



PRH ANP-44.1
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP - 44.1

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



Dissertação de Mestrado

Formulações diesel B10/butanol/etanol/metanol: equilíbrio de fases e ensaios em motor ciclo diesel

Edyjancléide Rodrigues da Silva

Natal, outubro de 2022

Edyjanleide Rodrigues da Silva

Formulações diesel B10/butanol/etanol/metanol: equilíbrio de fases e ensaios em motor ciclo diesel

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre, sob a orientação do Prof. Humberto Neves Maia de Oliveira e coorientação da Dra. Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento.

NATAL/RN
Outubro/2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Edyjanicleide Rodrigues da.
Formulações diesel B10/butanol/etanol/metanol: equilíbrio de fases e ensaios em motor ciclo diesel / Edyjanicleide Rodrigues da Silva. - 2022.
92 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2022.
Orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

1. Energia - Dissertação. 2. Diesel- Dissertação. 3. Álcoois- Dissertação. 4. Equilíbrio de fases - Dissertação. 5. Curvas de potência - Dissertação. I. Oliveira, Humberto Neves Maia de. II. ~~_____~~

RN/UF/BCZM

CDU 621.436

Elaborado por Ana Cristina Cavalcanti Tinoco - CRB-15/262

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela oportunidade de ampliar minhas pesquisas dentro da temática dos biocombustíveis.

Aos professores Humberto Neves Maia de Oliveira, Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento, Eduardo Lins de Barros Neto e Ricardo Paulo Fonseca Neto pelos direcionamentos durante a construção da minha dissertação.

À professora Luciene da Silva Santos pela indispensável contribuição para as análises físico-químicas das amostras.

À minha colega de laboratório Jéssica Kaenny pelo apoio durante os experimentos e modelagens.

Ao bolsista Cláudio Marcilio Leite da Silva e à voluntária Maria Eduarda Belinho Bezerra pela dedicação e disponibilidade ao longo da pesquisa.

Aos meus amigos Joemil Júnior, Bruna Chagas, Raíssa Pontes, Ramon Saldanha, Tuiza Galgani e Giovanni Oliveira, pessoas com as quais dividi as dificuldades e esperanças.

Ao meu parceiro, Samuel Zwinglio, pelo companheirismo e cuidado. Obrigada por acreditar em mim.

Às mulheres que são referências na minha vida: Lucigleide de Medeiros (mãe), Irinéia Neuza (avó), Celma Maria (tia) e Luzia Neuza (tia). Devo a vocês toda essa construção educacional. Muito obrigada.

“Uma bela viagem deu-te Ítaca. Sem ela não te porías a caminho. Mais do que isso, não lhe cumpre dar-te. Ítaca não te iludiu, se a achas pobre. Tu te tornaste sábio, um homem de experiência, e agora sabes o que significam Ítacas.” - Konstantínos Kaváfis

SILVA, Edyjanleide Rodrigues da - Formulações diesel B10/butanol/etanol/metanol: equilíbrio de fases e ensaios em motor ciclo diesel

Orientador: Prof. Humberto Neves Maia de Oliveira

Co-orientador: Dra. Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento

RESUMO: Dentre as principais fontes de energia utilizadas no Brasil, o óleo diesel destaca-se em função da sua ampla utilização no modal rodoviário, locomotivas e navios. Apesar da sua relevância para o setor de transportes no âmbito nacional, é inegável a contribuição deste para os desequilíbrios climáticos atualmente observados no mundo. Nesta perspectiva, ainda que seja desafiador conciliar o suprimento das necessidades energéticas globais com a preservação do meio ambiente, a capacidade de reduzir emissões indesejáveis transforma as misturas diesel/álcoois numa opção atrativa. Partindo dessa premissa, o presente estudo tem como objetivo geral desenvolver misturas diesel B10/butanol/metanol (DBM) e diesel B10/butanol/etanol (DBE) para uso em motores. As composições das formulações foram determinadas com base na construção de diagramas de equilíbrio na temperatura de 25 ± 2 °C. Visando encontrar um desenvolvimento matemático capaz de representar os dados experimentais, foram aplicados os modelos NRTL e UNIQUAC com o auxílio da ferramenta computacional TML, sendo este último o que gerou menor desvio quadrático médio (0,34%). As misturas preparadas foram submetidas aos ensaios de densidade (ASTM D4052 a 20, 25 e 40 °C), viscosidades cinemática e dinâmica (ASTM D7042 40 °C), corrosividade ao cobre (ASTM D130 a 50 °C por 3 h), ponto de fluidez (ASTM D97), névoa (ASTM D2500), entupimento (ASTM D6371) e pressão de vapor (ASTM D6378), além de empregadas na construção de curvas de potência em um motor de ciclo diesel de acordo com as recomendações do código de ensaio de motores (ABNT – NBR ISO 1585). Em linhas gerais, todas as composições estudadas possuem características que atendem às especificações da ANP para uso rodoviário, embora a mistura com maior percentual de metanol tenha apresentado consumo horário e específico insatisfatórios durante a queima em um motor à diesel.

Palavras-chave: Energia; Diesel; Álcoois; Equilíbrio de fases; Curvas de potência.

SILVA, Edyjanleide Rodrigues da – Diesel B10/butanol/ethanol/methanol formulations: phase equilibrium and tests in a diesel engine.

Advisor: Prof. Humberto Neves Maia de Oliveira

Co-advisor: Dra. Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento

ABSTRACT: Among the main sources of energy used in Brazil, diesel oil stands out due to its wide use in road transport, locomotives, and ships. Despite its relevance to the transport sector at the national level, its contribution to the climate imbalances currently observed in the world is undeniable. In this perspective, although it is challenging to reconcile the supply of global energy needs with the preservation of the environment, the ability to reduce undesirable emissions makes diesel/alcohol blends an attractive option. Based on this premise, the present study has the general objective of developing B10/butanol/methanol (DBM) and B10/butanol/ethanol (DBE) diesel blends for use in real engines. The compositions of the formulations were determined based on the construction of equilibrium diagrams at a temperature of 25 ± 2 °C. In order to find a mathematical development capable of representing the experimental data, the NRTL and UNIQUAC models were applied with the aid of the TML computational tool, the latter being the one that generated the lowest mean squared deviation (0.34%). The prepared mixtures were submitted to density tests (ASTM D4052 at 20, 25, and 40 °C), kinematic and dynamic viscosities (ASTM D7042 40 °C), corrosivity (ASTM D130 at 50 °C for 3 h), pour point (ASTM D97), cloud point (ASTM D2500), cold filter plugging point (ASTM D6371) and vapor pressure (ASTM D6378), as well as employed in the construction of power curves in a diesel cycle engine according to the recommendations of the test code of engines (ABNT - NBR ISO 1585). In general, all the compositions studied have characteristics that meet the ANP specifications for road use, although the mixture with the highest percentage of methanol has presented unsatisfactory hourly and specific consumption during combustion in a diesel engine.

Keywords: Energy; Diesel; Alcohol; Phase equilibrium; Power curves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação relativa das unidades da federação nas vendas de diesel em 2019.	19
Figura 2 - Isômeros do butanol. a) n-butanol; b) i-butanol; c) 2-butanol; d) t-butanol.	20
Figura 3 - Leitura de um diagrama ternário.	27
Figura 4 - Sistema ternário com um par parcialmente miscível.	28
Figura 5 - Ciclo diesel padrão a ar.	33
Figura 6 - Etapas da metodologia desenvolvida no decorrer da pesquisa.	36
Figura 7 - Célula analítica utilizada durante os experimentos.	37
Figura 8 - Percentuais dos componentes identificados no diesel S10 com 12% de biodiesel.	39
Figura 9 - Motor diesel Branco, BD 7.0H.	43
Figura 10 - Sistema de injeção de combustível.	44
Figura 11 - Dinamômetro elétrico Kohlbach 112MB.	44
Figura 12 - Curva binodal do sistema DBM a 25 °C.	48
Figura 13 - Curva binodal do sistema DBE a 25 °C.	49
Figura 14 - Correlação do butanol para o ternário DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).	50
Figura 15 - Correlação do metanol para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).	51
Figura 16 - Correlação do diesel B10 para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).	51
Figura 17 - Correlação para o butanol no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).	52
Figura 18 - Correlação para o metanol no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).	52
Figura 19 - Correlação para o diesel B10 no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).	52
Figura 20 - Linhas de equilíbrio para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol a 25 °C.	53
Figura 21 - Predição de dados de equilíbrio para o sistema DBM a 25 °C. a) NRTL vs Dados experimentais; b) UNIQUAC vs Dados experimentais.	56
Figura 22 - Regiões onde estão localizadas as composições das formulações testadas. a) DBM; b) DBE.	57
Figura 23 - Pontos de névoa das formulações DBM em relação ao Diesel B10.	58
Figura 24 - Pontos de névoa para as formulações DBE em relação ao Diesel B10.	58
Figura 25 - Pressão de vapor para o sistema DBM a 37,8 °C.	60
Figura 26 - Pressão de vapor para o sistema DBE a 37,8 °C.	61
Figura 27 - Viscosidades dinâmica e cinemática para o sistema DBM a 40 °C.	62
Figura 28 - Viscosidades dinâmica e cinemática para o sistema DBE a 40 °C.	62
Figura 29 - Variações de densidade nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C para o sistema DBM.	63
Figura 30 - Variações de densidade nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C para o sistema DBE.	64
Figura 31 - Lâminas de cobre após análise de corrosividade. a) DB; b) DBM1; c) DBM2; d) DBE1; e) DBE2	64
Figura 32 - Curva de carga horária vs potência para cada formulação testada.	66
Figura 33 - Curvas de consumo específico vs potência para cada formulação testada.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações para o óleo diesel S10.....	18
Tabela 2 - Propriedades do 1-butanol.	21
Tabela 3 - Propriedades do metanol.....	22
Tabela 4 - Propriedades do etanol.	24
Tabela 5 - Frações mássicas dos componentes em cada ponto da curva binodal do sistema DBM e suas densidades.	47
Tabela 6 - Frações mássicas dos componentes em cada ponto da curva binodal DBE e suas densidades.	49
Tabela 7 - Frações mássicas e densidades dos pontos de mistura no sistema DBM.....	53
Tabela 8 - Modelagem das linhas de equilíbrio do sistema DBM a 25 °C - Modelo NRTL.	54
Tabela 9 - Valores dos parâmetros qi' , Qk e Rk para o sistema DBM.	55
Tabela 10 - Modelagem das linhas de equilíbrio do sistema DBM a 25 °C - Modelo UNIQUAC.	55
Tabela 11 - Composição das formulações preparadas em percentual (% m/m).....	56
Tabela 12 - Caracterização físico-química das misturas preparadas.....	57

LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP - Agência Nacional de Petróleo
ASTM - American Society for Testing and Materials
B10 – Mistura com biodiesel a 10% (v/v)
CNPE - Conselho Nacional de Política Energética
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
DBE – Mistura Diesel/Butanol/Etanol
DBM – Mistura Diesel/Butanol/Metanol
ELL - Equilíbrio Líquido-Líquido
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
Gt – Gigatonelada
IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change
MME – Ministério do Meio Ambiente
MP – Materiais particulados
NBR – Norma Brasileira
NO_x – Óxidos de nitrogênio
NRTL - Non-Random Two Liquid
OF – Objective Function
P.A – Para análise
RFA - Renewable Fuel Association
RMSD - Root-Mean-Square Deviation
RN - Rio Grande do Norte
rpm – Rotações Por Minuto
S10 – Diesel com no máximo 10mg de enxofre/kg de diesel
S500 – Diesel com no máximo 500mg de enxofre/kg de diesel
SO_x – Óxidos de enxofre
UNIQUAC - Universal Quasi Chemical
USGCRP - United States Global Change Research Program
W – Watt

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Aspectos gerais.....	17
2.1.1 Óleo diesel.....	17
2.1.1 Butanol.....	20
2.1.3 Metanol.....	22
2.1.4 Etanol.....	23
2.1.5 O estudo das misturas diesel/álcoois.....	24
2.1.6 Caracterização físico-química.....	25
2.2 Diagrama de fases.....	27
2.2.1 Modelagem termodinâmica de linhas de equilíbrio.....	29
2.2.1.1 Modelo NRTL.....	29
2.2.1.2 Modelo UNIQUAC.....	30
2.3 Motores de combustão interna.....	32
2.4 Reação de combustão.....	34
3. METODOLOGIA.....	36
3.1 Obtenção dos combustíveis.....	36
3.2 Dados de equilíbrio.....	37
3.2.1 Curva binodal.....	37
3.2.2 Linhas de equilíbrio.....	38
3.3 Modelagem das linhas de equilíbrio.....	38
3.4 Preparo das formulações.....	40
3.5 Caracterização das formulações.....	40
3.5.1 Ponto de Névoa.....	40
3.5.2 Ponto de Entupimento.....	40
3.5.3 Ponto de Fluidéz.....	41
3.5.4 Pressão de vapor.....	41
3.5.5 Densidade.....	41
3.5.6 Corrosividade.....	42
3.5.7 Viscosidade.....	42

3.6 Testes no motor	42
3.6.1 Consumo horário.....	45
3.6.2 Consumo específico	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Diagramas de equilíbrio.....	47
4.1.1 Curvas binodais	47
4.2 Modelagem.....	54
4.3 Preparo de formulações	56
4.4 Caracterização físico-química	57
4.4.1 Ponto de névoa.....	58
4.4.2 Ponto de entupimento	59
4.4.3 Ponto de fluidez (°C)	59
4.4.4 Pressão de vapor.....	60
4.4.5 Viscosidade.....	61
4.4.6 Densidade	63
4.4.7 Corrosividade.....	64
4.4.8 Testes de consumo.....	65
5. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
ANEXOS.....	79

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A utilização de recursos naturais possui um papel crucial na consolidação do bem-estar das populações, desenvolvimento social e econômico. A execução predatória dessa ação, em contrapartida, se mostra problemática para os mesmos fins. Nas últimas décadas, indiscutivelmente, o mundo começou a sofrer com as consequências inerentes à exploração excessiva dos elementos disponíveis na natureza e com os desequilíbrios na dinâmica climática que surgem em função da alta emissão de poluentes (MENEZES-SILVA *et al.*, 2019).

Nesse cenário, a geração de energia por meio de fontes não renováveis pode ser identificada como um importante fator agravante, de modo que torna-se válido encarar, como de comum acordo entre a comunidade científica, a afirmação de que os efeitos catastróficos dessa prática já podem ser vivenciados em todo o ecossistema global (GANI, 2021).

Com fundamento nessas assertivas, as projeções para o futuro são cada vez mais preocupantes. Nos Estados Unidos, por exemplo, já é esperado desde 2018 uma escalada rápida na frequência e intensidade dos eventos climáticos, ampliando uma série de desafios já vivenciados pelos norte-americanos (USGCRP, 2018). É justamente na tentativa de mitigar estes desdobramentos que se discute o processo de transição energética, aqui entendido como a substituição gradual de uma forma de geração de energia por outra mais sustentável.

O Brasil, apesar de ocupar uma posição de destaque na produção global de biocombustíveis como o etanol, encontra-se na 8ª colocação no ranking de países que mais consumiram petróleo no mundo em 2020 (ANP, 2021). Estatísticas como estas apontam para um longo caminho a ser percorrido antes da consolidação de um modelo de produção e consumo mais sustentável em território nacional. Sendo assim, entende-se que medidas que permitam incrementar o consumo de combustíveis renováveis em detrimento dos derivados do petróleo precisam ser estudadas, discutidas e praticadas de modo a prospectar uma adequação constante aos padrões de emissões cada vez mais rigorosos.

Apurada esta necessidade, uma solução colocada em prática foi adicionar gradualmente o biodiesel ao diesel de petróleo conforme as indicações do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Com teores de biodiesel que chegaram a 12% da composição da mistura em 2020, a medida não só incentivou a pesquisa e o desenvolvimento de biocombustíveis, como também evitou o lançamento de cerca de 24 milhões de toneladas de gases do efeito estufa na atmosfera no ano de 2021 (ANP, 2021). Uma polêmica, no entanto, surge quando se considera que

a matéria-prima principal na síntese do biodiesel é um produto comestível: o óleo de soja. Nesse sentido, até que ponto a geração de energia pode se sobrepor à segurança alimentar do brasileiro?

Isto posto, o presente trabalho se propõe a explorar uma outra alternativa para o impasse percorrido: a aditivação do óleo diesel com álcoois. Autores como Zhang *et al.* (2022) afirmam que a introdução de substâncias oxigenadas como os álcoois de cadeia curta em motores a diesel permite uma queima mais limpa, ou seja, com emissões reduzidas, além de rápida propagação da chama, alta eficiência e qualidade. Nessa perspectiva, compostos com alto índice de octanagem como metanol e etanol tornam-se boas opções.

Apesar de concederem propriedades desejáveis às misturas, etanol e metanol possuem baixa miscibilidade em óleo diesel, característica que as tornam pouco estáveis. Enquanto isso, álcoois ditos superiores, ou seja, com 4 carbonos ou mais em sua estrutura como o butanol, são mais miscíveis e podem atuar como um co-solvente promovendo uma maior estabilização entre as fases do diesel aditivado (YILMAZ; SANCHEZ, 2012; YUSRI *et al.*, 2019).

Dessa forma, a combinação das propriedades vantajosas do metanol, etanol e butanol em formulações produzidas a partir das misturas ternárias Diesel/Butanol/Metanol (DBM) e Diesel/Butanol/Etanol (DBE) apresenta grande potencial para promover um melhor desempenho dos motores movidos a diesel.

A presente dissertação dividiu-se em 5 capítulos, sendo o primeiro deles uma introdução geral sobre a relevância do estudo e utilização das misturas entre diesel e álcoois como forma de mitigar os efeitos danosos da queima de combustíveis fósseis. No segundo capítulo essa discussão foi aprofundada nos termos da revisão bibliográfica, onde foram apresentadas características relevantes dos componentes das misturas, além de registros da literatura que tratam da conveniência de utilizá-los. O terceiro capítulo descreve a metodologia experimental, incluindo reagentes, equipamentos e métodos de análise empregados no decorrer do trabalho. O capítulo 4 aponta resultados e discussões pautados na observação de gráficos e figuras relacionados às novas formulações testadas no motor e, por fim, no capítulo 5 são abordadas as conclusões seguidas das referências bibliográficas e anexos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver formulações de base diesel a partir da aditivação deste com álcoois, caracterizar essas misturas e avaliar o seu desempenho em um motor de ciclo diesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar o equilíbrio de fases das misturas diesel/álcoois por meio da construção de diagramas pseudoternários;
- Testar a consistência dos dados de equilíbrio obtidos usando os modelos NRTL e UNIQUAC;
- Caracterizar as formulações preparadas por meio de análises de densidade, viscosidade, corrosão, ponto de fluidez, névoa, entupimento e pressão de vapor;
- Realizar testes de consumo horário e específico em um motor real de ciclo diesel.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais

Tomando como referência o primeiro relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, 1990), Stoddard *et al.* (2021) assume que entre os anos de 1990 e 2018 a emissão cumulativa somente de dióxido de carbono (CO₂) alcançou a marca de 805 Gt. Esse dado significa um aumento de aproximadamente 60% nesse tipo de emissão em um intervalo de menos de três décadas.

Nesse horizonte, faz-se necessário direcionar esforços no sentido de articular uma resposta global que incorpore transformações sistemáticas na maneira como a sociedade produz e consome energia (ROMERO e GRAMKOW, 2020). Para tanto, manifestações de governos ao redor do mundo denotam forte apoio a ações que possibilitem o incremento de fontes de energia “limpas” nas suas matrizes, a exemplo da recomendação do Comitê Consultivo de Pesquisa de Biocombustíveis da União Europeia de que a proporção de biocombustíveis usados em meios de transporte aumente para 25% até 2030, e da Lei de Independência e Segurança Energética dos Estados Unidos da América ao ressaltar que o uso de combustíveis renováveis no transporte precisa aumentar para 36 bilhões de galões ainda no ano de 2022 (ZHANG *et al.*, 2022a).

Nessa busca por alternativas que amenizem os efeitos da queima de combustíveis de base fóssil, a aditivação de óleo diesel com álcoois como etanol, butanol e metanol se torna vantajosa, pois além de reduzir as emissões de poluentes atmosféricos, não implica necessariamente em competição com a indústria de alimentos visto que já existem tecnologias que permitem a síntese dos álcoois citados através do tratamento de matérias-primas de baixo custo como a biomassa lignocelulósica (ASHANI; SHAFIEI; KARIMI, 2020; GE; WU; CHOI, 2022; SANTOS, 2020; TAVARES, 2019).

2.1.1 Óleo diesel

Ao discutir o processamento de combustíveis fósseis, Quelhas (2014) define o óleo diesel como um produto oriundo da destilação do petróleo que é majoritariamente constituído por hidrocarbonetos alifáticos, podendo conter ainda aromáticos, sais, enxofre e água em

menores quantidades. Esta pode ser considerada uma mistura complexa, tendo em vista que durante a sua formulação são agregadas diversas outras correntes originárias do beneficiamento petrolífero, como nafta pesada e querosene (SALES *et al.*, 2014).

Devido à essa constituição variada e ao seu teor insignificante de oxigênio, o diesel produz vários subprodutos ao reagir por meio da combustão, tais como: materiais particulados (MP), óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), dióxidos de carbono (CO₂) e óxidos de enxofre (SOx), que além de serem considerados poluentes atmosféricos, também promovem o desgaste das estruturas internas do motor onde ocorre a queima (BONACORSO, 2021; GAO *et al.*, 2019; PETROBRAS, 2021). Para além dessas características que denotam o potencial danoso do derivado do petróleo, vale destacar que este é um produto químico que pode provocar irritações na pele e vias respiratórias, além de sonolência e vertigem (PETROBRAS, 2021).

Em face desses pontos, existe a necessidade de regular vários aspectos relacionados ao diesel destinado ao abastecimento de veículos. É nessa perspectiva que a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no intuito de garantir a padronização da qualidade do diesel ofertado no mercado brasileiro, estabelece por meio da Resolução N° 50 de 23 de dezembro de 2013 as especificações para o seu uso rodoviário e as obrigações a serem atendidas na comercialização do produto em território nacional (Anexo – A). A mesma resolução aborda a classificação do combustível quanto à adição de biodiesel (Tipo A – sem adição de biodiesel; Tipo B – adicionado de biodiesel conforme a legislação vigente) e ao teor máximo de enxofre (S10 – teor de enxofre máximo de 10 mg/kg; S500 – teor máximo de enxofre de 500 mg/kg). No que compete às propriedades físico-químicas deste óleo, a autarquia dispõe conjuntamente sobre os limites e métodos a serem observados para garantia de qualidade do diesel (ANP, 2013). Algumas especificações relevantes para a discussão aqui proposta encontram-se elencadas na Tabela 1

Tabela 1 - Especificações para o óleo diesel S10.

Propriedade	Valor
Densidade a 20 °C (g/mm ³)	0,815 – 0,850
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	2,0 - 4,5
Ponto de fulgor (°C)	mín. 38
Número de cetanos (CN)	mín. 48
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	máx. 11
Corrosividade ao cobre	máx. 1

FONTE: ANP, 2021.

Amplamente utilizado no modal rodoviário, locomotivas e em navios, o diesel é um dos três combustíveis que têm maior impacto na vida dos brasileiros, juntamente com a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP) (GONÇALVES, 2020). Considerando as aplicações mencionadas, mostra-se justificável a predominância do consumo desse produto nas regiões Sul e Sudeste ao longo de 2019 (Figura 1), tendo em vista tanto a intensidade das atividades industriais nessas localidades, quanto a grande densidade populacional (SOUZA; RODRIGUES; FURLAN AMARAL, 2021). Dados estatísticos da ANP (2022) colaboram para que se possa afirmar que essa conjuntura se mantém até os dias de hoje. Os informes mensais da autarquia apontam para o fato de que no ano de 2021 mais de 20% do consumo interno de diesel ocorreu apenas no estado de São Paulo. No mesmo ano foram produzidos mais de 42,5 milhões de metros cúbicos desse combustível nas refinarias nacionais, valor que supera o dos quatro anos anteriores. Destes, quase 60% foram produzidos somente nos estados de São Paulo e Paraná, percentual que dimensiona o domínio do Sul e Sudeste também na produção do derivado do petróleo.

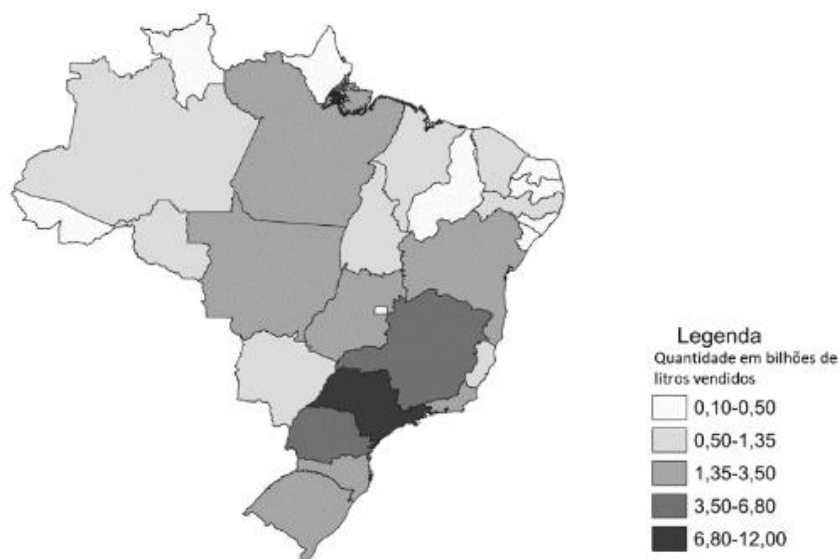


Figura 1 - Participação relativa das unidades da federação nas vendas de diesel em 2019.

FONTE: (SOUZA; RODRIGUES; FURLAN AMARAL, 2021).

Outro aspecto importante a ser discutido quando o assunto é combustível, indiscutivelmente é o fator preço. Dados do Sistema de Levantamento de Preços da ANP referentes ao mês de maio de 2022 evidenciam que, numa estimativa que conta com mais de 17 mil postos, a média nacional do óleo diesel alcançou o valor de R\$ 6,733/Litro com um desvio padrão de $\pm 0,297$. Esse atributo atingiu a marca de R\$ 7,283/Litro $\pm 0,428$ durante o mesmo

período do ano quando considerada a gasolina comum. Dessa forma, é válido rotular o diesel como um combustível de valor mais acessível quando comparado a este último.

2.1.1 Butanol

Lee (2008) designa o butanol como um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois, com 4 carbonos, extremidades livres e sem a presença de insaturações. Especificações como essas implicam na existência de isômeros para a referida substância, circunstância que torna necessário destacar que neste trabalho optou-se pela utilização do isômero 1-butanol ou n-butanol (Figura 2a).

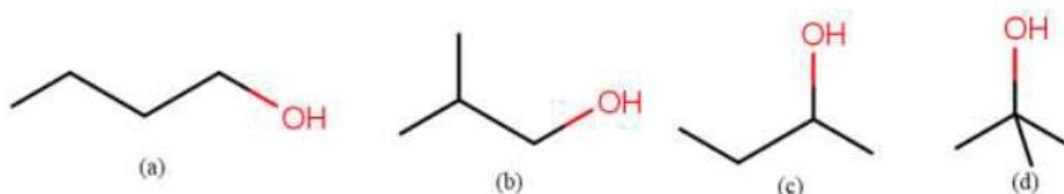


Figura 2 - Isômeros do butanol. a) n-butanol; b) i-butanol; c) 2-butanol; d) t-butanol.

FONTE: (MARTINS, 2018).

Em função da sua cadeia linear mais extensa, o 1-butanol acaba por mostrar-se mais susceptível às forças de Van de Waals do que álcoois com esqueletos carbônicos menores como etanol e metanol. Essas interações mais acentuadas têm reflexo nos pontos de fusão e ebulição mais elevados do composto, sendo o último aspecto de especial importância para a segurança durante o armazenamento de combustíveis. Em decorrência também da sua conformação mais alongada que estabiliza melhor a carga negativa predominante na hidroxila, o álcool butílico apresenta maior caráter apolar e torna-se mais solúvel em óleo diesel do que os demais citados (BONACORSO, 2021).

Incolor e inflamável, o material pode causar lesões na pele, vias respiratórias e olhos, além de sonolência e vertigem (MERCK, 2012); encontra aplicação como solvente em cosméticos, fluidos hidráulicos, formulações de detergentes, medicamentos, antibióticos, como intermediário químico na produção de acrilato e metacrilato de butila e na fabricação de produtos farmacêuticos, podendo ainda ser considerado um biocombustível (GARCÍA *et al.*, 2011).

Corroborando com o intuito desta pesquisa, dados da literatura prestam parecer favorável à aditivação do óleo diesel com butanol. Kuszewski (2018), por exemplo, indica que a adição de até 25% de 1-butanol ao diesel não altera os pontos característicos da curva de destilação em relação ao combustível sem aditivos, nem implica em uma maior corrosividade das misturas. Para além disso, o mesmo autor relata ainda uma melhor lubrificação nas formulações contendo 5, 10 e 15% do álcool, embora tenha se verificado que para percentuais acima de 10% ocorra uma deterioração das propriedades de autoignição. Na Tabela 2 estão descritas algumas propriedades do butanol relevantes para este estudo.

Tabela 2 - Propriedades do 1-butanol.

Propriedade	Valor	Referência
Ponto de ebulição (°C)	117,5	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,81	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Viscosidade cinemática à 40 °C (mm ² /s)	2,22	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Pressão de vapor a 20 °C (KPa)	0,666	(RAUTER, 2019)
Ponto de fulgor (°C)	37	(KUSZEWSKI, 2018)
Número de cetano (CN)	17	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	586,6	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Teor de oxigênio (% massa)	21,6	(CHEN <i>et al.</i> , 2021)

Notoriamente, nos últimos anos tem sido crescente a demanda por produtos mais ambientalmente amigáveis, dessa forma, embora uma grande fatia da produção mundial do butanol ainda seja abastecida por processos petroquímicos, nota-se uma valorização da via fermentativa para estes fins. O processo ABE (acetona-butanol-etanol), como é conhecido, mostrou-se promissor desde 1990 ao possibilitar a síntese do biobutanol partindo de matérias-primas renováveis e de baixo custo como a biomassa proveniente da agroindústria e até mesmo resíduos urbanos (ASHANI; SHAFIEI; KARIMI, 2020; GREEN, 2011; HUZIR *et al.*, 2018; PUGAZHENDHI *et al.*, 2019).

Neste cenário, a utilização do biobutanol como um combustível torna-se ainda mais factível quando se considera a eliminação da competição com a indústria de alimentos. De acordo com uma pesquisa de mercado publicado pela *Facts and Factors* (2022), a participação desse produto no mercado global foi avaliada em cerca de US\$ 14.385,1 milhões em 2021 e estima-se que cresça para cerca de US\$ 21.058,5 milhões em 2028.

2.1.3 Metanol

O metanol é um álcool de cadeia curta, com alto teor de oxigênio e saturado que possui, além da hidroxila, apenas um carbono na sua estrutura. Considerando essa disposição e a sua baixa massa molecular justificam-se as elevadas polaridade e volatilidade do composto, de modo que sua interação com líquidos apolares como o óleo diesel é prejudicada e seu manuseio precisa ser cauteloso. Inflamável e tóxico quando em contato com as vias oral, respiratória e dérmica, o metanol é especialmente prejudicial aos olhos, podendo causar lesões irreversíveis ao nervo óptico (DINÂMICA, 2020).

O álcool metílico pode ser sintetizado através de fontes renováveis tais como a biomassa e biogás (TAVARES, 2019). Essa afirmação permite classificá-lo como um combustível parcialmente limpo, tendo em vista que carvão e gás naturais são recursos fósseis frequentemente utilizados com o mesmo propósito. A valorização desse álcool, quando produzido a partir de fontes renováveis, se dá, entre outros fatores, motivada pelo seu custo que chega a ser quase três vezes mais barato que produtos químicos derivados do petróleo (ZANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022a).

Frequentemente utilizado como aditivo de combustível de aviação, solvente na indústria química e reagente na síntese de formaldeído e biodiesel, o metanol também apresenta potencial para tornar a queima do óleo diesel mais ambientalmente amigável (WINCK, 2021). Apesar dos baixos ponto de fulgor, densidade e índice de cetanos desse álcool, os estudos de Berber (2019), Chen (2021) e Dou *et al.* (2017) revelam que esse tipo de aditivização auxilia na redução das emissões de material particulado. Na Tabela 3 estão descritas algumas propriedades relevantes do metanol.

Tabela 3 - Propriedades do metanol.

Propriedade	Valor	Referência
Ponto de ebulição (°C)	64,96	(SILVA <i>et al.</i> , 2021)
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,792	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	0,58	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022b)
Pressão de vapor a 20 °C (KPa)	12,8	(DINÂMICA, 2020)
Ponto de fulgor (°C)	10	(CHANG, WOO, 2018)
Número de cetano (CN)	5	(LI <i>et al.</i> , 2014)
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	1178	(BERBER, 2019)
Teor de oxigênio (% massa)	50	(CHEN <i>et al.</i> , 2021)

2.1.4 Etanol

O etanol, assim como o metanol, também é um álcool de cadeia curta, incolor, inflamável e capaz de provocar lesão ocular, além de irritação na pele (QUIMESP, 2021). Na sua molécula estão presentes apenas dois carbonos e uma hidroxila, de modo que o composto pode ser caracterizado como de alta polaridade, embora menos que o metanol. Nesse sentido, uma dificuldade na estabilidade de misturas contendo etanol e materiais de caráter apolar pode ser constatada.

Dentre as principais aplicações desse álcool, podem ser citadas a sua introdução em produtos de limpeza, cosméticos e bebidas alcoólicas (BONACORSO, 2021). Adicionalmente, entende-se que o Brasil ocupa uma posição de liderança quanto ao desenvolvimento de tecnologias de beneficiamento da cana-de-açúcar para produção do etanol, apontado como sendo um vanguardista no uso desse álcool como combustível em larga escala em meados da década de 70 graças ao advento do Pró-álcool (SOARES; ZUKOWSKI JR., 2021).

Em consonância com a menção anterior, a Renewable Fuel Association (RFA) relata que o Brasil atualmente é o segundo maior produtor de etanol, abarcando uma fração de 27% da produção mundial em 2021. Os dados estatísticos da ANP (2022) indicam que somente no ano de 2021 ele foi responsável pela produção de quase 30 milhões de metros cúbicos de etanol, dos quais aproximadamente 40% foram produzidos somente no estado de São Paulo.

Embora a cana-de-açúcar seja a matéria-prima principal para estes fins, é importante ressaltar que seu cultivo não é possível em todos os territórios terrestres. Dessa forma, o etanol de segunda geração originado da biomassa lignocelulósica torna-se uma opção atrativa ao eliminar a competição entre a produção desse biocombustível e a indústria de alimentos. Além de combater a falta de terra para plantio, esta prática acrescenta um volume de 50% à produção atual de etanol (SANTOS, 2020).

Niculescu *et al.* (2019) assegura a eficiência do etanol combustível ao relacionar seu alto teor de oxigênio com o favorecimento da ocorrência de uma combustão mais próxima da combustão completa no diesel, ou seja, com menos fuligem. Essa mesma característica foi observada por Ge, Wu e Choi (2022), que afirmam que, apesar de um ligeiro aumento nas emissões de CO, o uso dessas misturas para fins de geração energética reduz a liberação de NOx e fuligem em 32,31% e 46,88%, respectivamente. Na Tabela 4 foram elencadas algumas propriedades relevantes desse álcool para o presente estudo.

Tabela 4 - Propriedades do etanol.

Propriedade	Valor	Referência
Ponto de ebulição (°C)	78	(QUIMESP, 2021)
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,79	(QUIMESP, 2021)
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	1,068	(SHRIVASTAVA; THIPSE; PATIL, 2021)
Pressão de vapor a 25 °C (KPa)	79,06	(QUIMESP, 2021)
Ponto de fulgor (°C)	12	(QUIMESP, 2021)
Número de cetano (CN)	8	(SHRIVASTAVA; THIPSE; PATIL, 2021)
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	955	(GAO <i>et al.</i> , 2019)
Teor de oxigênio (% massa)	34,7	(CHEN <i>et al.</i> , 2021)

2.1.5 O estudo das misturas diesel/álcoois

Especial destaque merecem os estudos anteriores que também contemplam a aditivação do óleo diesel com álcoois. Esse estado da técnica concebe informações essenciais para o desenvolvimento de novas formulações com características que se sobressaiam às problemáticas já identificadas.

Ao analisar as propriedades físico-químicas de misturas diesel-etanol, Torres-Jimenez *et al.* (2011) atestam a semelhança entre o comportamento da mistura e do diesel puro, além de dar luz ao fato de que as misturas trabalhadas apresentaram propriedades que se encaixam nos padrões da legislação vigente, ainda que complicações relacionadas à ignição tenham sido observadas conforme o aumento do teor de álcool. O mesmo autor comprova a necessidade de aditivos que promovam uma maior estabilidade de misturas como esta, principalmente em condições de baixa temperatura nas quais a separação de fases é favorecida. Em atendimento a tais expectativas, o butanol cumpre no presente estudo a função de co-solvente atuando na estabilização dos pares diesel/etanol e diesel/metanol. Ainda sobre as misturas diesel/etanol, Chen *et al.* (2021) mostra que elas têm um potencial para redução do material particulado despreendido pelo escapamento do motor.

Yusri *et al.* (2019) verificou que em misturas binárias diesel/butanol contendo 85% de óleo diesel e 15% de n-butanol as emissões caíram cerca de 34,7% para NOx e 30,9% para CO, embora o lançamento de CO₂ tenha apresentado um aumento de 62,5%. No mesmo estudo observou-se a ocorrência de variações cíclicas no espectro de potência que se tornavam mais intensas em maiores taxas de mistura. Uma das soluções propostas no corpo deste trabalho para

este inconveniente foi a utilização do diesel comercial acrescido de biodiesel de soja nos percentuais determinados pela lei.

No que concerne à queima de misturas formadas por diesel/metanol, Berber (2019) afirma que ocorrem reduções nos teores de CO₂ e CO emitidos, assim como na opacidade da fumaça lançada para a atmosfera. Adicionalmente a pesquisa revelou uma diminuição de 12 a 13% no desempenho do motor em razão do abaixamento da taxa de aquecimento do combustível, efeito que foi considerado pouco relevante no estudo quando comparado ao benefício ambiental. Para misturas binárias homogêneas formadas por diesel/metanol, o autor indica que a estabilidade pode ser mantida por pelo menos 20 dias de armazenamento. Ao estudar tais sistemas, Chen *et al.* (2021) apontam também para uma redução no lançamento de material particulado.

Para Zhang *et al.* (2022b), tratando-se de misturas ternárias com diesel puro, n-butanol e metanol, pode ser verificada a ocorrência de microexplosões durante a combustão que melhoram a mistura combustível/ar e favorecem uma maior taxa de liberação de calor.

Já ao estudar misturas pseudoternárias, Aguiar *et al.* (2017) observou que a queima de formulações 70% de diesel (contendo 7% de biodiesel), 15% de etanol e 15% de n-butanol em um motor diesel reduz em 57% a emissão de óxido de nitrogênio e em 25% a de dióxido de carbono quando comparado à atuação isolada do diesel B7.

Diante desses casos, é evidente o potencial das misturas diesel/álcoois na redução da carga de poluentes atmosféricos lançados durante a combustão de matéria não-renovável. Ainda assim, observa-se uma carência de estudos referentes ao diesel B10 atualmente comercializado nos postos de combustível brasileiros. Até o presente não foram verificadas na literatura pesquisas relacionadas ao equilíbrio de fases de misturas desse tipo, nem relatadas suas características físico-químicas mais relevantes para fins de queima.

2.1.6 Caracterização físico-química

Dentre as análises físico-químicas mais importantes para o estudo do potencial de misturas diesel B10/álcoois para fins de queima, vale mencionar ponto de névoa, ponto de entupimento, ponto de fluidez, pressão de vapor, densidade, corrosividade e viscosidade.

Ponto de névoa: Apesar de ser uma propriedade que não consta nas especificações da ANP para o diesel, sabe-se que o ponto de névoa deve ser tão baixo quanto possível, haja vista que representa a temperatura onde inicia-se a formação de cristais no combustível (FERRAZ, 2015). Esse processo de solidificação é um dos principais fatores que afetam o bom desempenho

de um motor de ciclo diesel movido a óleos biodieséis ou mesmo a misturas com esse composto, principalmente em regiões de clima mais frio (ABREU; BASSOTTO, 2021).

Ponto de entupimento: O ponto de entupimento é uma propriedade que se refere à temperatura em que a cristalização, iniciada no ponto de névoa, desenvolve-se o suficiente para causar uma interrupção ou diminuição no fluxo de combustível que atravessa o filtro ou outros compartimentos de menor diâmetro. Com prejuízos evidentes à alimentação do motor e, conseqüentemente, ao seu pleno funcionamento, esta é uma análise relevante que deve atingir 11 °C, no máximo, de acordo com as recomendações da ANP (Anexo A).

Ponto de fluidez: A temperatura de resfriamento a partir da qual a capacidade de escoar de um fluido começa a se tornar comprometida é conhecida como ponto de fluidez. Assim como o ponto de névoa, esse é um parâmetro que interfere diretamente na alimentação de combustível e, conseqüentemente, no desempenho do motor.

Pressão de vapor: Em misturas combustíveis, a pressão de vapor é uma propriedade físico-química diretamente relacionada a segurança ao longo de etapas importantes da cadeia produtiva como o transporte e armazenamento. Indicando a capacidade de emissão de vapores em determinada temperatura, esse é um parâmetro que permite avaliar riscos de incêndio e até a possibilidade de ocorrência de cavitação em bombas (NASCIMENTO, 2018).

Densidade: A densidade de um combustível é mais um relevante parâmetro de qualidade. Ao estabelecer a relação entre a massa da mistura e o seu volume, essa propriedade relaciona-se com a quantidade de combustível injetado na câmara de combustão, de modo que uma alta densidade significa prejuízos ao fluxo de ar durante a atomização e conseqüente favorecimento da formação de subprodutos durante a combustão (HOANG, 2018 apud. SILVA, 2022).

Corrosividade ao cobre: De acordo com Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a corrosividade ao cobre é uma característica atrelada à presença de ácidos e compostos com enxofre na composição do combustível. Através desse ensaio, pode ser avaliada tanto a capacidade de danificar as peças internas de um motor, quanto dos tanques de armazenamento.

Viscosidade: De acordo com Castro e Barañano (2019), a viscosidade de um combustível orgânico está associada com o tamanho das cadeias carbônicas das moléculas que o compõem, além do número de carbonos e do grau de saturação destas. O aumento dessa propriedade, segundo o mesmo autor, interfere no processo de atomização do fluido e favorece o depósito de resíduos no motor operante. Todas essas características indiscutivelmente se refletem em prejuízos à combustão dentro do equipamento.

2.2 Diagrama de fases

Ao se modificar a composição de uma mistura homogênea também alteram-se as propriedades termodinâmicas dos constituintes isolados, de modo que observar essas transformações fornece informações importantes a respeito do comportamento do sistema como um todo (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Para fins de investigação da relação composição/propriedades em misturas com três componentes, a ferramenta que talvez seja a mais comumente utilizada são os diagramas ternários (NOVELO-TORRES; GRACIA-FADRIQUE, 2010). Nestas representações, as quantidades de cada uma das três substâncias envolvidas na mistura encontram-se dispostas em um triângulo equilátero com escalas que vão de 0 a 100% em cada uma das arestas. Essa conformação possibilita a leitura das numerações perpendiculares a cada eixo, assim como mostrado na Figura 3 (TREYBAL, 1981).

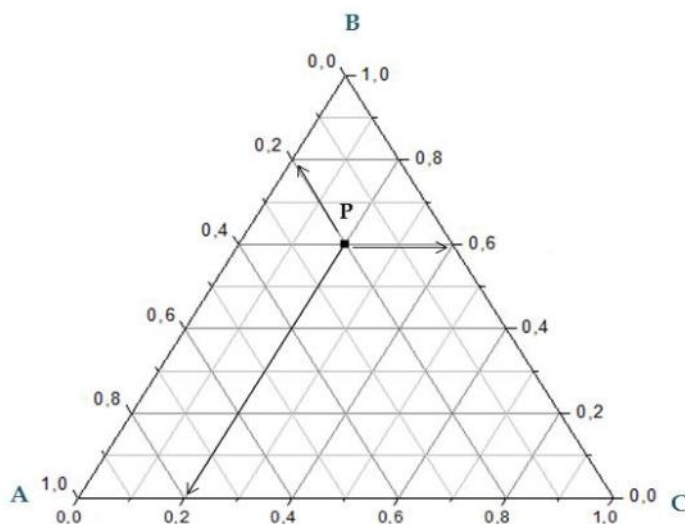


Figura 3 - Leitura de um diagrama ternário.

FONTE: (SENA, 2014).

De acordo com Sena (2014), os vértices do triângulo representam os componentes puros identificados pelas letras A, B e C, enquanto as arestas (laterais) do triângulo identificam todas as possíveis misturas binárias formadas pelos componentes AB, BC e CA. Os demais pontos que compõem a área dentro do perímetro da figura representam misturas ternárias que podem ter suas frações molares ou mássicas lidas como a distância do ponto P até os lados do triângulo, sendo o valor apontado sempre referente ao componente com escala crescente naquela aresta. A autora ainda indica que a adição ou remoção de um componente de uma dada composição

(ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente. Dessa forma, pode-se dizer que uma mistura se torna mais rica em um componente à medida que a composição se aproxima do vértice que o identifica.

Os sistemas compostos por diesel comercial/butanol/etanol e diesel comercial/butanol/metanol são considerados pseudoternários. Eles recebem essa denominação graças à presença de um percentual de 10% de biodiesel acrescido ao diesel de petróleo, em conformidade com a legislação vigente no Brasil. Dessa forma, os diagramas de fases construídos a partir dessas substâncias na verdade representam misturas com 4 componentes.

Misturas desse tipo caracterizam-se por apresentarem um par de componentes que é apenas parcialmente miscível, sendo ele formado pelas substâncias com polaridades mais distintas. No presente estudo, as misturas que envolvem majoritariamente diesel/etanol e diesel/metanol mostram-se instáveis e podem ser visualmente localizadas através da região delimitada por LRPEK, a chamada curva binodal (Figura 4). Um exemplo claro é o ponto M que gera duas fases distintas de composições R (rica em A) e E (rica em B). Todas as possíveis combinações ao longo da reta RME integram o que se conhece por *tieline* ou linha de amarração. A continuidade no traçado dessas linhas para pontos superiores à M culmina no ponto P conhecido como o ponto máximo da curva de solubilidade (SENA, 2014).

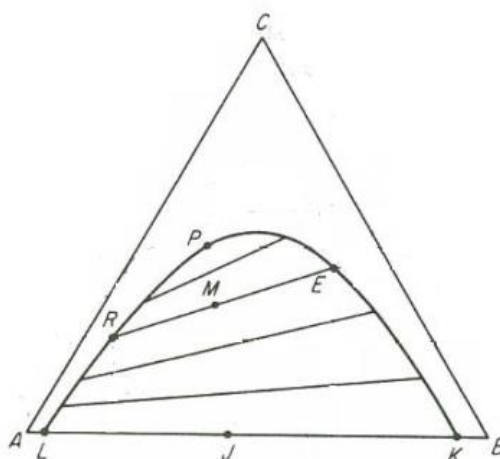


Figura 4 - Sistema ternário com um par parcialmente miscível.

FONTE: (SENA, 2014).

Com base na Figura 4 é válido inferir que o componente C se dissolve completamente tanto em A quanto em B, de modo que é possível traçar um paralelo entre ele e o butanol. Nas

misturas empregadas ao longo desta pesquisa, o álcool butílico atua solubilizando tanto diesel quanto etanol ou metanol. Sua função é a de um co-solvente que promove uma maior solubilidade do sistema como um todo. É importante destacar ainda que os pontos L e K são os chamados limites de solubilidade, pontos que indicam quanto de B pode ser acrescido a A e quanto de A pode ser acrescido a B, respectivamente, sem que a separação de fases ocorra.

2.2.1 Modelagem termodinâmica de linhas de equilíbrio

As composições das fases que se separam a partir de misturas preparadas com base em pontos situados abaixo da curva binodal podem ser estimadas utilizando-se a modelagem. Esse tipo de previsão é útil, por exemplo, quando se pretende realizar algum tipo de simulação de processos embasada em dados de equilíbrio, mas não se dispõe dos resultados experimentais para determinada condição operacional. Dessa forma, a modelagem mostra-se uma ferramenta adequada para conhecer de forma mais aprofundada as formulações aqui estudadas.

Os modelos preditivos mais complexos comumente originam-se de expressões que representam a energia de Gibbs de excesso (G^E). É a partir desses desenvolvimentos iniciais que se torna possível estimar os coeficientes de atividade para cada componente da fase líquida. Nessa perspectiva, sendo G^E fortemente dependente de variáveis como temperatura e composição, infere-se que os modelos termodinâmicos elaborados com base nele também apresentarão esta característica (JUNIOR, 2019).

No presente estudo optou-se pela utilização dos modelos NRTL (No-Randon, Two-Liquid), desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), e UNIQUAC (Universal Quase-Chemical), desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975), tendo em vista sua aplicabilidade a sistemas parcialmente miscíveis.

2.2.1.1 Modelo NRTL

O modelo NRTL se ajusta bem a sistemas não-ideais, embora não forneça resultados excepcionais em condições de idealidade (SENA, 2014). O seu desenvolvimento se baseia nas expressões de Wilson para energia de Gibbs em excesso e, dessa forma, também incorpora os conceitos de composição local e interação molecular para misturas multicomponentes

(GALDINO, 2021). Nesses moldes, é plausível representar uma mistura com N moléculas através da Equação 4.1.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (4.1)$$

Os parâmetros de interação da Equação 4.1 (τ_{ji} e G_{ji}) podem ser calculados através das Equações 4.2 e 4.3.

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.2)$$

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})} \quad (4.3)$$

Onde:

g_{ji} – É um parâmetro de energia característico da interação entre as moléculas j-i;

α_{ij} – É um parâmetro relacionado às diferenças de composição local (não-aleatoriedade da mistura) que pode ser considerado simétrico ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$).

Por fim, esse modelo sugere o cálculo dos coeficientes de atividade γ_i através da Equação 4.4.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{J=1}^N \frac{G_{IJ} x_J}{\sum_{k=1}^N G_{kJ} x_k} \left(\tau_{IJ} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (4.4)$$

2.2.1.2 Modelo UNIQUAC

As expressões elaboradas para este modelo aplicam-se para misturas líquidas não-eletrolíticas, polares e apolares, contendo moléculas que diferem consideravelmente em relação ao tamanho e forma (SILVA *et al.*, 2019). Os cálculos nele desenvolvidos para os coeficientes de atividade consideram parcelas de caráter combinatório e residual, assim como mostrado na Equação 4.5 (SMITH, 2000).

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)_{comb} + \ln(\gamma_i)_{res} \quad (4.5)$$

Cada uma dessas parcelas leva em conta características específicas da mistura modelada, sendo o termo combinatorial relativo ao tamanho e à forma das moléculas (Equação 4.6), enquanto o termo residual representa as forças intermoleculares entre cada par de moléculas presente nas fases (Equação 4.12) (HOMRICH, 2018).

$$\ln(\gamma_i)_{comb} = \frac{\ln(\psi'_i)}{\ln\left(\frac{w_i}{\xi M_i}\right)} + 1 - \frac{\xi M_i \psi'_i}{w_i} + \frac{z}{2} M_i q'_i \ln\left(\frac{\theta'_i}{\psi'_i}\right) - \frac{z}{2} M_i q'_i \left(1 - \frac{\psi'_i}{\theta'_i}\right) \quad (4.6)$$

Onde:

$$\xi = \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{M_i} \quad (4.7)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i w_i}{\sum_{j=1}^k q'_j w_j} \quad (4.8)$$

$$\psi'_i = \frac{r'_i w_i}{\sum_{j=1}^k r'_j w_j} \quad (4.9)$$

$$q'_i = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (4.10)$$

$$r'_i = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (4.11)$$

$$\ln(\gamma_i)_{res} = M_i q'_i \left[1 - \ln\left(\sum_{j=1}^k \theta'_j \tau_{ji}\right) - \frac{\sum_{j=1}^k \theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^k \theta'_k \tau_{ki}} \right] \quad (4.12)$$

Onde:

$$\tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (4.13)$$

Sendo:

θ'_i - Fração de volume do componente i;

ψ'_i - Fração de área do componente i;

w_i - Fração mássica do componente i;

q'_i - Parâmetro de volume do componente i;

r'_i - Parâmetro de área do componente i;

\overline{M}_i - Massa molar média do componente i;

Q_k - Volume de van der Waals do grupo k;

R_k - Área de van der Waals do grupo k;

$v_k^{(i)}$ - Número de vezes que o grupo k está contido na molécula i;

τ_{ij} e τ_{ji} - Parâmetros de interação entre os componentes i e j;

$u_{ij} - u_{ji}$ - Diferença entre as energias de interação entre as moléculas i e j;

R: constante universal dos gases ideais;

T: temperatura absoluta.

2.3 Motores de combustão interna

Dispondo do conhecimento acerca do comportamento dessas misturas combustíveis, faz-se relevante acompanhar os seus desempenhos durante a operação de um motor de combustão interna.

Com o objetivo de transformar energia térmica em energia mecânica da maneira mais eficiente, tais equipamentos possibilitam a queima de combustíveis como a gasolina, álcoois e diesel, entre outros, utilizando seus próprios subprodutos gasosos como fluidos de trabalho. Em linhas gerais, seus próprios gases de combustão promovem a compressão, aumento de temperatura, expansão e exaustão durante o seu funcionamento (UCHÔA, 2015).

Máquinas térmicas desse tipo são amplamente utilizadas, com o devido destaque para os motores a diesel que desempenham um papel fundamental principalmente no transporte de grandes cargas pela terra, ar ou água (SOUDAGAR *et al.*, 2018).

2.3.1 Motor diesel

De acordo com Honório, Elahmad e Caly (2021), o motor com ciclo diesel foi desenvolvido pelo engenheiro Rudolf Diesel que conseguiu a patente do equipamento em 1893. O ciclo padrão a ar de um motor desse tipo pode ser representado através da Figura 5.

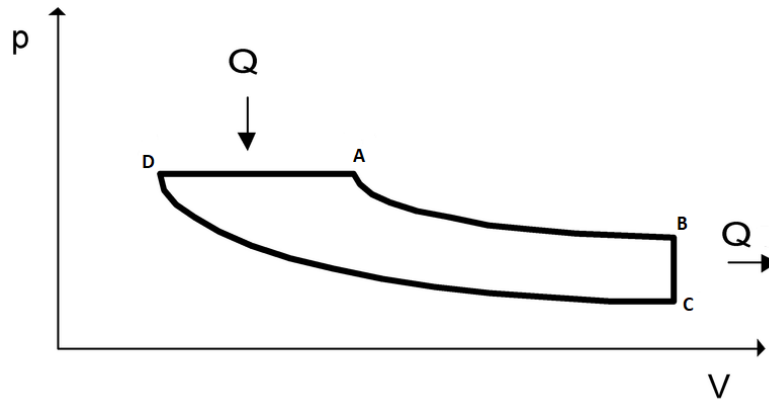


Figura 5 - Ciclo diesel padrão a ar.

FONTE: Adaptado de SMITH, 2000.

Nela, observa-se uma expansão adiabática conforme o traçado AB, seguida por uma transformação isovolumétrica com liberação de calor ao longo da reta vertical BC. Ocorre também uma compressão adiabática do fluido de trabalho representada pela curva CD, de onde o ciclo encaminha-se para o seu reinício com a admissão de calor através de uma expansão isobárica em DA.

Apesar de muito semelhante ao motor Otto, o motor diesel diferencia-se deste graças às maiores razão de compressão e temperatura final de compressão, sendo esta última alta ao ponto de causar a combustão espontânea do combustível. Essas duas principais características permitem o alcance de uma alta eficiência durante a operação do equipamento (SMITH, 2000). Em comparação com motores a gasolina, (HONÓRIO; ELAHMAD; CALY, 2021) apontam que algumas de suas desvantagens se concentram nos maiores custos de construção, devido aos componente característicos que os tornam mais duráveis, e na menor faixa de rotações do motor que exige mais marchas.

Atualmente, apesar de sua contribuição inegável para o abastecimento das comunidades humanas, os motores a diesel apresentam outro aspecto indesejável que merece destaque. Ainda que gerem alta potência e demandem um baixo consumo de combustível, eles entregam

considerável contribuição para a poluição do ar através da liberação, principalmente, de material particulado e Nox durante a combustão (WANG; LI, 2022).

2.4 Reação de combustão

Sobre as reações de combustão podemos afirmar que:

Uma reação de combustão é definida como uma reação entre um elemento ou composto e o oxigênio para formar produtos de combustão específicos. Para compostos orgânicos, formados pelo carbono, hidrogênio e oxigênio somente, os produtos são dióxido de carbono e água, porém o estado da água pode ser tanto o vapor quanto o líquido. (SMITH, 2000, p. 118).

Para Fêmina *et al.* (2021) essas reações podem ocorrer de duas formas a depender da fuga dos produtos gerados às idealizações de Smith (2000), sendo elas a combustão completa e a incompleta. Apesar de ambas ocorrerem de acordo com a Equação 4.16, a primeira lança na atmosfera apenas CO₂ e água em razão da proporção estequiométrica entre moléculas de combustível e oxigênio, enquanto a última gera adicionalmente subprodutos diversos como CO e material particulado.



A disposição dessas características abre espaço para a investigação de medidas que aperfeiçoem o desempenho dessas máquinas, ao passo que permitam atender aos padrões de emissões cada vez mais rigorosos e, conseqüentemente, mitiguem a liberação de compostos danosos ao meio ambiente.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

De maneira geral, as etapas da metodologia associadas ao presente estudo encontram-se resumidas no fluxograma representado na Figura 6.

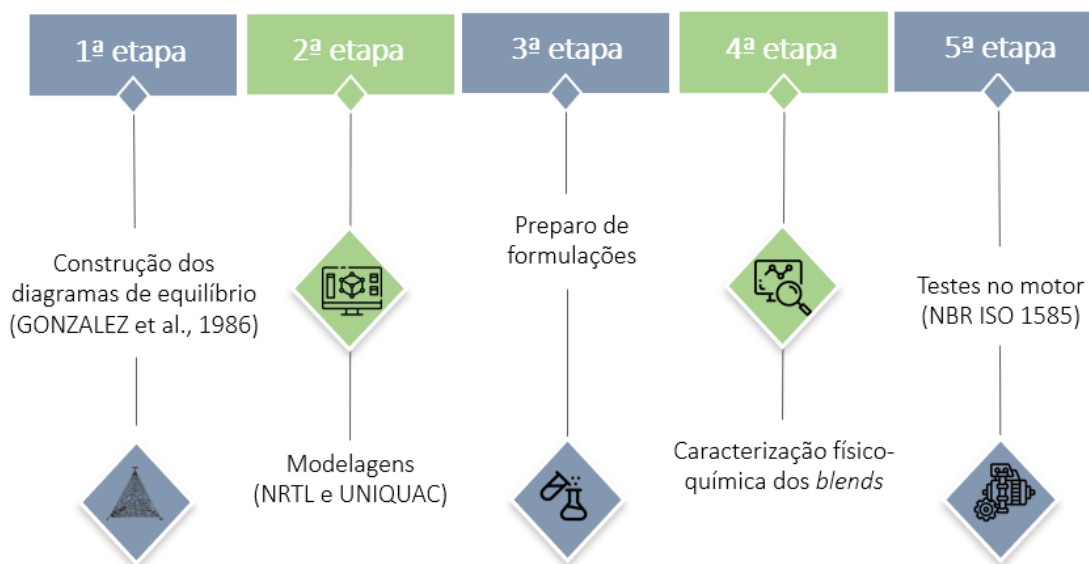


Figura 6 - Etapas da metodologia desenvolvida no decorrer da pesquisa.

3.1 Obtenção dos combustíveis

O diesel utilizado nas formulações foi oriundo de postos de gasolina localizados em Natal/RN e era composto por no máximo 10 mg/kg de enxofre total e cerca de 10% de biodiesel, em conformidade com as especificações vigentes no período em que ocorreram as compras - de janeiro a março de 2022 (MME, 2022). A escolha dessa mistura pautou-se na facilidade de acesso e no aspecto sustentável associado à esta composição.

Com relação aos álcoois empregados como aditivos, foi utilizado o álcool butílico normal P.A da marca Dinâmica, álcool metílico P.A da marca Dinâmica e álcool etílico absoluto P.A da marca Dinâmica.

3.2 Dados de equilíbrio

3.2.1 Curva binodal

Os dados de equilíbrio foram determinados com o auxílio de uma célula de equilíbrio mantida sob agitação magnética (Figura 7) em uma temperatura de aproximadamente 25 ± 2 °C. O controle dessa temperatura foi realizado por um banho termostático com circulação de água SOLAB SL-155 (Anexo B) acoplado à vidraria por meio de mangueiras.



Figura 7 - Célula analítica utilizada durante os experimentos.

FONTE: Autor.

Os pontos que formam a curva binodal foram determinados por titulação conforme Gonzalez *et al.* (1986). Para o lado da curva rica em diesel, foram adicionadas à célula misturas binárias contendo apenas diesel/butanol em proporções mássicas que resultaram em uma massa total de 10 g. Por exemplo: para o primeiro ponto dessa curva foram pesados 9 g de diesel e 1 g do butanol, enquanto para o segundo ponto foram pesados 8 g de diesel e 2 g do butanol. Dessa forma, variou-se em 1 g a massa de cada componente para a determinação da curva em sua totalidade. A titulação para a fase rica em diesel ocorreu adicionando-se o álcool de cadeia curta gota a gota à célula de equilíbrio até que a mistura se tornasse turva. Observada essa viragem do transparente para o turvo, tornou-se possível determinar o ponto imediatamente abaixo da

curva binodal. Já para a fase rica em álcool de cadeia curta, os pontos foram determinados titulando-se a mistura butanol/álcool de cadeia curta com diesel até que ela adquirisse um aspecto turvo, assim como no primeiro caso.

Em ambos os casos, os limites de solubilidade foram obtidos titulando-se uma amostra de 10 g do álcool de cadeia curta com diesel (limite de solubilidade esquerdo) e 10 g de diesel com o álcool de cadeia curta (limite de solubilidade direito).

Realizadas essas etapas, foi possível construir as representações gráficas da curva binodal, tanto para o diagrama DBM, quanto para o DBE.

3.2.2 Linhas de equilíbrio

Foram selecionados pontos abaixo da curva binodal (pontos de mistura) com fração mássica conhecida. Considerando a composição dos pontos selecionados, foram preparadas amostras de 30 g na célula de equilíbrio. A mistura foi mantida em agitação por 3 horas, às quais se seguiu um período de repouso de 12 horas a aproximadamente 25 ± 2 °C em funis de decantação.

Transcorrido o tempo de repouso, foi possível visualizar uma separação de fases na mistura. De cada uma dessas fases foi retirada, com o auxílio de uma seringa, uma alíquota de aproximadamente 5 ml destinada à análise de densidade. Esses resultados foram úteis para os cálculos das frações mássicas de cada componente presente na fase que se separou, de modo a possibilitar o traçado das linhas de equilíbrio.

3.3 Modelagem das linhas de equilíbrio

Em seu estudo acerca de misturas com base em diesel, Bonacorso (2021) apresenta os percentuais de cada componente identificado no Diesel S10 comercial acrescido a 12% de biodiesel. Tais percentuais (Figura 8) foram tomados como referência no desenvolvimento das modelagens dos sistemas em questão.

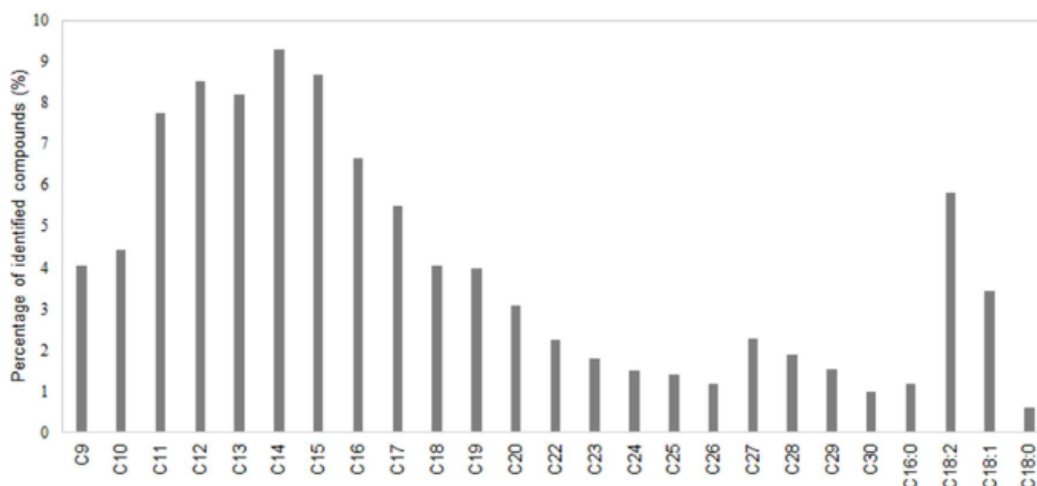


Figura 8 - Percentuais dos componentes identificados no diesel S10 com 12% de biodiesel.

FONTE: (BONACORSO, 2021).

Parte essencial da modelagem, os parâmetros de regressão dos modelos UNIQUAC e NRTL foram obtidos pela função objetivo OF, mostrada na Equação 6.1, enquanto a interação binária entre os parâmetros foi determinada com o auxílio da ferramenta computacional TML (STRAGEVITCH, 1997).

$$OF = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left[(w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal})^2 \right] \quad (6.1)$$

Onde:

j, i, e k - Indicam a fase, o componente e a tieline, respectivamente;

M - Representa o número de linhas de equilíbrio;

w^{exp} - Indica a composição mássica experimental;

w^{cal} - Indica a composição mássica calculada.

No caso dos parâmetros relacionados ao volume (Q_k) e área (R_k) de van der Walls para cada grupo no modelo UNIQUAC, estes foram determinados pela soma dos termos individuais de cada subgrupo que compõe a molécula do composto (REID E PRAUSNITZ, 1987). Sendo o diesel uma mistura complexa, optou-se pela realização de uma média que levou em consideração os cinco principais componentes descritos por Bonacorso (2021) (9,5% de tetradecano, 8,5% de pentadecano, 8,4% de dodecano, 8,2% de tridecano e 7,8% de undecano).

Para avaliar a precisão dos dois modelos, o desvio quadrático médio (do inglês *Root-Mean-Square Deviation* - RMSD) deverá ser calculado pela Equação 6.2, onde k, j, i, w^{exp} e w^{cal} são os mesmos expressos na Equação 4.1.

$$RMSD(\%) = 100x \left[\sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \frac{(w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal})^2}{6M} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

3.4 Preparo das formulações

Foram preparadas cinco formulações com base nos diagramas de equilíbrio construídos, considerando-se para a escolha dos pontos uma alta quantidade de diesel, um máximo de 25% de butanol e quantidades reduzidas de etanol e metanol.

3.5 Caracterização das formulações

3.5.1 Ponto de Névoa

Para esta análise a amostra foi resfriada em um equipamento de ponto de névoa CPP 5Gs da PAC (Anexo C) conforme a ASTM D2500. O abaixamento da temperatura ocorreu continuamente de 1 em 1 °C até que fosse possível visualizar o turvamento da amostra com formação de um anel no fundo do tubo de ensaio. A temperatura onde essa viragem ocorreu foi considerada como o ponto de névoa da mistura.

3.5.2 Ponto de Entupimento

O ponto de entupimento foi avaliado utilizando-se um analisador AFP 102 da Tanaka (Anexo D), conforme a norma ASTM D6371. Para tanto, ocorreu mais uma vez o resfriamento contínuo da amostra de 1 em 1 °C. Durante esse processo a mistura foi succionada para uma pipeta sob vácuo controlado e escoou através de um sistema de filtragem. A análise teve andamento até ser possível observar uma interrupção ou diminuição da vazão do fluido em

razão da formação de cristais no filtro. Como forma de julgar relevante uma possível diminuição da vazão, dois sinais analíticos foram observados: quando o tempo levado para encher a pipeta foi maior que 1 minuto e quando a amostra não retornou completamente para o recipiente antes de sua temperatura cair mais 1°C. Neste último caso, o ponto de entupimento foi registrado como sendo a temperatura da última filtração.

3.5.3 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez foi analisado com o auxílio do equipamento CPP 5Gs, o mesmo do ponto de névoa (Anexo C), mas seguindo um outro procedimento padrão (norma ASTM D97). O processo iniciou-se com um aquecimento preliminar da amostra, seguido pelo resfriamento contínuo de 3 em 3 °C. Durante esses intervalos o escoamento foi observado, de modo que quando passados 5 s sem nenhuma ocorrência movimentação considerou-se atingido o ponto de fluidez.

3.5.4 Pressão de vapor

A determinação da pressão de vapor das formulações foi realizada em um Mini Analisador de Pressão de Vapor (Minivap VPXpert da Grabner) como o ilustrado no Anexo E, em conformidade com a norma ASTM D6378. O procedimento ocorreu com a sucção de um volume amostral para o interior do equipamento. Lá esse material foi submetido a variações de pressão até a detecção da pressão de vapor da mistura estudada a aproximadamente 37,8 °C.

3.5.5 Densidade

A densidade das amostras foi determinada utilizando-se um densímetro de bancada Anton-Paar DMA 4500 M (Anexo F) nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C. A amostra a ser analisada foi injetada no equipamento de forma lenta para que bolhas de ar não interferissem na leitura.

3.5.6 Corrosividade

A determinação da corrosividade das amostras ocorreu segundo o método ABNT NBR 14359 e o padrão ASTM D130. Inicialmente foram polidas placas de cobre na seguinte ordem: lixa de granulometria 220, 400, 600, 900, 1200 e pó de carvão de silício. As lâminas polidas foram colocadas dentro de cápsulas com aproximadamente 90 mL da amostra a ser analisada. Posteriormente, as cápsulas foram inseridas dentro de um equipamento Koehler K25319 (Anexo G) na temperatura de 50 °C por cerca de 3 h. Após serem lavadas e secas, comparou-se a coloração final das placas com o padrão indicado no Anexo G observando-se o reflexo da luz a um ângulo de 45°.

3.5.7 Viscosidade

A análise de viscosidade foi realizada através da inserção das amostras em um viscosímetro Anton Paar – SVM 3000 (Anexo I). No mesmo equipamento foi possível obter os dados tanto de viscosidade cinemática, quanto de viscosidade dinâmica à 40 °C.

3.6 Testes no motor

Os testes de consumo das formulações foram realizados em um motor diesel Branco, modelo BD 7.0H, conforme o indicado na Figura 9. Os ensaios aconteceram em observação às indicações da norma ABNT – NBR ISO 1585 referente ao Código de ensaio de motores.

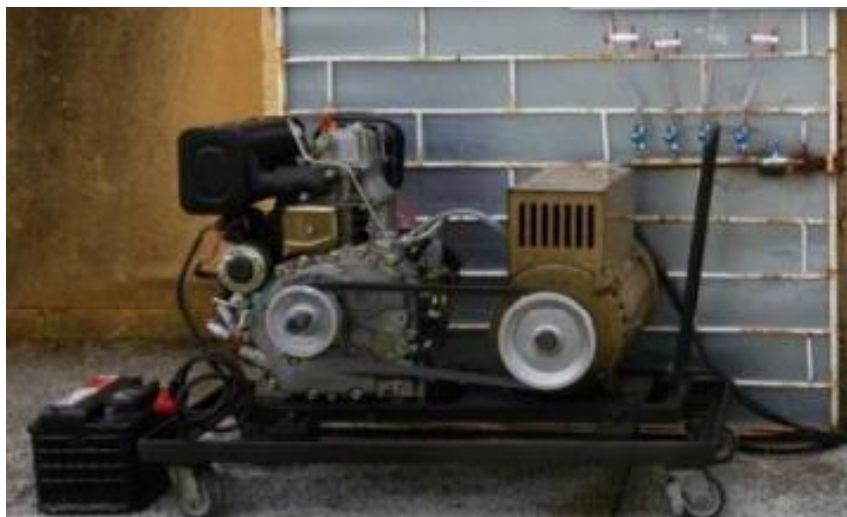


Figura 9 - Motor diesel Branco, BD 7.0H.

FONTE: (UCHÔA, 2015).

Inicialmente o equipamento foi abastecido somente com diesel comercial e ligado na potência mínima por aproximadamente 10 minutos para estabilizar o aquecimento. Em seguida foi introduzida a formulação a ser avaliada e iniciou-se o processo de queima novamente por 5 minutos para garantir que a mistura na câmara de combustão fosse apenas a amostra em questão. Posteriormente, cronometrou-se em triplicata o tempo de consumo de um volume de 5 mL medido em uma bureta presente no sistema de injeção de combustível (Figura 10). A partir daí foi iniciada uma variação de 300 W na potência do dinamômetro elétrico Kohlback 112 MB (Figura 11) até o máximo de 1200 W. É importante ressaltar que ao adicionar uma nova formulação ao sistema de injeção, foram aguardados novamente mais 5 minutos para garantir a queima sem a interferência do fluido combustível analisado anteriormente.

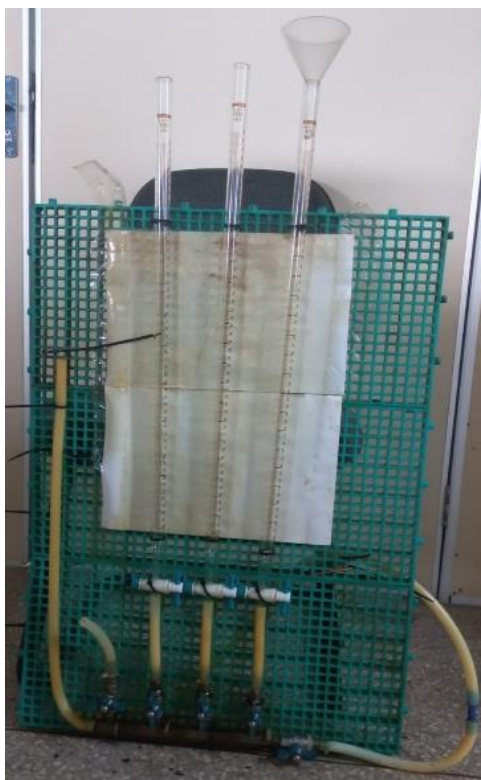


Figura 10 - Sistema de injeção de combustível.

FONTE: Autor.



Figura 11 - Dinamômetro elétrico Kohlback 112MB.

FONTE: (UCHÔA, 2015).

3.6.1 Consumo horário

O consumo horário foi calculado a partir dos dados experimentais utilizando-se a Equação 6.3.

$$C_h = \frac{(3600 * \rho * V)}{t} \quad (6.3)$$

Onde:

C_h - Carga horária de combustível consumido (g/h);

ρ - Densidade da formulação (g/cm³);

V - Volume consumido no intervalo (5 mL);

t - Tempo para consumir 5 mL da formulação.

3.6.2 Consumo específico

Para chegar aos valores de consumo específico de combustível bastou dividir o resultado obtido da Equação 6.3 pela potência de operação do equipamento de acordo com a Equação 6.4.

$$C_e = \frac{C_h}{P} \quad 6.4$$

Onde:

C_e - Consumo específico de combustível em g/(kW.h);

P - Potência em kW.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Diagramas de equilíbrio

4.1.1 Curvas binodais

Os pontos da curva binodal, em frações mássicas, para o sistema pseudoternário DBM à 25 ± 2 °C, encontram-se elencados na Tabela 5 juntamente com as suas respectivas densidades.

Tabela 5 - Frações mássicas dos componentes em cada ponto da curva binodal do sistema DBM e suas densidades.

DBM – 25 ± 2 °C				
	w_d	w_b	w_m	ρ (g/cm ³)
Fase rica em diesel	0,8719	0,0981	0,0299	0,8313
	0,6743	0,1692	0,1565	0,8232
	0,5327	0,2284	0,2389	0,8163
	0,4316	0,2872	0,2813	0,8107
	0,3297	0,3302	0,3401	0,8060
	0,2258	0,3396	0,4346	0,8018
Fase rica em metanol	0,1114	0,3557	0,5329	0,8017
	0,0885	0,2739	0,6376	0,7989
	0,0744	0,1862	0,7394	0,7960
	0,0614	0,0938	0,8447	0,7933
	0,0599	0,0477	0,8924	0,7929
	0,0510	0,0194	0,9297	0,7927

w_d – Fração mássica de diesel B10; w_b – Fração mássica de butanol; w_m – Fração mássica de metanol;

Com o auxílio do software Origin Pro 2018, foi possível representar a curva binodal do sistema DBM através do diagrama mostrado na Figura 12.

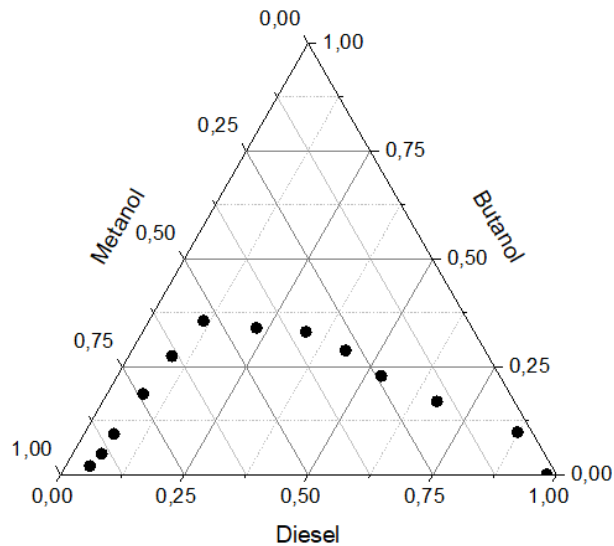


Figura 12 - Curva binodal do sistema DBM a 25 °C.

Analisando a Figura 10 percebe-se claramente a distinção entre duas regiões bem definidas. Uma, localizada abaixo da curva binodal, identifica composições que tem sua estabilidade prejudicada em função da diferença de polaridade entre diesel e metanol e de um percentual de co-solvente sempre abaixo de 35,57%. Outra, situada acima da curva binodal, que revela numerosas possibilidades de formulações homogêneas em sistemas desse tipo.

A curva binodal construída se assemelha aos resultados obtidos por Gao *et al.* (2021) no seu estudo a respeito de misturas de diesel puro com butanol e metanol a 15 °C. As divergências quanto aos limites de solubilidade obtidos nos dois experimentos justificam-se em razão das diferenças na composição do diesel e da temperatura de realização do experimento. No presente estudo, a determinação dos limites de solubilidade permitiu identificar que se solubilizam, no máximo, 2,0134 g de metanol em 100 g de diesel B10, enquanto a massa de diesel B10 capaz de solubilizar-se em metanol chega a 6,0227 g por 100 g do álcool.

Com relação ao sistema DBE, as frações mássicas dos pontos da curva binodal encontram-se expressos na Tabela 6, assim como suas respectivas densidades.

Tabela 6 - Frações mássicas dos componentes em cada ponto da curva binodal DBE e suas densidades.

DBE – 25 ± 2 °C			
w_d	w_b	w_e	ρ (g/cm ³)
0,3861	0,0345	0,5795	0,79955
0,4724	0,0556	0,4720	0,80741
0,5819	0,0311	0,3870	0,81182
0,6954	0,0071	0,2975	0,81638
0,3303	0	0,6697	0,7956

w_d – Fração mássica de diesel B10; w_b – Fração mássica de butanol;
 w_e – Fração mássica de etanol;

Ao observar a Figura 13, percebe-se uma grande redução na área de misturas heterogêneas em relação ao diagrama DBM, onde o máximo teor de butanol atingido foi de 5,56%. O etanol, sendo um álcool de cadeia maior que a do metanol, apresenta uma polaridade levemente inferior à do álcool mencionado. Nesse sentido, a tendência ao aumento da área de misturas homogêneas já era esperada.

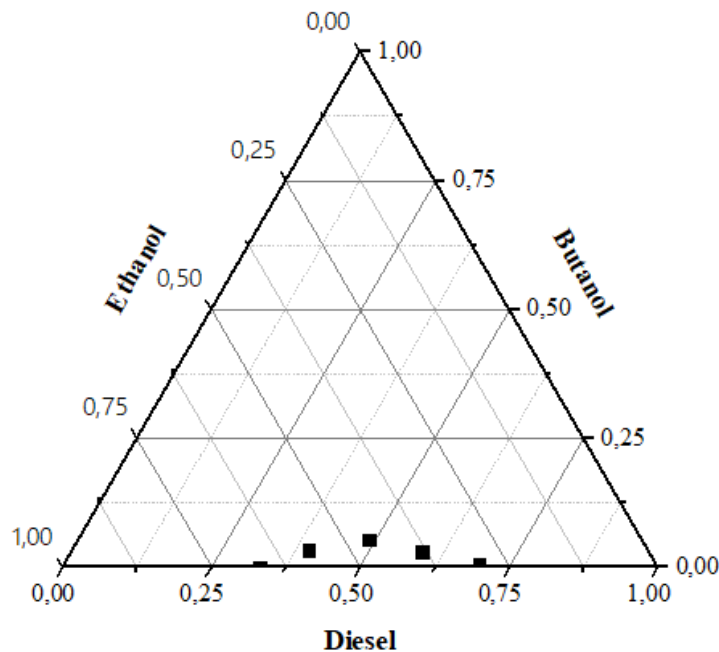


Figura 13 - Curva binodal do sistema DBE a 25 °C.

Tendo em vista a área muito reduzida de misturas heterogêneas e a dificuldade em serem atingidos os pontos da curva binodal pelo método convencional, houve a necessidade de adaptação na metodologia do experimento para esse diagrama em específico. Ao invés de titular

misturas binárias diesel/butanol com etanol e etanol/butanol com diesel, foram preparadas misturas binárias etanol/diesel as quais foram submetidas a titulação com butanol até que a curva fosse definida.

A curva binodal construída ocupa uma região semelhante à obtida por Bonacorso (2021) para misturas contendo diesel B12, butanol e etanol a 30 °C, embora tenha havido no presente estudo uma visível redução da área de mistura heterogênea. Essa divergência pode ser justificada quando se considera a distinção entre as temperaturas durante as titulações e o teor de biodiesel nos dois casos. Quanto aos limites de solubilidade, observou-se que se solubiliza, no máximo, 49,3193 g de diesel B10 por 100 g de etanol, ao passo que se solubilizam aproximadamente 23,8626 g de etanol por 100 g de diesel B10.

4.1.2 Linhas de equilíbrio

A partir dos dados das Tabelas 5 e 6, foi possível construir curvas de calibração. O ajuste dos dados experimentais à uma equação que represente o comportamento de determinado componente no sistema é útil na previsão das composições de fases que se separam durante o processo de obtenção das linhas de equilíbrio.

Nesse sentido, para o sistema DBM, foram obtidas as curvas representativas para a fase rica em metanol que estão representadas através das Figuras 14, 15 e 16.

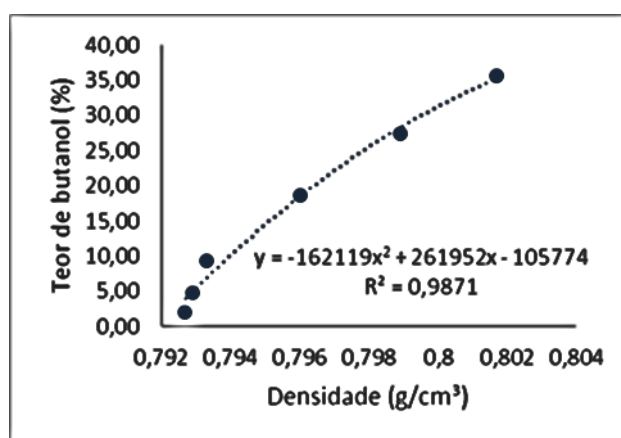


Figura 14 - Correlação do butanol para o ternário DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).

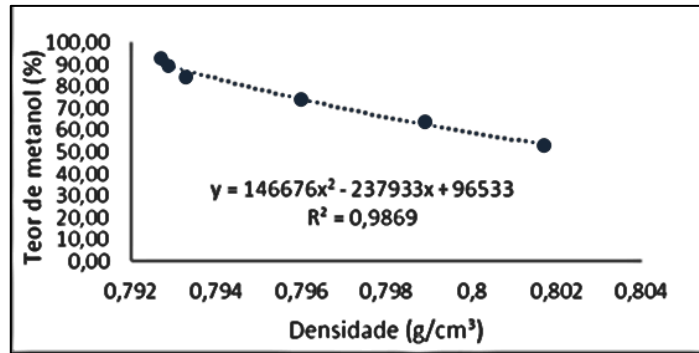


Figura 15 - Correlação do metanol para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).

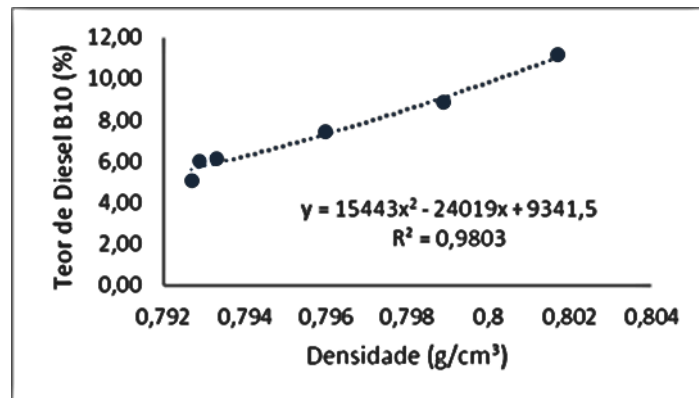


Figura 16 - Correlação do diesel B10 para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em metanol).

Observa-se que o ajuste polinomial de grau 2 gerou um coeficiente de correlação (R^2) bastante próximo a 1, de modo que se optou pela utilização das correlações para o butanol ($R^2 = 0,9871$) e metanol ($R^2 = 0,9869$) no cálculo das composições da fase rica em metanol que se separa a partir dos pontos de mistura escolhidos.

Para a fase rica em diesel, nesse mesmo sistema, foram obtidas novas correlações para os três componentes assim como indicado nas Figuras 17, 18 e 19.

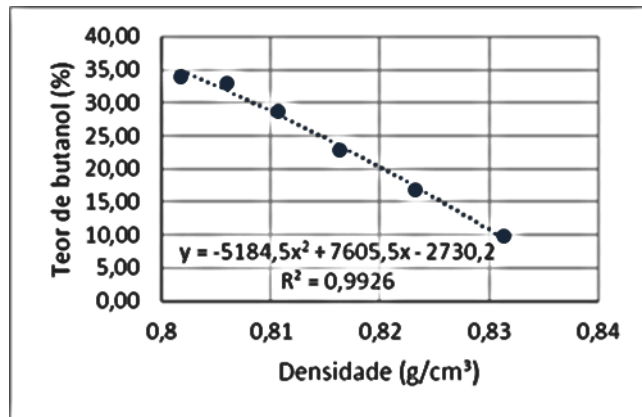


Figura 17 - Correlação para o butanol no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).

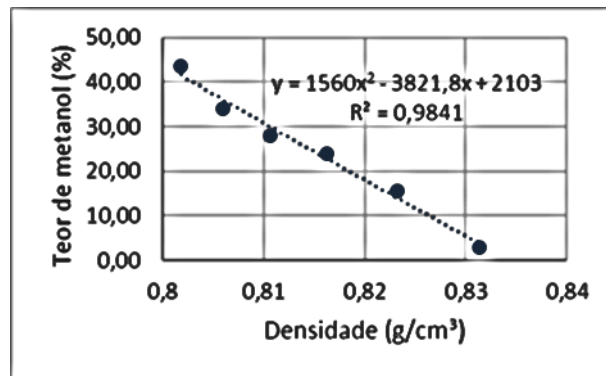


Figura 18 - Correlação para o metanol no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).

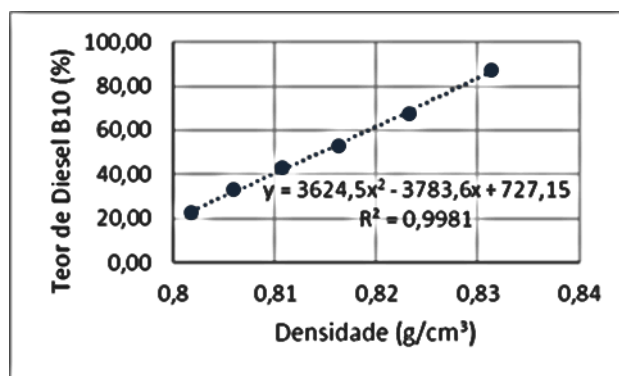


Figura 19 - Correlação para o diesel B10 no sistema DieselB10/Butanol/Metanol (fase rica em diesel).

Novamente, as equações que se ajustaram melhor aos dados experimentais foram escolhidas como referências para a determinação das composições da fase rica em diesel, sendo elas a correlação para diesel B10 ($R^2 = 0,9981$) e butanol ($R^2 = 0,9926$).

Diante dessas informações, foi possível obter as linhas de equilíbrio experimentais para os pontos de mistura indicados na Tabela 7, de modo que elas se encontram expressas graficamente através da Figura 20.

Tabela 7 - Frações mássicas e densidades dos pontos de mistura no sistema DBM.

Ponto de mistura	w_d	w_b	w_m	Densidade da fase superior (g/cm^3)	Densidade da fase inferior (g/cm^3)
1	0,2518	0,2495	0,4987	0,7992	0,8274
2	0,2501	0,1866	0,5633	0,7966	0,8273
3	0,2503	0,1250	0,6247	0,7938	0,8281
4	0,2500	0,0626	0,6874	0,7933	0,8282

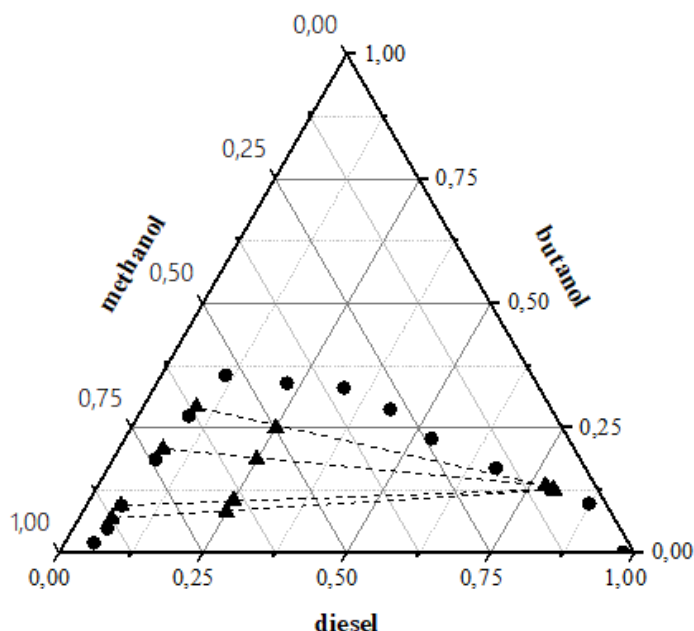


Figura 20 - Linhas de equilíbrio para o sistema DieselB10/Butanol/Metanol a 25 °C.

Após o traçado das linhas de equilíbrio, foi verificada uma tendência à convergência nas composições da fase rica em diesel que pode ser justificada pela migração dos álcoois butanol e metanol juntamente com o biodiesel para a fase superior (rica em metanol). Essa ocorrência

assemelha-se a um processo de extração, onde o diesel fica mais concentrado na fase inferior do sistema.

No caso do sistema DBE, uma dificuldade foi observada no traçado das linhas de equilíbrio dentro da pequena área de mistura heterogênea. Os pontos de mistura selecionados para este fim, ainda que situados abaixo da curva binodal, acabavam tornando-se límpidos ao final das 12 h de repouso em razão de variações inevitáveis na temperatura do ambiente laboratorial durante esse período. O aumento de apenas 2 °C na temperatura dos pontos de mistura mostrou-se suficiente para promover a miscibilidade entre as fases impossibilitando a continuidade do procedimento.

4.2 Modelagem

Na Tabela 8 estão indicadas as composições de equilíbrio calculadas a partir do modelo NRTL com o auxílio da ferramenta computacional TML, bem como os desvios ponto a ponto em relação aos dados experimentais. Para tanto, a estimação de parâmetros contou com um α_{ij} que variou de 0,2 a 0,47.

Tabela 8 - Modelagem das linhas de equilíbrio do sistema DBM a 25 °C - Modelo NRTL.

	Comp.	Fase inferior			Fase superior		
		Exp.	Calc.	Desv	Exp.	Calc.	Desv
Tie line 1	Diesel	0,77865	0,75142	0,02723	0,09269	0,07339	0,01930
	Butanol	0,13345	0,12574	0,00771	0,29152	0,31201	-0,02049
	Metanol	0,08790	0,12284	-0,03494	0,61579	0,61460	0,00119
Tie line 2	Diesel	0,77777	0,77778	-0,00001	0,07630	0,07531	0,00099
	Butanol	0,13383	0,14059	-0,00676	0,20818	0,20151	0,00667
	Metanol	0,08840	0,08163	0,00677	0,71552	0,72318	-0,00766
Tie line 3	Diesel	0,79435	0,83900	-0,04465	0,06018	0,05821	0,00197
	Butanol	0,12652	0,11866	0,00786	0,09418	0,10291	-0,00873
	Metanol	0,07913	0,04234	0,03679	0,84564	0,83889	0,00675
Tie line 4	Diesel	0,79739	0,85391	-0,05652	0,05718	0,05319	0,00399
	Butanol	0,12518	0,10857	0,01661	0,06862	0,08667	-0,01805
	Metanol	0,07743	0,03752	0,03991	0,87420	0,86014	0,01406

Já para a realização da modelagem das linhas de equilíbrio através do modelo UNIQUAC, empregaram-se os valores de q'_i , Q_k e R_k indicados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros q'_i , Q_k e R_k para o sistema DBM.

Componente	q'_i	Q_k	R_k
Diesel	8,0043	8,0043	9,6768
Butanol	3,6680	3,6680	3,9243
Metanol	1,4320	1,4320	1,4311

Posteriormente, foi possível calcular os dados de equilíbrio com o auxílio da ferramenta computacional TML. Os valores obtidos encontram-se expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Modelagem das linhas de equilíbrio do sistema DBM a 25 °C - Modelo UNIQUAC.

	Comp.	Fase inferior			Fase superior		
		Exp.	Calc.	Desv	Exp.	Calc.	Desv
Tie line 1	Diesel	0,77865	0,77972	-0,00107	0,09269	0,09022	0,00247
	Butanol	0,13345	0,13403	-0,00058	0,29152	0,29126	0,00026
	Metanol	0,08790	0,08625	0,00165	0,61579	0,61852	-0,00273
Tie line 2	Diesel	0,77777	0,77795	-0,00018	0,07630	0,08205	-0,00575
	Butanol	0,13383	0,13533	-0,00150	0,20818	0,20608	0,00210
	Metanol	0,08840	0,08673	0,00167	0,71552	0,71187	0,00365
Tie line 3	Diesel	0,79435	0,78864	0,00571	0,06018	0,05813	0,00205
	Butanol	0,12652	0,12842	-0,00190	0,09418	0,09189	0,00229
	Metanol	0,07913	0,08293	-0,00380	0,84564	0,84998	-0,00434
Tie line 4	Diesel	0,79739	0,80289	-0,00550	0,05718	0,05420	0,00298
	Butanol	0,12518	0,11906	0,00612	0,06862	0,07489	-0,00627
	Metanol	0,07743	0,07805	-0,00062	0,87420	0,87091	0,00329

Diante dos resultados obtidos, constatou-se que o modelo UNIQUAC ajustou-se melhor aos dados experimentais do sistema DBM, em razão do seu desvio quadrático médio de aproximadamente 0,34% em contraste com aproximadamente 2,25% calculados a partir da modelagem com o NRTL. A comparação gráfica entre os valores experimentais e calculados pode ser observada através da representação das linhas de equilíbrio na Figura 21.

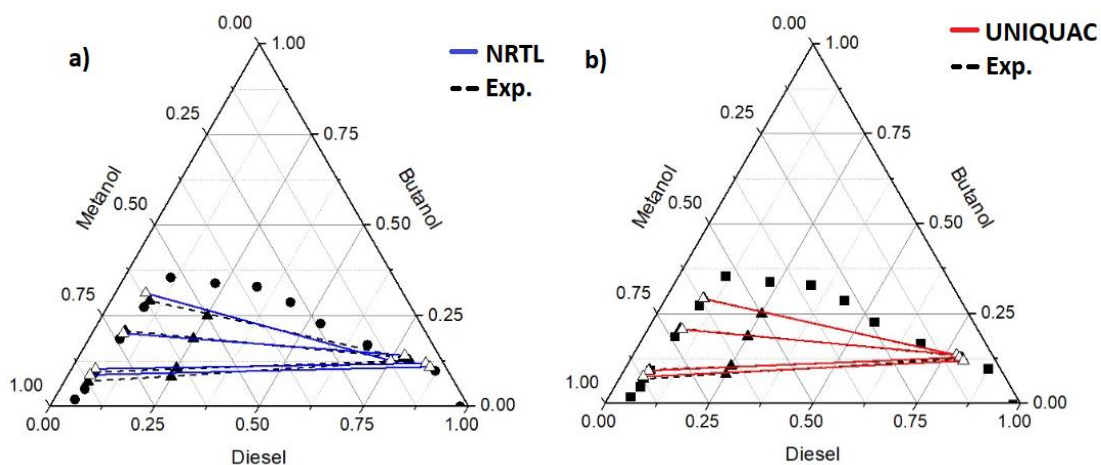


Figura 21 - Predição de dados de equilíbrio para o sistema DBM a 25 °C. a) NRTL vs Dados experimentais; b) UNIQUAC vs Dados experimentais.

Tendo em vista a impossibilidade de traçado das linhas de equilíbrio experimentais para o sistema DBE, a modelagem dos dados de equilíbrio para esse sistema ficou comprometida.

4.3 Preparo de formulações

Dispondo das curvas binodais para cada sistema, foi possível escolher entre as variadas possibilidades de formulações homogêneas os cinco pontos que atendessem às especificações observadas na metodologia. As composições de cada uma das misturas preparadas encontram-se expressas na Tabela 11, de modo a possibilitar a comparação entre os desempenhos dos sistemas DBM, DBE e DB com o Diesel comercial B10.

Tabela 11 - Composição das formulações preparadas em percentual (% m/m).

Formulação	Diesel	Butanol	Metanol
DB	87,5	12,5	0
DBM1	75	18,75	6,25
DBM2	62,5	25	12,5
Formulação	Diesel	Butanol	Etanol
DBE1	75	18,75	6,25
DBE2	62,5	25	12,5

Na Figura 22 podem ser identificados os pontos escolhidos tanto no caso do sistema DBM, quanto no caso do sistema DBE.

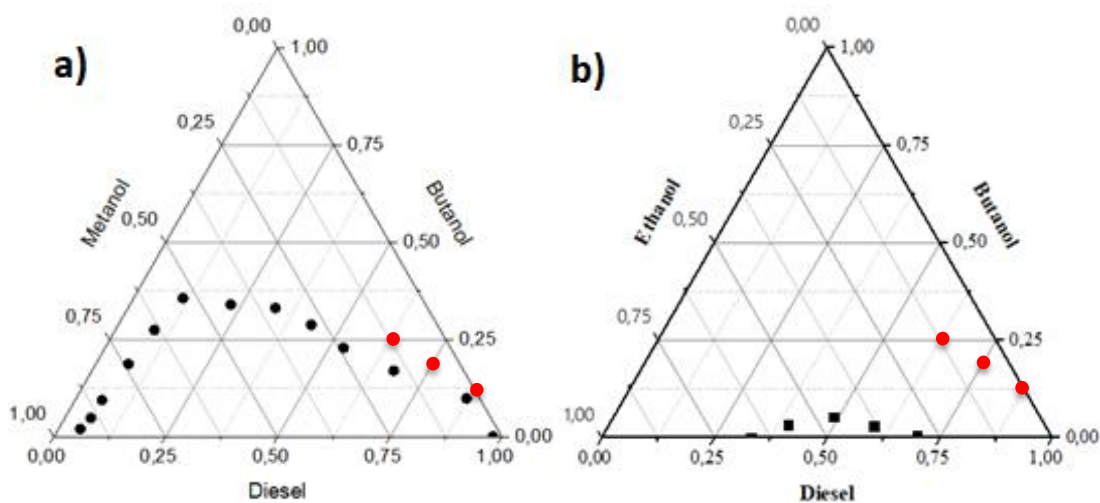


Figura 22 - Regiões onde estão localizadas as composições das formulações testadas. a) DBM; b) DBE.

4.4 Caracterização físico-química

Os dados referentes à caracterização físico-química das misturas preparadas encontram-se registrados na Tabela 12 disposta abaixo.

Tabela 12 - Caracterização físico-química das misturas preparadas.

Propriedade	DB	DBM1	DBM2	DBE1	DBE2
Ponto de névoa (°C)	-8,5	-7,1	-5,6	-7,8	-7
Ponto de entupimento (°C)	-18	-17	-15	-18	-17
Ponto de fluidez (°C)	-18	-18	-18	18	-18
Pressão de vapor (kPa)	3,8	15,7	19,2	8,5	8,6
Viscosidade dinâmica a 40 °C (mPa.s)	1,9077	1,7077	1,4753	1,8558	1,9183
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	2,3555	2,1229	1,8409	2,2950	2,3726
Densidade a 40 °C (g/cm ³)	0,8099	0,8044	0,8014	0,8086	0,8085
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	0,8229	0,8203	0,8128	0,8212	0,8179
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,8260	0,820	0,8170	0,824	0,824
Corrosividade	1a	1a	1b	1b	1b

4.4.1 Ponto de névoa

Os resultados obtidos permitiram constatar que o incremento de álcoois na composição das misturas promoveu um aumento do ponto de névoa em relação aos dados de Ferraz (2015), que verificou a ocorrência de cristalização no diesel B10 apenas na temperatura de -10°C . Essa tendência pode ser verificada nas Figuras 23 e 24.

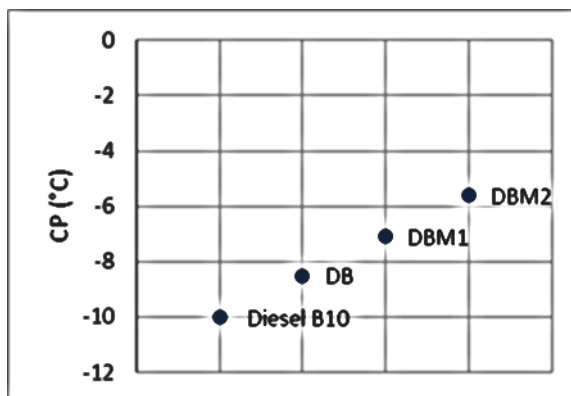


Figura 23 - Pontos de névoa das formulações DBM em relação ao Diesel B10.

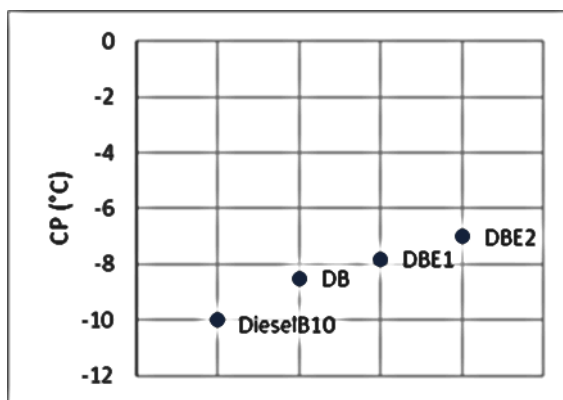


Figura 24 - Pontos de névoa para as formulações DBE em relação ao Diesel B10.

De acordo com Hoekman (2012), no diesel, os hidrocarbonetos mais susceptíveis à cristalização são os parafínicos. Observada essa afirmação, uma análise ponto a ponto permite conceber que o etanol tem um maior efeito no controle da solidificação desses componentes, haja vista que para as mesmas proporções de metanol houve um aumento no ponto de névoa

que possivelmente demandaria cuidados especiais no transporte e armazenamento dessas misturas em localidades de clima mais frio.

A tendência ao aumento do ponto de névoa observada para o sistema DBE contrasta com os apontamentos de Dehaghani e Rahimi (2019), que verificaram uma redução do ponto de névoa conforme o acréscimo do etanol em misturas binárias com diesel. Os mesmos autores concluem, no entanto, que somente a partir de um percentual de 20% (v/v) de etanol em mistura com diesel é que se verifica um abaixamento significativo dessa propriedade.

Em linhas gerais, a mistura contendo apenas diesel e butanol teve o ponto de névoa mais adequado em relação ao diesel B10. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Lapuerta *et al.* (2018), onde misturas diesel/butanol são caracterizadas como tendo um aspecto mais límpido a temperaturas mais baixas.

4.4.2 Ponto de entupimento

Verificou-se que os resultados alcançados pelo ensaio em questão garantem a ausência de problemas de entupimento durante a operação do motor a diesel com as formulações preparadas. Esse cenário só é possível porque os pontos de entupimento do filtro a frio (-18 a -15 °C) são atingidos somente em temperaturas muito inferiores às médias nos estados brasileiros, que segundo Salviano, Groppo e Pellegrino (2016) apresentam tendências positivas ao longo de todo o ano.

Segundo Balen (2012), tanto o metanol quanto o etanol apresentam características de compostos anticongelantes. Isso significa que ambos possuem a capacidade de criar uma barreira energética na superfície dos cristais de hidrocarbonetos que se formam, impedindo a aglomeração destes e, conseqüentemente, o entupimento do filtro. No caso dos sistemas estudados, a presença do etanol nas misturas teve um efeito mais significativo nesse sentido do que as formulações contendo metanol.

4.4.3 Ponto de fluidez (°C)

No caso das misturas propostas no presente trabalho, observou-se uma constância nos pontos de fluidez independentemente dos percentuais de álcoois em suas composições (-18 °C).

Esse resultado contrasta com os apontamentos de Ajav e Akingbehin (2002) que relataram um abaixamento no ponto de fluidez com o aumento do percentual de etanol de 5 para 20% em misturas binárias com diesel. O mesmo fenômeno também foi observado por Dehaghani e Rahimi (2019) que descrevem o etanol como tendo um alto poder de redução do ponto de fluidez em comparação com outros aditivos como tolueno, xileno e n-heptano. No caso do metanol a expectativa também era de redução do ponto de fluidez, tendo em vista a observação dessa ocorrência por Qi (2010).

Ainda que não observados efeitos da adição de álcoois nessa propriedade, vale ressaltar que todas as formulações apresentaram um escoamento desejável mesmo em baixas temperaturas de modo que não prejudicam a operacionalidade do motor.

4.4.4 Pressão de vapor

Em misturas de hidrocarbonetos apolares e álcoois de cadeia curta altamente polares as interações intermoleculares são prejudicadas ao ponto de possibilitarem a escapada de moléculas de álcool facilmente na forma de vapor. Sabendo que esse processo leva ao aumento da pressão de vapor da mistura, a tendência ao aumento dessa propriedade em relação ao diesel puro já era esperada e encontra-se expressa nas Figuras 25 e 26 (AMINE; BARAKAT, 2019; HANSEN; ZHANG; LYNE, 2005).

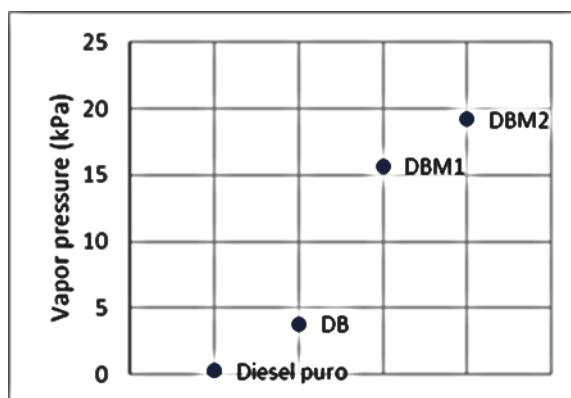


Figura 25 - Pressão de vapor para o sistema DBM a 37,8 °C.

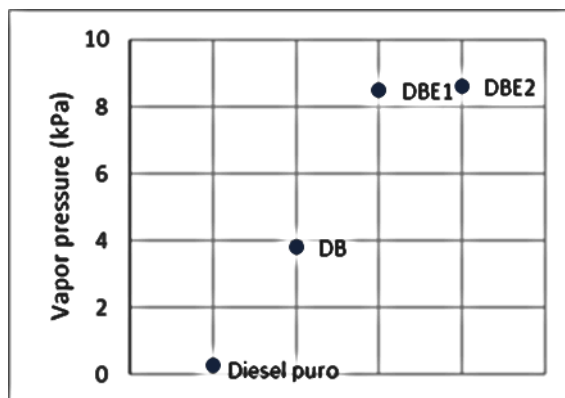


Figura 26 - Pressão de vapor para o sistema DBE a 37,8 °C.

No presente estudo a pressão de vapor apresentou um aumento significativo conforme o incremento no teor de metanol nos sistemas DBM. Esse efeito se deve à maior volatilidade do metanol em relação ao etanol.

Ainda que revelado esse aumento na emissibilidade de vapores, pode-se afirmar que todas as formulações preparadas tiveram baixas pressões de vapor e conseqüentemente apresentam reduzidos riscos de incêndio ou cavitação. Em contrapartida, Gaspar *et al.* (2019) esclarece que nesse cenário podem ocorrer atrasos no funcionamento do motor após o seu acionamento, em especial durante o inverno.

4.4.5 Viscosidade

Conforme pode ser observado nas Figuras 27 e 28, as viscosidades dinâmica e cinemática nos sistemas DBM apresentaram uma redução em relação à formulação contendo somente diesel e butanol. Para o sistema DBE essa inclinação também era esperada, tendo em vista os relatos de Hansen, Zhang e Lyne (2005). No entanto, foi observado um aumento na viscosidade da formulação DBE2 em relação às demais. Esse resultado se justifica em razão de dois fatores, sendo eles a maior viscosidade do etanol em relação ao metanol e o maior percentual de butanol nesta fórmula (25%).

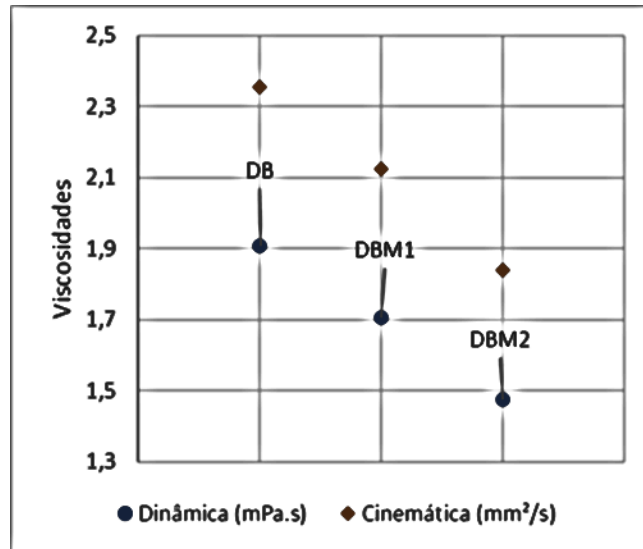


Figura 27 - Viscosidades dinâmicas e cinemáticas para o sistema DBM a 40 °C.

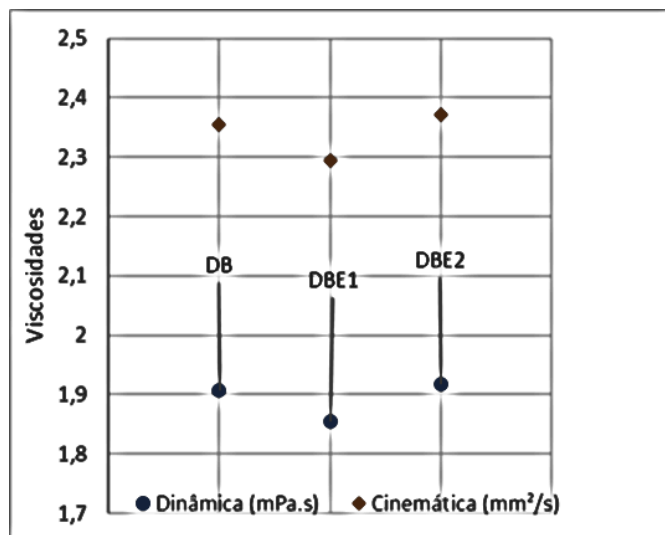


Figura 28 - Viscosidades dinâmicas e cinemáticas para o sistema DBE a 40 °C.

Com relação às especificações da ANP, todas as formulações analisadas se encontram dentro do intervalo esperado de viscosidade cinemática a 40 °C (2,0 – 4,5 mm²/s). Para Lapuerta (2010), a diminuição de viscosidade em misturas contendo diesel e etanol só tem sua aplicação limitada quando este último se encontra em proporções superiores a 22% (v/v). A autora descreve ainda uma dificuldade em fazer constatações como estas para misturas contendo diesel e metanol, tendo em vista a instabilidade em composições com alto teor do álcool.

4.4.6 Densidade

O padrão de densidade estabelecido pela ANP foi atendido por todas as formulações preparadas, estando elas entre 0,817 e 0,826 na temperatura de 20 °C. Em todos os casos as densidades foram inferiores ao valor de 0,834 g/cm³ determinado por Silva (2022), para o diesel comercial B10.

Quanto ao comportamento destas nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C, observou-se sempre um decréscimo com o aumento do teor de butanol e álcoois de cadeia curta na mistura. Isso acontece em função da densidade dos álcoois que se mostra inferior a densidade do diesel comercial. Essa tendência, quando combinada com a redução na viscosidade cinemática anteriormente mencionada, pode representar uma mudança nas características do jato combustível e afetar diretamente a qualidade da queima para misturas com alto teor de álcoois combustíveis (RANGEL E PEREIRA, 2002).

Adicionalmente, vale ressaltar que a formulação DBM1 não apresentou uma grande variação de densidade com o aumento da temperatura de 20 para 25 °C, exibindo os valores 0,8203 e 0,8200 g/cm³ respectivamente. A representação gráfica dessas variações encontra-se expressa nas Figuras 29 e 30.

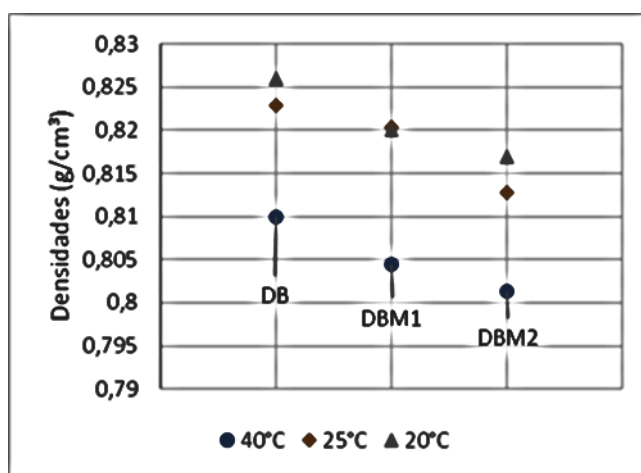


Figura 29 - Variações de densidade nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C para o sistema DBM.

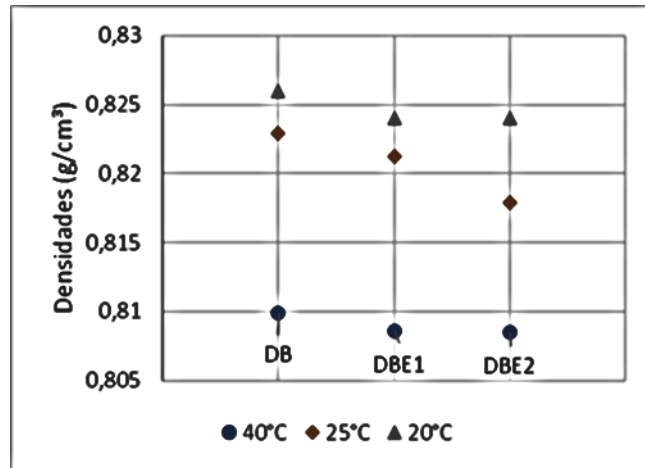


Figura 30 - Variações de densidade nas temperaturas de 20, 25 e 40 °C para o sistema DBE.

4.4.7 Corrosividade

A Figura 31 mostra as lâminas de cobre após a análise de corrosividade.



Figura 31 - Lâminas de cobre após análise de corrosividade. a) DB; b) DBM1; c) DBM2; d) DBE1; e) DBE2

Sabe-se que álcoois como metanol e etanol tem natureza higroscópica e apresentam potencial corrosivo (MEENASKSHI e MORE, 2021; SETIYO *et al.*, 2018). No entanto, ainda que as misturas preparadas incluam um percentual de até 12,5% destes, todas as lâminas apresentaram coloração dentro da faixa 1 e, portanto, encontram-se fora do espectro de fluidos corrosivos ao cobre. Nesse sentido, todas as formulações analisadas atenderam às exigências da agência reguladora e não apresentam risco à integridade das partes internas do motor.

A opção por misturas contendo percentuais maiores de butanol em relação aos álcoois de cadeia curta contribui para esse resultado, haja vista que, para Rajesh Kumar e Saravanan (2016), álcoois superiores são menos corrosivos que os inferiores.

4.4.8 Testes de consumo

Na Figura 32 é possível visualizar todas as curvas de consumo horário construídas a partir da injeção das misturas DB, DBM1, DBM2, DBE1, DBE2 e Diesel B10 num motor ciclo diesel. Os valores nominais utilizados para a construção do gráfico encontram-se descritos no Anexo J.

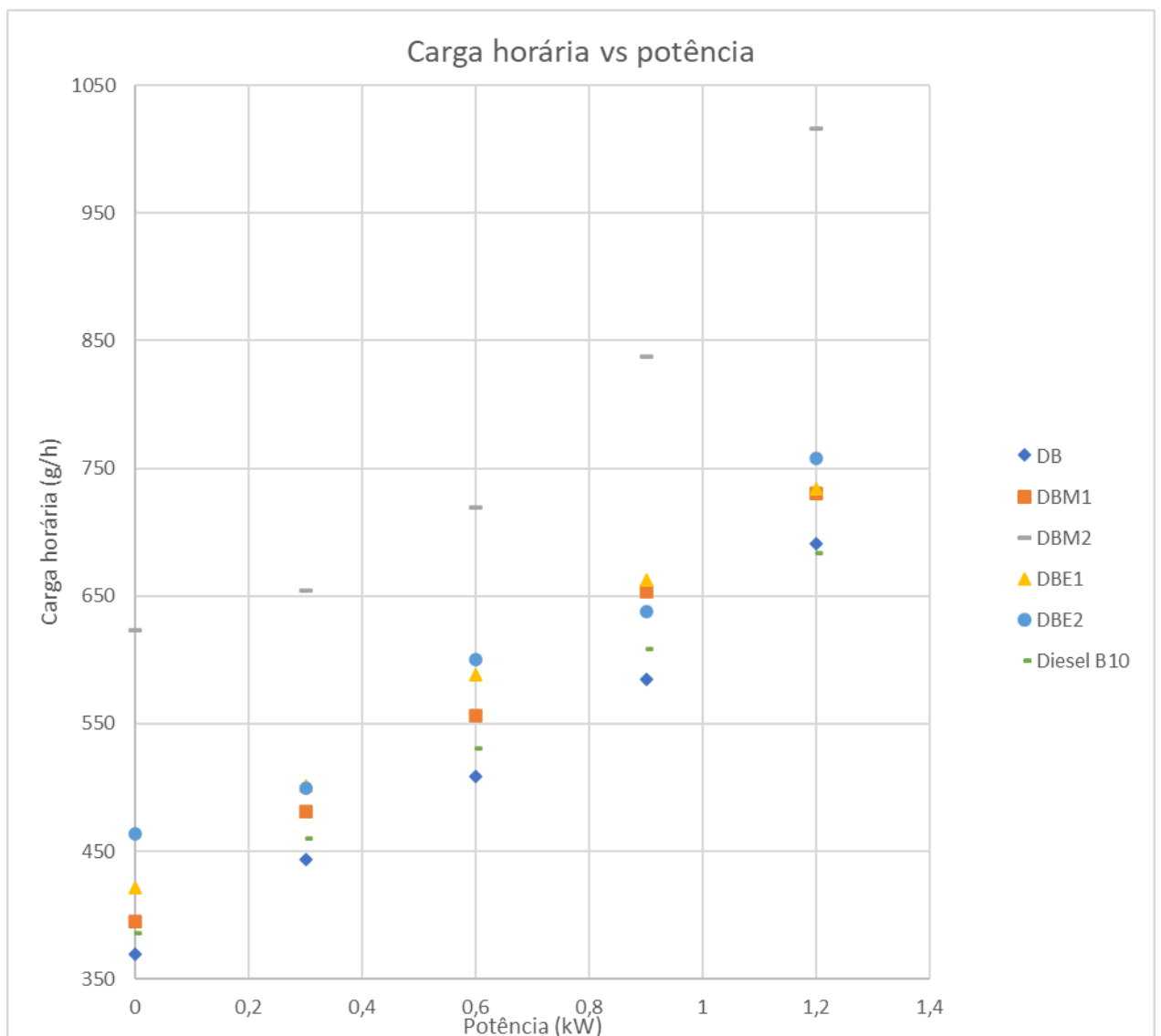


Figura 32 - Curva de carga horária vs potência para cada formulação testada.

Como já era esperado, o aumento da potência dissipada pelo motor exigiu uma maior quantidade de combustível a ser consumido. As curvas permitem afirmar que somente a formulação DB operando entre 0 e 900 watts de potência apresentou um consumo horário inferior ao do diesel comercial B10. No caso deste intervalo de potência em específico, o fato dessa formulação apresentar menor unidade de massa por volume dentro da câmara de combustão não teve interferência na quantidade de combustível consumida em relação ao diesel comercial.

Na Figura 33, observam-se as curvas construídas para o consumo específico de combustível. Os valores nominais utilizados para a construção do gráfico encontram-se descritos no Anexo B.

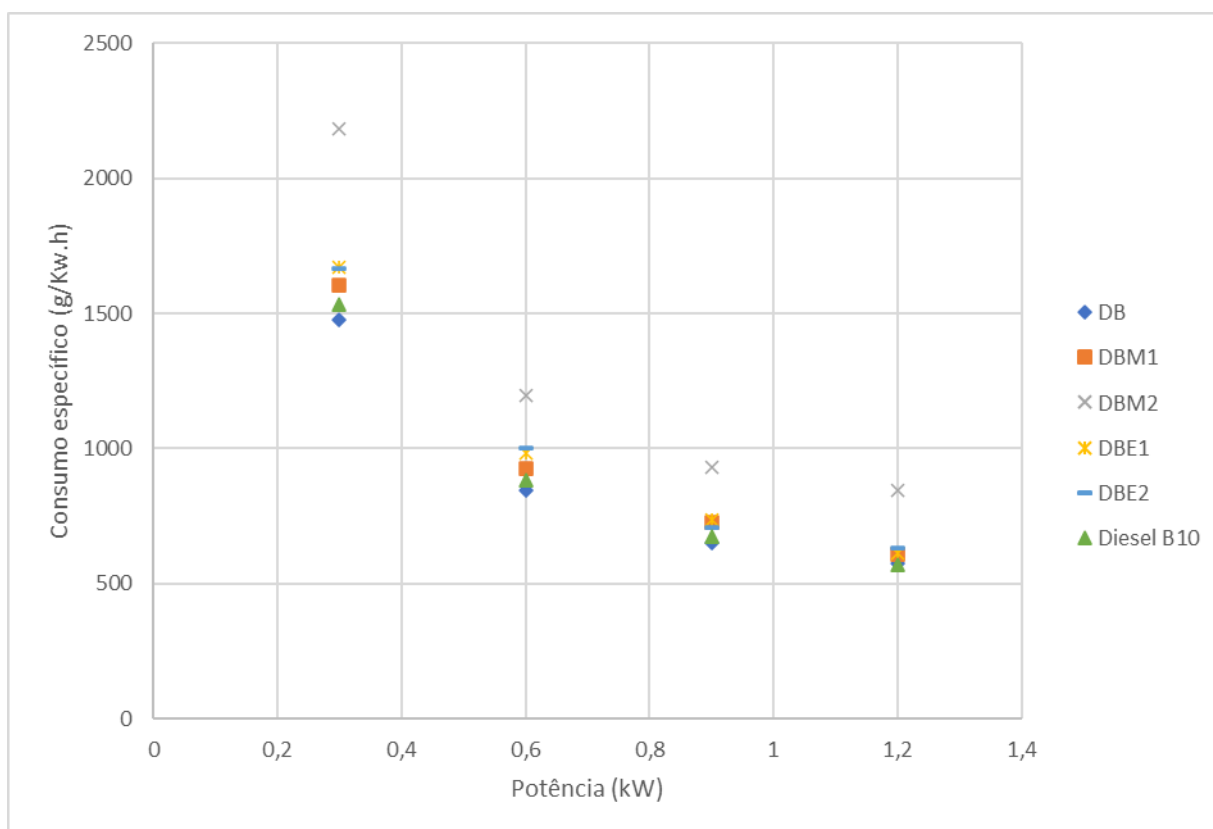


Figura 33 - Curvas de consumo específico vs potência para cada formulação testada.

As curvas construídas para a formulação DBM2 contrastam com as demais em ambos os gráficos (Figuras 31 e 32). Essa formulação apresentou consumos horário e específico

superiores a todas as outras misturas injetadas no equipamento. Esse resultado significa que, além de ser gasta uma maior carga de combustível por hora, também é gasta uma maior quantidade de combustível para a produção de 1 kW. De acordo com Berber (2019), esse resultado pode ser oriundo de uma redução na taxa de aquecimento do combustível pelo aumento no percentual de metanol.

De forma geral o aumento da potência dissipada reduziu o consumo específico das formulações, ou seja, a eficiência da queima aumentou. Esse fenômeno ocorre porque maiores potências geram maiores temperaturas que, por conseguinte, favorecem a reação de combustão. Outra ocorrência a ser pontuada concomitantemente ao aumento da potência dissipada é a redução das diferenças entre o consumo específico das formulações, com exceção à formulação DBM2, um fenômeno também observado nos experimentos de Sena (2019).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- É amplo o leque de possibilidades de preparo de *misturas* com base nos sistemas DieselB10/Butanol/Metanol e DieselB10/Butanol/Etanol. O butanol, nestes casos, cumpre bem o papel de solubilizar compostos com polaridades distintas garantindo a versatilidade de escolha das formulações testadas;
- Apesar da dificuldade em realizar o traçado das linhas de equilíbrio e a modelagem termodinâmica para o diagrama DBE, é válido pontuar que o modelo UNIQUAC apresentou um ótimo desempenho na predição dos dados de equilíbrio para o sistema DBM gerando um desvio quadrático médio de apenas 0,34%. Dessa forma, é válido aplicar tal desenvolvimento matemático na realização de simulações de processos envolvendo misturas desse tipo;
- Todas as formulações preparadas apresentaram ponto de névoa, entupimento, fluidez e pressões de vapor favoráveis ao funcionamento pleno de um motor dentro das condições ambientais brasileiras. Da mesma forma, os ensaios de viscosidade, densidade e corrosão mostraram-se adequados em relação as especificações da ANP;
- As formulações apresentaram eficiências muito próximas ao obtido quando o combustível injetado é o diesel comercial, ao passo em que a potência dissipada pelo motor foi aumentada. A única exceção à essa constatação foi a formulação DBM2 que se mostrou inadequada para estes fins.

Por fim, para pesquisas futuras, sugere-se a ampliação do leque de formulações testadas com base nesses sistemas, bem como a realização de ensaios de emissão em formulações desse tipo. Dessa forma, as constatações desta pesquisa poderiam ser relacionadas aos padrões de emissão de poluentes de modo a contribuir para a avaliação do impacto ambiental da utilização destas misturas como combustíveis urbanos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.

ABREU, Josiney Adriano de Paiva; BASSOTTO, Leandro Carvalho. Desempenho Entre Motores Ciclo Diesel: Utilização De Óleo Diesel E Biodiesel. **Revista Científica Interdisciplinar**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 171–217, 2021. Disponível em: <http://multiplosacessos.com/multaccess/index.php/multaccess/article/view/198/151>.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021>. Acesso em: 16 mar. 2022.

AGUIAR, Igor Bruno Costa de; OLIVEIRA, Alex de; SOUZA, Túlio Roberto Magalhães; JUSTINO, Marco Aurelio Mendes. **Performance and emissions of a diesel engine fueled by diesel oil-ethanol-n-butanol blends**. [S. l.], v. 15, n. 2, p. 1–23, 2017.

AJAV, Emmanuel Atoo; AKINGBEHIN, Ogboide Emmanuel. A study of some fuel properties of local ethanol blended with diesel fuel. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, 2002.

ANP. **Dados estatísticos de processamento de petróleo e produção de derivados**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos>. Acesso em: 11 mai. 2022.

ANP. **Mais de 24 milhões de toneladas de gases de efeito estufa foram evitados com a utilização de biocombustíveis em 2021 — Português (Brasil)**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mais-de-24-milhoes-de-toneladas-de-gases-de-efeito-estufa-foram-evitados-com-a-utilizacao-de-biocombustiveis-em-2021>. Acesso em: 19 jul. 2022.

ANP. **Sistema de Levantamento de preços**. 2022. Disponível em: https://preco.anp.gov.br/include/Resumo_Ultimos_Meses_Index.asp. Acesso em: 12 mai. 2022.

ANP, **Resolução 50 2013** [S. l.], p. 1–16, 2013.

AMINE, Manal; BARAKAT, Y. Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 371–376, 2019. DOI: 10.1016/J.EJPE.2019.08.006.

ASHANI, Parisa Nazemi; SHAFIEI, Marzieh; KARIMI, Keikhosro. Biobutanol production from municipal solid waste: Technical and economic analysis. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 308, p. 123267, 2020. DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2020.123267.

BALEN, Manuela. Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio do biodiesel, 2012.

BERBER, Adnan. **The effect of Diesel-Methanol blends with Volumetric Proportions on the Performance and Emissions of a Diesel Engine***Mechanika*, 2019. DOI: 10.5755/j01.mech.25.5.22954.

BONACORSO, R. N. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo misturas de diesel/biodiesel/etanol/1-butanol**, 2021.

CASTRO, Luciene da Silva; BARAÑANO, Audrei Giménez. **Qualidade Do Biodiesel De Quality Parameters Prediction of Biodiesel From Different**. [S. l.], p. 1–9, 2019.

CHANG, Woo Seon. **Measurement of flash point for binary mixtures of methanol, ethanol, 1-propanol and toluene**. 2018.

CHEN, Zhanming; HE, Jingjing; CHEN, Hao; GENG, Limin; ZHANG, Peng. Comparative study on the combustion and emissions of dual-fuel common rail engines fueled with diesel/methanol, diesel/ethanol, and diesel/n-butanol. **Fuel**, [S. l.], v. 304, p. 121360, 2021. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.121360.

DEHAGHANI, Amir Hossein Saedi; RAHIMI, Reza. An experimental study of diesel fuel cloud and pour point reduction using different additives. *Petroleum*, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 413–416, 2019. DOI: 10.1016/J.PETLM.2018.06.005.

DINÂMICA. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos - metanol**. [S. l.], 2020.

DOU, Zhancheng; YAO, Chunde; WEI, Hongyuan; WANG, Bin; LIU, Meijuan; CHEN, Chao; GAO, Jian; SHI, Junjie. Experimental study of the effect of engine parameters on ultrafine particle in diesel/methanol dual fuel engine. **Fuel**, [S. l.], v. 192, p. 45–52, 2017. DOI: 10.1016/J.FUEL.2016.12.006.

EMIN. **Equipment catalog - Koehler K25319**. [s.d.]. Disponível em: <https://emin.com.mm/koehlerk25319-koehler-k25319-silver-corrosion-test-apparatus-18-9l-myanmar-87798/pr.html>. Acesso em: 31 ago. 2022.

FÊMINA, Ligia Laís; SOUZA, Jhonathan Rosa; GUSMÃO, Luíza Araújo; MIRANDA, Victor Maia. **Balanceamento de equações químicas de combustão utilizando sequências numéricas**. [S. l.], p. 12–24, 2021.

FERRAZ, Fernando Augusto. ADITIVOS ANTICONGELANTES PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE FLUXO DE BIODIESEL E MISTURAS. 2015.

GALDINO, Leonardo Tourasse. **Termodinâmica da precipitação de sais utilizando o modelo nrtl-eletrólitos**. 2021. Disponível em: http://portal.peq.coppe.ufrj.br/images/documentos/Teses_e_dissertações/Dissertação_2020/29_07_2021__Leonardo_Tourasse__MSc.pdf. Acesso em: 20 ago. 2022.

GANI, Azmat. **Fossil fuel energy and environmental performance in an extended**

STIRPAT model. [S. l.], 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126526. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126526>.

GAO, Zihe; LIN, Shenghui; JI, Jie; LI, Mengyuan. An experimental study on combustion performance and flame spread characteristics over liquid diesel and ethanol-diesel blended fuel. **Energy**, [S. l.], v. 170, p. 349–355, 2019. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2018.12.130.

GAO, Zixiang; WU, Shiliang; LUO, Junyi; ZHANG, Bo; ZHANG, Huiyan; XIAO, Rui. Optimize the co-solvent for methanol in diesel with group of oxygen-containing reagents: Molecular structure and intermolecular forces analysis. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 222, p. 106980, 2021. DOI: 10.1016/J.FUPROC.2021.106980.

GARCÍA, Verónica; PÄKKILÄ, Johanna; OJAMO, Heikki; MUURINEN, Esa; KEISKI, Riitta L. Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.008.

GASPAR, Daniel J. *et al.* Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates. **Fuel**, [S. l.], v. 243, p. 630–644, 2019. DOI: 10.1016/J.FUEL.2019.01.137.

GE, Jun Cong; WU, Guirong; CHOI, Nag Jung. Comparative study of pilot–main injection timings and diesel/ethanol binary blends on combustion, emission and microstructure of particles emitted from diesel engines. **Fuel**, [S. l.], v. 313, p. 122658, 2022. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.122658.

GONÇALVES, O. G. **O MERCADO BRASILEIRO DE DIESEL, GASOLINA E GLP ENTRE 2000 E 2019 - CARACTERIZAÇÃO HISTÓRICA E PANORAMA ATUAL**, 2020. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/34961/1/DISSERTAÇÃO_FINAL_OTÁVIO.pdf.

GONZALEZ, JR Alvarez *et al.* Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. **Fluid phase equilibria**, v. 26, n. 3, p. 289–302, 1986.

GREEN, Edward M. Fermentative production of butanol—the industrial perspective. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 337–343, 2011. DOI: 10.1016/J.COPBIO.2011.02.004.

HANSEN, Alan C.; ZHANG, Qin; LYNE, Peter W. L. Ethanol–diesel fuel blends — a review. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 96, n. 3, p. 277–285, 2005. DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2004.04.007.

HOANG, Anh Tuan. **Prediction of the density and viscosity of biodiesel and the influence of biodiesel properties on a diesel engine fuel supply system.** <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1532734>, [S. l.], v. 20, n. 5, p. 299–311, 2018. DOI: 10.1080/20464177.2018.1532734. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/20464177.2018.1532734>. Acesso em: 7 out. 2022.

HOEKMAN, S. Kent; BROCH, Amber; ROBBINS, Curtis; CENICEROS, Eric; NATARAJAN, Mani. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [S. l.], v. 16, p. 143-169, 2012. DOI: 10.1016/J.RSER.2011.07.143.

HOMRICH, Perci Odilon Bonetti. **Uso de solventes na desodorização de óleos vegetais com foco na obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido.pdf**, 2018.

HONÓRIO, Lucca Riskala Franco; ELAHMAD, Yasmin Ahmad; CALY, José Pucci. **Estudo da utilização de gás natural e biogás em motores de combustão espontânea ciclo diesel study of the utilization of natural gas and biogas in spontaneous combustion engines diesel cycle**. [S. l.], 2021.

HUZIR, Nurhamieza Md; AZIZ, Md Maniruzzaman A.; ISMAIL, S. B.; ABDULLAH, Bawadi; MAHMOOD, Nik Azmi Nik; UMOR, N. A.; SYED MUHAMMAD, Syed Anuar Faua ad. Agro-industrial waste to biobutanol production: Eco-friendly biofuels for next generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 94, p. 476–485, 2018. DOI: 10.1016/J.RSER.2018.06.036.

JUNIOR, Julles Mitoura dos Santos. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos: um estudo acerca da modelagem termodinâmica**, 2019.

KUSZEWSKI, Hubert. **Physical and Chemical Properties of 1-Butanol-Diesel Fuel blends. Energy and Fuels**, 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02912.

KUTAY. **Equipment catalog - Tanaka AFP-102**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.kutaygroup.com/en/tanaka-afp-102-automated-cfpp-tester>. Acesso em: 31 ago. 2022.

LABWRENCH. **Equipment catalog - Anton Paar SVM 3000**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.labwrench.com/equipment/1798/anton-paar-svm-3000>. Acesso em: 31 ago. 2022.

LAPUERTA, Magín; GARCÍA-CONTRERAS, Reyes; CAMPOS-FERNÁNDEZ, Javier; DORADO, Pilar. Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends. **Energy Fuels**, 2010, v. 24, p. 4497–4502. DOI:10.1021/ef100498u.

LAPUERTA, Magín; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, José; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, David; PATIÑO-CAMINO, Rayda. Cold flow and filterability properties of n-butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels. **Fuel**, [S. l.], v. 224, p. 552–559, 2018. DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.03.083.

LEE, Sang Yup *et al.* Fermentative butanol production by Clostridia. **Biotechnology and bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 209-228, 2008.

MA, Qixin; ZHANG, Quanchang; ZHENG, Zunqing. **An experimental assessment on low temperature combustion using diesel/biodiesel/C2, C5 alcohol blends in a diesel engineFuel**, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119832.

LI, Ruina; WANG, Zhong; NI, Peiyong; ZHAO, Yang; LI, Mingdi; LI, Lilin. Effects of cetane number improvers on the performance of diesel engine fuelled with methanol/biodiesel blend.

Fuel, [S. l.], v. 128, p. 180–187, 2014. DOI: 10.1016/J.FUEL.2014.03.011.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MARTINS, Marcelo Gonçalves. **Propriedades térmicas do (bio)butanol e a fotocatalise do grafeno com trifetilamina dopado com metais para geração de h₂: abordagem via teoria funcional de densidade**. 2018. [S. l.], 2018.

MEENAKSHI, H. N; MORE, S. D. Corrosion Behavior of Brass in Methanol-Gasoline Fuel Blends. **Springer Proceedings in Materials**, 2021. V. 5, p. 393-401.

MENEZES-SILVA, Paulo Eduardo; LORAM-LOURENÇO, Lucas; ALVES, Rauander Douglas Ferreira Barros; SOUSA, Letícia Ferreira; ALMEIDA, Sabrina Emanuella da Silva; FARNESE, Fernanda Santos. Different ways to die in a changing world: Consequences of climate change for tree species performance and survival through an ecophysiological perspective. **Ecology and Evolution**, [S. l.], v. 9, n. 20, p. 11979–11999, 2019. DOI: 10.1002/ECE3.5663.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ - 1-BUTANOL)**, 2012. Disponível em: <http://www.ecibra.com.br/fispq/SODIO BICARBONATO.pdf>.

Ministério do Meio Ambiente, MME. **MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022 — Português (Brasil)**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>. Acesso em: 22 jun. 2022.

NASCIMENTO, Márcia Helena Cassago. **Determinação do ponto de fulgor e pressão de vapor Reid em petróleo por HTGC e DHA associados à Quimiometria Determination of flash point and Reid vapor pressure in petroleum by HTGC and DHA associated to chemometrics**. 2018.

NICULESCU, Rodica; CLENCI, Adrian; IORGA-SIMAN, Victor. Review on the use of diesel-biodiesel-alcohol blends in compression ignition engines. **Energies**, [S. l.], v. 12, n. 7, 2019. DOI: 10.3390/EN12071194.

NOVELO-TORRES, Alma Miriam; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. Ternary diagrams paths. **Educacion Química**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 300–305, 2010. DOI: 10.1016/S0187-893X(18)30099-5.

OLIVEIRA, Anselmo Gomes De; SCARPA, Maria Virgínia; CORREA, Marcos Antonio; CERA, Luciane Flávia Rodrigues; FORMARIZ, Thalita Pedroni. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos** *Química Nova*, 2004. DOI: 10.1590/s0100-40422004000100023.

PAC. **Equipment catalog - CPP 5Gs**, 2011.

PETROBRAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - (FISPQ -**

DIESEL), 2021. DOI: 10.1002/ece3.5663. Disponível em: <https://www.vibraenergia.com.br/sites/default/files/pdfs/fispq-comb-oleodiesel-auto-oleodiesel-b-s10-petrobras-grid.pdf>.

PUGAZHENDHI, Arivalagan; MATHIMANI, Thangavel; VARJANI, Sunita; RENE, Eldon R.; KUMAR, Gopalakrishnan; KIM, Sang Hyoun; PONNUSAMY, Vinoth Kumar; YOON, Jeong Jun. Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives. **Fuel**, [S. l.], v. 253, p. 637–646, 2019. DOI: 10.1016/J.FUEL.2019.04.139.

Qi, D. H; Chen, H; Geng, L. M; Bian, Y. ZH; Ren, X. CH. Performance and combustion characteristics of biodiesel–diesel–methanol blend fuelled engine. **Applied Energy**, 2010. V. 87, p. 1679-1686. DOI: 10.1016/J.APENERGY.2009.10.016

QUELHAS, A. D. *et al.* **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 274 p. ISBN 9788521626060.

QUIMESP. **Ficha de segurança de produto químico - etanol**, 2021.

RAJESH KUMAR, B; SARAVANAN, S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016. V. 60, p. 84-115. DOI: 10.1016/J.RSER.2016.01.085.

RANGEL, Ithamar Ribeiro; PEREIRA, Roberto Guimarães. Análise da variação dos parâmetros de desempenho de um motor de ignição por compressão utilizando misturas álcool-diesel. **Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2002.

RAUTER. **FICHA TÉCNICA DO BUTANOL**, 2019.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. 1987.

Renewable Fuels Association, RFA. **Annual Ethanol Production**. 2021. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>. Acesso em: 9 jul. 2022.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AICHE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

ROMERO, João P.; GRAMKOW, Camila. Economic complexity and greenhouse gas emissions, 2020. DOI: 10.1016/j.worlddev.2020.105317. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2020.105317>.

SALES, R. V.; CARVALHO, L. S.; SILVA, D. R. A.; MELO, D. M.; SILVA, J. A. B.; SILVA, E. G.; POSSA, R. D.; NASCIMENTO, P. F. P. Nascimento. **Adsorção de compostos sulfurados do diesel usando carvões ativados e determinação por espectrometria de fluorescência - FRX / FUV.**, 2014. Disponível em: http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed_356/artigos.html. Acesso em: 11 jul. 2022.

SALVIANO, Marcos Figueiredo; GROPPPO, Juliano Daniel; PELLEGRINO, Giampaolo

Queiroz. Análise de tendências em dados de precipitação e temperatura no Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, p. 64-73, 2016.

SANTOS, Pedro Henrique de Sousa. **Panorama atual da produção de bioetanol no Brasil e no mundo**, 2020.

SENA, Suzara Rayanne de Castro. **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (C. ucumis melo l)**. [S. l.], 2014.

SETIYO, Muji; SAIFUDIN; JAMIN, Abdul Wahid; NUGROHO, Rifqi; KARMIADJI, Djoko Wahyu. view of the effect of ethanol on fuel tank corrosion rate, 2018.

SHRIVASTAVA, Krishna; THIPSE, S. S.; PATIL, I. D. Optimization of diesel engine performance and emission parameters of Karanja biodiesel-ethanol-diesel blends at optimized operating conditions. **Fuel**, [S. l.], v. 293, p. 120451, 2021. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.120451.

SILVA, Ana Carolina Fernandes; SILVA, Maria Ermelida Eusébio. **Fatores condicionantes na análise de etanol, metanol, 2-propanol e acetona em amostras sanguíneas**. Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Forense, orientada pela Mestre Carla Maria Pinto Monteiro, no Serviço de Química e Toxicologia Forenses do Insti. [S. l.], 2021.

SILVA, Elton da Nóbrega; PEDRO, Marcelo da Silva; PAIVA, Jonas Medeiros; SILVA DINIZ, Eduardo Augusto; FALCÃO FILHO, Ronaldo dos Santos; GOMES, José Cosme Cunha. **Otimização energética de uma coluna de destilação para obtenção de etanol hidratado com base nos modelos UNIFAC e UNIQUAC** *Brazilian Journal of Development*, 2019. DOI: 10.34117/bjdv5n10-320.

SILVA, Fernanda Lima Rei Ramos e. **AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVOS AO DIESEL**. [S. l.], 2022.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 2000. 6ª edição. LTC, Rio de Janeiro.

SOARES, ANDRÉ AUGUSTO; ZUKOWSKI JUNIOR, Joel Carlos. **O Brasil como grande player no mercado mundial de etanol**, 2021.

SOUDAGAR, Manzoore Elahi M.; NIK-GHAZALI, Nik Nazri; ABUL KALAM, Md; BADRUDDIN, I. A.; BANAPURMATH, N. R.; AKRAM, Naveed. The effect of nano-additives in diesel-biodiesel fuel blends: A comprehensive review on stability, engine performance and emission characteristics. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 178, p. 146–177, 2018. DOI: 10.1016/J.ENCONMAN.2018.10.019.

SOUZA, Yuri Machado De; RODRIGUES, Luciano; FURLAN AMARAL, Daniel. **Análise Espacial Da Demanda Por Diesel Nos Estados Brasileiros** *Revista de Economia e Agronegócio*, 2021. DOI: 10.25070/rea.v19i1.11671.

SPECANALÍTICA. **Equipment catalog - MINIVAP VPXpert**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.specanalitica.pt/pt/detalhe-produto/minivap-vpxpert>. Acesso em: 31 ago. 2022.

STODDARD, Isak *et al.* Three Decades of Climate Mitigation: Why Haven't We Bent the Global Emissions Curve? **Annual Review of Environment and Resources**, [S. l.], v. 46, p. 653–689, 2021. DOI: 10.1146/ANNUREV-ENVIRON-012220-011104.

STRAGEVITCH, Luis. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos**. [S. l.], 1997.

TAVARES, Larissa Sales. **Avaliação da ecoeficiência de processos de produção de metanol via simulação computacional**. 2019.

TORRES-JIMENEZ, Eloisa; JERMAN, Marta Svoljšak; GREGORC, Andreja; LISEC, Irenca; DORADO, M. Pilar; KEGL, Breda. Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends. **Fuel**, [S. l.], v. 90, n. 2, p. 795–802, 2011. DOI: 10.1016/J.FUEL.2010.09.045.

TREYBAL, Robert Ewald. **MASS-TRANSFER OPERATIONS.pdf**. 3. ed. 1981.

UCHÔA. **Combustíveis Base Diesel Microemulsionados Com Glicerina : Formulação E Avaliação De Desempenho Combustíveis Base Diesel Microemulsionados Com Glicerina :**, 2015.

USGCRP, 2018: **Impacts, Risks, and Adaptation in the United States: Fourth National Climate Assessment**, Volume II: [Reidmiller, D.R., C.W. Avery, D.R. Easterling, K.E. Kunkel, K.L.M. Lewis, T.K. Maycock, and B.C. Stewart (eds.)]. U.S. Global Change Research Program, Washington, DC, USA, 1515 pp. doi: 10.7930/NCA4.2018.

VirtualEXPO GROUP. **Equipment catalog - DMA 4500 M**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/anton-paar/product-16352-2021679.html>. Acesso em: 31 ago. 2022.

WANG, Zhiqiang; LI, Lijun. **Effects of Different Ethanol/Diesel Blending Ratios on Combustion and Emission Characteristics of a Medium-Speed Diesel Engine Processes**, 2022. DOI: 10.3390/pr10010173.

WINCK, Patrícia Lopes. **Revisão bibliográfica sobre a reação de hidrogenação do CO₂ para a obtenção de metanol**. [S. l.], 2021.

YILMAZ, Nadir; SANCHEZ, Tomas M. **Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blends**. **Energy**, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2011.11.062.

YUSRI, I. M.; MAMAT, Rizalman; AKASYAH, M. K.; JAMLOS, M. F.; YUSOP, A. F. **Evaluation of engine combustion and exhaust emissions characteristics using diesel/butanol blended fuel** **Applied Thermal Engineering**, 2019. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.02.028.

ZANG, Guiyan; SUN, Pingping; YOO, Eunji; ELGOWAINY, Amgad; BAFANA, Adarsh; LEE, Uisung; WANG, Michael; SUPEKAR, Sarang. Synthetic Methanol/Fischer-Tropsch Fuel Production Capacity, Cost, and Carbon Intensity Utilizing CO₂ from Industrial and Power Plants in the United States. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 55, n. 11, p. 7595–7604, 2021. DOI: 10.1021/ACS.EST.0C08674/SUPPL_FILE/ES0C08674_SI_001.PDF.

ZHANG, Zhiqing; LI, Jiangtao; TIAN, Jie; DONG, Rui; ZOU, Zhi; GAO, Sheng; TAN, Dongli. Performance, combustion and emission characteristics investigations on a diesel engine fueled with diesel/ ethanol /n-butanol blends. **Energy**, [S. l.], v. 249, p. 123733, 2022. a. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2022.123733.

ZHANG, Zhiqing; TIAN, Jie; XIE, Guangling; LI, Jiangtao; XU, Wubin; JIANG, Feng; HUANG, Yuanxing; TAN, Dongli. Investigation on the combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/methanol/n-butanol . **Fuel**, [S. l.], v. 314, n. September 2022, p. 123088, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123088. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123088>.

ANEXOS

ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DIESEL DE USO RODOVIÁRIO

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)		Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor		(3)	Vermelho (4)		
Cor ASTM, máx. (5)		3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (6)	% volume	(7)		15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (21)	mg/kg	10,0 (8)			D2622D5453D7039D7212 (9)D7220
			500	14533 (9)	D2622D4294 (9)D5453D7039D7220
Destilação					
10% vol, recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol, recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol, recuperados, máx.			360,0		
90% vol, recuperados			Anotar		

95% vol, recuperados, máx		370,0			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815,0 a 850,0 (10)	815,0 a 865,0	714814065	D1298D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0		797414598	D56D93D3828D7094
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(11)		14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.		48	42 (12)		D613D6890D7170
Resíduo de carbono Ramsbot-tom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx		1		14359	D130
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500		D6304EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24			EN 12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% volume		0,05		D2709

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (9) (15), máx.	% massa	11			D5186D6591EN 12916
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100mL	2,5			D2274 (17)D5304 (17)
Índice de Acidez (24)	mg KOH/g	Anota r		14248	D664D974
Lubricidade, máx.	µm	(18)			ISO 12156D6079
Condutividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)		D2624D4308

- (1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima distinta do petróleo.
- (2) Deverá ser aplicado o procedimento 1 para cada método.
- (3) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.
- (4) O corante vermelho, especificado conforme a Tabela III, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.
- (5) Limite requerido antes da adição do corante.
- (6) Aplicável apenas para o óleo diesel B.
- (7) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de $\pm 0,5$ % volume. A norma EN 14078 é de referência em caso de disputa para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B.
- (8) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S10, nos segmentos de distribuição e revenda de combustíveis.
- (9) Aplicável apenas para óleo diesel A.
- (10) Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m³ para o óleo diesel B.
- (11) Limites conforme Tabela II.

- (12) Para o óleo diesel A, alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método ASTM D4737, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de o resultado ser inferior a 45, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. Quando for utilizado aditivo melhorador de cetano, esta informação deverá constar no Certificado da Qualidade. (Redação dada pela Resolução ANP nº 69/2014)
- (13) Aplicável na produção e na importação do óleo diesel A S10 e A S500 e a ambos os óleos diesel B na distribuição. (Redação dada pela Resolução ANP nº 69/2014)
- (14) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.
- (15) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento. A partir de 1º de janeiro de 2015, o resultado do teor hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deverá constar no Certificado da Qualidade no ato da comercialização do produto.
- (16) (Excluída pela Portaria ANP nº 69/2014)
- (17) Os métodos ASTM D2274 e D5304 aplicam-se apenas ao óleo diesel A.
- (18) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 µm e 520 µm, respectivamente. A medição da lubricidade deverá ser realizada em amostra com biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente, em conformidade com o § 9º do Art. 9º (19) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor, importador e distribuidor. Para o óleo diesel A S500 deverá ser informado no Certificado da Qualidade a concentração de aditivo antiestático adicionada.
- (20) A condutividade elétrica será determinada em amostra composta constituída da mistura de aditivo antiestático mais corante com o produto a ser comercializado. O teor de corante nesta amostra deverá estar conforme o indicado na Tabela III.
- (21) Em caso de disputa, a norma ASTM D5453 deverá ser utilizada. (Redação dada pela Resolução ANP nº 69/2014)
- (22) Em caso de disputa, o produto será considerado como não especificado na característica Aspecto, caso ao menos um entre os parâmetros teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, e um entre os parâmetros teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10, esteja não conforme. (Redação dada pela Resolução ANP nº 13/2015)

(23) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, ou teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10. O produto será reprovado caso ao menos um desses parâmetros esteja fora de especificação. (Redação dada pela Resolução ANP nº 13/2015) (24) Em caso de disputa, a norma ASTM D974 deverá ser utilizada. (Redação dada pela Resolução ANP nº 69/2014).

ANEXO B – BANHO TERMOSTÁTICO SOLAB SL – 155.



FONTE: SOLAB, 2022.

ANEXO C - EQUIPAMENTO DE PONTO DE NÉVOA CPP 5Gs DA PAC.



FONTE: (PAC, 2011).

ANEXO D - ANALISADOR DE PONTO DE ENTUPIMENTO TANAKA AFP-102.



FONTE: (KUTAY, [S.D]).

**ANEXO E - MINI ANALISADOR DE PRESSÃO DE VAPOR - MINIVAP VP
EXPERT.**



FONTE: (SPECANALÍTICA, [s.d.]).

ANEXO F - DENSÍMETRO ANTON-PAAR DMA 4500 M.



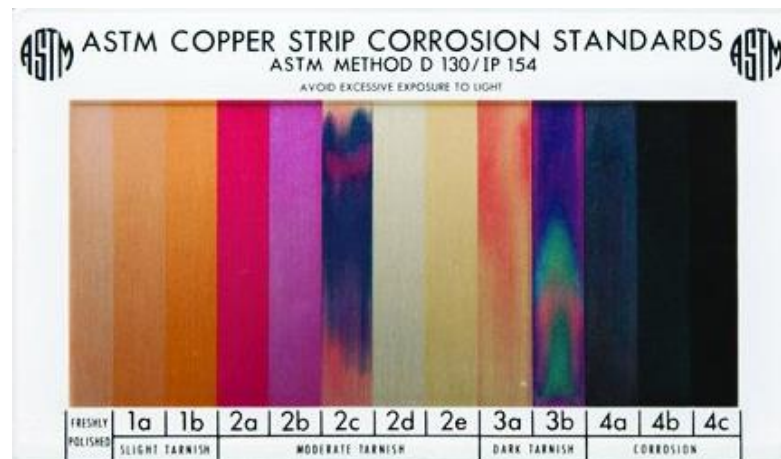
FONTE: (VIRTUALEXPO GROUP, [s. d]).

ANEXO G - EQUIPAMENTO KOEHLER K25319.



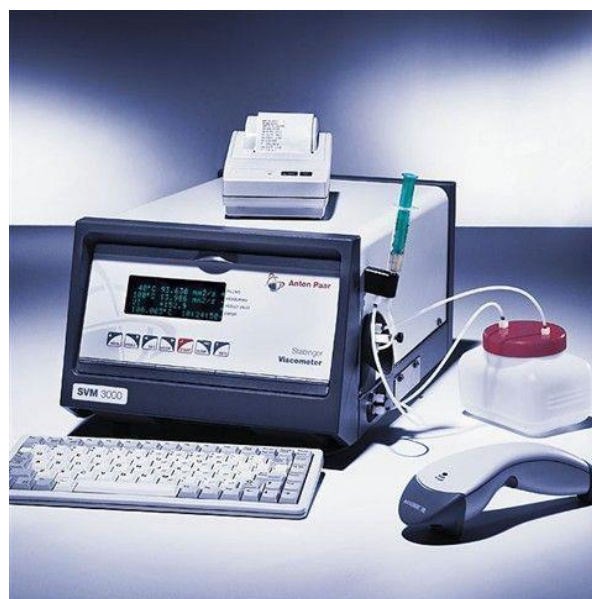
FONTE: (EMIN, [s.d]).

ANEXO H - PADRÃO DE COMPARAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CORROSIVIDADE EM TIRAS DE COBRE.



FONTE: Autor.

ANEXO I - VISCOSÍMETRO ANTON PAAR – SVM 3000.



FONTE: (LABWRENCH, [s.d.]).

**ANEXO J – DADOS DE CONSUMO HORÁRIO E CONSUMO ESPECÍFICO PARA
AS FORMULAÇÕES DB, DBM1, DBM2, DBE1, DBE2 E DIESEL B10.**

DB				
Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)
0	40,06	40,10	369,4	-
	40,15			
	40,13			
	39,48			
0,3	33,35	33,42	443,1	1477,2
	33,51			
	33,5			
	33,2			
0,6	29,29	29,14	508,3	847,2
	29,22			
	29,06			
	28,93			
0,9	25,5	25,32	585	650
	25,31			
	25,33			
	25,29			
1,2	21,42	21,445	690,7	575,6
	21,46			
	21,43			
	21,64			
DBM1				
Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)
0	37,15	37,35	395,3	-
	37,17			

	38,27			
	37,54			
0,3	30,59	30,68	481,3	1604,2
	30,91			
	30,77			
	30,53			
0,6	26,61	26,54	556,2	927,1
	26,91			
	26,17			
	26,48			
0,9	22,65	22,61	653,1	725,6
	22,57			
	22,51			
	22,95			
1,2	20,17	20,21	730,6	608,8
	20,25			
	20,04			
	20,46			

DBM2

Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)
0	23,48	23,48	623,1	-
	23,52			
	23,44			
0,3	22,8	22,35	654,6	2182,0
	22,35			
	22,3			
0,6	20,35	20,35	718,9	1198,2
	29,65			
	20,33			
0,9	17,47	17,47	837,4	930,5

	17,81			
	16,84			
1,2	14,4	14,40	1016,0	846,7
	14,18			
	14,42			
DBE1				
Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)
0	35,18	35,08	421,3	-
	35,15			
	35,02			
	34,98			
0,3	29,44	29,47	501,6	1671,9
	29,48			
	29,65			
	29,46			
0,6	25,06	25,1	588,5	980,9
	25,2			
	25,08			
	25,15			
0,9	22,2	22,32	662,1	735,7
	22,34			
	22,31			
	22,44			
1,2	19,93	20,13	734,3	611,9
	20,2			
	20,07			
	20,19			
DBE2				
Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)

0	31,73	31,73	463,9	-
	31,79			
	31,73			
	31,62			
0,3	29,61	29,47	499,5	1664,9
	29,52			
	29,43			
	29,33			
0,6	24,55	24,52	600,4	1000,7
	24,58			
	24,49			
	24,43			
0,9	23,01	23,09	637,6	708,4
	23,09			
	23,09			
	23,1			
1,2	19,45	19,43	757,5	631,3
	19,42			
	19,45			
	19,32			
Diesel comercial				
Pot (kW)	Tempo (s)	Média	Consumo horário (g/h)	Consumo esp (g/kW.h)
0	38,37	38,47	385,6	-
	38,4			
	38,54			
	38,59			
0,3	32,26	32,27	459,7	1532,4
	32,34			
	32,22			
	32,28			
0,6	27,97	27,96	530,6	884,3

	27,95			
	27,97			
	27,88			
0,9	24,33	24,37	608,6	676,3
	24,4			
	24,35			
	24,43			
1,2	21,75	21,69	683,8	569,8
	21,64			
	21,77			
	21,53			