando em função do aumento da pressão, deixando de ser um crescimento linear e passando a ser logarítmico. Ambas as conclusões são suportadas na literatura (Crowl & Louvar, 2002; Mendiburu et al., 2023; Zhai et al., 2020).

5.2.2 Limites de Inflamabilidade para Reação Oxidada por CO₂

Os resultados mostrados pelas Tabelas e Figuras 7 e 8 consideraram metano puro como combustível e O₂ puro como comburente, logo são aplicados à reação de oxidação parcial do metano para metanol que emprega o oxigênio molecular como agente oxidante. Em relação à reação oxidada por CO₂, surge uma dificuldade no cálculo dos limites de inflamabilidade uma vez que não há a presença de oxigênio molecular na mistura reacional. Mesmo com a presença de gases combustíveis como metano e metanol, apenas CO₂ e CO não contribuem para uma natureza explosiva na abstenção de O₂. UFL e LFL são dois valores cuja unidade é volume em ar, e LOC obviamente depende da presença de oxigênio, assim como UOL e LOL. Todos os parâmetros essenciais para a construção da região inflamável são inviabilizados com a ausência de O₂ no processo. Isto está em linha com o que é indicado pelas matrizes de reatividade na Figura 6. O triângulo do fogo não é fechado pois perde a aresta do comburente, vide Figura 3.

Todos estes fatores em conjunto apontam para a reação oxidada por dióxido de carbono como sendo mais segura. Não só isso, mas a substituição de O₂ por CO₂ como agente oxidante segue o ISD de Kletz, aludindo ao princípio “substituir”, que visa optar por materiais menos perigosos na escolha de reagentes. Um olhar atento para as matrizes de reatividade nas Figuras 5 e 6 mostra que o princípio “minimizar” também está em linha com a troca de oxidantes, já que a quantidade de interações perigosas entre substâncias foi diminuída. Estas conclusões são retificadas nos diagramas de inflamabilidade que serão abordados no próximo tópico.

A fim de fornecer um melhor entendimento para esta discussão, foi pensada uma análise visual de como a presença do CO₂ pode influenciar nos limites de inflamabilidade. Supôs-se uma condição hipotética de presença de O₂ no processo, porém com uma diluição crescente do metano em dióxido de carbono, e calculou-se

os limites de inflamabilidade nestas condições. Para este cálculo foi empregado a metodologia de Shigeo Kondo para casos de diluição de combustível em gás carbônico especificamente, já citada anteriormente (Kondo et al., 2006b).

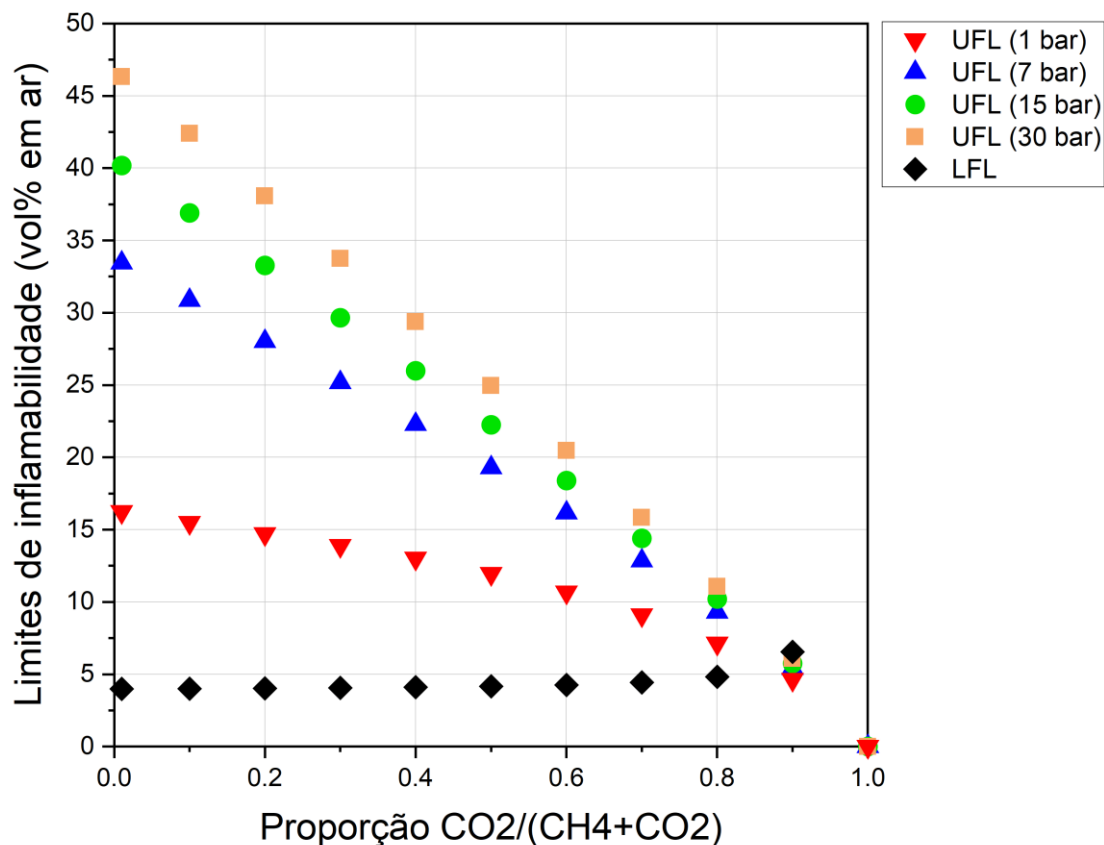


Figura 9 - UFL e LFL do metano em função da diluição de metano em CO₂ a 400°C em condições de 1, 7, 15 e 30 bar.

Fonte: A autoria própria.

Para qualquer pressão dentre as estudadas, os limites de inflamabilidade possuem o mesmo comportamento de se estreitarem quanto maior for a porcentagem de CO₂, eventualmente tornando a região inflamável inexistente. Acima de 80% de CO₂ na mistura gás carbônico-metano os resultados já perdem sentido físico, uma vez que o limite inferior se torna maior do que o superior. Resultado similar foi obtido pelo trabalho experimental de Janes (2011), que testou em um receptáculo esférico o comportamento explosivo de uma mistura CH₄/O₂/CO₂ e relatou que nenhuma ignição foi observada quando o conteúdo de dióxido de carbono excedeu 73% (Janes, 2011).

5.3 DIAGRAMAS DE INFLAMABILIDADE

5.3.1 Diagramas de Inflamabilidade para Reação Oxidada por O₂

A seguir estão dispostos os diagramas de inflamabilidade para as condições estudadas com base nos valores expostos nas Tabelas 7 e 8.

A expansão da região inflamável é visivelmente maior com o aumento de pressão do que com o aumento de temperatura, logo os diagramas levam à mesma conclusão do que as tabelas que o precederam: a variação de pressão tem maior influência na inflamabilidade do que a variação de temperatura, como já registrado por outros autores (Cui et al., 2016; Liu; Zhang, 2014; Wan; Zhang, 2016).

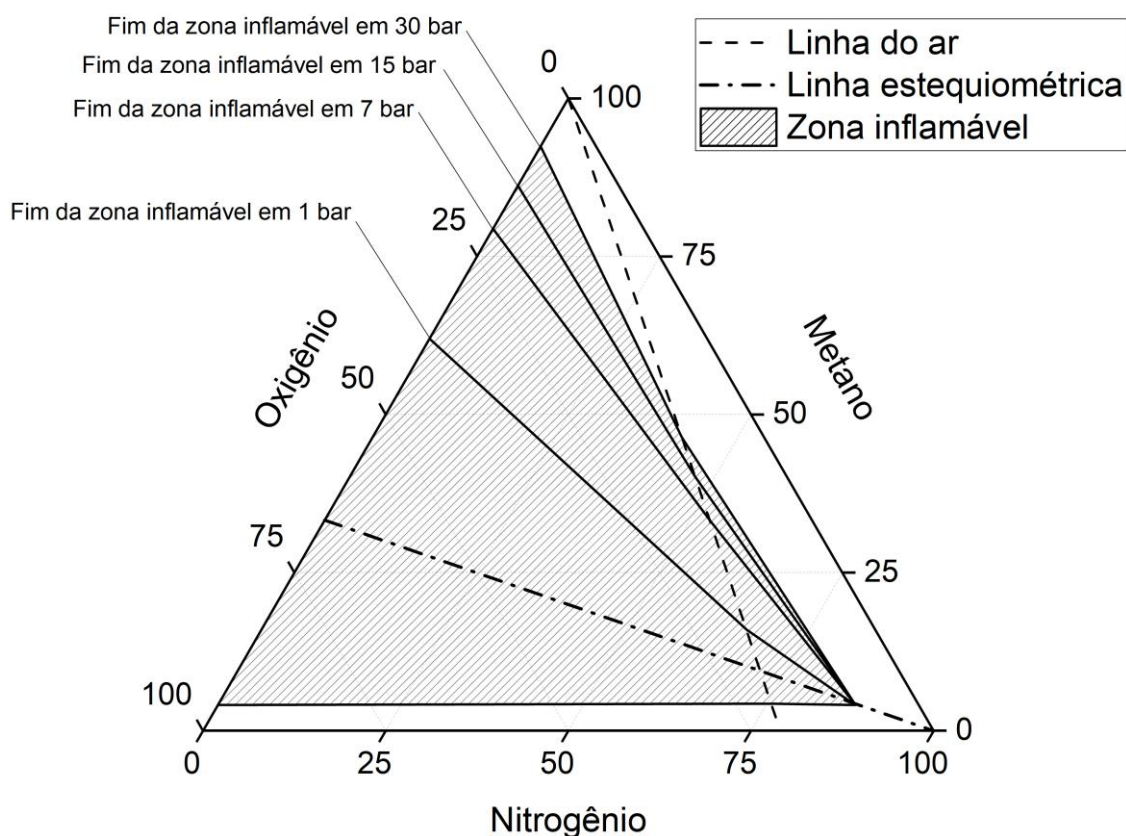


Figura 10 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 300°C.

Fonte: Autoria própria.

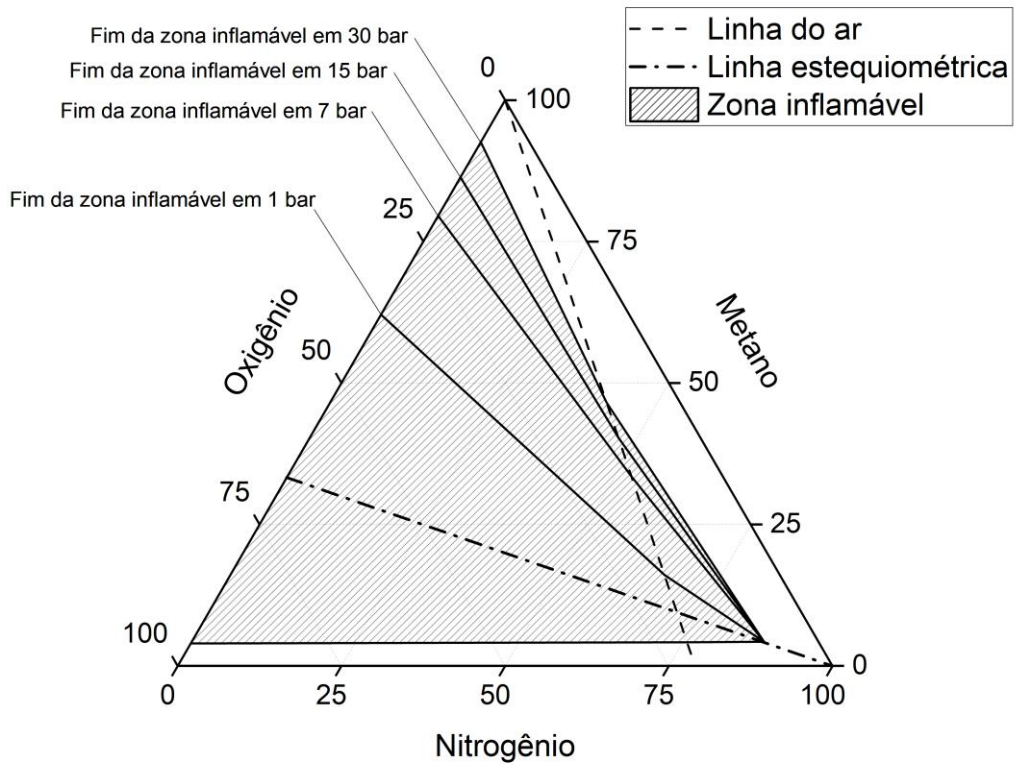


Figura 11 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 350°C.

Fonte: Autoria própria.

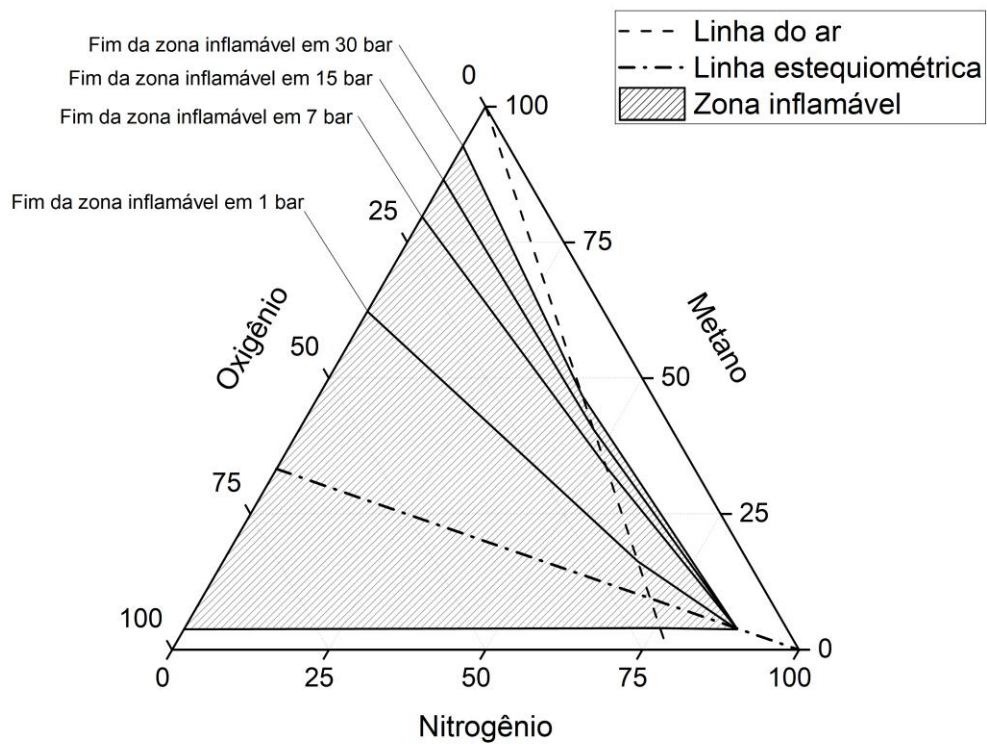


Figura 12 - Diagrama de inflamabilidade para o metano a 400°C.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Linha de Operação para a Reação Oxidada por O₂

Assim como já dito, a linha de operação é uma vantagem do diagrama de inflamabilidade caso a composição ao longo da reação seja conhecida. Para a oxidação com O₂, o procedimento experimental foi realizado em ciclos, e em cada ciclo o reator foi alimentado por uma corrente de 100% de um composto (Vieira, 2023).

Sendo assim, a composição da mistura reacional é somente uma substância, exceto nos pontos de transição entre uma etapa e outra, na qual tem-se misturas binárias (a presença de CH₃OH foi desconsiderada para os cálculos). Para uma melhor compreensão, as misturas referentes a cada etapa foram organizadas na Tabela 9. A Figura 13 mostra como a linha de operação se comporta no diagrama de inflamabilidade da reação.

Na ótica da segurança de processos, a etapa de inertização é especialmente importante, pois ela evita que o metano tenha contato direto com o oxigênio formando uma mistura explosiva. A Figura 14 mostra como a zona inflamável seria violada por essa mistura na ausência da inertização.

Como o trabalho de Vieira não empregou linhas pressurizadas, os gráficos foram reduzidos a condições de 1 bar. Além disso, os diagramas para 300°C e 350°C foram suprimidos já que, como já discutido anteriormente, a influência da pressão é maior do que a influência da temperatura para a reação em questão.

Tabela 9 - Composição reacional para cada etapa da reação de oxidação parcial do metano a metanol empregando O₂.

Etapa da reação		Composição
Ativação do catalisador	Ponto inicial	Ar (ou inerte)
	Ponto médio	Ar + O ₂
	Ponto final	O ₂
Inertização	Ponto inicial	O ₂
	Ponto médio	O ₂ + inerte
	Ponto final	Inerte
Reação (formação de produtos)	Ponto inicial	Inerte
	Ponto médio	Inerte + CH ₄ + CH ₃ OH
	Ponto final	CH ₄ + CH ₃ OH
Dessorção		CH ₄ + CH ₃ OH + H ₂ O

Fonte: Adaptado de Vieira, 2023.

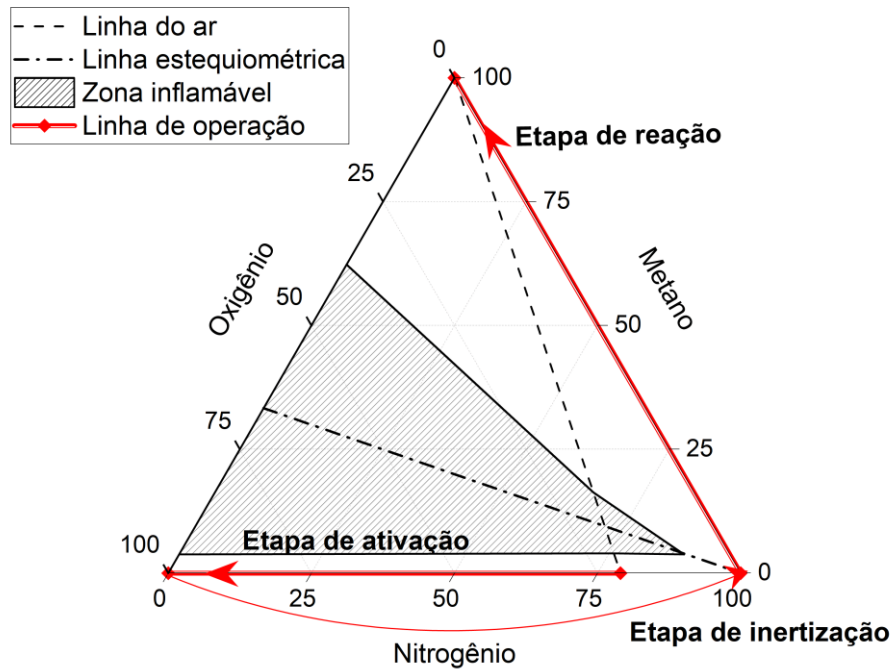


Figura 13 - Linha de operação para a oxidação parcial do metano a metanol utilizando O_2 como oxidante a 1 bar e $400^\circ C$.

Fonte: Autoria própria.

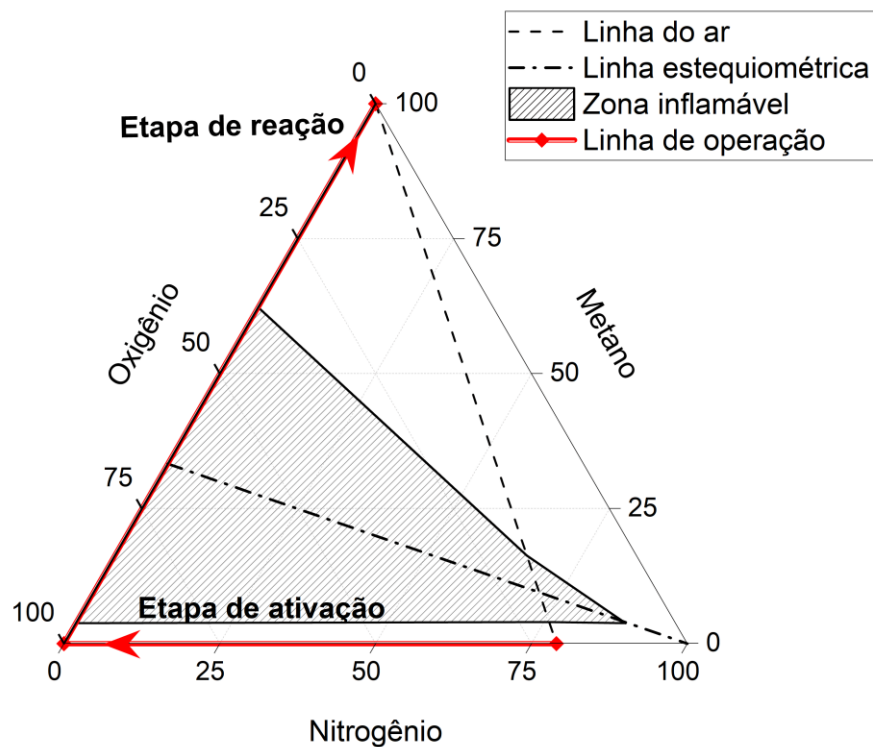


Figura 14 - Linha de operação para a oxidação parcial do metano a metanol utilizando O_2 como oxidante a 1 bar e $400^\circ C$ sem a etapa de inertização.

Fonte: Autoria própria.

Importante ressaltar que, para a oxidação direta do metano a metanol via *looping*, com a reação sendo dividida em etapas e oxidada por O_2 , o perigo de explosão será real para quaisquer condições de temperatura e pressão que permitam a existência de uma chama. Por definição, a região inflamável sempre está presente no eixo do oxigênio (vide Figura 4), e, portanto, sempre será violada por uma linha de operação que caminha por este eixo.

A etapa de dessorção precisa ser representada em um terceiro gráfico devido a uma mudança nos eixos, uma vez que a água toma o lugar do inerte. Não há riscos de chama nesta etapa. O H_2O é especialmente eficaz na prevenção de acidentes explosivos, pois além de diluir misturas inflamáveis e estreitar os limites de fogo, como qualquer inerte, ele também conta com efeitos de umidade que amenizam riscos de inflamabilidade. Por conta disto, a água é comumente empregada em processos com risco de explosão, como por exemplo em linhas de envasamento de GLP, nas quais H_2O é continuamente borrifado no ambiente para reduzir a explosividade deste.

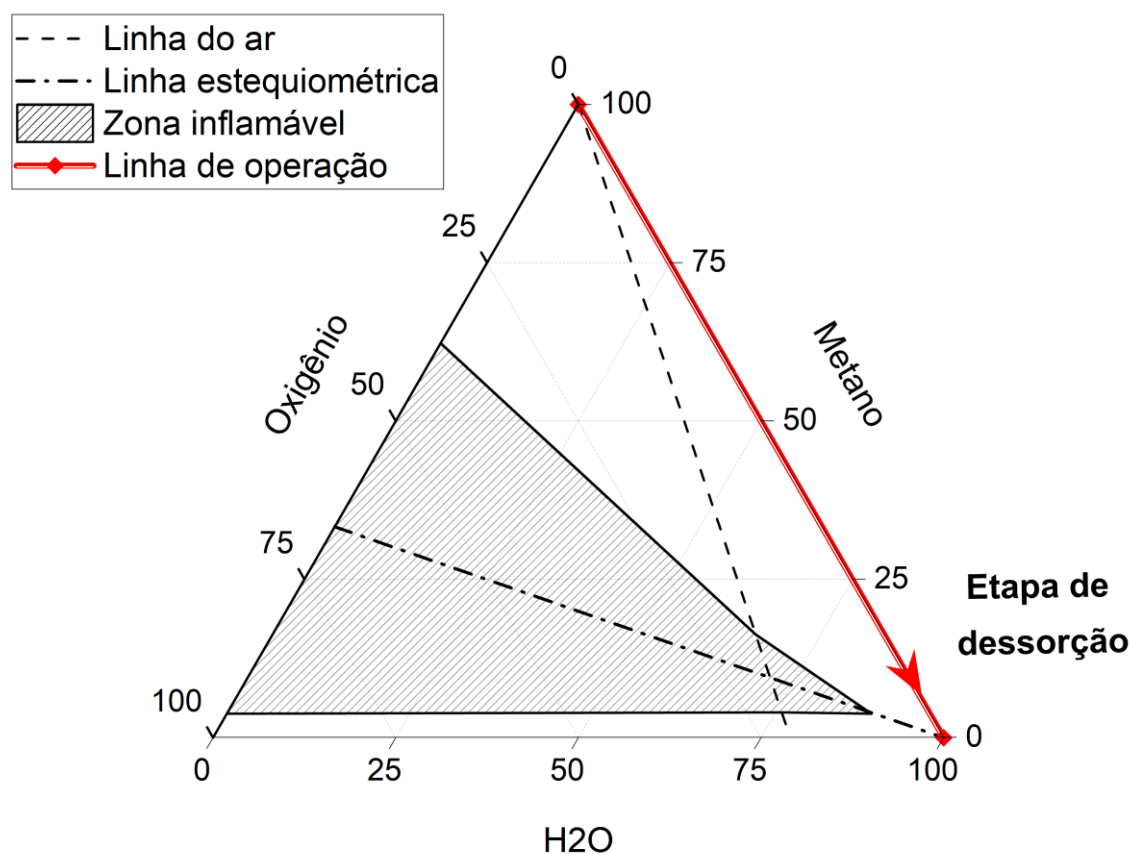


Figura 15 - Linha de operação para a etapa de dessorção da oxidação parcial do metano a metanol utilizando O_2 como oxidante a 1 bar e $400^\circ C$.

Fonte: Autoria própria.

5.3.3 Diagrama e Linha de Operação para a Reação Oxidada por CO₂

De forma similar a o que foi feito para a linha de operação para a reação oxidada por O₂, a Tabela 10 mostra as etapas do processo que emprega CO₂ e a composição da mistura reacional em cada uma delas. Diferentemente do trabalho experimental de Vieira (2023), Carvalho (2024) empregou linhas pressurizadas em seus experimentos, o que significa que uma etapa de pressurização para as condições de 7, 15 e 30 bar foi adicionada. Além disso, a etapa de dessorção com água foi retirada, o que permite etapas consecutivas de ativação e reação.

Tabela 10 - Composição reacional para cada etapa de reação de oxidação parcial do metano a metanol empregando CO₂.

Etapa da reação		Composição
Pressurização	Ponto inicial	Ar (ou inerte)
	Ponto médio	Ar + CO ₂
	Ponto final	CO ₂
Ativação do catalisador	Ponto inicial	CO ₂
	Ponto médio	CO ₂ +O ₂
	Ponto final	O ₂
Reação (formação de produtos)	Ponto inicial	O ₂
	Ponto médio	O ₂ +CH ₄ +CH ₃ OH
	Ponto final	CH ₄ +CH ₃ OH

Fonte: Adaptado de Carvalho, 2024.

A representação gráfica para os limites de inflamabilidade da reação oxidada pelo oxidante brando CO₂ possui uma diferença crucial em relação à oxidação por O₂. Como já discutido no tópico 5.1, na ausência de oxigênio não há riscos de incêndios ou explosões, e a construção do diagrama de inflamabilidade é impraticável já que não há formação de uma zona inflamável.

Mesmo que seja adicionado ar como um dos componentes, partindo da hipótese que o reator está cheio deste no ponto zero do processo, a operação ainda não cruza com os limites de inflamabilidade em nenhuma condição estudada, como pode ser observado na Figura 16. Pelo mesmo motivo anterior, dados de inflamabilidade para 300°C e 350°C foram suprimidos na figura.

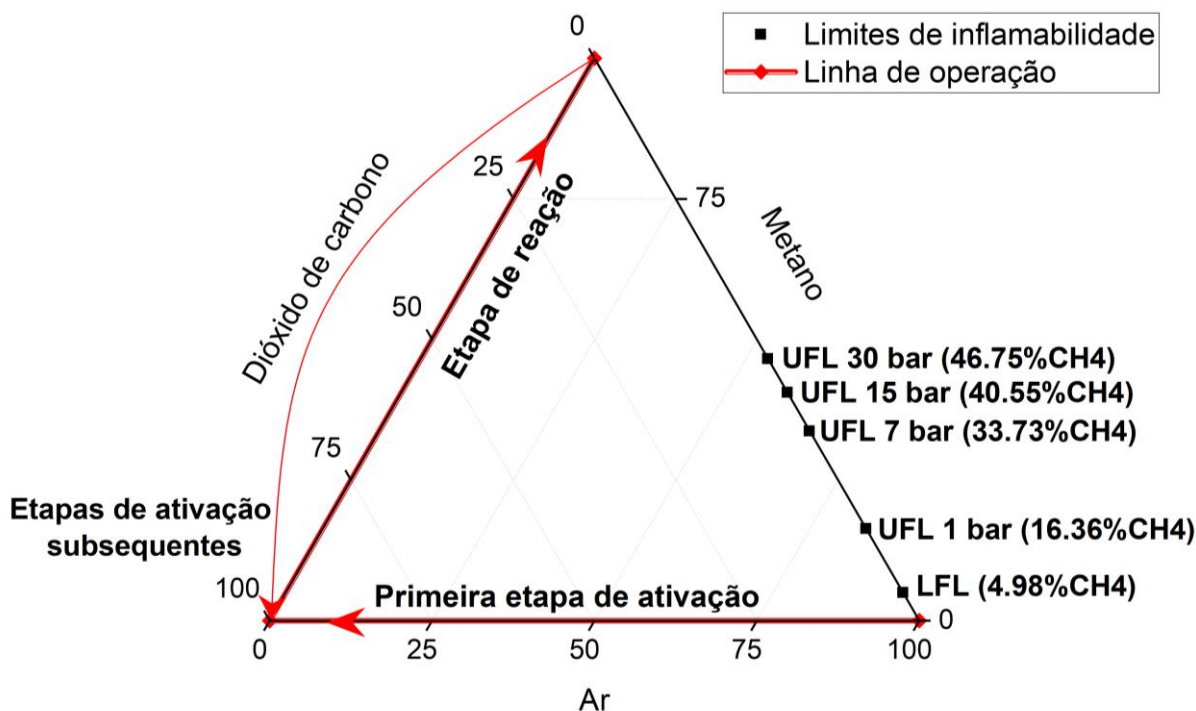


Figura 16 - Diagrama ternário para a composição reacional da oxidação parcial de metano a metanol utilizando CO₂ como oxidante a 400°C.

Fonte: Autoria própria.

A comparação das Figuras 13, 14 e 15 com a Figura 16 expõe graficamente o ganho em segurança que o processo adquire com a troca de oxidantes e reforça que o processo empregando dióxido de carbono é inerentemente mais seguro. Mesmo que, para a reação com oxigênio, a zona inflamável possa ser contornada pelo emprego de um inerte (Figura 13), é preciso uma etapa adicional que não se faz necessária para o sistema com CO₂.

Este fato, combinado com a retirada da etapa de dessorção com água do processo, se alinha com o princípio da simplificação do ISD de Kletz. Além disso, como já concluído anteriormente no tópico 5.2.2 e retificado com as Figuras 13-16, os princípios da minimização e substituição também são atendidos. Outros estudos também apontaram essa vantagem em segurança na substituição de oxidantes fortes por brandos em processos similares. Rahman (2020) revisou o uso de CO₂ em processos de oxidação e desidrogenação, concluindo que a disponibilidade, custo e benefícios de segurança do dióxido de carbono, combinados com uma aplicação catalítica apropriada para escalas industriais, pode levar a avanços em várias áreas da indústria (Rahman et al., 2020). Gambo (2021) reportou observações similares em um estudo de desidrogenação de alcanos leves (Gambo et al., 2021).

Medidas que almejam estes resultados são cruciais já que a escolha de reagentes e parâmetros para uma reação deveria ser tomada visando, além de eficiência ótima, agregar segurança ao processo de acordo com os princípios de processos inerentemente seguros (Crowl; Louvar, 2002; Kletz; Amyotte, 2010; Ortiz-Espinoza; Jiménez-Gutiérrez; El-Halwagi, 2017; Pu et al., 2023). Além das vantagens sobre os riscos de fogo, a eliminação da etapa de inertização e dessorção com água reduz o tempo de duração do ciclo e diminui gastos de materiais, colaborando com as condições para a viabilidade econômica e aplicabilidade em escala industrial de processos químicos em *looping* (Lange et al., 2019).

5.4 ANÁLISE DE ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CO

Assim como os resultados para inflamabilidade, as emissões de CO foram calculadas com base em dados experimentais do trabalho de Carvalho (2024). Dados precisos sobre a composição da mistura reacional, porém, estavam disponíveis apenas para a temperatura considerada ótima de 400°C, portando a análise de monóxido de carbono foi limitada a ela.

Os resultados obtidos foram comparados com as principais legislações referentes à saúde e segurança do trabalho descritas no tópico 3.5 deste trabalho e uma matriz comparativa foi elaborada para uma melhor visualização de quais pressões de operação favorecem um processo mais seguro no contexto de emissões de CO.

Tabela 11 - Emissões de CO para cada etapa do ciclo de reação em diferentes pressões a 400°C.

Pressão (bar)	Etapa do ciclo	Liberção média de CO (ppm)
1	Reação	218,27 ± 60,07
	Pressurização	58,13 ± 38,71
7	Reação	30,77 ± 2,35
	Pressurização	77,85 ± 53,86
15	Reação	37,55 ± 5,09
	Pressurização	68,79 ± 40,23
30	Reação	35,63 ± 21,50

Fonte: Adaptado de Carvalho, 2024.

Tabela 12 - Matriz de violação das emissões dos ciclos de operação de acordo com diferentes normas.

Pressão-Ciclo	OSHA	NIOSH	NR 15	ERPG
Reação – 1 bar	Violado	Recomendação p/ 15 min violada	Violado	ERPG -1 violado
Pressurização – 7 bar	Violado	Recomendação p/ 8 h violada	Violado	Não violado
Reação – 7 bar	Não violado	Não violado	Não violado	Não violado
Pressurização – 15 bar	Violado	Recomendação p/ 8 h violada	Violado	Não violado
Reação – 15 bar	Violado	Não violado	Violado	Não violado
Pressurização – 30 bar	Violado	Recomendação p/ 8 h violada	Violado	Não violado
Reação – 30 bar	Violado	Recomendação p/ 8 h violada	Violado	Não violado

Fonte: Adaptado de Carvalho, 2024; NIOSH, 2019; United States, 2025; Brasil, NR-15, 2025; National Research Council, 2010.

As Tabelas 11 e 12 indicam uma maior preocupação acerca de emissões de CO nas etapas de pressurização, visto que em todas as pressões estudadas as emissões máximas permitidas pela OSHA e pela NR 15 são violadas. Quanto as etapas de reação, as reações a 15 e 30 bar infringem a emissão recomendada pela NIOSH para 8 horas de exposição, enquanto as emissões da reação a 1 bar ultrapassam até mesmo o valor limite para exposições de 15 minutos (sendo este 200 ppm). A reação a 1 bar também é o único ciclo dentre os analisados que viola algum nível de ERPG.

A única emissão que não infringe nenhuma das legislações apresentadas é a etapa reacional para a operação a 7 bar. Além disso, a etapa de pressurização nesta pressão apresenta a menor emissão dentre as estudadas. Isto indica que, para o indicador de emissões de monóxido de carbono, a pressão de operação mais vantajosa é a de 7 bar. Seguindo ainda o mesmo indicador, a menos vantajosa é a de 1 bar, tendo uma reação com emissão maior do que a soma das emissões de pressurização e reação de outras pressões.

O fato de a pressão de 7 bar se destacar como vantajosa para emissões de CO dentro de um intervalo de estudo de 1 a 30 bar também corrobora com o princípio da moderação do ISD, que defende a importância de condições menos severas de operação para processos sempre que possível.

Esta conclusão é um adendo importante para trabalhos que buscam estabelecer condições ótimas de operação para a reação de oxidação parcial do metano com CO₂ como oxidante, como os trabalhos que serviram de referência para este (Carvalho, 2024; Vieira et al., 2025; Vieira, 2023). Por ser um fator de risco diferente da inflamabilidade, acrescenta mais um peso ao aspecto de segurança no momento de escolher qual a melhor condição para o processo químico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS NO TEMA

São deixadas aqui sugestões para trabalhos que pretendam dar continuidade ao tema deste, ou acrescentar maior profundidade em algum tópico específico:

- Realizar estudos experimentais para resultados mais assertivos sobre a inflamabilidade das operações estudadas;
- Utilizar simulações para obter maiores conjuntos de dados, permitindo o emprego de metodologias mais complexas de análise de riscos, como QRA;
- Estudar os motivos por trás da maior emissão de CO em etapas de pressurização em relação às etapas de reação.

7 CONCLUSÃO

Os resultados e conclusões obtidos neste trabalho acerca dos limites de inflamabilidade e seus comportamentos sob variações de condições de operação são coerentes com aqueles disponíveis em literaturas sob condições similares. O UFL e LFL em ar para o metano apresentaram respectivamente um crescimento e uma diminuição linear com o aumento da temperatura, levando a uma amplificação da região inflamável. Com o aumento da pressão, contudo, o crescimento do UFL foi muito mais significativo e a zona de explosão foi consideravelmente mais expandida do que com o aumento apenas da temperatura, mesmo que níveis de pressão não alterem os valores de LFL. Entretanto, é importante considerar que a magnitude do aumento de 1 bar para 30 bar é mais expressiva do que o aumento de 300°C para 400°C.

Os diagramas de inflamabilidade para a reação de oxidação direta do metano para metanol empregando O_2 como agente oxidante foram construídos com sucesso e foi possível traçar a linha de operação do processo nestes. Com o traçado foi possível observar qual etapa do DMM possui o maior risco de explosões, sendo essa a etapa de reação, com a alimentação de metano no reator. Por conta disto, adiciona-se uma etapa de inertização entre as etapas de ativação do catalisador e de formação de produtos, para evitar que o O_2 tenha contato direto com o CH_4 , formando uma mistura com grande potencial explosivo. A necessidade desta etapa adicional vai de encontro tanto com os princípios do ISD quanto com os avanços necessários para a viabilidade econômica do DMM.

Já para a reação oxidada por dióxido de carbono, não foi possível o desenho do diagrama ternário devido à ausência de oxigênio molecular, componente essencial para a presença de uma zona inflamável. Um diagrama ternário comum demonstrou que a linha de operação para o processo com CO_2 não passa pelos limites de inflamabilidade do metano, não apresentando nenhum risco de explosão. A mesma conclusão é refletida nas matrizes de reatividade mostradas pelas Figuras 5 e 6. A metodologia de Shigeo Kondo foi empregada para melhor entender o efeito do dióxido de carbono nos limites de inflamabilidade, supondo uma situação de diluição de combustível no gás inerte. Os resultados obtidos (Figura 9) corroboram com a ausência do risco de incêndio apresentada pelo diagrama ternário.

As emissões de CO da DMM oxidada por CO_2 para $400^\circ C$ foram analisadas e comparadas com diferentes normas e legislações, e as etapas de pressurização do reator apresentaram emissões consideravelmente maiores de monóxido de carbono do que as etapas de reação. Sob esse aspecto, a pressão de operação mais benéfica foi a de 7 bar, com as menores emissões tanto na pressurização quanto na reação. Sua etapa de reação também foi a única que não violou os limites de emissões estabelecidos pela OSHA e pela NR 15. É importante que este resultado seja levado em consideração em discussões sobre a condição ótima de operação da reação de oxidação do metano a metanol empregando CO_2 em linhas pressurizadas, uma vez que também compõe informações valiosas a respeito da segurança do processo em uma ótica diferente da de inflamabilidade.

A troca de um oxidante forte por um oxidante brando na oxidação direta do metano para metanol está alinhada com todos os princípios *do Design Inerentemente*

Seguro propostos por Kletz. A retirada do oxigênio molecular exclui a possibilidade da formação da mistura explosiva CH_4+O_2 , reduzindo a quantidade de substâncias perigosas no sistema e seguindo o conceito da minimização. As conclusões acerca das emissões de CO apontam para uma operação a 7 bar mais benéfica do que a 15 ou 30 bar, justificando propostas de moderação das condições de operação. Além disso, o processo de oxidação direta no geral ocorre em temperaturas reduzidas quando comparado à rota via gás de síntese. O emprego de CO_2 remove a necessidade de uma etapa de inertização, diminuindo o número de etapas do *looping* químico e consequentemente reduzindo o tempo de duração do ciclo e os gastos com materiais, dois pontos chaves para a viabilidade econômica do DMM em escala industrial e também alinhados com a simplificação de processos propostos pelo ISD.

A minimização ao excluir a possibilidade de formação de misturas explosivas, a moderação indicada pela própria rota do DMM, mas também podendo ser guiada pelas análises de emissões de CO, e a simplificação do ciclo de operação no *looping* químico são marcos atingidos pela troca de agentes oxidantes, o que estabelece o conceito de substituição do ISD como o fator que desencadeia os ganhos de segurança relatados neste trabalho.

Conclui-se que o emprego de CO_2 como agente oxidante na oxidação direta do metano a metanol é inerentemente mais seguro do que o emprego de O_2 segundo o *design* de segurança proposto por Kletz, e leva a ganhos na operação que podem ser explorados para otimizar a viabilidade econômica do processo.

REFERÊNCIAS

ALAMIA, Alberto *et al.* Optimizing hydrogen and e-methanol production through Power-to-X integration in biogas plants. **Energy Conversion and Management**, dez. 2024.

ANDRADE, Luana S. *et al.* Metal–organic frameworks as catalysts and biocatalysts for methane oxidation: The current state of the art. **Coordination Chemistry Reviews**, abr. 2023.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. **Produtos perigosos para o transporte: autorização, fiscalização e condições de transporte terrestre, ferroviário e aquaviário**. Brasília, DF: IBAMA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/fiscalizacao-e-protecao-ambiental/emergencias-ambientais/produtos-perigosos-para-o-transporte>. Acesso em: 21 mai. 2025.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Regulamento técnico sobre acondicionamento, transporte e armazenamento de produtos sujeitos à vigilância sanitária**. Brasília, DF: ANVISA, 2008. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0056_06_08_2008.html. Acesso em: 21 mai. 2025.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Previdência. **Norma Regulamentadora nº 15 – Atividades e Operações Insalubres**. Brasília, DF: Ministério do Trabalho e Previdência. Disponível em: gov.br → seção "Normas Regulamentadoras" → NR-15. Acesso em: 21 mai. 2025.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Previdência. **Norma Regulamentadora nº 20 – Segurança e Saúde no Trabalho com Inflamáveis e Combustíveis**. Brasília, DF: Ministério do Trabalho e Previdência. Disponível em: gov.br → seção "Normas Regulamentadoras" → NR-20. Acesso em: 21 mai. 2025.

CARTER, James H. *et al.* The selective oxidation of methane to methanol using *in situ* generated H₂O₂ over palladium-based bimetallic catalysts. **Catalysis Science & Technology**, n. 20, 2023.

CARVALHO, Yasmin Oliveira. **Oxidação com CuFAU e CO₂ como oxidante em processo contínuo e com modulação CH₄–CO₂**. 2024. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2024.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC). **Carbon monoxide poisoning basics**. Centers for Disease Control and Prevention. 2024. Disponível em: <https://www.cdc.gov/carbonmonoxide/about/index.html#:~:text=The%20most%20common%20symptoms%20of,pass%20out%20or%20kill%20you..> Acesso em: 20 mai. 2025.

CHEN, Chan Cheng. A study on estimating flammability limits in oxygen. **Industrial and**

Engineering Chemistry Research, n. 17, 7 set. 2011.

CHEN, Chan Cheng; LIU, Shang Hao; KANG, Xiaoyan. Evaluating lower flammability limit of flammable mixtures using threshold temperature approach. **Chemical Engineering Science**, 10 ago. 2018.

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

CROWL, Daniel A.; LOUVAR, Joseph F. Fires and Explosions. *In*: CROWL, Daniel A.; LOUVAR, Joseph F. **Chemical process safety: fundamentals with applications**. 2 ed. Prentice Hall PTR, 2002. p. 225 – 283

CROWL, Daniel A. **Understanding Explosions**. 1. Ed. Nova Iorque: CCPS, 2003. p. 113-161

CUI, Gan *et al.* Experimental study and theoretical calculation of flammability limits of methane/air mixture at elevated temperatures and pressures. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, mai. 2016.

DAOUTIDIS, Prodromos *et al.* **Machine Learning in Process Systems Engineering: Challenges and Opportunities**. [S.l.: S.n.], 2023.

DINH, Kimberly T. *et al.* Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, jul. 2019.

DUMMER, Nicholas F. *et al.* Methane Oxidation to Methanol. **Chemical Reviews, American Chemical Society**, mai. 2023.

FU, Wen; ZHANG, Ke; WU, Jiangtao. Flammability limits of benzene, toluene, xylenes from 373 K to 473 K and flame-retardant effect of steam on benzene series. **Process Safety and Environmental Protection**, mai 2020.

GAMBO, Yahya *et al.* CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins: Advances and perspectives in catalyst design and process improvement. **Applied Catalysis: General Elsevier B. V.**, ago. 2021.

GANGULI, Arijit; BHATT, Viraj. Hydrogen production using advanced reactors by steam methane reforming: A review. **Frontiers in Thermal Engineering**, v. 3, abr. 2023.

GOMES, L. R. *et al.* Educação em Segurança de Processos: desafios e oportunidades para a formação de profissionais na indústria química. **Revista Ensino de Engenharia**, v. 38, n. 1, p. 45–60, 2020.

HUSSAIN, Ijaz *et al.* Highly dispersed Cu-anchored nanoparticles based mordenite zeolite catalyst (Cu-MOR): Influence of the different preparation methods for direct methane oxidation (DMTM) to methanol. **Journal of the Energy Institute**, ago. 2023.

JANES, Agnès *et al.* Experimental study of CH₄/O₂/CO₂ mixtures flammability. **AIChE Spring Meeting**, 2011.

KLETZ, Trevor A.; AMYOTTE, Paul. **Process Plants**. [S.l.]: CRC Press, 2010.

KNORPP, Amy J. *et al.* Comparative performance of Cu-zeolites in the isothermal conversion of methane to methanol. **Chemical Communications**, 2019.

KONDO, Shigeo *et al.* Extended Le Chatelier's formula and nitrogen dilution effect on the flammability limits. **Fire Safety Journal**, 2006a.

KONDO, Shigeo *et al.* Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits. **Journal of Hazardous Materials**, nov. 2006b.

LANGÉ, Jean Paul *et al.* Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, mai. 2019.

LE CHATELIER, H. Estimation of Firedamp by Flammability Limits, **Ann. Mines (1891)**, ser. 8, 19. 1891. p. 388-395.

LE, Ha V *et al.* Stepwise conversion of methane to methanol on Cu and Fe/zeolites prepared in solid state: the effect of zeolite type and activation temperature. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, nov. 2023.

LIU, Guanfu; HAGELIN-WEAVER, Helena; WELT, Bruce. A Concise Review of Catalytic Synthesis of Methanol from Synthesis Gas. **Waste**, jan. 2023.

LIU, Xueling; ZHANG, Qi. Influence of initial pressure and temperature on flammability limits of hydrogen-air. **International Journal of Hydrogen Energy**, abr. 2014.

LU, Yuqian; XU, Xun; WANG, Lihui. Smart manufacturing process and system automation – A critical review of the standards and envisioned scenarios. **Journal of Manufacturing Systems**, jul. 2020.

MANNAN, Sam. **Lee's loss prevention in the process industries**: hazard identification, assessment and control. 4. ed. 1 vol. ChemE, 2012.

MA, Tingguang. A thermal theory for estimating the flammability limits of a mixture. **Fire Safety Journal**, 2011.

MASHUGA, C. V.; CROWL, D. A. Derivation of Le Chatelier's Mixing Rule for Flammable Limits, **Process Safety Progress**, 2000, p. 112-117.

MEHMOOD, Adeel; CHAE, Sang Youn; PARK, Eun Duck. Low-Temperature Electrochemical Oxidation of Methane into Alcohols. **Catalysts**, jan. 2024.

MENDIBURU, Andrés Z.; CARVALHO, João A.; JU, Yiguang. Flammability Limits: A Comprehensive Review of Theory, Experiments, and Estimation Methods. **Energy and Fuels American Chemical Society**, mar. 2023.

MENG, Fanhui; MO, Wenlong. Recent Trends in Catalysis for Syngas Production and Conversion. **Catalysts Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)**, set. 2023.

MIERCZYŃSKI, Paweł *et al.* Plasma-assisted catalysis for CH₄ and CO₂ conversion. **Catalysis Communications**, jul. 2023.

NAHMATOVA, G. Ch. *et al.* Coherently synchronized reaction of methane oxidation by green oxidizer–hydrogen peroxide – over the biomimetic catalyst iron pentafluorotetraphenylporphyrin deposited on alumina. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, dez. 2022.

NARSIMHAN, Karthik *et al.* Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature. **ACS Central Science**, jun. 2016.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Carbon monoxide**. Centers for Disease Control and Prevention. 2019. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0105.html>. Acesso em: 20 mai. 2025.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals**: volume 8. Washington, DC: The National Academies Press, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.17226/12770>. Acesso em: 20 mai. 2025.

NEWTON, Mark A. *et al.* Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination. **Chemical Society Reviews**, 2020.

ORTIZ-ESPINOZA, Andrea P.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, Arturo; EL-HALWAGI, Mahmoud M. Including Inherent Safety in the Design of Chemical Processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, dez. 2017.

PEREIRA, Tássia Caroline. P. *et al.* Conversion of methane to methanol over Cu-MAZ (zeolite omega): An oxygen-free process using H₂O and CO₂ as oxidants. **Applied Catalysis B: Environmental**, mar. 2024.

PERNO, Matteo; HVAM, Lars; HAUG, Anders. Implementation of digital twins in the process industry: A systematic literature review of enablers and barriers. **Computers in Industry Elsevier B.V.**, jan. 2022.

PIO, Gianmaria; SALZANO, Ernesto. Flammability limits of methane (LNG) and hydrogen (LH₂) at extreme conditions. **Chemical Engineering Transactions**, 2019.

POKHREL, Jeewan; SHANTZ, Daniel F. Continuous partial oxidation of methane to methanol over Cu-SSZ-39 catalysts. **Journal of Catalysis**, mai. 2023.

PU, Wei *et al.* Inherent safety concept based proactive risk reduction strategies: A review. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, set. 2023.

QI, Chang *et al.* Experimental measurement and theoretical prediction for lower flammability limits of ternary hydrocarbon mixtures. **Process Safety Progress**, set. 2022.

ALCADE, Sergi. **O acidente de Chernobyl: as causas do desastre nuclear na Ucrânia**. Abr. 2024. Disponível em: https://www.nationalgeographic.pt/historia/acidente-chernobyl-causas-desastre-nuclear-na-ucrania_4947. Acesso em: 31 set. 2025.

RAHMAN, Sheikh Tareq *et al.* The role of CO₂ as a mild oxidant in oxidation and dehydrogenation over catalysts: A review. **Catalysts**. MDPI, set. 2020.

RAJEEV, Anjana *et al.* Direct Methane to Methanol Conversion: An Overview of Non-Syn Gas Catalytic Strategies. **The Chemical Record**, fev. 2025.

ROWLEY, J. R.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, fev. 2011.

RYTZ, D. W.; BAIKER, A. Partial oxidation of methane to methanol in a flow reactor at elevated pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 10, out. 1991.

SHANG, Rongxue *et al.* Lower flammability limit of H₂/CO/air mixtures with N₂ and CO₂ dilution at elevated temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, mar. 2020.

SWUSTE, Paul. Failure to Learn, the BP Texas City Refinery Disaster, Andrew Hopkins. CCH Australia, Sidney (2008). **Safety Science**. fev. 2010.

TAHMID, Mohammed; SYEDA, Sultana Razia. **A framework for integrating safety and environmental impact in the conceptual design of chemical processes**. *In*: De Gruyter Open Ltd, mar. 2023.

TOMKINS, Patrick; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond. **Accounts of Chemical Research**, fev. 2017.

TUSINI, Enrico *et al.* Structural Changes of Ni and Ni–Pt Methane Steam Reforming Catalysts During Activation, Reaction, and Deactivation Under Dynamic Reaction Conditions. **ACS Catalysis**, mai. 2024.

UNITED STATES. **Department of Labor. Occupational Safety and Health Administration – OSHA**. About OSHA. Washington, D.C.: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Disponível em: <https://www.osha.gov/aboutosha>. Acesso em: 20 jai. 2025.

VALIULIN, S. V. *et al.* Effect of coal mine organic aerosol on the methane/air lower explosive

limit. **International Journal of Coal Science and Technology**, dez. 2020.

VENKATASUBRAMANIAN, Venkat. The promise of artificial intelligence in chemical engineering: Is it here, finally? **AIChE Journal**, fev. 2019.

VIEIRA, Jussara V. R. *et al.* Isothermal conversion of methane to methanol over Cu-CHA using different oxidants. **Catalysis Today**, fev. 2025.

VIEIRA, Jussara V.R. **Oxidação do metano em metanol: efeito da natureza do oxidante na estrutura da espécie ativa em Cu-FAU e Cu-CHA**. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

WAN, Xin; ZHANG, Qi. Numerical study of influence of initial pressures and temperatures on the lower flammability limits of oxygenated fuels in air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, mai. 2016.

WANG, Vincent C. C. *et al.* Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. **Chemical Reviews**, 12 jul. 2017.

WARNER, John C.; CANNON, Amy S.; DYE, Kevin M. Green chemistry. **Environmental Impact Assessment Review**, 2004.

YANG, Zehua *et al.* Thermal hazard analysis and fire risk assessment of rocket kerosene in oxygen-enriched environment. **Fire Safety Journal**, fev. 2024.

ZABETAKIS, Michael G., S. Lambiris, G.S. Scott, **Flame temperatures of limit mixtures**, Symposium (International) on Combustion, Volume 7, 1958, p. 484-487.

ZABETAKIS, Michael G. **Flammability Characteristics of Combustible gases and vapors**. Washington: Bureau of Mines, Bulletin 627, 1965.

ZHAI, Rui *et al.* Effect of temperature and humidity on the flammability limits of hydrocarbons. **Fuel**, jun. 2020.

ZHANG, Kai *et al.* Lower flammability limits of NH₃/H₂ mixtures under different initial temperatures and initial pressures. **Fuel**, jan. 2023.

ZHAO, Fuman; ROGERS, William J.; SAM MANNAN, M. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. **Process Safety and Environmental Protection**, mar. 2009.

ZHONG, Quan *et al.* Experimental study on the influence of trifluoroiodomethane on the flammability of difluoromethane and propane. **International Journal of Refrigeration**, mar. 2022.

ZHOU, Caixia *et al.* Temperature-dependant active sites for methane continuous conversion to methanol over Cu-zeolite catalysts using water as the oxidant. **Fuel**, dez. 2022.

ZHOU, Jun *et al.* Characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃; Catalyst for Methanol Synthesis. **Materials Science Forum**, v. 695, p. 105–108, jul. 2011.

ZHU, Haibin *et al.* Recent advances in promoting dry reforming of methane using nickel-based catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 2024.

ZHU, Jie *et al.* Cu-Erionite Zeolite Achieves High Yield in Direct Oxidation of Methane to Methanol by Isothermal Chemical Looping. **Chemistry of Materials**, fev. 2020.

ZLOCHOWER, Isaac A.; GREEN, Gregory M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, jul. 2009.

APÊNDICE A – Código para a aplicação das equações de Le Chatelier e Zabetakis

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

n_comp = np.array(int(input("Número de gases combustíveis: ")));
i = 1;
y = np.array([],dtype=float);
UFL = np.array([],dtype=float);
LFL = np.array([],dtype=float);
dHc = np.array([],dtype=float);

while i<=n_comp:
    y = np.append(y,float(input(f"Fração molar do componente {i}: ")));
    UFL = np.append(UFL,float(input(f"UFL do componente {i}: ")));
    LFL = np.append(LFL,float(input(f"LFL do componente {i}: ")));
    dHc = np.append(dHc,float(input(f"dHc do componente {i} em kcal/mol: ")));
    i = i + 1;

UFL_mix = 1/sum(y/UFL);
LFL_mix = 1/sum(y/LFL);
print(f"UFLmix = {LFL_mix}")
print(f"LFLmix = {UFL_mix}")

x = int(input("Para ajuste pela temperatura, digite 1 \nPara ajuste pela pressão,
digite 2 \nPara ajuste por ambos, digite 3 \nPara ver graficamente a variação pela
temperatura, digite 4 \nPara ver graficamente a variação pela pressão, digite 5
\nPara ver graficamente a variação por ambos, digite 6 \nPara encerrar o programa,
digite 7 "));

```

if x==1:

```
T = np.array(float(input("Temperatura (°C): ")));
dHc_net = sum(dHc);
UFL_T = UFL_mix + 0.75/dHc_net*(T-25);
LFL_T = LFL_mix - 0.75/dHc_net*(T-25);
print(UFL_T)
print(LFL_T)
```

elif x==2:

```
P = np.array(float(input("Pressão (MPa): ")));
UFL_P = UFL_mix + 20.6*(np.log10(P)+1);
print(UFL_P)
```

elif x==3:

```
T = np.array(float(input("Temperatura (°C): ")));
P = np.array(float(input("Pressão (MPa): ")));
dHc_net = sum(dHc);
UFL_T = UFL_mix + 0.75/dHc_net*(T-25);
LFL_T = LFL_mix - 0.75/dHc_net*(T-25);
UFL_P = UFL_T + 20.6*(np.log10(P)+1);
print(UFL_P)
print(LFL_T)
```

elif x==4:

```
T = np.linspace(float(input("Temperatura mínima (°C): ")),float(input("Temperatura
máxima (°C): ")),num=100)
dHc_net = sum(dHc);
UFL_T = UFL_mix + 0.75/dHc_net*(T-25);
```

```

LFL_T = LFL_mix - 0.75/dHc_net*(T-25);
plt.plot(T,UFL_T)
plt.grid()
plt.xlabel('Temperatura (°C)')
plt.ylabel('UFL (%vol)')
plt.show()
plt.plot(T,LFL_T)
plt.grid()
plt.xlabel('Temperatura (°C)')
plt.ylabel('LFL (%vol)')
plt.show()

```

elif x==5:

```

P = np.linspace(float(input("Pressão mínima (MPa): ")),float(input("Pressão
máxima (MPa): ")),num=100)
UFL_P = UFL_mix + 20.6*(np.log10(P)+1);
plt.plot(P,UFL_P)
plt.grid()
plt.xlabel('Pressão (MPa)')
plt.ylabel('UFL (%vol)')
plt.show()

```

elif x==6:

```

T = np.linspace(float(input("Temperatura mínima (°C): ")),float(input("Temperatura
máxima (°C): ")),num=10)
P = np.linspace(float(input("Pressão mínima (MPa): ")),float(input("Pressão
máxima (MPa): ")),num=10)
dHc_net = sum(dHc);
UFL_T = UFL_mix + 0.75/dHc_net*(T-25);
LFL_T = LFL_mix - 0.75/dHc_net*(T-25);

```

```
for i in range(len(UFL_T)):
    UFL_Pi = UFL_T[i] + 20.6*(np.log10(P)+1);
    if i==0:
        UFL_P = UFL_Pi
    else:
        UFL_P = np.vstack((UFL_P, UFL_Pi))
UFL_P = np.transpose(UFL_P)
plt.plot(P,UFL_P)
plt.grid()
plt.xlabel('Pressão (MPa)')
plt.ylabel('UFL (%vol)')
plt.show()
plt.plot(T,LFL_T)
plt.grid()
plt.xlabel('Temperatura (°C)')
plt.ylabel('LFL (%vol)')
plt.show()
plt.plot(T,UFL_T)
plt.grid()
plt.xlabel('Temperatura (°C)')
plt.ylabel('UFL (%vol)')
plt.show()

elif x==7:
    print("Fim")
```