

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Daniel Rotolo Oliveira de Lima

**Simulação numérica
das propriedades físico-químicas e termo-
dinâmicas de misturas diesel-biodiesel-
isômeros do pentanol**

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento
de Engenharia Mecânica da PUC-Rio

Orientador: Florian Alain Yannick Pradelle
Coorientador: Ana Rosa Fonseca de Martins

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais Nilze e Mario e minha namorada Nathália que sempre me apoiaram e me incentivaram, meus avós Albina e Bento que pagaram a universidade e ao meu orientador Florian e à minha coorientadora Ana Rosa que me ajudaram a tornar todo este trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Florian Pradelle pela paciência e atenção que teve comigo durante todo este um ano.

Agradeço à minha co-orientadora Ana Rosa pela ajuda com o manuscrito, principalmente na parte dos métodos de obtenção.

Agradeço aos meus pais Nilze e Mario por terem me apoiado emocionalmente, me encorajado e comentado acerca do que eu escrevi, principalmente, na análise financeira. Principalmente à minha mãe que sempre esteve disposta a me auxiliar quando eu precisava, que investiu e acreditou em mim.

Agradeço à minha querida namorada Nathália por todo o apoio emocional, pela extrema confiança deposita em mim e por ter me encorajado em todos os momentos, principalmente naqueles que eu não achava uma solução.

Agradeço à minha tia Nilde, que é professora de português e inglês, pela revisão do resumo e do abstract e pelas dicas de português.

Agradeço aos meus amigos João, Marcos, Matheus, Petrus, Raphael, Thiago e Yuri por toda a compreensão, auxílio e pelos comentários e sugestões que cada um foi dando sobre o TCC do outro.

Agradeço ao meu professor de violão Thiago por toda a compreensão quando não podia chegar na aula com a música bem treinada.

Agradeço ao meu supervisor Fabio e ao meu diretor Sergio na Tecal Engenharia por terem sido bem solícitos quando disse que talvez precisasse tirar alguns dias de folga para poder terminar este trabalho.

Agradeço à PUC e às agências CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio concedido no desenvolvimento deste trabalho

RESUMO

Simulação numérica das propriedades físico-químicas e termodinâmicas de misturas diesel-biodiesel-isômeros do pentanol

Os recursos fósseis têm reservas limitadas e seu uso acarreta danos ao meio ambiente tanto no âmbito local como global. Estudos visando à substituição desses recursos por fontes renováveis, ocasionando uma redução nas emissões de gases poluentes, e aumentando a eficiência energética, estão sendo desenvolvidos. Nesse contexto, o uso do etanol em motores ciclo Otto e o biodiesel em motores de ciclo Diesel, já estão muito difundidos. Estudos têm sido realizados visando o emprego do pentanol em motores de ignição por compressão formando misturas ternárias desses isômeros com o óleo diesel e biodiesel (DBP). Neste trabalho, estudos comparativos de misturas ternárias diesel e biodiesel com álcoois de menor cadeia carbônica como metanol, etanol, propanol e butanol foram analisados. Foram estudadas propriedades como ponto de ebulição, ponto de fulgor, entalpia de vaporização, número de cetano, densidade, viscosidade cinemática e teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Para a realização dos diagramas ternários foi utilizada a ferramenta Ternary Plots do MATLAB. Com essa ferramenta, foi possível propor uma composição otimizada das misturas. Os resultados indicaram uma mistura composta por 90% de diesel, 5% de biodiesel e 5% de pentanol ou qualquer outro álcool, apresentaram o melhor conjunto de propriedades. Cálculos estimativos e elevados com relação a viabilidade econômica, com ênfase na DBP, forneceram um valor de R\$ 41,34/L dessa mistura.

Palavras-chave: recursos fósseis, pentanol, misturas ternárias, óleo diesel, biodiesel, Ternary Plots.

ABSTRACT

Numerical simulation of the physicochemical and thermodynamic properties of diesel-biodiesel-pentanol isomers mixtures

Fossil resources have limited reserves and their use entails environmental damage both locally and globally. Studies aimed at replacing these resources with renewable sources, causing a reduction in pollutant gas emissions, and increasing energy efficiency, are being developed. In this context, the use of ethanol in Otto cycle engines and biodiesel in Diesel cycle engines are already widespread. Studies have been conducted aiming at the use of pentanol in compression ignition engines, forming ternary mixtures of these isomers with diesel and biodiesel (DBP). In this work, comparative studies of ternary diesel and biodiesel mixtures with lower carbon chain alcohols such as methanol, ethanol, propanol and butanol were analyzed. Properties such as boiling point, flash point, vaporization enthalpy, cetane number, density, kinematic viscosity and carbon, hydrogen, oxygen and sulfur contents were studied. For the accomplishment of the ternary diagrams we used the MATLAB Ternary Plots tool. With this tool, it was possible to propose an optimized composition of the mixtures. The results indicated that a mixture composed of 90% diesel, 5% biodiesel and 5% pentanol or any other alcohol presented the best set of properties. Estimates and high estimates regarding economic viability, with emphasis on BPD, provided a value of R\$ 41.34/L of this mixture.

Keywords: fossil resources, pentanol, ternary mixtures, diesel oil, biodiesel, Ternary Plots.

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão bibliográfica.....	19
2.1	Motor Ciclo Diesel	19
2.2	Óleo Diesel	19
2.3	Biocombustíveis.....	20
2.3.1	Biodiesel	21
2.3.2	Os álcoois.....	22
2.3.2.1	Metanol	22
2.3.2.2	Etanol	23
2.3.2.3	Propanol	23
2.3.2.4	Butanol.....	24
2.3.2.5	Pentanol.....	24
2.3.2.5.1	Rotas de obtenção por meio de recursos fósseis.....	27
2.3.2.5.2	Rotas bioquímicas de obtenção	28
2.4	Propriedades Físico-Químicas e Termodinâmicas.....	28
2.4.1	Ponto de Ebulição.....	28
2.4.2	Ponto de Fulgor.....	29
2.4.3	Temperatura de autoignição	30
2.4.4	Poder Calorífico	31
2.4.5	Calor Latente de Vaporização	33
2.4.6	Número de Cetano	34
2.4.7	Massa Específica	35
2.4.8	Limites de Inflamabilidade	36
2.4.9	Tensão Superficial	38
2.4.10	Octanagem.....	39
2.4.11	Viscosidade Cinemática	40
2.4.12	Propriedades a frio	41
2.4.13	Cold Filter Plugging Point (CFPP):	41
2.4.14	Ponto de Nuvem.....	42
2.4.15	Ponto de Fluidez	43

2.4.16	Lubricidade.....	44
2.4.17	Composição.....	46
2.5	Cálculo das propriedades físico-químicas de misturas.....	48
3	Metodologia.....	52
4	Resultados	54
4.1	Replicação do Trabalho de Lin (2013)	54
4.2	Diagramas ternários das misturas diesel-biodiesel-álcool.....	56
4.2.1	Ponto de ebulição [K]	56
4.2.2	Ponto de Fulgor [K].....	58
4.2.3	Número de Cetano [-].....	59
4.2.4	Densidade à 15°C [kg/m ³]	60
4.2.5	Limite de Inflamabilidade Inferior e superior [%]	62
4.2.6	Viscosidade Cinemática à 40°C [cSt]	62
4.2.7	Ponto de Nuvem [K].....	63
4.2.8	Ponto de Fluidez [K]	64
4.2.9	Teor de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Enxofre [%m]	65
4.3	Cálculo das funções desejabilidades	65
4.4	Avaliação de Custos da Mistura.....	72
5	Conclusão	75
6	Referências bibliográficas	76
	Apêndice A – Tabela comparativa das propriedades das substâncias.....	84
	Apêndice B – Código para replicação do trabalho do Lin (2013)	85
	Apêndice C – Código para validação das constantes	90
	Validação das constantes para a viscosidade cinemática.....	90
	Validação das constantes para o número de cetano.....	90
	Apêndice D – Código para misturas ternárias.....	93

Lista de Figuras

Figura 1.1: Matriz energética mundial 2016 (IEA, 2018)	16
Figura 1.2: Matriz energética brasileira 2017 (BEN, 2018).....	17
Figura 1.3: Consumo de energia nacional no setor de transportes em 2018 (BEN, 2019).....	17
Figura 1.4: Participação da energia renovável nos transportes dentro do cenário nacional (BEN, 2019)	18
Figura 2.1: Diagrama PV de um motor de combustão interna operando em ciclo diesel (Schulz, 2009)	19
Figura 2.2: Fórmula química do 1-pentanol.....	25
Figura 2.3: Fórmula química do 2-pentanol.....	25
Figura 2.4: Fórmula química do 3-pentanol.....	25
Figura 2.5: Fórmula química do 2-metil-butan-1-ol.....	25
Figura 2.6: Fórmula química do 3-metil-butan-1-ol.....	25
Figura 2.7: Fórmula química do 2-metil-butan-2-ol.....	25
Figura 2.8: Fórmula química do 3-metil-butan-2-ol.....	25
Figura 2.9: Fórmula química do 2,2-dimetil-propan-1-ol.....	26
Figura 2.10: Variação do ponto de ebulição por substância.....	29
Figura 2.11: Variação do ponto de fulgor por substância	30
Figura 2.12: Variação da temperatura de autoignição por substância	31
Figura 2.13: Variação do poder calorífico inferior por substância.....	32
Figura 2.14: Variação do poder calorífico superior por substância.....	32
Figura 2.15: Variação do calor latente de vaporização por substância	34
Figura 2.16: Variação do número de cetano por substância	35
Figura 2.17: Variação da densidade a 15°C por substância	36
Figura 2.18: Variação do limite de inflamabilidade superior por substância.....	37
Figura 2.19: Variação do limite de inflamabilidade inferior por substância.....	38
Figura 2.20: Variação da tensão superficial à 20°C por substância	39
Figura 2.21: Variação da octanagem por substância	40
Figura 2.22: Variação da viscosidade cinemática à 40°C por substância	41
Figura 2.23: Variação do CFPP por substância	42
Figura 2.24: Variação do ponto de nuvem por substância	43
Figura 2.25: Variação do ponto de fluidez por substância.....	44

Figura 2.26: Curva de Stribeck mostrando a variação no arrasto (expresso como o coeficiente de atrito) com o número de Gumber para um contato lubrificado [Andablo-Reyes, 2011 apud Pradelle, 2017].....	45
Figura 2.27: Variação da lubricidade por substância.....	45
Figura 2.28: Variação do teor de carbono por substância	46
Figura 2.29: Variação do teor de hidrogênio por substância	47
Figura 2.30: Variação do teor de oxigênio por substância	47
Figura 2.31: Variação do teor de enxofre por substância	48
Figura 4.1: Diagramas ternários (da esquerda para a direita) da densidade a 15°C, do poder calorífico inferior, da viscosidade cinemática a 40°C, do número de cetano e do ponto de nuvem para replicação do trabalho de Lin (2013)	55
Figura 4.2: Diagrama ternário de misturas DBE regulares	56
Figura 4.3: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de ebulição [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	57
Figura 4.4: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de fulgor [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	58
Figura 4.5: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do número de cetano [-] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	60
Figura 4.6: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) da densidade [kg/m ³] à 15°C da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	61
Figura 4.7: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) da viscosidade cinemática [cSt] à 40°C da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	63
Figura 4.8: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de nuvem [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	64
Figura 4.9: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de fluidez [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol	64
Figura 4.10: Valores (da esquerda para a direita) das desejabilidades globais para o pentanol	67
Figura 4.11: Diagrama ternário das desejabilidades do pentanol.....	70
Figura 4.12: Diagramas ternários dos isômeros do pentanol: 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol e 3-metil-2-butanol	71

Figura 4.13: Representação gráfica dos custos (da esquerda para a direita) por litro e por energia para cada uma das 5 misturas73

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Pontos de ebulição de óleos de éster metílico à 1 atm (100 kPa) pelo software TGA. (Goodrun, 2002)	22
Tabela 2.2: Propriedades dos isômeros do pentanol	26
Tabela 2.3: Valores numéricos do PCS calculados e medidos por Sivaramakrishnan (2011).....	33
Tabela 4.1: Tabela com os valores limites (inferiores e superiores) e os valores target para o cálculo da desejabilidade	66
Tabela 4.2: Tabela com as concentrações de diesel, biodiesel e pentanol que resultaram em uma desejabilidade igual a 1	67
Tabela 4.3: Tabela para análise de custos da mistura	73
Apêndice A1: Tabela comparativa das propriedades das substâncias	84

Lista de Símbolos

CLV	calor latente de vaporização
K_1, K_2, K_3, K_4	coeficientes apresentados por Sivaramakrishnan
d_i	desejabilidade da substância i
D	desejabilidade global
n	e-ésimo termo da mistura
h_l	entalpia do líquido subresfriado
h_s	entalpia do vapor superaquecido
a	expoente que eleva o cálculo de correlações não lineares
F_N	força normal aplicada
x_v	fração volumétrica do componente da mistura antiknock
$x_{v,A}$	fração volumétrica do álcool na mistura
$x_{v,B}$	fração volumétrica do biodiesel na mistura
$x_{v,D}$	fração volumétrica do diesel na mistura
$x_{v,i}$	fração volumétrica do i -ésimo componente da mistura
$x_{v,k}$	fração volumétrica do k -ésimo componente da mistura
i	i -ésimo termo da mistura
r_i	importância da i -ésima variável comparada às outras na desejabilidade
r_n	importância da n -ésima variável comparada às outras na desejabilidade
G_{B-D}	interação entre o biodiesel e o diesel na mistura
G_{B-E}	interação entre o biodiesel e o etanol na mistura
G_{D-E}	interação entre o diesel e o etanol na mistura
G_{ik}	interação entre os componentes i e k dos componentes da mistura
LFL	limite inferior de inflamabilidade
LFL_T	limite inferior de inflamabilidade (Lower Flammability Limit) à uma temperatura T
$LII_{mistura}$	limite inferior de inflamabilidade da mistura
LII_i	limite inferior de inflamabilidade do i -ésimo componente da mistura

L_i	limite inferior para a desejabilidade
UFL_T	limite superior de inflamabilidade (Upper Flammability Limit) à uma temperatura T
$LSI_{mistura}$	limite superior de inflamabilidade da mistura
LSI_i	limite superior de inflamabilidade do i-ésimo componente da mistura
U_i	limite superior para a desejabilidade
Gu	número de Gumber
n	número de termos a ser considerado na desejabilidade global
$BRON$	octanagem da mistura da pesquisa (blending research octane number)
RON_{ref}	octanagem da substância da pesquisa (research octane number of the base fuel - gasoline)
RON_{bl}	octanagem da mistura (octane number of the fuel blend)
s	peso que determina o grau de importância do valor ser próximo ao máximo
t	peso que determina o grau de importância do valor ser próximo ao mínimo
PCS	poder calorífico superior para o biodiesel
$PE_{mistura}$	ponto de ebulição da mistura
PE_i	ponto de ebulição do i-ésimo componente da mistura
PF	ponto de fulgor
$PFU_{mistura}$	ponto de fulgor da mistura
PFU_i	ponto de fulgor do i-ésimo componente
$PFL_{mistura}$	ponto de fluidez da mistura
PFL_i	ponto de fluidez do i-ésimo componente da mistura
$PN_{mistura}$	ponto de nuvem da mistura
PN_i	ponto de nuvem do i-ésimo componente da mistura
\dot{Q}_{l-s}	potência do calor latente de vaporização entre o líquido subresfriado e o vapor superaquecido
$P_{mistura}$	propriedade da mistura
P_i	propriedade do i-ésimo termo da mistura
T	temperatura qualquer

$\%C_{mistura}$	teor de carbono da mistura
$\%C_i$	teor de carbono do i-ésimo componente da mistura
$\%S_{mistura}$	teor de enxofre da mistura
$\%S_i$	teor de enxofre do i-ésimo componente da mistura
$\%H_{mistura}$	teor de hidrogênio da mistura
$\%H_i$	teor de hidrogênio do i-ésimo componente da mistura
$\%O_{mistura}$	teor de oxigênio da mistura
$\%O_i$	teor de oxigênio do i-ésimo componente da mistura
$\hat{y}_i(x)$	valor a ser analisado nas funções de desejabilidade
T_{min}^{PF}	valor mínimo para o ponto de fulgor segundo a resolução ANP 50/2013
$\%C_{max}^{TE}$	valor máximo para o teor de enxofre segundo a resolução ANP 50/2013
T_i	valor Target para a desejabilidade
\dot{m}_e	vazão mássica que entra na região de mistura bifásica
V	velocidade relativa
ρ	densidade
$\rho_{mistura}$	densidade da mistura
ρ_i	densidade do i-ésimo componente da mistura
$\gamma_{mistura}$	número de cetano da mistura
γ_i	número de cetano do i-ésimo componente da mistura
γ_{min}^{NC}	valor mínimo para número de cetano segundo a resolução ANP 50/2013
ΔH_{comb}	variação da entalpia de combustão
ν	Viscosidade cinemática da fórmula de Sivaramakrishnan
$\nu_{mistura}$	viscosidade cinemática da mistura
ν_A	viscosidade cinemática do álcool na mistura
ν_B	viscosidade cinemática do biodiesel na mistura
ν_D	viscosidade cinemática do diesel na mistura
ν_i	viscosidade cinemática do i-ésimo termo da mistura
μ	viscosidade dinâmica do fluido lubrificante

1 Introdução

Os combustíveis fósseis são compostos de carbono, considerados recursos naturais não-renováveis. Originam-se a partir da decomposição da matéria orgânica e seu processo de formação ocorre em milhões de anos. Esses combustíveis são extraídos de áreas profundas do solo e do mar, e são direcionados para geração de energia térmica, elétrica e afins. Estas fontes chamadas de energia primária podem ser obtidas diretamente, sem transformação, através de um processo de fossilização na ausência de oxigênio. Neste processo, a matéria orgânica não se degrada pela ação de microrganismos, permanecendo na forma de moléculas sólidas (carvão), líquido (petróleo) ou gás (gás natural). A energia advinda das moléculas é liberada e, por fim, usada como combustível, conforme Combustíveis Fósseis (s.d.).

Por se tratar de um processo longo e demorado, essas fontes de energias são consideradas não renováveis visto que são consumidas muito mais rapidamente do que geradas. Assim, essas fontes geram um grande problema econômico, já que esses recursos são limitados e se esgotarão no futuro.

Devido ao alto valor calorífico existente nos combustíveis fósseis, essa fonte tornou-se a mais importante na geração de energia térmica. No entanto, no seu processo de combustão, muitos gases são gerados tornando-os uma das principais fontes de poluição atmosférica. Consequentemente, esse processo aumenta o efeito estufa que, por sua vez, aumenta o aquecimento global tornando-se, portanto, um grande problema de sustentabilidade, conforme Combustíveis Fósseis (s.d.).

Atualmente, praticamente todas as atividades econômicas e humanas são responsáveis pelas emissões de gases do efeito estufa: a aplicação de fertilizantes na preparação da terra para o plantio se faz presente na agricultura; o uso de combustíveis como gasolina e gás natural se faz notar no transporte; a forma como o lixo é tratado e disposto se faz presente no tratamento de resíduos sólidos; os processos de produção do cimento, alumínio, ferro e aço se faz notar na indústria; o tratamento de dejetos animais se faz presente na pecuária, conforme Ministério do Meio Ambiente (s.d.).

Ainda segundo Ministério do Meio Ambiente (s.d.), há quatro principais gases de efeito estufa (GEE), além de duas famílias de gases, regulados pelo Protocolo de Quioto: o dióxido de carbono (CO_2) proveniente, principalmente, por meio do uso de combustíveis fósseis; o gás metano (CH_4) da decomposição da matéria orgânica; o

óxido nitroso (N_2O), cujas emissões resultam, entre outros, do tratamento de dejetos animais, do uso de fertilizantes e da queima de combustíveis fósseis; o hexafluoreto de enxofre (SF_6) que é utilizado, principalmente como isolante térmico e condutor de calor; os hidrofluorcarbonos (HFCs), utilizados como substitutos dos clorofluorcarbonos em (CFCs) em aerossóis e refrigeradores que não agridem a camada de ozônio, mas, em contrapartida, tem alto potencial de aquecimento global; os perfluorcarbonos (PFCs) que são utilizados como gases refrigerantes, solventes, propulsores, espuma e aerossóis e também tem um alto potencial de aquecimento global.

Segundo dados do IEA (2018), o mundo possui uma matriz energética composta, principalmente por fontes não renováveis, como o carvão, petróleo e gás natural, conforme Figura 1.1 abaixo:

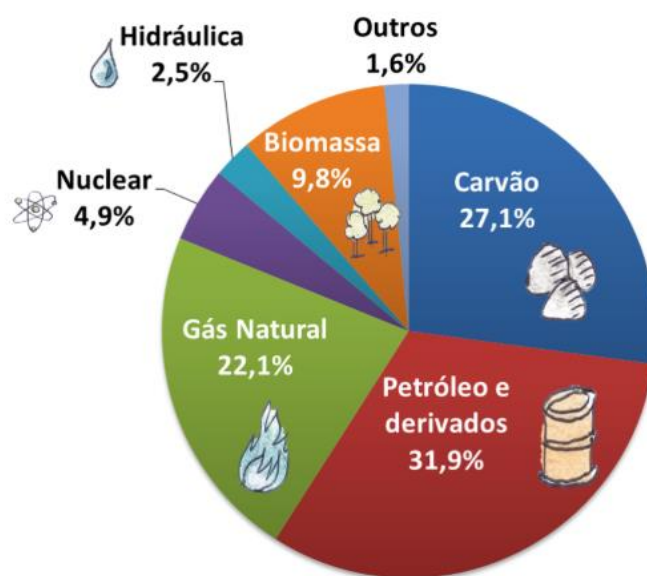


Figura 1.1: Matriz energética mundial 2016 (IEA, 2018)

Pode-se observar (Figura 1.1) que fontes não renováveis como carvão e petróleo são as fontes de energia mais utilizadas em 2016. Mostrando, assim, a necessidade do desenvolvimento de formas alternativas de geração de energia.

A matriz energética do Brasil difere da mundial em muitos aspectos. Por exemplo, no Brasil, embora o consumo de energia por fontes não renováveis seja maior do que o de renováveis, usa-se mais fontes renováveis do que no resto do mundo, como pode ser visto na Figura 1.2 abaixo:

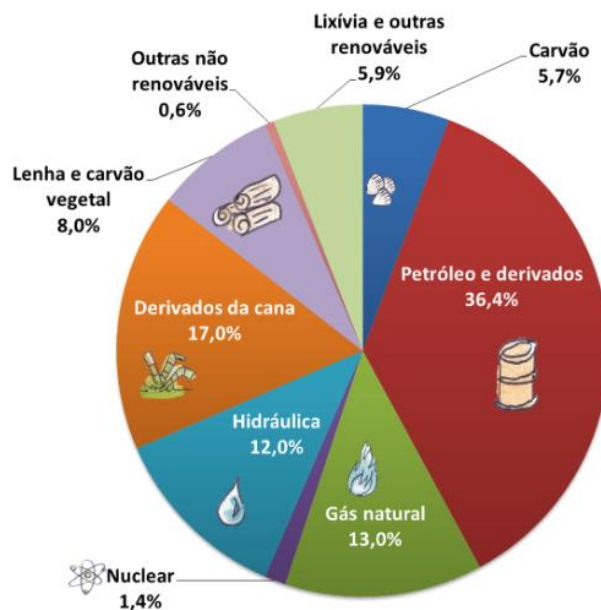


Figura 1.2: Matriz energética brasileira 2017 (BEN, 2018)

Através da imagem acima, pode-se observar a diversidade de fontes renováveis utilizadas no Brasil, que totalizam 42,9% do total, em comparação com a Figura 1.1, que representa a matriz energética mundial.

No setor de transportes, o consumo se dá de maneira diferente, como pode ser visto na Figura 1.3:

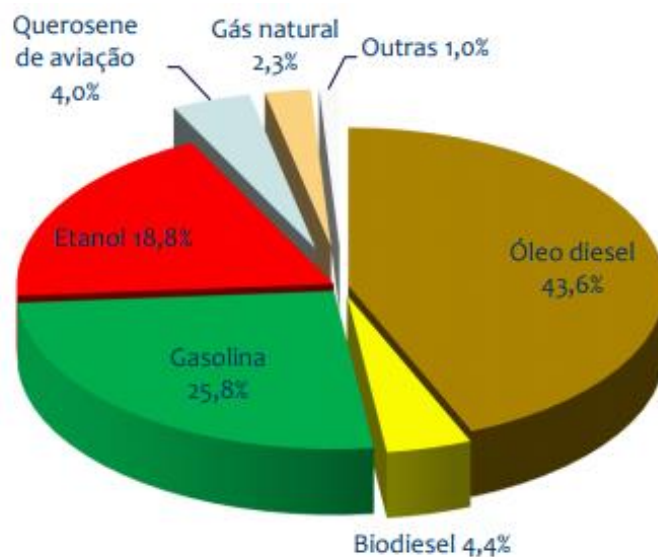


Figura 1.3: Consumo de energia nacional no setor de transportes em 2018 (BEN, 2019)

A imagem deixa claro que há um maior consumo de fontes não renováveis, especialmente, óleo diesel e gasolina. O etanol, que é uma fonte renovável, ocupa a 3ª posição.

O gráfico da figura 1.4 abaixo apresentado, indica a participação das fontes renováveis no setor de transportes.

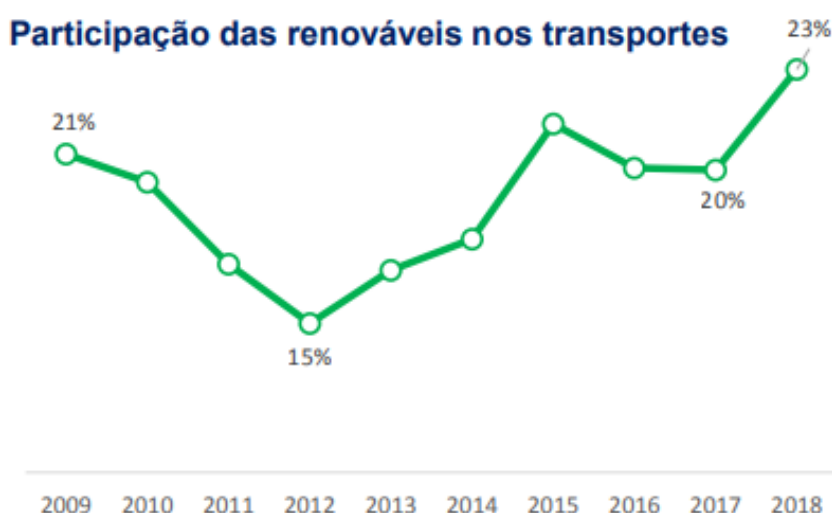


Figura 1.4: Participação da energia renovável nos transportes dentro do cenário nacional (BEN, 2019)

O crescimento observado em muito está associado aos incentivos fiscais, mas também a postura do consumidor.

Veículos automotivos liberam durante o processo de combustão CO_2 e CO na atmosfera, poluindo o ambiente e contribuindo ainda mais para o aquecimento global. Visando diminuir a emissão desses gases poluentes, estudos a respeito da implementação de uma nova mistura de combustíveis tem ganhado importância. Neste contexto, o metanol, etanol, propanol e o butanol já foram bastante estudados, sendo os dois primeiros comerciais em alguns países do mundo.

Este trabalho visa estudar possíveis misturas dos isômeros do pentanol, com óleo diesel e biodiesel. Serão avaliadas propriedades físico-químicas das misturas diesel-biodiesel-isômeros do pentanol (DBP), com a finalidade de redução das emissões de gases poluentes e melhoraria na eficiência dos motores envolvidos.

Os resultados obtidos permitirão a obtenção de uma composição otimizada que atende as normas vigentes para uso de combustíveis em motores de ignição por compressão, e ainda avaliar a sua viabilidade econômica.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Motor Ciclo Diesel

Segundo Schulz (2009), em 1900, Rudolf Diesel demonstrou um motor movido à combustão através de um motor movido a óleo de amendoim. O ciclo diesel é, em seu primor, caracterizado pela combustão que será causada pela compressão da mistura ar + combustível. O ar é admitido pela câmara no primeiro ciclo ao entrar na câmara. No segundo ciclo, o pistão comprime essa massa de ar até um par pressão-temperatura (PT). Ao término da compressão, injeta-se combustível sob pressão no interior da câmara. Devido ao alto par PT no interior da câmara, a mistura sofre a explosão ao final do ciclo. O gás originário dessa explosão expande-se, dando origem ao terceiro ciclo. Por fim, o gás de resíduos da combustão é liberado pelas válvulas, quando então, reinicia-se o processo.

A figura 2.1 a seguir apresenta o diagrama PV de motor à combustão interna operando em ciclo diesel:

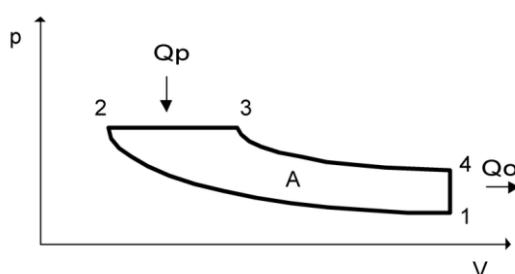


Figura 2.1: Diagrama PV de um motor de combustão interna operando em ciclo diesel (Schulz, 2009)

Nessa figura, o estado inicial do ciclo diesel é aquele que promove uma compressão adiabática e leva a máquina ao próximo estado (1→2). Neste estado 2, ocorre uma transformação isobárica (2→3), onde a máquina recebe calor (Q_p). Durante a mudança para o estado 4, ocorre uma expansão adiabática (3→4). Finalmente, ocorre uma transformação isocórica (4→1) onde a máquina perde calor (Q_o), e, a partir daí, o ciclo é reiniciado.

2.2 Óleo Diesel

O óleo diesel é, segundo a ANP (2016), um combustível líquido proveniente do refino do petróleo. Sua composição contém hidrocarbonetos com cadeias de oito a

dezesseis átomos de carbonos e ainda hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua composição. Ainda segundo ANP (2016), na área automotiva, este combustível tem como uso primordial os motores de ciclo diesel, como o próprio nome já informa, que são de combustão interna e trabalham com ignição por compressão. Tal motor pode ser encontrado em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos, além de geradores de energia elétrica.

Segundo Fahim (2010), a qualidade dos combustíveis diesel pode ser expressa por meio do seu número de cetano (NC). Por exemplo, o No. 1 diesel (Super-diesel) tem um número de cetano de quarenta e cinco (45) e é utilizado para motores de alta velocidade, caminhões e ônibus.

No processo de combustão, o ar aspirado para o interior do cilindro atinge uma temperatura maior que 500°C, sendo, posteriormente, injetado na câmara de combustão, onde ocorre a ignição. Pode-se definir como atraso de ignição o intervalo de tempo desde o início da injeção até o início da combustão. Como o NC mede a qualidade da ignição do combustível, quanto maior for seu valor, menor será o valor deste intervalo de tempo, menor o atraso.

2.3 Biocombustíveis

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, conforme ANP (s.d.). Os dois principais biocombustíveis usados no Brasil são o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar e, em escala crescente, e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

Segundo ANP (2018), em 2017, foi criada uma lei visando incentivar o uso crescente de biocombustíveis, lei que introduziu a RenovaBio que trata da Política Nacional de Biocombustíveis, instituída pela Lei nº 13.576/2017, que possui os seguintes objetivos principais: promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis; e assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

O principal instrumento da RenovaBio é o estabelecimento de metas nacionais anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, visando incentivar o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país. Essas metas nacionais de redução de emissões para a matriz de combustíveis foram definidas para um período de dez anos pela Resolução CNPE nº5, de junho de 2018, segundo ANP (2018).

Além disso, essas metas do CNPE, serão desdobradas em metas individuais compulsórias anuais, conforme as participações dos produtores de combustíveis no mercado de combustíveis fósseis, conforme ANP (2018).

2.3.1 Biodiesel

O Biodiesel é obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol) gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especialização da qualidade, sendo destinado, principalmente, à aplicação em motores de ignição por compressão (Ciclo Diesel).

Segundo dados do CNPE, a evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil ocorreu da seguinte forma:

- 2003 – Facultativo
- Jan/2008 – 2%
- Jul/2008 – 3%
- Jul/2009 – 4%
- Jan/2010 – 5%
- Ago/2014 – 6%
- Nov/2014 – 7%
- Mar/2018 – 10%
- Ago/2019 – 11%

Com relação as propriedades físico- químicas, estudos realizados (Goodrun - 2002), indicam os pontos de ebulição de óleos de éster metílico e etílico, conforme apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Pontos de ebulição de óleos de éster metílico à 1 atm (100 kPa) pelo software TGA. (Goodrun, 2002)

Composição	Ponto de Ebulição [°C]
Éster Metílico de Colza	368,99
Éster Metílico de Sebo	338,10
Éster Metílico de Canola	338,13
Éster Metílico de Soja	347,65
Éster Etílico de Colza	362,24
Éster Etílico de Sebo	338,58
Éster Etílico de Canola	358,37
Éster Etílico de Soja	355,24

2.3.2 Os álcoois

Os álcoois são compostos que possuem o grupo hidroxila (OH) ligado a um carbono saturado. Esta classe possui propriedades que merecem destaque, tais como: são compostos polares; possuem pontos de ebulição altos em função do seu número de carbono; e à medida que o tamanho do grupo alquila aumenta, o ponto de ebulição também se eleva.

2.3.2.1 Metanol

O metanol é um composto orgânico da família dos álcoois, com um átomo de carbono, três átomos de hidrogênio e uma hidroxila cuja fórmula é CH_3OH , sendo líquido à temperatura ambiente. É considerado uma importante matéria prima na indústria química, sendo usado para sintetizar diversos produtos químicos. Alguns deles são o formaldeído, o MTBE e o ácido acético, que por sua vez, são usados na produção do biodiesel.

Segundo ANP (2017), o metanol é geralmente obtido a partir do gás natural pelo processo conhecido como reforma a vapor, ou ainda a partir da gaseificação do carvão, dando origem ao gás de síntese, composto principalmente por uma mistura de CO , CO_2 e H_2 , para posterior síntese do metanol.

Levando em consideração alguns aspectos tais como: a toxicidade do metanol, seu potencial como adulterador do etanol combustível e da gasolina, os riscos à saúde humana, a ANP passou a regulamentar o metanol, através das Resoluções ANP nº

696/2017 e nº 697/2017, incluindo-o na definição de solvente e adequando seus atos normativos a fim de tornar mais efetivo o controle do metanol no mercado nacional.

2.3.2.2 Etanol

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ou álcool etílico, pode ser obtido a partir do processamento de fermentação de cana de açúcar, milho, beterraba e batata, entre outras biomassas. Na indústria sucroalcooleira brasileira, a cana é a matéria-prima mais utilizada e pode ter dois destinos no seu processamento: produção de açúcar ou etanol.

Atualmente, o Brasil produz etanol de 1ª e 2ª geração. A principal diferença entre elas é a origem da fonte de açúcar e, conseqüentemente, as etapas necessárias para sua conversão.

Os automóveis que circulam no país utilizam duas categorias de etanol: hidratado e anidro. O primeiro é usado diretamente em motores desenvolvidos para este fim ou em motores com tecnologia flex enquanto o segundo é misturado à gasolina, em proporções variáveis, de acordo com a vigência legal. Os processos de 1ª e 2ª geração, podem levar a obtenção do etanol hidratado puro e do etanol anidro após a desidratação de acordo com etanol, ANP (2016).

Segundo Pinzi (2017), a demanda por combustíveis fósseis aumentou. Portanto, houve uma oportunidade para o surgimento de combustíveis oxigenados, ou seja, combustíveis baseados em álcoois. Nesse contexto podemos destacar a mistura etanol/diesel, uma vez que reduz drasticamente a emissão de materiais particulados.

2.3.2.3 Propanol

O propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) é um álcool de 3 carbonos em sua cadeia química, também conhecido como álcool propílico. A mistura diesel-propanol, quando testada em motores, teve desempenho superior do que o observado na mistura diesel-etanol, em termos de gases de exaustão e emissão de ruídos, inclusive quando consideradas altas percentagens de álcool, segundo Pinzi (2017). Quanto maior o comprimento da cadeia de carbonos, menor é a sua polaridade, e, portanto, maior a sua afinidade com combustíveis identificados por ULSD, Ultra Low Sulfur Diesel,

Entende-se por ULSD, um diesel que promove uma combustão mais limpa, uma vez que possui um teor de enxofre cerca de 97% menor, que o diesel com baixo teor de enxofre (LSD).

2.3.2.4 Butanol

O butanol (C_4H_9OH), ou n-butanol, também conhecido como álcool butílico, é, segundo Simões (2016), produzido a partir de matérias-primas fósseis e costuma ser usado na produção de solventes destinados às tintas automotivas e, também, resinas acrílicas.

Segundo Simões (2016), o butanol pode ser obtido através do processo de fermentação conhecido como fermentação ABE (acetona-butanol-etanol), utilizando-se o amido como matéria-prima, e a bactéria *Clostridium Acetobutylicum* como microrganismo. No entanto, em função das baixas conversões e dos baixos preços do petróleo na década de 50, o método em questão passou a ser substituído pela rota química de obtenção através de matérias-primas fósseis, ou seja, um método não renovável.

Só na década de 70, que com a crise mundial de petróleo e o Proálcool (Programa Nacional do Álcool no Brasil) a produção industrial do butanol a partir do etanol ganhou seu destaque.

Atualmente, com a preocupação com o meio ambiente, o butanol surge como um interessante componente para substituição da gasolina. Há diversas rotas de sínteses a partir de matérias-primas renováveis e ainda algumas que vem sendo estudadas, incluindo a que envolve a reação de Guerbet, conforme descrito por Simões (2016). A presente preocupação com o meio ambiente mostra a necessidade de obtenção desse álcool através de uma rota limpa e, assim, o uso de catalisadores se torna uma excelente forma de sintetização, além de facilitar a reprodutibilidade.

2.3.2.5 Pentanol

O pentanol ($C_5H_{12}O$), ou álcool amílico, é um composto orgânico com 5 átomos de carbono. Segundo HSDB (s.d.), um de seus principais usos é como agente aromatizante, que possui um odor que pode variar desde suave a moderadamente forte.

Ao contrário dos álcoois de cadeia menor, sua produção envolve pequenas quantidades de energia (Babu et al, 2017). Inclusive, estudos mostram que pode ser preferível, usar o pentanol na reação de esterificação visando a produção de biodiesel devido à sua maior solubilidade nos triglicerídeos quando comparado ao metanol.

O álcool amílico possui 8 isômeros, são eles:

- 1-pentanol (álcool amílico normal)



Figura 2.2: Fórmula química do 1-pentanol

- 2-pentanol (álcool sec-amílico)

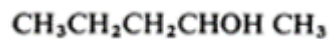


Figura 2.3: Fórmula química do 2-pentanol

- 3-pentanol (álcool sec-amílico)



Figura 2.4: Fórmula química do 3-pentanol

- 2-metil-butan-1-ol (álcool amílico ativo)

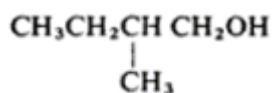


Figura 2.5: Fórmula química do 2-metil-butan-1-ol

- 3-metil-butan-1-ol (álcool isoamílico)

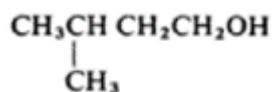


Figura 2.6: Fórmula química do 3-metil-butan-1-ol

- 2-metil-butan-2-ol (álcool tert-amílico)

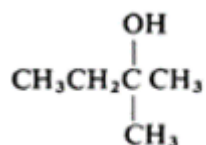


Figura 2.7: Fórmula química do 2-metil-butan-2-ol

- 3-metil-butan-2-ol (álcool sec-isoamílico)

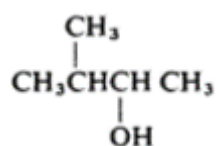


Figura 2.8: Fórmula química do 3-metil-butan-2-ol

- 2,2-dimetil-propan-1-ol (álcool neopentílico)

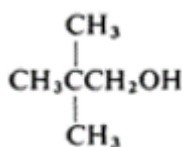


Figura 2.9: Fórmula química do 2,2-dimetil-propan-1-ol

Algumas das principais propriedades de álcoois amílicos é mostrada na tabela abaixo, segundo McKetta (1977).

Tabela 2.2: Propriedades dos isômeros do pentanol

	1-pentanol	2-pentanol	3-pentanol	2-metil-butan-1-ol	3-metil-butan-1-ol	2-metil-butan-2-ol	3-metil-butan-2-ol
Ponto de fusão (°C)	-78,2	-	-75	-117,2	-117,2	-11,9	-
Ponto de ebulição (°C)	138	119,3	115,6	128	130,8	101,8	112
Gravidade específica (kg/m³)	814,4	810,3	815,7	819,3	809,4	809	819
Viscosidade à 25°C (cP)	3,31	-	4,12	5,09	4,2	3,7	-
Calor específico do líquido (20°C, cal/g)	0,712	-	-	-	0,686	0,753	-
Calor de vaporização (PE, cal/g)	120,6	97,8	98,6	128	-	116	106,2
Ponto de fulgor (ASTM para copo aberto)	51	42	38	46	52	21	35
Pressão de vapor à 30°C (mmHg)	-	-	12	3	-	-	-

Parâmetros tais como a viscosidade cinemática influenciam na qualidade da compressão durante a ignição do combustível, portanto, valores muito altos como 5,09 cP apresentados pelo 2-metil-butan-1-ol levam ao atraso do tempo de ignição devido ao escoamento ser mais lento, prejudicando a qualidade da queima por compressão. Valores tais como 3,31 cP e 3,7 cP são valores baixos para a viscosidade, prejudicando a qualidade da queima, devido a rapidez desse escoamento. Com relação ao calor latente de vaporização, quanto maior seu valor, melhor e mais eficiente será o motor.

Um estudo recente pode ser encontrado no Relatório de Pesquisa de Mercado do Pentanol no mundo de 2018. Este relatório aborda o tamanho do mercado mundial de pentanol por fabricantes, tipo, aplicativo e região, com enfoque nos principais fabricantes na América do Norte, Europa, Japão, China e outras regiões como a Índia e

o Sudeste Asiático. No entanto, não é possível obter mais informações sobre este relatório, visto que o acesso a ele é restrito a assinantes da licença. Esse relatório continha dados sobre as seguintes empresas: BASF AG, LANXESS, Huntsman Corporation, Dow Chemical Company, Eastman Chemical Company, Chevron Oronite Company LLC, The Lubrizol Corporation, Afton Chemical Corporation, Fuel Performance Solutions Inc e Evonik Industries AG.

Com respeito aos métodos de obtenção, a literatura descreve alguns processos para a obtenção do propanol a partir de recursos fósseis e ainda por rotas bioquímicas. A seguir serão apresentadas algumas das principais rotas industrialmente empregadas, ou em fase de desenvolvimento.

2.3.2.5.1 Rotas de obtenção por meio de recursos fósseis

Segundo Lappe (2011), são poucos processos industriais conhecidos para a produção de pentanol, tendo destaque o processo de hidroformilação dos butenos e hidratação de pentanos. A seguir serão apresentados, de forma resumida, alguns aspectos tecnológicos relativos à produção do pentanol.

O processo conhecido como hidroformilação emprega como, matéria prima, as correntes de butenos e é um dos mais importantes processos utilizados na produção de pentanol, conforme Lappe (2011). Neste processo, olefinas de quatro carbonos reagem com uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, sob a ação de catalisadores a base de cobalto ou ródio. O produto dessa reação são aldeídos de 5 carbonos. Na etapa seguinte ocorre a hidrogenação desses aldeídos resultando assim na formação de álcoois de 5 carbonos.

Ainda de acordo com Lappe (2011), alguns álcoois tais como o 2-pentanol, o 3-pentanol, o 2-metil-butan-2-ol e o 3-metil-butan-2-ol são geralmente obtidos através de um processo de hidratação de pentenos.

Alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta, homogênea e insaturada, com a presença de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. No processo de hidratação de uma cadeia de alceno, primeiramente, ocorre a autoionização da água, o que resulta na formação dos íons hidrônio e hidróxido. Posteriormente, ocorre a quebra da ligação dupla por meio do ataque dos íons provenientes da água e do aquecimento e, por fim, a ligação do hidrônio (H_3O^+) a um carbono e a ligação do hidróxido (OH^-) a outro carbono dando origem a um álcool com um mesmo número de carbonos que o alceno utilizado.

2.3.2.5.2 Rotas bioquímicas de obtenção

Os álcoois amílicos já são, há muito tempo, conhecidos na indústria alimentícia, já que representam um dos muitos compostos produzidos durante o processo natural de fermentação. Segundo Cann (2010), no início do século XX, Paul Ehrlich observou a relação entre um grupo de aminoácidos e a presença de álcoois superiores, na cerveja.

As rotas atualmente mais estudadas empregam a bactéria *Escherichia coli* como agente e utilizam como substrato aminoácidos sendo o mais empregado a leucina ($C_6H_{13}NO_2$). Apesar dos avanços os rendimentos obtidos são muito baixos, o que levou ao estudo de outros microrganismos geneticamente modificados para aumentar o rendimento e seletividade, visando eliminar genes que causavam inibição da rota metabólica desejada.

Os estudos indicaram um valor de rendimento de 1,28 g.L⁻¹ para o 3-metil-1-butanol, decorrido para 28 horas de fermentação. Embora esses valores ainda sejam considerados baixos, já representam uma melhora significativa e um caminho próspero a ser estudado.

2.4 Propriedades Físico-Químicas e Termodinâmicas

A seguir estão apresentadas algumas das propriedades físico-químicas do metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, diesel e biodiesel que assim permitirá analisar, comparar e concluir informações sobre os componentes e suas propriedades. Será também apresentada de forma gráfica alguns desses valores a fim de comparar as propriedades das substâncias em estudo.

2.4.1 Ponto de Ebulição

Segundo Paula (2014), ponto de ebulição é a temperatura na qual um líquido “vence” a pressão atmosférica, passando para a fase gasosa. Essa mudança de fase ocorre à temperatura constante. Em altitudes diferentes, uma mesma substância apresenta pontos de ebulição diferentes devido a diferença de pressão, já que quanto maior a altitude, menor é a pressão atmosférica, logo, menor é o ponto de ebulição. É importante ressaltar que o ponto de ebulição também depende da polaridade das substâncias:

Além disso, moléculas que estabelecem entre si ligações de hidrogênio, possuem um ponto de ebulição extremamente elevado, devido à dificuldade de serem rompidas, conforme Paula (2014).

Na Figura 2.10 pode ser vista a variação do ponto de ebulição por substância:

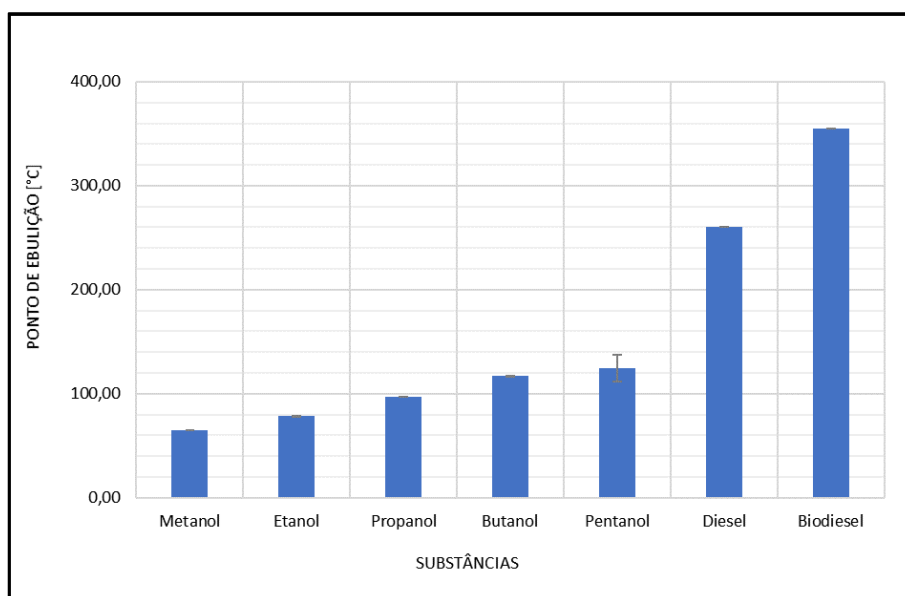


Figura 2.10: Variação do ponto de ebulição por substância

O ponto de ebulição aumenta com o aumento do tamanho da cadeia química das substâncias devido ao também aumento da complexidade da cadeia carbônica. Por exemplo, o pentanol possui um ponto de ebulição mais alto que os álcoois de cadeia menor, como metanol, etanol, propanol e o butanol e menor que o do diesel e do biodiesel.

2.4.2 Ponto de Fulgor

Ponto de fulgor, também conhecido como ponto de inflamação ou até mesmo flash point, é, segundo Pradelle (2017), a menor temperatura na qual o vapor acima da amostra suporta uma chama momentânea em sua superfície após a aplicação de uma fonte de ignição em condições de testes especificadas. Por meio deste, obtém-se uma estimativa da temperatura na qual o valor limite inferior de inflamação é atingido pela pressão de vapor.

A variação do ponto de fulgor pode ser observada conforme Figura 2.11:

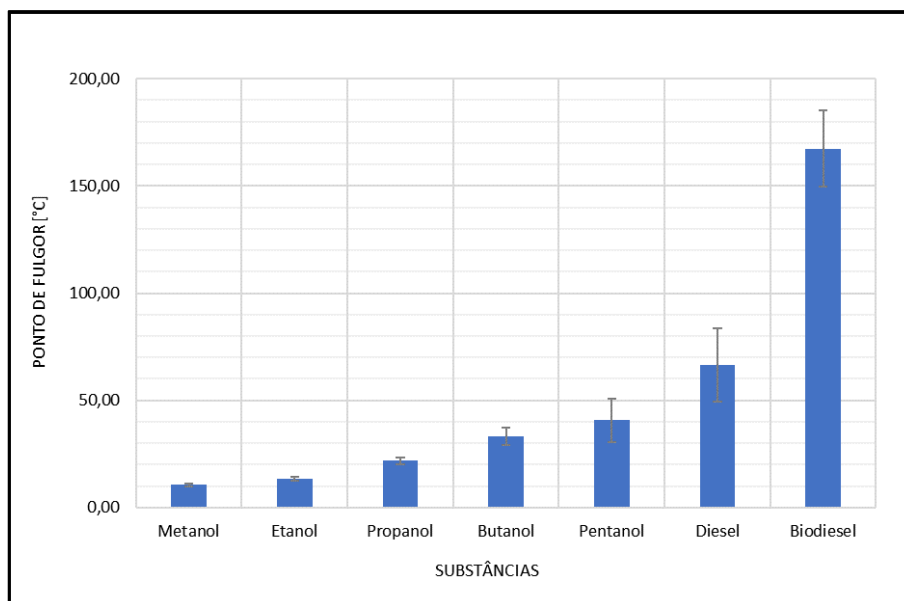


Figura 2.11: Variação do ponto de fulgor por substância

O ponto de inflamação aumenta com o aumento da cadeia carbônica das substâncias da mesma maneira que o ponto de ebulição também aumenta, visto que com o aumento da cadeia, a complexidade aumenta, dificultando o rompimento das ligações, aumentando o valor do ponto de fulgor e, também, do ponto de ebulição.

2.4.3 Temperatura de autoignição

De acordo com Pradelle (2017), a temperatura de autoignição é a temperatura mais baixa na qual o combustível inflama espontaneamente na atmosfera sem uma fonte externa de ignição.

Quando se trata de motores de combustão interna, o atraso de ignição corresponde ao intervalo decorrido entre a injeção do combustível, a vaporização dele, a formação da mistura e o início da sua combustão. Nos motores Diesel, a previsão desse fenômeno é de extrema importância para a modelagem precisa do funcionamento e a otimização do sistema. A Figura 2.12 apresenta a variação da temperatura de autoignição por substância:

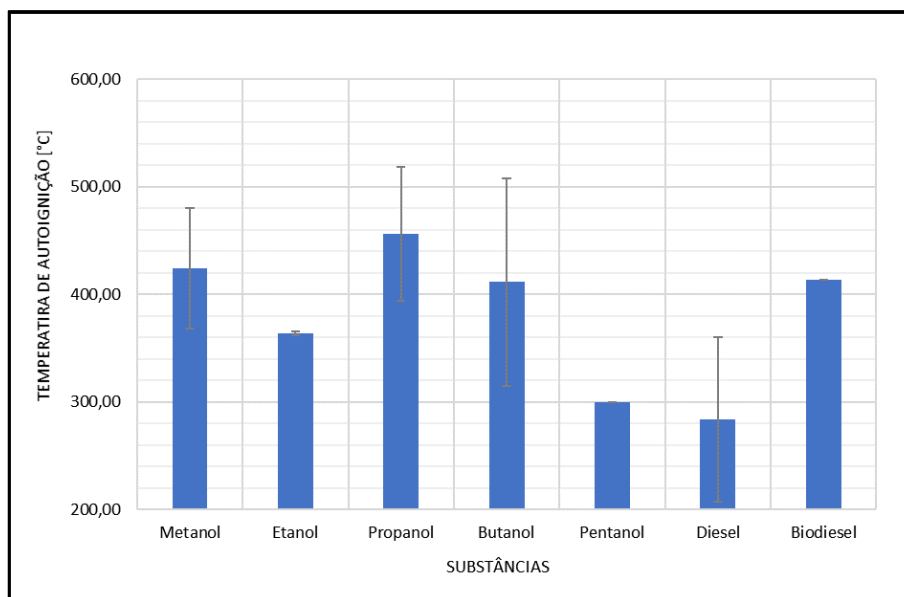


Figura 2.12: Variação da temperatura de autoignição por substância

Os pontos de autoignição das substâncias em questão neste estudo não variam da mesma forma que os pontos de ebulição e de fulgor.

2.4.4 Poder Calorífico

Poder Calorífico de um combustível é uma propriedade muito importante para se determinar a capacidade deste combustível de ser uma boa alternativa ao óleo diesel.

Uma definição padrão, segundo Don Green e Perry Robert (1934), é que o poder calorífico, expresso em kJ/kg, é o calor produzido, em volume constante, pela combustão completa de uma quantidade unitária de carvão num calorímetro de bomba de oxigênio sob condições especificadas. (ASTM D 5865-04, ASTM International, op. cit.). Pode-se definir o poder calorífico como a energia total liberada como calor quando uma substância sofre combustão completa, sob as condições padrões de temperatura e pressão (CNTP). Além disso, o menor valor de aquecimento de um combustível influencia a potência de saída de um motor.

O poder calorífico pode ser dividido em dois: poder calorífico inferior e poder calorífico superior. Eles representam, respectivamente, a mínima e a máxima energia liberadas como calor após a combustão completa de uma substância.

Com relação ao poder calorífico inferior e superior, verifica-se que:

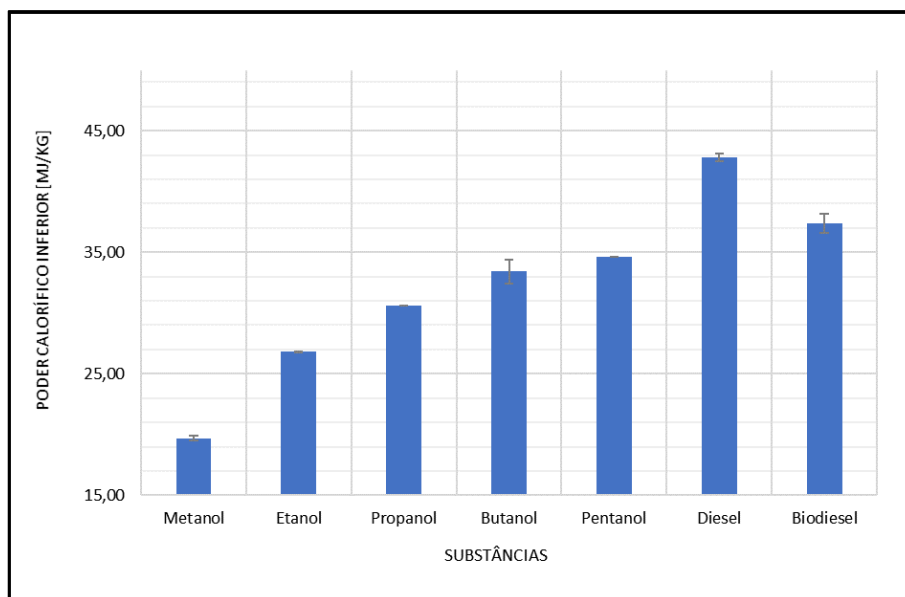


Figura 2.13: Variação do poder calorífico inferior por substância

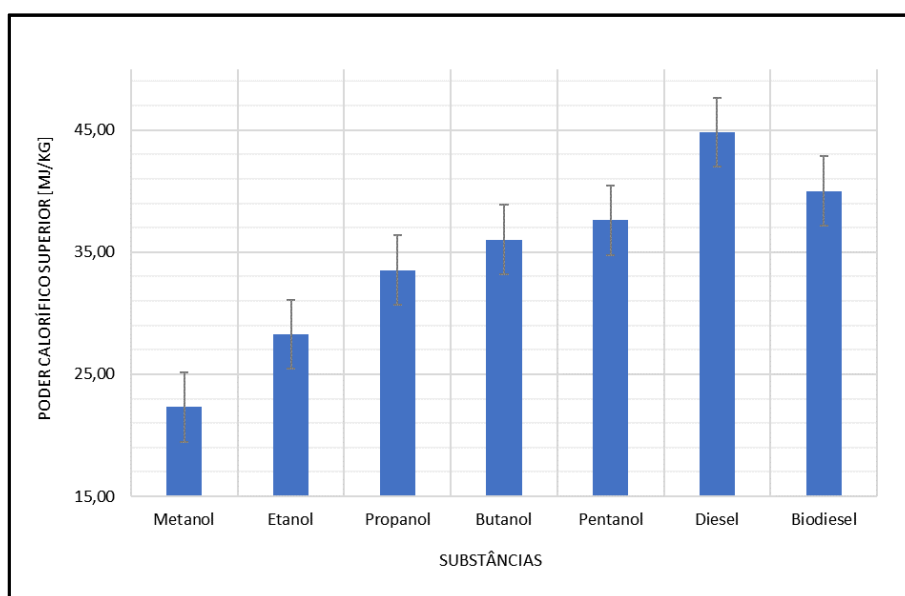


Figura 2.14: Variação do poder calorífico superior por substância

Pode-se notar, nas Figuras 2.13 e 2.14, que ambas as propriedades em questão aumentam à medida que aumenta a cadeia carbônica dos compostos. As imagens mostram que o poder calorífico do pentanol é superior ao das substâncias com cadeia carbônica menor como o metanol, o etanol, o propanol e o butanol, porém é menor que o do diesel e do biodiesel.

Segundo Sivaramakrishnan (2011), existe na literatura uma correlação que permite estimar o valor numérico do poder calorífico superior para o biodiesel dado em

(MJ/kg), a partir dos parâmetros como viscosidade ν em CST, a densidade ρ em g/L, o ponto de fulgor PF, em K. A equação 2.1 apresenta essa correlação.

$$PCS = K_4 + K_3 \nu + K_2 \rho + K_1 PF \quad (2.1)$$

Onde, K_4 , K_3 , K_2 e K_1 são coeficientes apresentados por Sivaramakrishnan (2011) no seu artigo. Na tabela 2.3 abaixo, encontram-se os valores numéricos dos PCS calculados e medidos por Sivaramakrishnan (2011).

Tabela 2.3: Valores numéricos do PCS calculados e medidos por Sivaramakrishnan (2011)

Biodiesel	Medido	K_4	K_3	K_2	K_1	R^2	Calculado	Erro Absoluto	Erro (%)
Semente de algodão	41,18	40,3667	0,4527	-0,0008	-0,0003	0,949	41,14	0,04	0,09
Milho	41,14						41,09	0,05	0,12
Crambe	41,98						41,78	0,20	0,47
Avelã	41,12						41,07	0,05	0,12
Linho	40,84						40,72	0,12	0,29
Mostarda	41,30						41,31	0,01	0,02
Oliveira	41,35						41,36	0,01	0,02
Palmeiras	41,24						41,23	0,01	0,02
Colza	41,55						41,54	0,01	0,02
Açafrão-bastardo	41,26						41,27	0,01	0,02
Gergelim	40,90						40,82	0,08	0,19
Soja	41,28						41,30	0,02	0,04
Girassol	41,33						41,34	0,01	0,02
Noz	41,32						41,31	0,01	0,02

2.4.5 Calor Latente de Vaporização

Segundo Cataluña (2006), a entalpia de vaporização é definida como a diferença entre a entalpia da fase vapor e a entalpia da fase líquida, à mesma pressão e temperatura. Essa é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes para muitos componentes com múltiplos estágios de vapor em equilíbrio. Como o calor latente de vaporização é a mudança de estado à temperatura constante, o calor latente se dá pela variação da entalpia de vapor superaquecido menos a de líquido subresfriado multiplicado pela massa que está entrando na região de mistura bifásica, conforme equação 2.2:

$$CLV = \dot{Q}_{l-s} = \dot{m}_e (h_s - h_l) \quad (2.2)$$

Ainda segundo Cataluña (2006), essa propriedade tem uma forte influência na potência do motor, pois quanto maior seu valor, maior será a quantidade de calor retirado do coletor de admissão e, com isso, menor a temperatura da mistura admitida. Esta diminuição da temperatura na câmara de combustão aumenta a densidade da mistura ar/combustível e com isto, a massa de combustível a ser oxidada é maior,

favorecendo o aumento da potência do motor. A Figura 2.15 apresenta os valores de calor latente para os compostos em estudo.

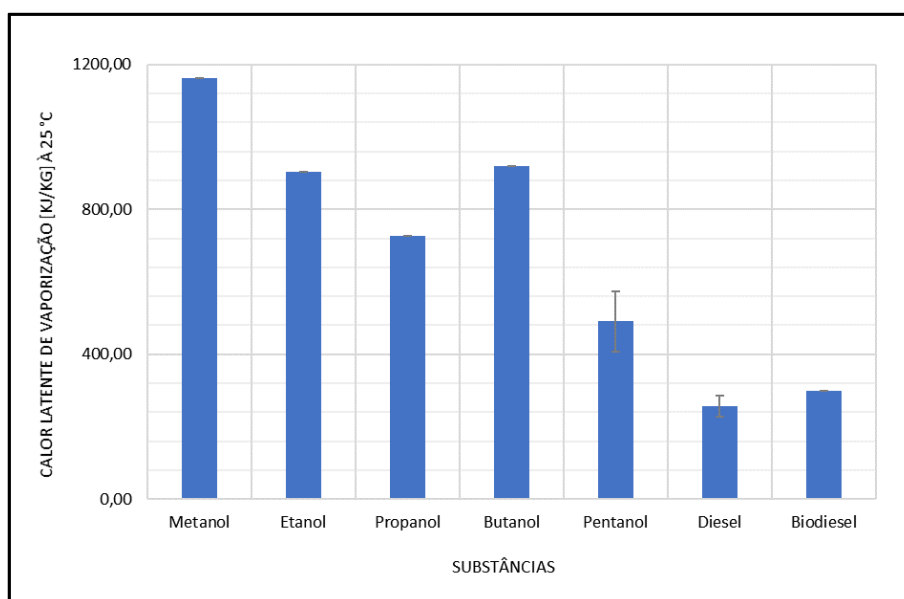


Figura 2.15: Variação do calor latente de vaporização por substância

Pode-se observar que o calor latente de vaporização, assim como a temperatura de autoignição (Figura 2.12), não apresenta tendência em função do tamanho da cadeia carbônica.

2.4.6 Número de Cetano

O número de cetano (NC) é um valor adimensional, assim como a octanagem, e indica a capacidade de ignição do combustível, isto é, a medida de atraso entre o início da injeção e o início da combustão do combustível, (Ruschel, 2014).

Valores baixos representam um longo tempo de atraso de ignição (tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão). Quanto menor o NC, mais brusca é a fase de combustão da pré-mistura, provocando também um maior ruído durante a combustão. Em contrapartida, números mais altos de cetano levam a uma rápida autoignição do combustível, em diversas vezes conduzindo a uma redução das emissões de óxidos de nitrogênio, principalmente quando o motor opera a baixa carga. A variação do número de cetano pode ser vista conforme Figura 2.16:

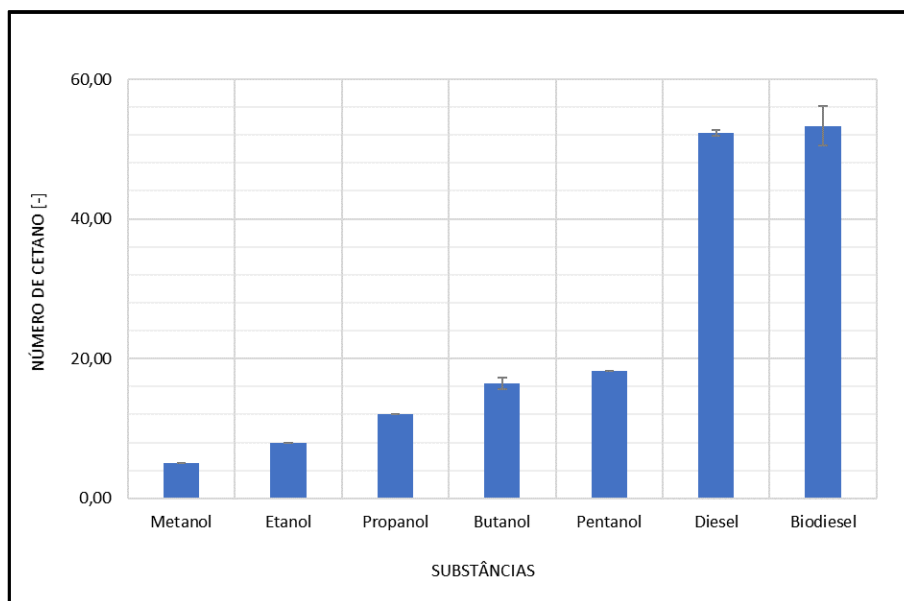


Figura 2.16: Variação do número de cetano por substância

O número de cetano aumenta à medida que aumenta a quantidade de carbono na cadeia química, portanto como o pentanol apresenta um valor maior que os outros álcoois mencionados, a fase de combustão da pré-mistura se torna menos brusca e, assim, evita possíveis ruídos (detonação).

2.4.7 Massa Específica

Também conhecida como densidade, este parâmetro afeta a performance da combustão, pois segundo Pradelle (2017) {apud. [Alpetkin (2009)] e [Shahir (2014)]}, uma vez que propriedades como o número de cetano e poder calorífico são influenciados pela densidade.

A massa específica afeta a potência de saída do motor através de uma alteração na massa à medida que o sistema de injeção mede a vazão volumétrica do combustível. Segundo Pradelle (2017), valores altos dessa propriedade causam maior resistência ao escoamento do combustível levando, assim, à uma diminuição da vazão volumétrica injetada.

Essa maior resistência ao escoamento aumenta o intervalo de tempo entre o início da injeção e o início da combustão do combustível, resultando em valores de número de cetano reduzidos.

A Figura 2.17 apresenta a variação da densidade por substância:

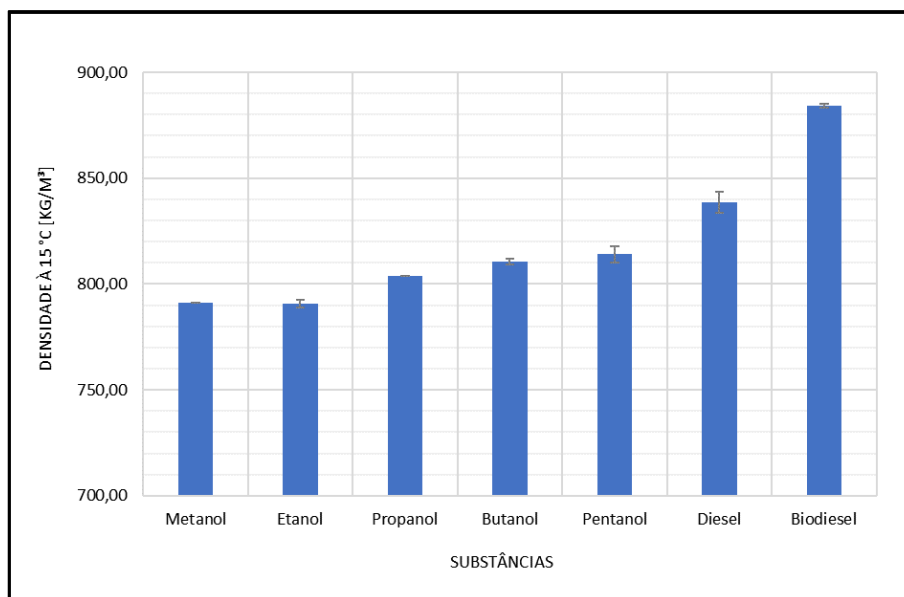


Figura 2.17: Variação da densidade a 15°C por substância

Como o valor da massa específica do pentanol é maior que a dos outros álcoois, haverá, segundo Pradelle (2017), uma maior resistência ao escoamento desse combustível e, principalmente, para a mistura DBP, já que ambos os componentes dessa mistura apresentam alto valor de densidade.

2.4.8 Limites de Inflamabilidade

Segundo Coronado (2012), os limites de inflamabilidade são as principais propriedades que representam as características de inflamabilidade de combustíveis específicos. Os valores separam a região da mistura oxidante-combustível na qual a propagação da chama ocorre.

Há dois tipos de limites de inflamabilidade para a mistura: a concentração mínima de combustível que para que a chama propague (mistura pobre), também conhecida como limite de inflamabilidade inferior (LFL), e a concentração máxima de combustível para que a propagação da chama seja possível (mistura rica), conhecida como limite de inflamabilidade superior (UFL).

Como informação adicional, existe também outro parâmetro que é o LOC (limite de concentração oxidante). Representa a concentração de oxidante em uma mistura combustível-oxidante-diluyente abaixo da qual a deflagração pode não ocorrer sob condições especificadas.

Nas Figuras 2.18 e 2.19 a seguir apresentadas, podem ser observadas as variações dos limites de inflamabilidade superior e inferior por substância.

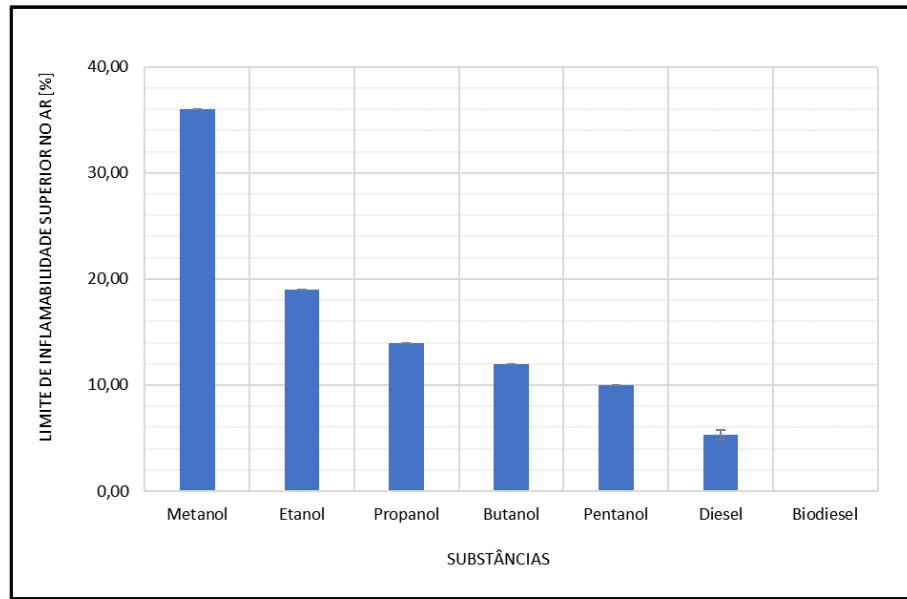


Figura 2.18: Variação do limite de inflamabilidade superior por substância

Segundo Coronado (2012) através da expressão 2.3 é possível obter o limite de inflamabilidade inferior através da entalpia de combustão.

$$LFL = -\frac{4354}{\Delta H_{comb}} \quad (2.3)$$

Ainda segundo Coronado (2012), tanto o limite inferior quanto o superior podem ser obtidos para qualquer temperatura (K), desde que a temperatura de referência seja 298 K, e se faça uso das expressões 2.4 e 2.5.

$$LFL_T = LFL_{298} [1 + 0,000721 (T - 298)] \quad (2.4)$$

$$UFL_T = UFL_{298} [1 - 0,0078 (T - 298)] \quad (2.5)$$

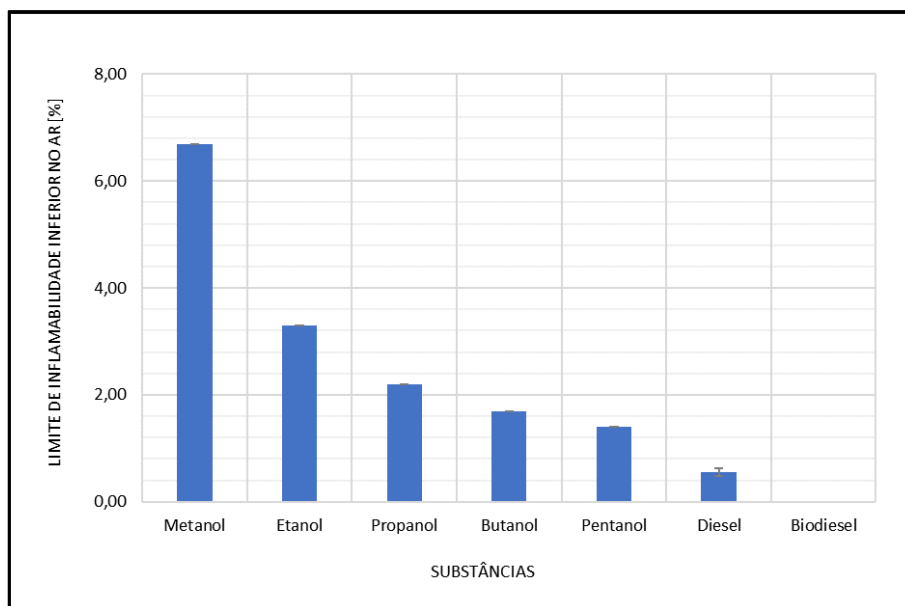


Figura 2.19: Variação do limite de inflamabilidade inferior por substância

Em comparação com álcoois de cadeia com menor número de carbonos, a concentração de pentanol numa mistura pode ser muito menor, e ainda assim garantir a propagação da chama. Isso se deve ao reduzido valor da inflamabilidade inferior (LII), aliado a uma liberação de energia muito maior em razão do seu alto poder calorífico, conforme indicado nas Figuras 2.18 e 2.19.

2.4.9 Tensão Superficial

Conforme descrito por Pradelle (2017), a formação de gotículas é influenciada pela tensão superficial, já que a forma da uma gota de líquido depende desse parâmetro. A Figura 2.20 abaixo, apresenta valores de tensão superficial para as substâncias avaliadas.

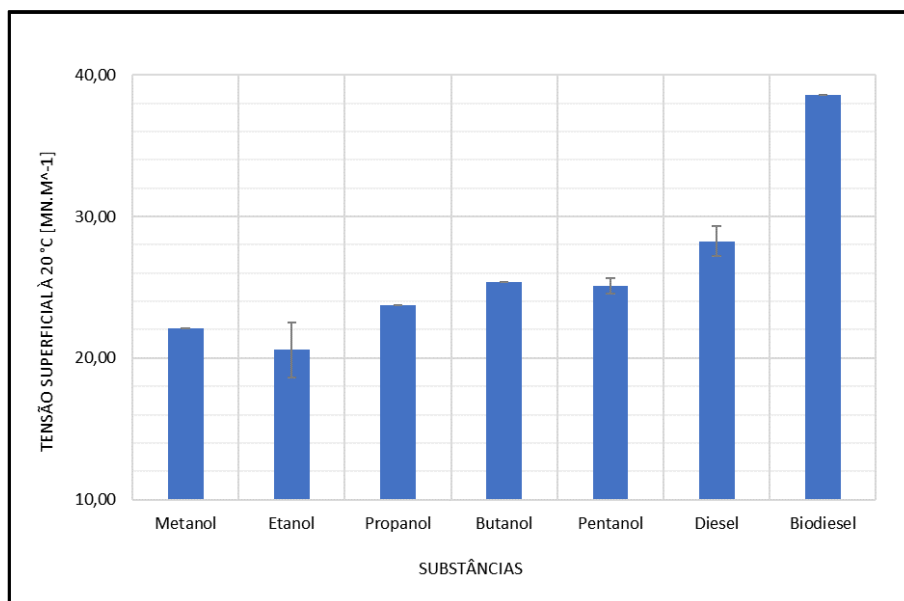


Figura 2.20: Variação da tensão superficial à 20°C por substância

Os valores apresentados não apresentam uma tendência clara em relação ao tamanho da cadeia, visto que ela cresce até o butanol e sofre uma pequena queda no pentanol.

2.4.10 Octanagem

O parâmetro número de octanagem é uma medida da resistência do combustível à detonação durante o processo de combustão em motores de combustão interna que operam no ciclo Otto (ignição por centelha ou motores a gasolina), Atsburry (2008).

De acordo com a reportagem “Entenda o que significa alta octanagem e o efeito nos carros” do canal G1 de 2015, octanagem é a medida de resistência do combustível à pressão que ele sofre dentro da câmara de combustão do motor. Ou seja, é a capacidade que ele tem de resistir, em mistura com o ar, ao aumento de pressão e de temperatura sem detonar (isso sem que a faísca de vela tenha sido disparada pelo sistema de ignição).

Quanto maior a octanagem, maior será a resistência do combustível à detonação. Desta forma, com maior octanagem é possível que os motores operem com maiores taxas de compressão, potencializando a qualidade de um motor à diesel. Observa-se, a seguir, a variação da octanagem, conforme Figura 2.21:

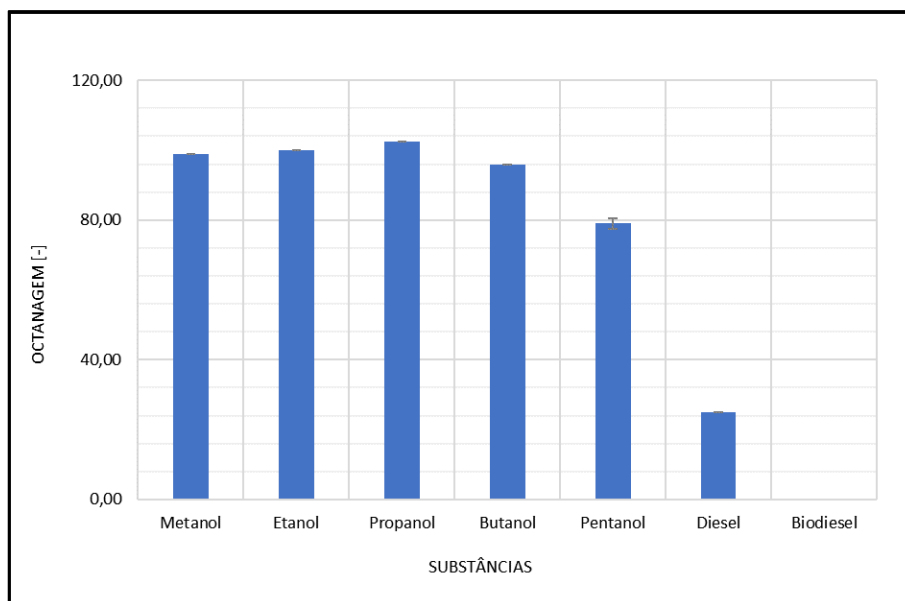


Figura 2.21: Variação da octanagem por substância

A octanagem de cada substância de interesse nesse estudo, assim como para a temperatura de autoignição, não segue uma preditibilidade simples, porém é visível que o pentanol possui uma octanagem menor, levando a uma possível redução das taxas de compressão possíveis em trabalhos envolvendo misturas com pentanol. O parâmetro octanagem não se aplica ao biodiesel.

Além disso, segundo Rapp (2014) apud. Collins dictionary, existe uma correlação para se calcular a octanagem da mistura tendo como base testes em laboratório:

$$BRON = RON_{ref} + \frac{1}{x_v} (RON_{bl} - RON_{ref}) \quad (2.6)$$

Onde BRON (blending research octane number) é o número de octano da mistura calculado, RON_{ref} (research octane number) é o número de octano do combustível principal medido experimentalmente, RON_{bl} é o número de octano da mistura também obtido experimentalmente e, por fim, x_v é a fração volumétrica do componente da mistura antiknock, agente químico que auxilia na prevenção do motor detonar segundo Collins dictionary.

2.4.11 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é uma propriedade muito importante, visto que influencia na vazão, na pressão, no tamanho da gota do combustível, consequentemente influenciando no tempo e na qualidade da combustão, Lapuerta (2010).

A Figura 2.22 abaixo apresenta a variação da viscosidade cinemática por substância:

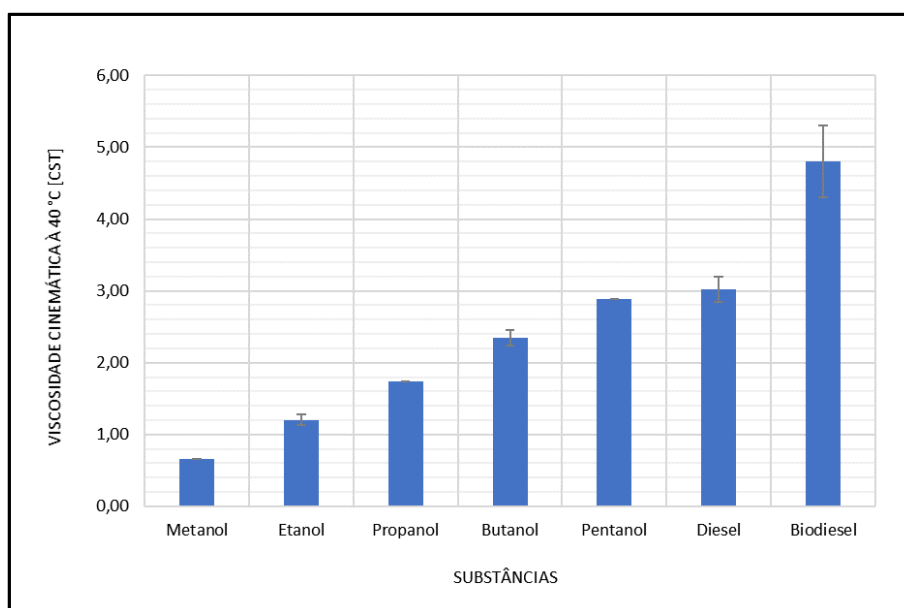


Figura 2.22: Variação da viscosidade cinemática à 40°C por substância

Conforme ilustrado acima, é possível perceber que a viscosidade cinemática aumenta com o tamanho da cadeia carbônica.

2.4.12 Propriedades a frio

Há três parâmetros que definem as propriedades frias de um combustível, como descrito nos 3 tópicos a seguir:

2.4.13 Cold Filter Plugging Point (CFPP):

A temperatura de CFPP é, segundo Pradelle (2017), aquela mais alta na qual um determinado volume de combustível não passa através de um dispositivo de filtração padrão em um determinado tempo, quando resfriado sob condições padrões devido a componentes do combustível que foram cristalizados.

Na Figura 2.23, a seguir, apresenta-se a variação do CFPP por substância:

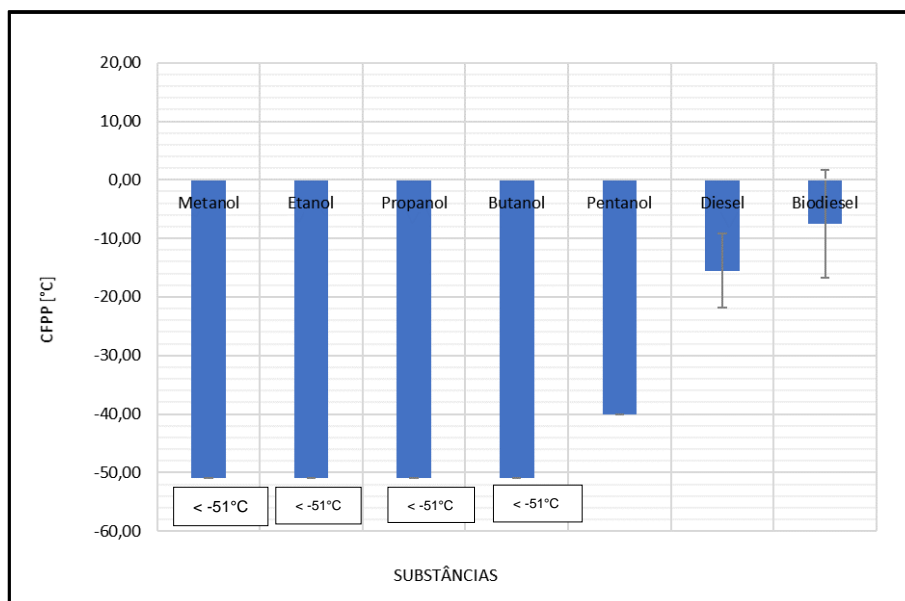


Figura 2.23: Variação do CFPP por substância

Os valores de CFPP são, pelas referências utilizadas, menores que cinquenta e um (51) o que inviabiliza algumas conclusões, exceto para o pentanol, o diesel e o biodiesel, nos quais seu valor, nessa ordem, reduz em módulo.

2.4.14 Ponto de Nuvem

O ponto de nuvem, também conhecido como cloud point, é a temperatura na qual começam a aparecer no fluido, as primeiras partículas sólidas, ou seja, quando começa a cristalizar, Pradelle (2017).

A Figura 2.24 é relativa à variação do ponto de nuvem por substância:

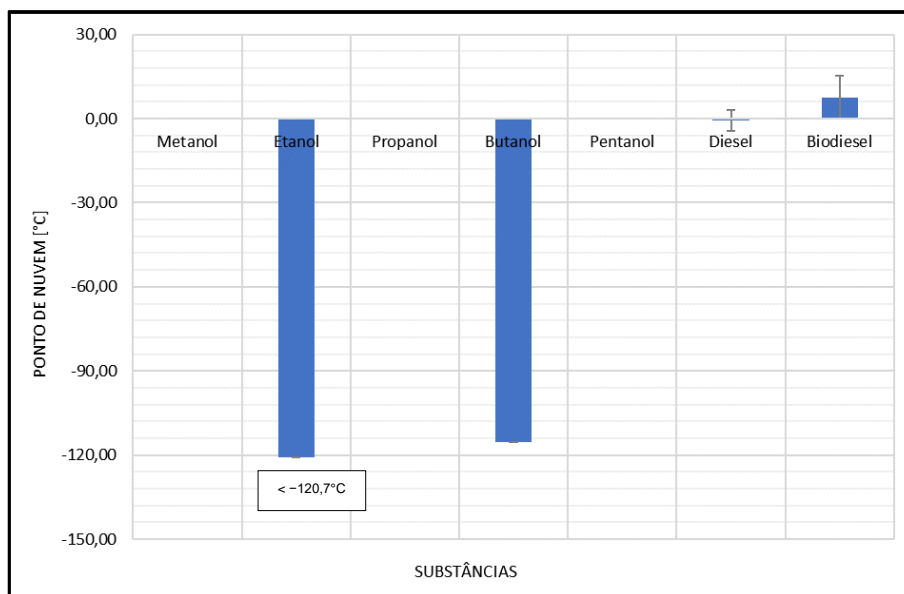


Figura 2.24: Variação do ponto de nuvem por substância

Não foi possível obter muitas informações a respeito desta propriedade. Percebe-se apenas que o etanol possui um valor menor que $-120,7^{\circ}\text{C}$ e que o dos álcoois é negativo, enquanto o do diesel e biodiesel são positivos.

2.4.15 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez, também conhecido como *pour point*, representa a temperatura mais baixa em que um líquido pode escoar à medida que a mistura forma um gel, segundo Pradelle (2017).

A variação do ponto de fluidez pode ser vista na Figura 2.25 abaixo:

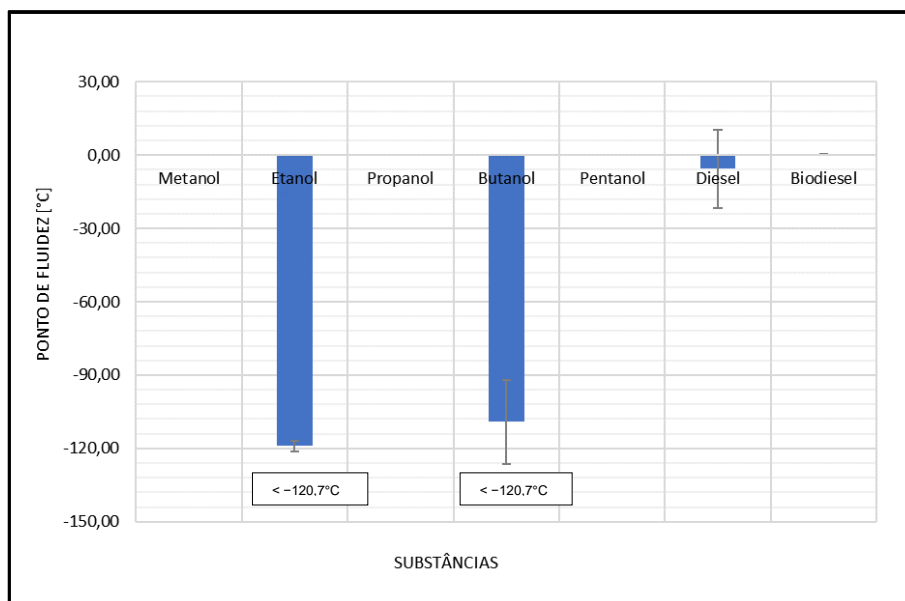


Figura 2.25: Variação do ponto de fluidez por substância

Assim como para o ponto de nuvem, a falta de informações é visível, o que leva a concluir apenas que o ponto de fluidez do diesel é positivo e o do etanol e do butanol é menor que $-120,7^{\circ}\text{C}$.

2.4.16 Lubricidade

Segundo Pradelle (2017), a lubricidade é a propriedade que um combustível possui de lubrificar superfícies metálicas formando pequenos filmes que são de extrema importância para evitar o contato metal-metal que pode levar à formação de pontos geradores de tensões.

De um ponto de vista macroscópico, uma superfície lubrificada apresenta um comportamento quantificado pelo coeficiente de resistência Gu , que é a razão entre a força tangencial e a força normal aplicada. Ela depende diretamente da velocidade relativa entre as superfícies (V), a viscosidade dinâmica do fluido lubrificante (μ) e da força normal aplicada (F_N). Esses três parâmetros são fundamentais para formar o número de Gumber, Gu , a seguir e que varia conforme Figura 2.26:

$$Gu = \frac{V \mu}{F_N} \quad (2.7)$$

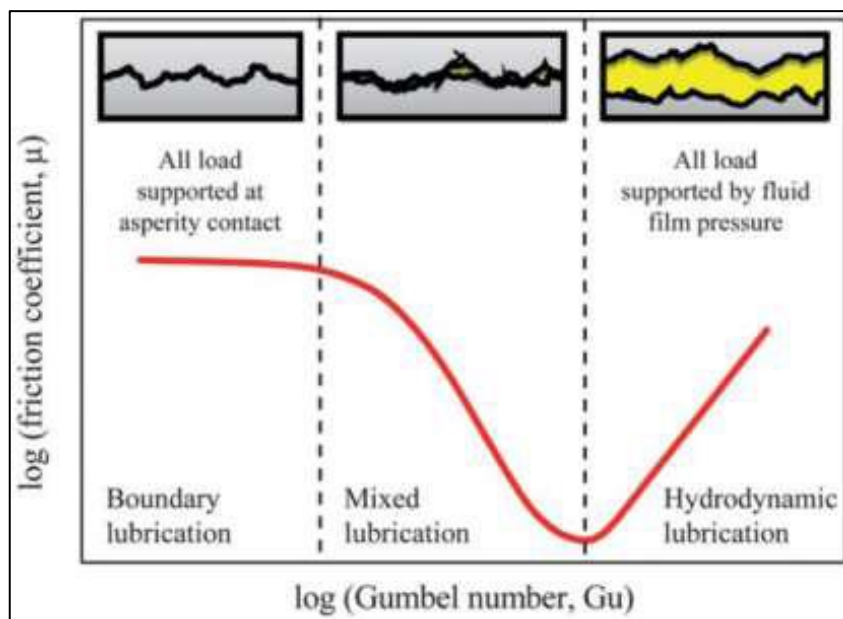


Figura 2.26: Curva de Stribeck mostrando a variação no arrasto (expresso como o coeficiente de atrito) com o número de Gumbel para um contato lubrificado [Andablo-Reyes, 2011 apud Pradelle, 2017]

Na Figura 2.27 apresenta-se a variação da lubricidade por substância.

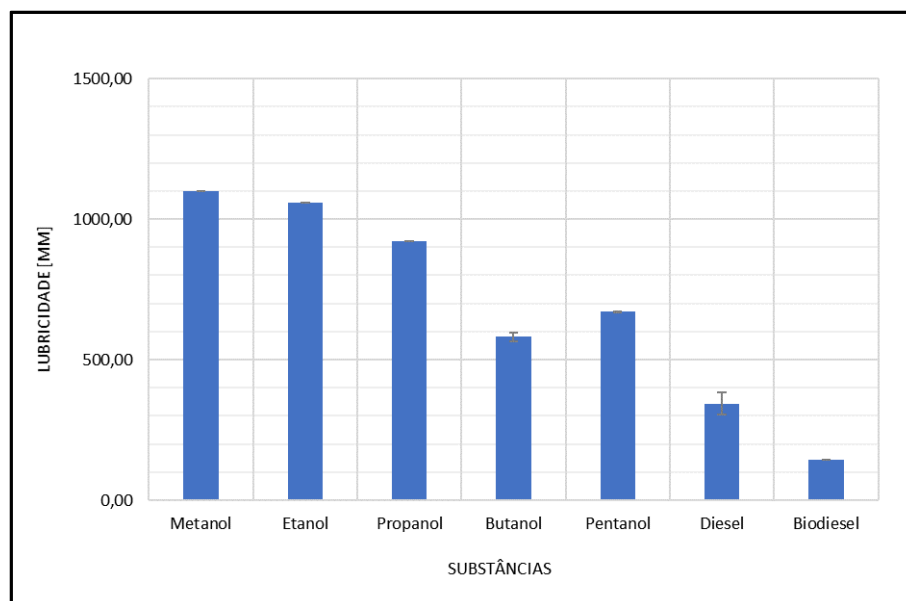


Figura 2.27: Variação da lubricidade por substância

Percebe-se a redução da lubricidade, conforme o aumento da cadeia carbônica, até o butanol (inclusive), visto que, para o pentanol, há um aumento quando comparada à lubricidade do butanol. O diesel e o biodiesel têm lubricidades menores que os cinco (5) álcoois estudados neste manuscrito.

2.4.17 Composição

O oxigênio melhora a combustão do combustível e reduz os níveis de emissão gerados por essa queima. Quanto mais oxigênio presente em algum dos componentes da mistura, mais a combustão será aprimorada. Segundo Pradelle (2017), muitos compostos oxigenados já foram utilizados para qualificar a combustão, porém os mais recorrentes são o biodiesel, os álcoois e os éteres.

A seguir, nas Figuras 2.28, 2.29, 2.30 e 2.31, estão os gráficos de composição por substância de estudo:

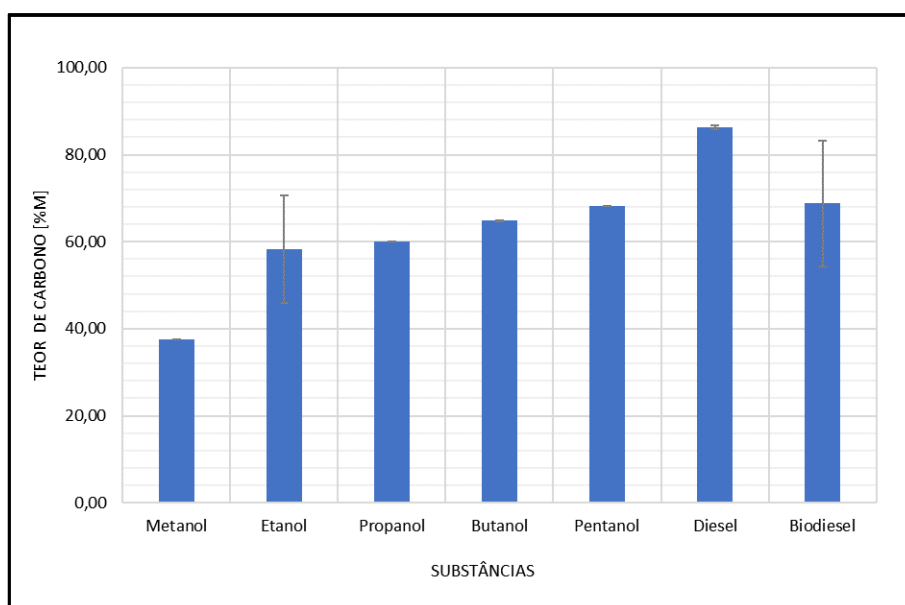


Figura 2.28: Variação do teor de carbono por substância

O percentual em massa de carbono, como é de se esperar, deve aumentar com o aumento da cadeia carbônica, o que realmente acontece na Figura 2.28 acima, porém, os teores de carbono do etanol e do propanol são iguais, o que não é uma verdade de acordo com a teoria, portanto algum valor das referências está destoando um pouco este gráfico e, além disso, isso deve ser função da incerteza da medida do etanol, vide barra de erro.

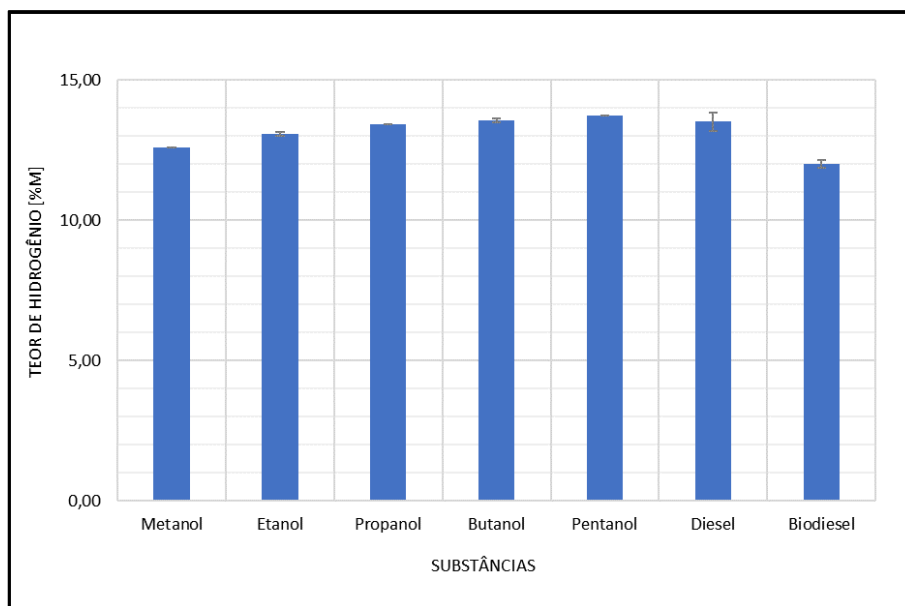


Figura 2.29: Variação do teor de hidrogênio por substância

Já o percentual em massa de hidrogênio aumenta com a cadeia carbônica, para os compostos avaliados, conforme pode-se ver na Figura 2.29.

Segue Figura 2.30 que representa a variação percentual em massa do teor de oxigênio por substância para os compostos avaliados.

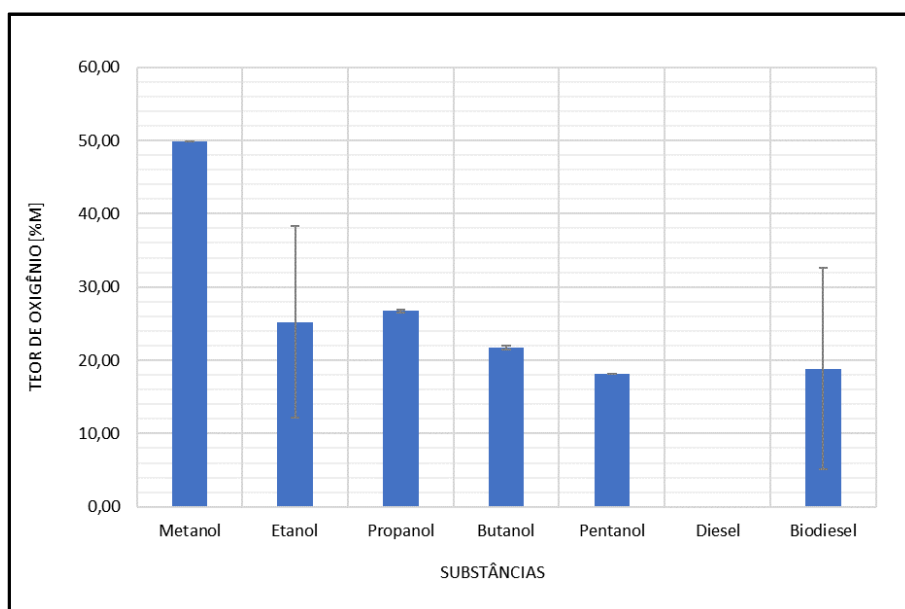


Figura 2.30: Variação do teor de oxigênio por substância

Conforme pode-se analisar pelo gráfico, o metanol possui um alto teor de oxigênio, enquanto os outros possuem teores menores, porém deve-se destacar que

tanto o etanol, quanto o biodiesel possuem desvio-padrões significativos quando comparados às outras substâncias.

Segue Figura 2.31 constando a variação do percentual em massa de enxofre por substância para os compostos avaliados.

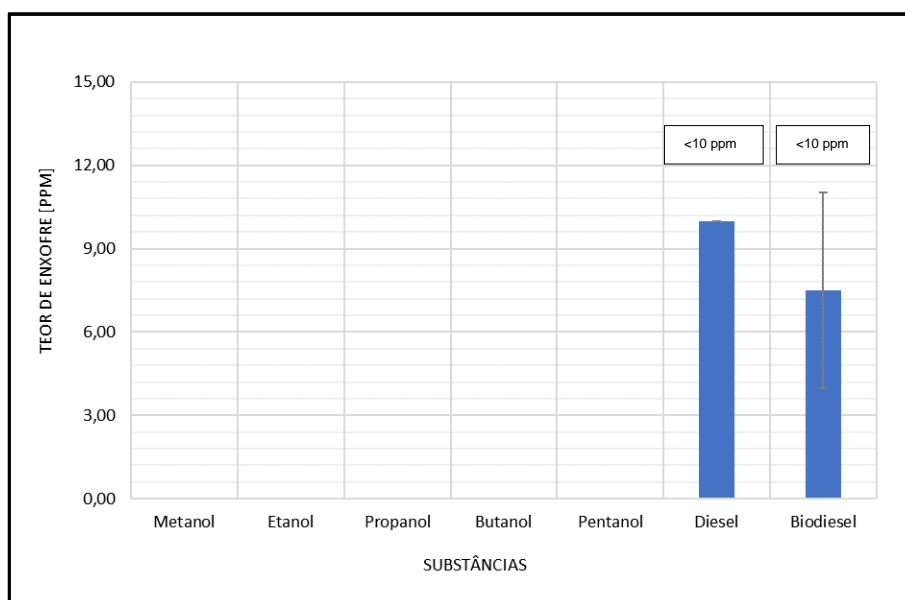


Figura 2.31: Variação do teor de enxofre por substância

Como pode ser notado, os álcoois não têm enxofre em suas fórmulas químicas, o que inviabiliza terem algum teor deste elemento em sua composição. Já o diesel e o biodiesel possuem enxofre em suas fórmulas químicas, porém devido aos valores encontrados durante a revisão bibliográfica, o biodiesel possui um desvio-padrão muito grande quando comparado ao diesel.

2.5 Cálculo das propriedades físico-químicas de misturas

Nas últimas décadas, pesquisadores tem mostrado cada vez mais interesse nas misturas diesel-biodiesel-álcool ou até mesmo na mistura biodiesel-álcool (multi-componente) nos motores à diesel para reduzir a concentração de combustíveis fósseis, conforme Ma (2017).

Ainda segundo Ma (2017), muitos estudos vêm sendo realizados a respeito do emprego de álcoois de cadeia pequena. Pradelle (2017) realizou um trabalho com o objetivo de analisar o etanol em misturas ternárias com diesel e biodiesel (DBE). Seguindo um objetivo semelhante, será investigado, estudado e analisado, nesta monografia, a viabilidade de misturas diesel-biodiesel-pentanol (DBP).

Como o objetivo do trabalho é estudar e simular numericamente misturas ternárias, encontrar o valor das propriedades para a mistura se torna fundamental. Sendo assim, foram encontradas algumas correlações que atendiam a esse propósito.

Algumas propriedades como a densidade, o ponto de ebulição e teor de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre variam linearmente, podendo ser obtidas diretamente através da seguinte fórmula genérica, conforme proposto por Fahim (2010), e apresentado na expressão 2.8:

$$P_{mistura} = \sum_i^n x_{v,i} \times P_i \quad (2.8)$$

onde $P_{mistura}$ é o valor da propriedade da mistura, P_i o valor da propriedade para o componente da mistura i , $x_{v,i}$ é a fração volumétrica do componente i .

No entanto, outras propriedades como viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de fluidez e ponto de nuvem não são lineares devido ao expoente presente na formulação, conforme indicado na expressão 2.9:

$$P_{mistura} = \left(\sum_i^n x_{v,i} \times P_i^a \right)^{1/a} \quad (2.9)$$

onde o valor da constante “a” é $-1/0,06$ para o ponto de fulgor, $1/0,074$ para o ponto de nuvem de Hu-Burns, $1/0,08$ para o ponto de fluidez e, por fim, $1/0,05$ para o ponto de nuvem apresentado por Fahim (2010), conforme será possível ver a seguir.

A correlação para a mistura, com relação ao índice do ponto de fulgor segue a correlação 2.10:

$$PFU_{mistura} = \left(\sum_i^3 x_{v,i} \times PFU_i^{(-1/0,06)} \right)^{-0,06} \quad (2.10)$$

sendo $PFU_{mistura}$ e PFU_i o ponto de fulgor da mistura e do i -ésimo termo, respectivamente.

No entanto, há também para as propriedades à frio, como ponto de nuvem, a equação de Hu-Burns presente em Semwal (1995) e Hu (1970) {apud [Lin (2013)]} e apresentada a seguir (expressão 2.11):

$$PN_{mistura} = \left(\sum_i^3 x_{v,i}^{(1/0,97)} \times PN_i^{(1/0,074)} \right)^{0,074} \quad (2.11)$$

onde $PN_{mistura}$ e PN_i são os pontos de nuvem da mistura e individual, respectivamente e $x_{v,i}$ é a fração volumétrica de cada componente i na mistura.

Já para a mistura relacionada ao ponto de fluidez, que também não é linear, é representada pela seguinte expressão 2.12:

$$PFL_{mistura} = \left(\sum_i^3 x_{v,i} \times PFL_i^{(1/0,08)} \right)^{0,08} \quad (2.12)$$

sendo $PFL_{mistura}$ e PFL_i ponto de fluidez da mistura e do i-ésimo termo, respectivamente.

Com relação a determinação do ponto de nuvem para a mistura, a literatura mostra que essa relação também não é linear, e Fahim (2010) apresenta a seguinte expressão 2.13:

$$PN_{mistura} = \left(\sum_i^3 x_{v,i} \times PN_i^{(1/0,05)} \right)^{0,05} \quad (2.13)$$

sendo $PN_{mistura}$ e PN_i ponto de fluidez da mistura e do i-ésimo termo, respectivamente.

Por outro lado, para o número de cetano, o valor desta propriedade pode ser calculado, segundo Lin (2013) {apud [Benjumea (2008)]}, por meio da correlação 2.14:

$$\ln \gamma_{mistura} = \sum_i^3 x_{v,i} \times \ln \gamma_i + \sum_i^3 \sum_k^3 x_{v,i} \times x_{v,k} \times G_{ik} \quad (2.14)$$

onde $\gamma_{mistura}$ e γ_i são os números de cetano da mistura e dos componentes individuais, respectivamente. G_{ik} representa a interação entre os termos i e k dos componentes da mistura. $G_{ik} = 0$ se $i = k$. Por exemplo, $G_{B-D} = -0,0190$, $G_{D-E} = 1,9848$ e $G_{B-E} = 1,0525$. É importante destacar que, por falta de bibliografia suficiente, será utilizado o mesmo valor de interação entre os componentes, ou seja, tanto o etanol, quanto o metanol, o propanol, o butanol e o pentanol terão os mesmos valores de G_{ik} nas interações com óleo diesel e biodiesel.

Já os limites de inflamabilidade da mistura podem ser obtidos através das correlações 2.15 e 2.16 determinadas pela Lei de Le Châtelier e localizadas em Coronado (2012):

$$LII_{mistura} = \frac{100}{\sum_i^3 \frac{x_{v,i}}{LII_i}} \quad (2.15)$$

$$LSI_{mistura} = \frac{100}{\sum_i^3 \frac{x_{v,i}}{LSI_i}} \quad (2.16)$$

onde $x_{v,i}$ é a proporção volumétrica de cada substância na mistura, em %, de cada componente i da mistura. LII_i , $LII_{mistura}$, LIS_i , $LIS_{mistura}$ são, respectivamente, os limites de inflamabilidade inferior e superior de cada componente e da mistura.

Para a viscosidade cinemática, que apresenta uma formulação diferente das demais pois não é linear, porém também não segue o modelo de Riazi (2005), há uma correlação para a mistura que é descrita pela equação 2.17. No entanto, de acordo com Fahim (2010), ela é especificada apenas para hidrocarbonetos:

$$v_{mistura} = \sum_i^3 x_{v,i} \times \left(\frac{\log_{10} v_i}{3 + \log_{10} v_i} \right) \quad (2.17)$$

sendo $v_{mistura}$ e v_i viscosidade cinemática da mistura e do i -ésimo termo, respectivamente.

Para a viscosidade cinemática, segundo Lederer e Barrufet {apud [Lin (2013)]} pode ser utilizada, a seguinte correlação (expressão 2.18):

$$\begin{aligned} \ln v_{mistura} = & \left(\frac{5,4310 x_{v,D}}{5,4310 x_{v,D} + 2,3068 x_{v,B} + x_{v,A}} \right) \ln v_D \\ & + \left(\frac{2,3068 x_{v,B}}{5,4310 x_{v,D} + 2,3068 x_{v,B} + x_{v,A}} \right) \ln v_B \\ & + \left(\frac{x_{v,A}}{5,4310 x_{v,D} + 2,3068 x_{v,B} + x_{v,A}} \right) \ln v_A \quad (2.18) \end{aligned}$$

onde $x_{v,D}$, $x_{v,B}$ e $x_{v,A}$, $v_{mistura}$, v_D , v_B e v_A são, respectivamente, as frações volumétricas do diesel, biodiesel e do álcool na mistura e as viscosidades cinemáticas da mistura, do diesel, do biodiesel e do álcool.

Será utilizada na correlação para o cálculo da viscosidade cinemática da mistura a correlação 2.18 em detrimento da equação 2.17. Tal escolha se deu porque a eq. 2.17 é especificada para hidrocarbonetos, enquanto a eq. 2.18 é especificada para o diesel.

3 Metodologia

Utilizando-se dos dados obtidos após a revisão bibliográfica, será realizado um estudo numérico sobre misturas diesel-biodiesel-álcool, onde por álcool diz-se desde o metanol até os isômeros do pentanol. O código será validado reproduzindo o trabalho de Lin (2013) sobre misturas diesel-biodiesel-etanol.

Através das correlações e da ferramenta do MATLAB Ternary Plots, será possível obter diagramas ternários para avaliar o impacto do tamanho da cadeia do álcool e definir a composição otimizada das misturas DBP, em termos de ponto de ebulição, ponto de fulgor, número de cetano, densidade, viscosidade cinemática, e teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre.

A fim de dar uma espécie de “nota” aos valores obtidos, foi realizado um cálculo de desejabilidades (d_i) baseando-se no trabalho de Candioti (2014) por um método semelhante a uma matriz de apoio a decisão. Essa espécie de “notas” varia de 0 a 1, sendo 0 a pior e 1 a melhor.

Para calculá-la, utiliza-se um valor inferior L_i (*Lower*) e um valor superior U_i (*Upper*) para definir um intervalo necessário para se classificar as respostas. Quando se desejava maximizar a resposta, seguia-se a correlação 3.1 segundo Candioti (2014):

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{U_i - L_i}\right)^s & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{if } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (3.1)$$

Onde “s” é uma potência denominada peso, que determina o grau de importância de $\hat{y}_i(x)$ ser próximo ao máximo. Foi considerado $s = 0.5$.

Quando se deseja minimizar a resposta, utiliza-se a correlação 3.2:

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 1 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{U_i - \hat{y}_i(x)}{U_i - L_i}\right)^t & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (3.2)$$

Onde “t” é o peso que determina o quão importante é para $\hat{y}_i(x)$ ser próximo do mínimo. Foi considerado $t = 0.5$.

O critério para definir os pesos “s” e “t” tem como objetivo apresentar uma curva mais acentuada nos gráficos facilitando, assim, a visualização.

Quando o valor mais desejável é um valor T_i (Target), utiliza-se a correlação 3.3:

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{bmatrix} 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x)-L_i}{T_i-L_i}\right)^s & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) < T_i \\ 1 & \hat{y}_i(x) = T_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x)-U_i}{T_i-U_i}\right)^t & \text{if } T_i < \hat{y}_i(x) < U_i \\ 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) \geq U_i \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Posteriormente foi calculado uma desejabilidade global (D) seguindo uma média geométrica, conforme Candiotti (2014), visando encontrar qual seria a melhor composição de uma mistura ternária diesel-biodiesel-álcool. A média geométrica (D) é representada pela correlação 3.4:

$$D = (d_1^{r_1} \times d_2^{r_2} \times \dots \times d_n^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (3.4)$$

onde r_i é a importância de cada variável comparada às outras. Foi definido $r_i = 1/5$ para o metanol, etanol, propanol, butanol e o pentanol. No entanto, para os isômeros do pentanol foi considerado $r_i = 1/3$ devido à falta de bibliografia suficiente para encontrar valores de número de cetano e teor de enxofre para eles, considerando apenas as propriedades ponto de fulgor, densidade à 15°C e viscosidade cinemática à 40°C (com exceção do 3-metil-2-butanol onde a viscosidade utilizada era à 30°C). Esses valores foram considerados para obter a média geométrica das funções de desejabilidades individuais.

Considerando a resolução 50/2013 da ANP cujos intervalos para uso do diesel rodoviário estarão presentes com mais detalhes no próximo capítulo, será interessante em termos práticos apenas as situações na qual a desejabilidade global é igual a 1 pois, conforme a correlação 3.4, a global é uma média geométrica das individuais. Portanto, se uma das desejabilidades individuais for abaixo de 1, significa que a mistura não atendeu à resolução da ANP e, por conseguinte, a global não será igual a 1, não tendo importância prática para este trabalho.

Espera-se demonstrar que o pentanol tem um potencial superior para uso em misturas ternárias com óleo diesel e biodiesel quando comparado aos álcoois de menor cadeia carbônica, tanto em termos de propriedades físico-químicas e termodinâmicas, quanto em relação à viabilidade, dando-se destaque para as rotas de obtenção naturais.

Para a melhor composição, será realizado um estudo para saber a viabilidade econômica dessas misturas, com ênfase nas DBP.

4 Resultados

4.1 Replicação do Trabalho de Lin (2013)

Foram realizadas simulações numéricas com o auxílio da ferramenta Ternary Plots do MATLAB, para se obter os diagramas ternários de cinco (5) propriedades, conforme Lin (2013): densidade a 15°C; poder calorífico inferior; viscosidade cinemática a 40°C; número de cetano; e ponto de nuvem (Figura 4.1).

Durante a realização dos diagramas ternários, foram encontrados problemas com as constantes das correlações de Lin (2013) para a viscosidade cinemática e para o número de cetano, visto que anteriormente, em primeira simulação, os diagramas para ambas as propriedades destoaram consideravelmente de seus valores usuais. Logo, foi realizado um trabalho de validação de constantes para se definir quais os valores corretos para as constantes a serem utilizadas nas correlações.

Os valores dados por Lin (2013) eram: $G_{BD} = 15,12$, $G_{DE} = 26,37$ e $G_{BE} = 9,37$ para a correlação do número de cetano da mistura e $\alpha = 6,82$ e $\beta = -0,75$ para a correlação da mistura da viscosidade cinemática.

Foram utilizadas algumas bibliografias daquelas já usadas pelo Lin (2013) como, por exemplo: Alptekin (2008), Benjumea (2008), Kwanchareon (2006), Lapuerta (2009), Shi (2005), Weerachanchai (2009). Com os valores experimentais das misturas dispostos nesses artigos, foi calculado, através das correlações 2.14 para número de cetano e 2.18 para viscosidade cinemática, os valores teóricos com base nos valores individuais dos componentes da mistura. Posteriormente, calculou-se o desvio-padrão para analisar o quanto o valor teórico destoava do experimental. Além disso, para se encontrar o valor correto dessas constantes, foram implementadas duas rotinas MATLAB, presentes no apêndice C deste relatório. E, finalmente, utilizou-se os valores encontrados nessas rotinas para conferir se os novos valores atendiam ao problema.

Então, ao final do trabalho de validação das constantes ficou: $G_{BD} = -0,0190$, $G_{DE} = 1,9848$ e $G_{BE} = 1,0525$ para a correlação do número de cetano da mistura e $\alpha = 5,4310$ e $\beta = 2,3068$ para a correlação da mistura da viscosidade cinemática.

Foram obtidos os seguintes gráficos, respectivamente, conforme descrito acima:

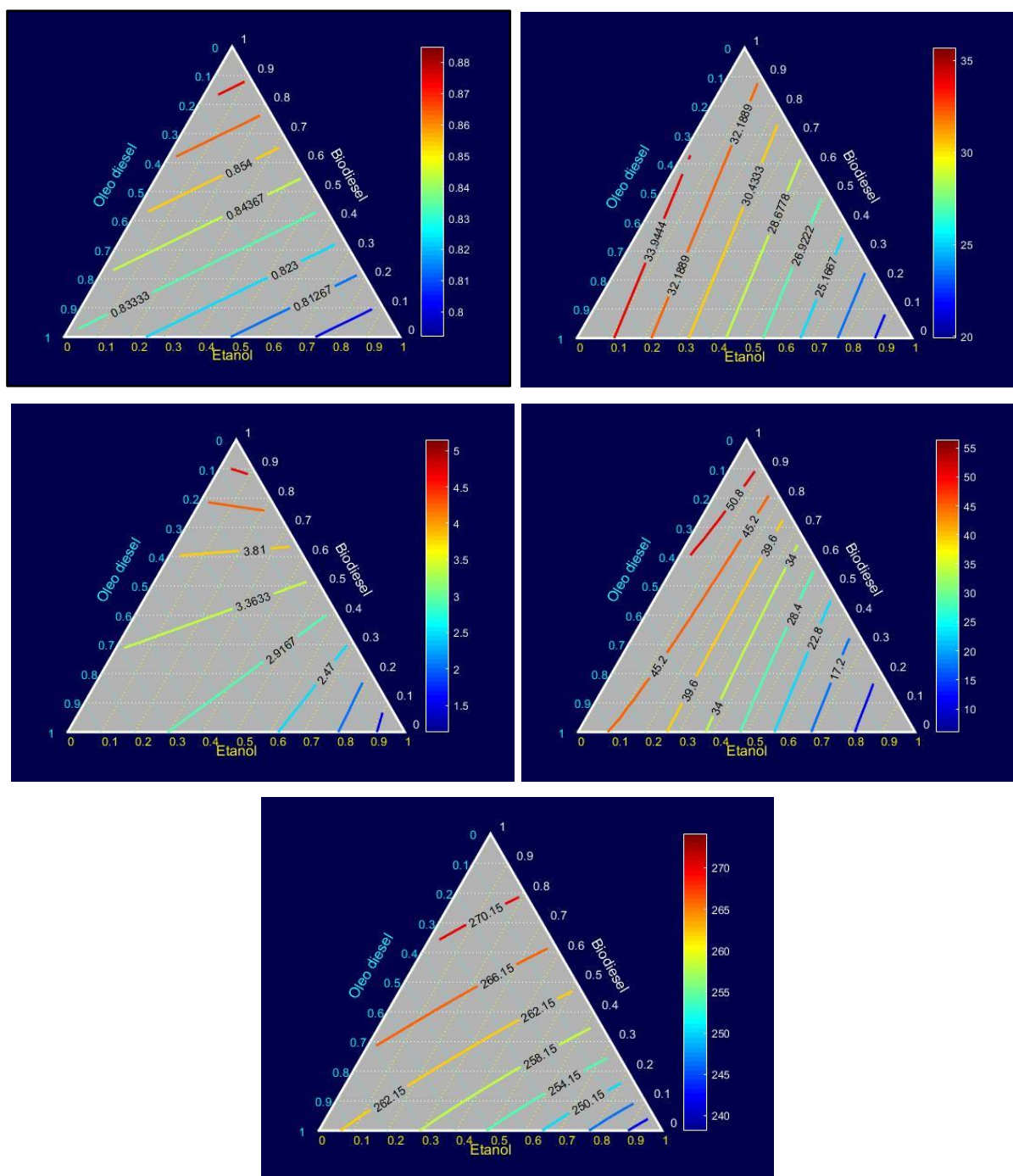


Figura 4.1: Diagramas ternários (da esquerda para a direita) da densidade a 15°C, do poder calorífico inferior, da viscosidade cinemática a 40°C, do número de cetano e do ponto de nuvem para replicação do trabalho de Lin (2013)

A partir da Figura 4.1, pelo comportamento das isolinhas, observa-se: a densidade diminui com o aumento da concentração de óleo diesel e com o aumento da concentração do etanol; o poder calorífico inferior diminui com o aumento da concentração de etanol e diminui com a concentração de biodiesel; a viscosidade cinemática diminui com a concentração de biodiesel e diminui com o aumento da concentração de etanol;

o número de cetano varia de forma semelhante ao poder calorífico inferior; e o ponto de nuvem varia semelhantemente à densidade.

Segue abaixo o diagrama ternário com os resultados encontrados por Lin (2013) em seu artigo:

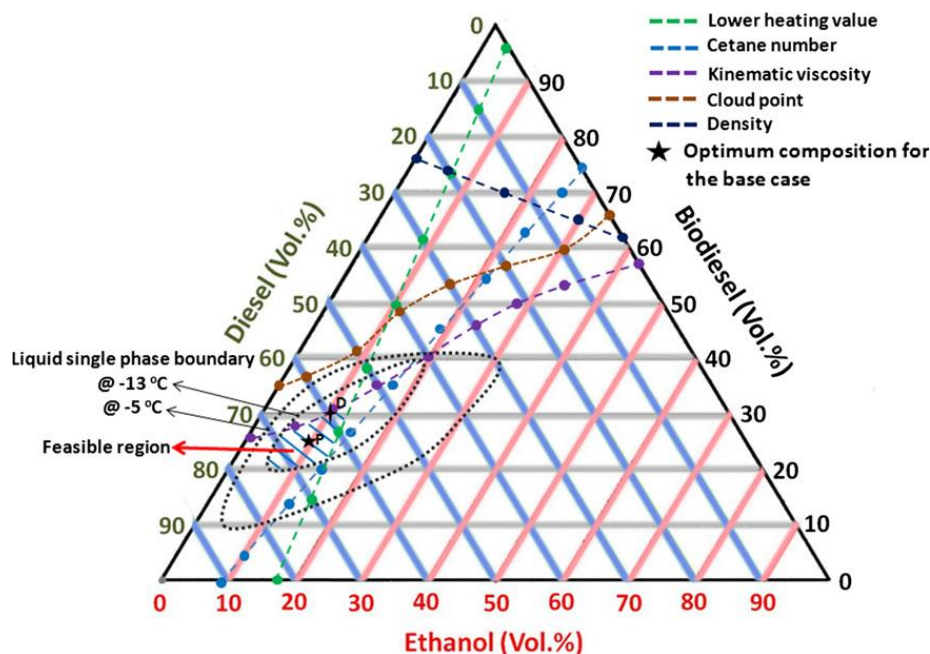


Figura 4.2: Diagrama ternário de misturas DBE regulares

Comparando as Figuras 4.1 e 4.2, fica claro que os gráficos da densidade a 15°C, do poder calorífico inferior, da viscosidade cinemática à 40°C, do número de cetano e do ponto de nuvem, da Figura 4.1 têm um comportamento similar às isolinhas presentes na Figura 4.2.

4.2 Diagramas ternários das misturas diesel-biodiesel-álcool

4.2.1 Ponto de ebulição [K]

Seguem abaixo os diagramas para misturas ternárias entre diesel, biodiesel e metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, para o ponto de ebulição:

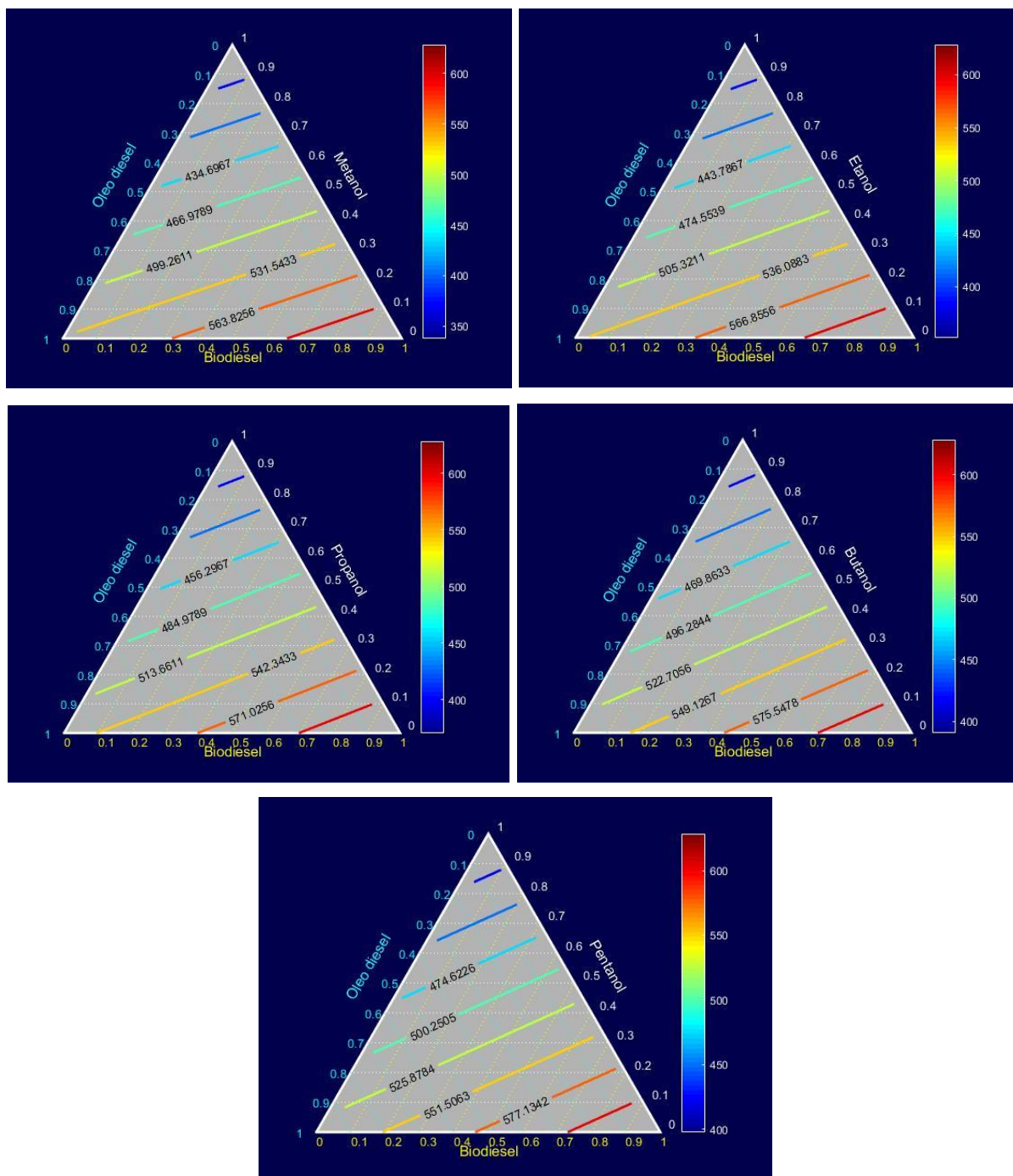


Figura 4.3: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de ebulição [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

A partir da Figura 4.3 acima, observa-se que o ponto de ebulição aumenta com o aumento da cadeia carbônica dos álcoois, o que é bom, já que ao aumentar a cadeia carbônica, aumenta-se a temperatura na qual a mistura, em fase líquida, começa a entrar em fase de evaporação. Com isso, a mistura acaba demorando mais para entrar em combustão, o que é positivo para a eficiência do motor.

4.2.2 Ponto de Fulgor [K]

Seguem abaixo os diagramas para misturas ternárias entre diesel, biodiesel e metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, para o ponto de fulgor:

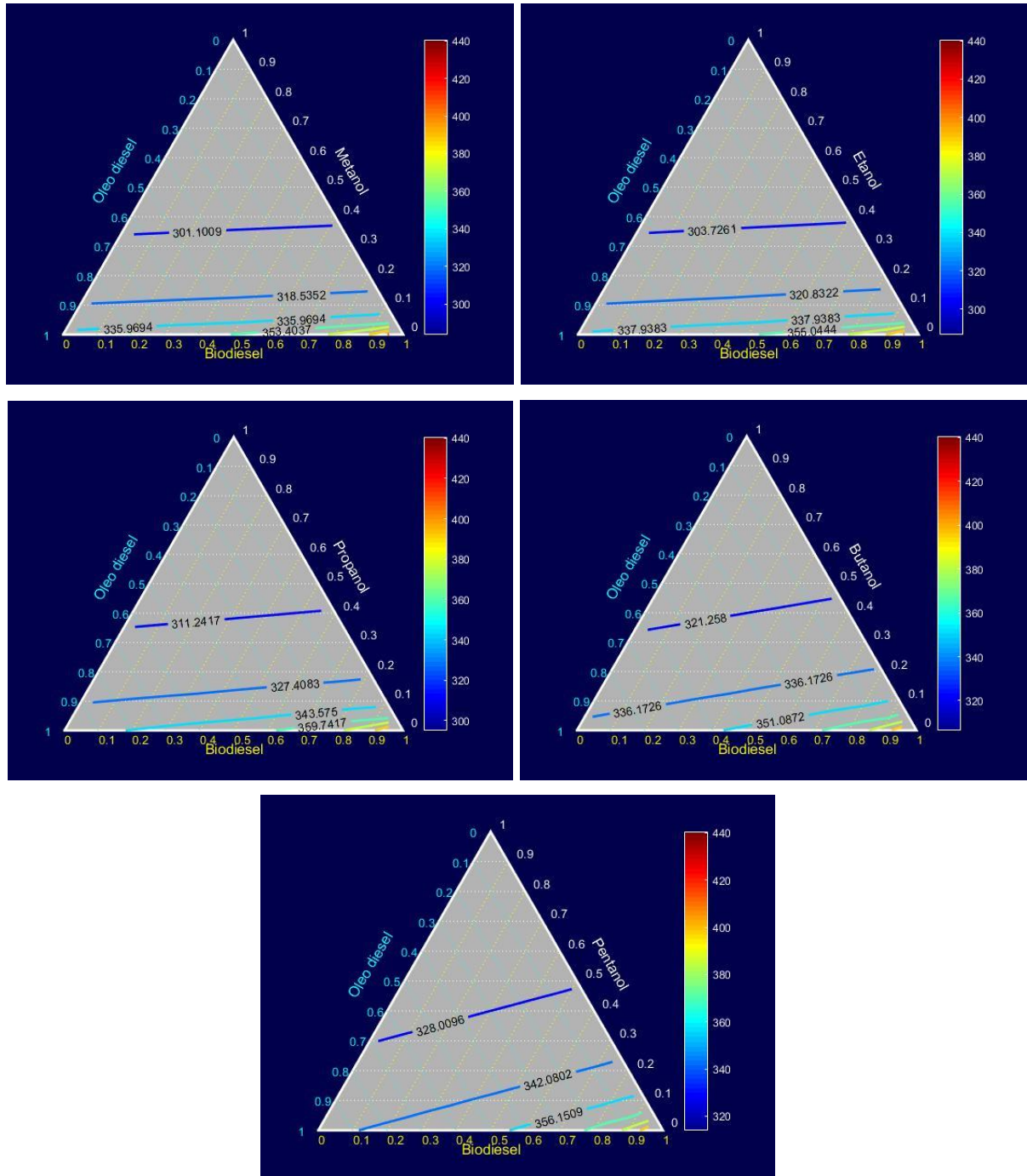


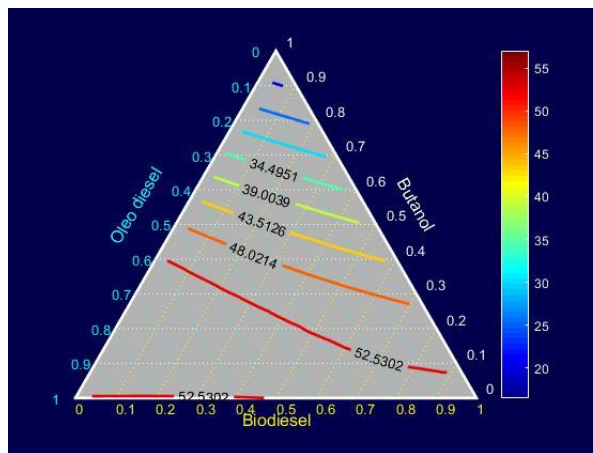
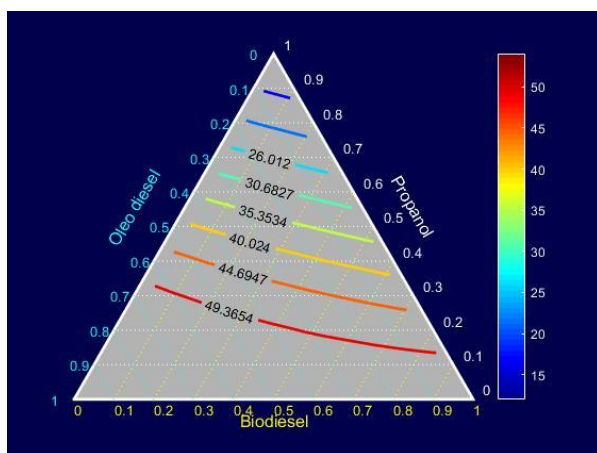
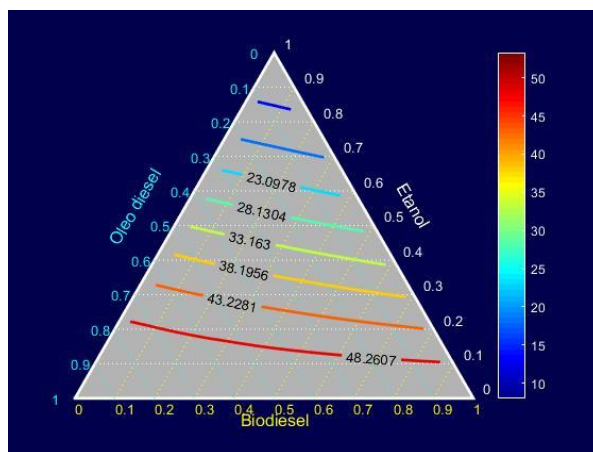
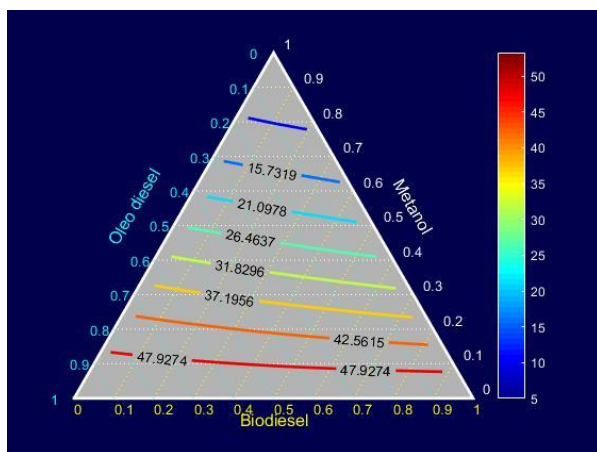
Figura 4.4: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de fulgor [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

Sabendo que, de acordo com a ANP (Resolução ANP N°50/2013), o valor mínimo para o ponto de fulgor é $T_{min}^{PF} = 38^{\circ}\text{C} = 311,15\text{ K}$ e analisando os diagramas acima,

observa-se que há misturas com valores maiores que esse mínimo e que o ponto de fulgor aumenta à medida que aumenta a concentração de diesel e diminui a do álcool na composição da mistura. Além disso, fica claro que com o aumento da cadeia carbônica, há um aumento da temperatura de ponto de fulgor, o que é positivo, pois, por motivos de segurança, aumenta a temperatura na qual uma chama momentânea aparece na superfície da mistura.

4.2.3 Número de Cetano [-]

Seguem abaixo os diagramas para misturas ternárias entre diesel, biodiesel e metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, para o número de cetano:



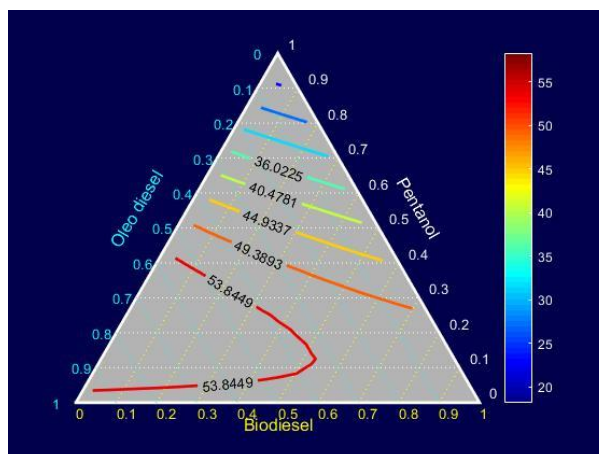


Figura 4.5: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do número de cetano [-] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

Tendo em vista que, segundo a Resolução ANP nº50/2013, o valor mínimo, para o número de cetano para diesel S10, é $\gamma_{min}^{NC} = 48$, constata-se que, através da Figura 4.5, há misturas que possuem valores de cetano superiores à esse mínimo e, também, que o número de cetano aumenta com o aumento da cadeia carbônica dos álcoois, o que é bom, já que ele representa a qualidade da ignição do combustível, levando, assim, ao atraso na explosão do motor e, com isso, aumentando a sua eficiência.

Além disso, o pentanol apresenta um comportamento não monotônico, ou seja, não uniforme em sua isolinha de $\gamma = 53,8449$. Esse comportamento implica que um maior número de diferentes composições de mistura apresente esse valor para o número de cetano. O que é um ponto positivo, já que este valor pode ser considerado alto para tal propriedade.

4.2.4 Densidade à 15°C [kg/m³]

Seguem abaixo os diagramas para misturas ternárias entre diesel, biodiesel e metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, para a densidade à 15°C:

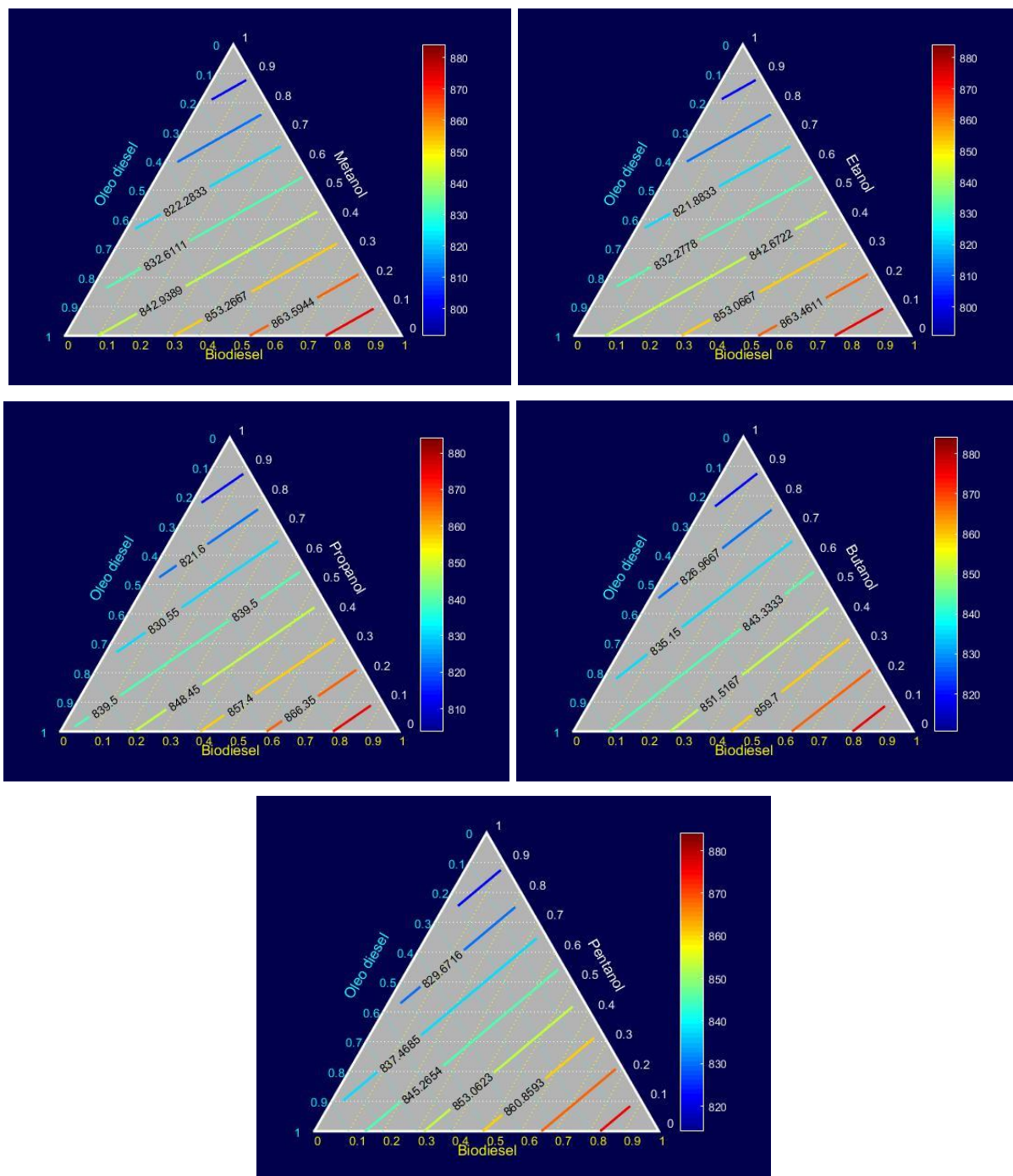


Figura 4.6: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) da densidade $[\text{kg/m}^3]$ à 15°C da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

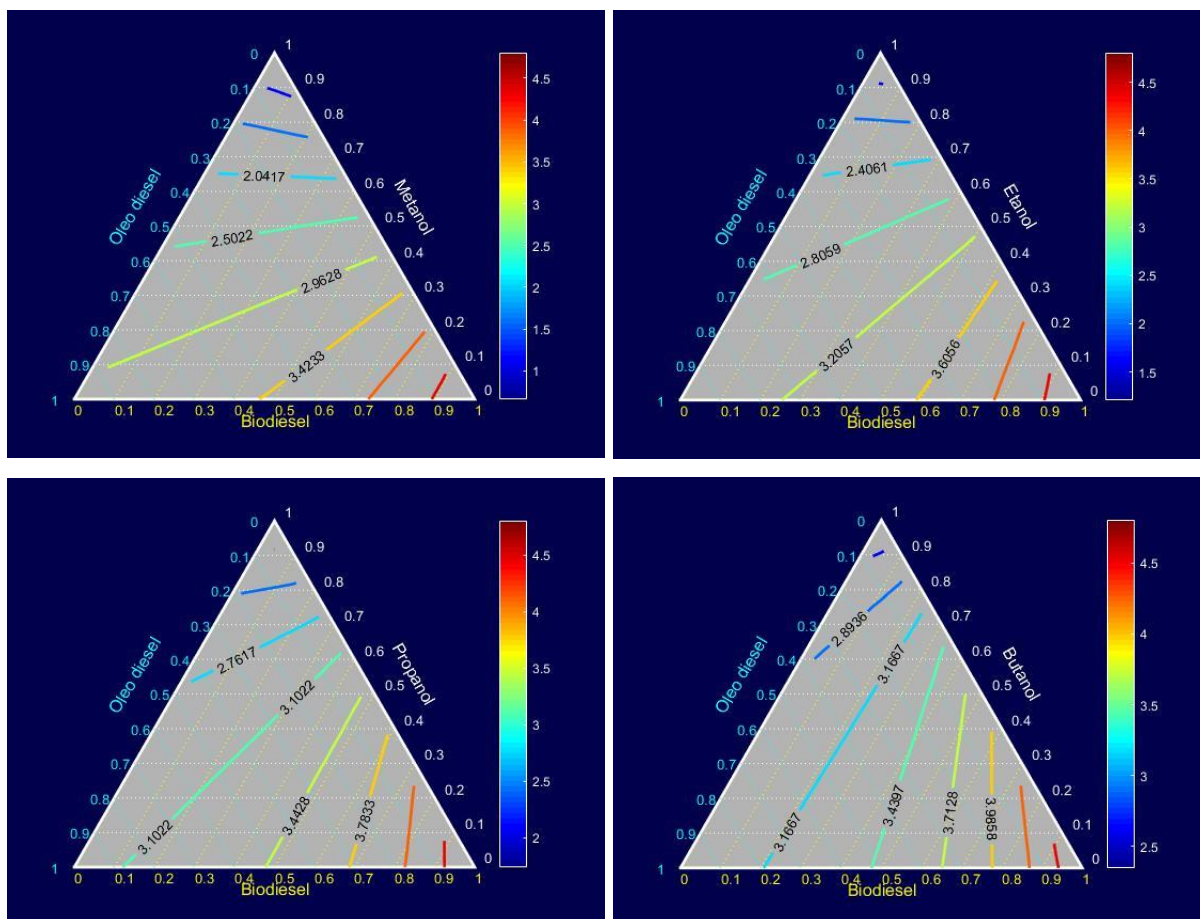
Levando em conta que, segundo a Resolução nº50/2013 da ANP, a faixa de valores de densidade que, tanto cada substância quanto a mistura, deve pertencer é $815 \leq \rho_{\text{mistura}} \leq 850 \text{ kg/m}^3$, fica claro, pela Figura 4.6, que há misturas com valores de densidade compreendidos nessa faixa.

4.2.5 Limite de Inflamabilidade Inferior e superior [%]

Conforme tabela do Apêndice A deste manuscrito, não foi possível encontrar nas bibliografias utilizadas valores para os limites inferiores e superiores de inflamabilidade do biodiesel, tornando o domínio acessível restrito a mistura binária diesel-etanol, portanto inviabilizando a construção de um diagrama ternário com os dados disponíveis na bibliografia utilizada.

4.2.6 Viscosidade Cinemática à 40°C [cSt]

Seguem abaixo os diagramas para misturas ternárias entre diesel, biodiesel e metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, para a viscosidade cinemática à 40°C:



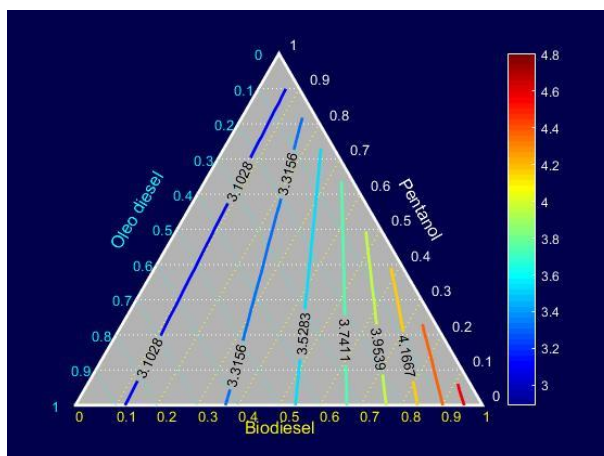


Figura 4.7: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) da viscosidade cinemática [cSt] à 40°C da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

Levando em consideração a Resolução 50/2013 da ANP, a faixa de valores à qual a viscosidade que, cada substância quanto a mistura, tem que pertencer é $2,0 \leq \nu_{mistura} \leq 4,5$. Torna-se evidente pela Figura 4.7 acima, que há misturas que atendem à essa restrição.

Além do mais, percebe-se que a viscosidade aumenta não linearmente com o aumento da cadeia carbônica conforme tabela do Apêndice A. Isso é ruim para a eficiência do motor, visto que um aumento na viscosidade gera um atraso no escoamento da mistura, interferindo negativamente na ignição ao diminuir a vazão de combustível injetada na câmara. Em contrapartida, comparando com trabalho de Pradelle (2017), isso resolve parcialmente os problemas de vazamento encontrados com o etanol em sua tese.

4.2.7 Ponto de Nuvem [K]

Não foi possível construir um diagrama ternário devido à falta de dados na bibliografia utilizada para os valores do ponto de nuvem do metanol e do pentanol.

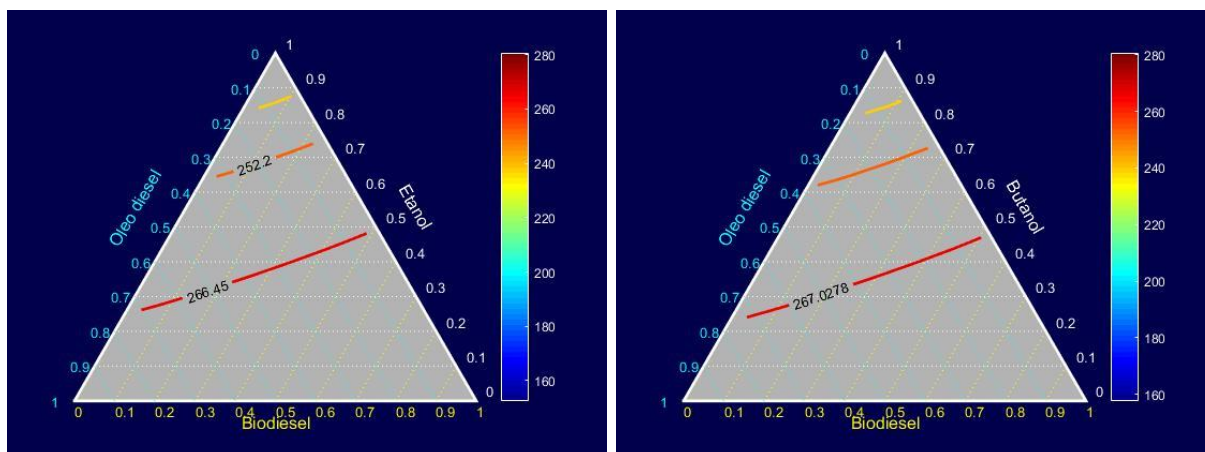


Figura 4.8: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de nuvem [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

No entanto, comparando a mistura envolvendo etanol com a que possui butanol e, com o auxílio da tabela presente no Apêndice A deste manuscrito, a do butanol se destaca por ser uma mistura com maior ponto de nuvem, permitindo assim que a mistura com o butanol demore mais a cristalizar, o que é bom, visto que, para manter uma eficiência alta na combustão, prefere-se evitar que o combustível se solidifique no processo.

4.2.8 Ponto de Fluidez [K]

Não foi possível construir um diagrama ternário, devido à falta de dados na bibliografia utilizada para os valores do ponto de fluidez do metanol e do pentanol.

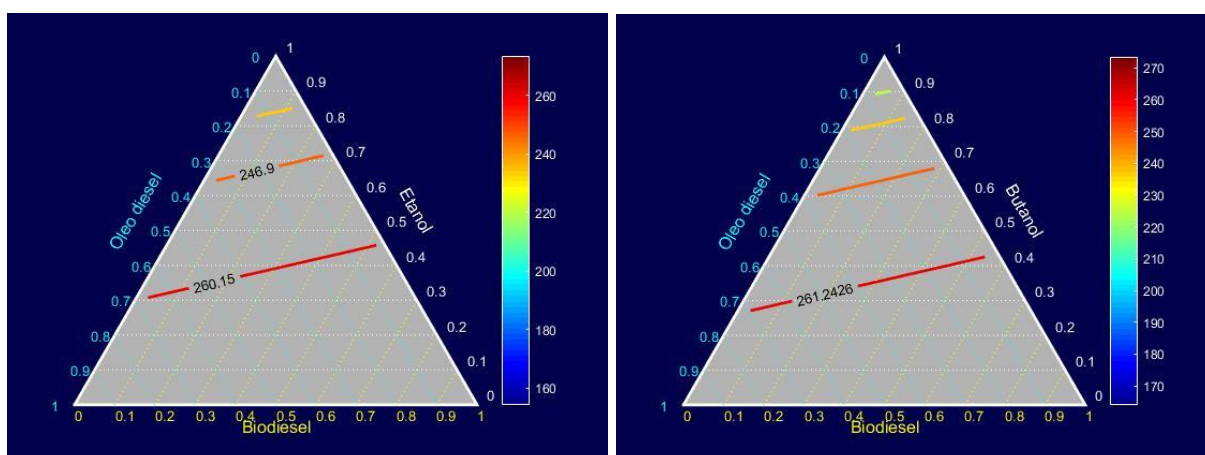


Figura 4.9: Diagrama ternário (da esquerda para a direita) do ponto de fluidez [K] da mistura diesel-biodiesel com metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol

No entanto, comparando a mistura envolvendo etanol com a que possui butanol e, com o auxílio da tabela presente no Apêndice A deste manuscrito, a do butanol se destaca por ser uma mistura com maior ponto de fluidez, permitindo assim que a mistura com o butanol demore mais a formar um gel, o que é bom, visto que, para manter uma eficiência alta na combustão, prefere-se evitar que o combustível se transforme, aos poucos, em gel no processo.

4.2.9 Teor de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Enxofre [%m]

O teor de carbono aumenta com a cadeia carbônica do álcool, visto que ao aumentar essa cadeia, aumenta-se o número de carbonos nela.

O teor de hidrogênio aumenta com a cadeia carbônica, visto que ao aumentar essa cadeia, aumenta-se a quantidade de hidrogênios nela. Com o auxílio da tabela do Apêndice A deste manuscrito, fica mais fácil perceber que o teor de hidrogênio diminui conforme o aumento da cadeia.

O teor de oxigênio diminui com o aumento da cadeia carbônica do álcool, porque à medida que se aumenta o tamanho da cadeia e mantém-se constante o número de oxigênio, seu teor diminui.

Quanto ao teor de enxofre, os diagramas ternários são iguais para os cinco álcoois porque qualquer álcool existente não possui enxofre em sua fórmula química, restando ao diesel e ao biodiesel serem responsáveis pelo teor de enxofre apresentado nas misturas. Além disso, deve-se destacar que, segundo a resolução ANP 50/2013, os valores dessa propriedade devem ser menores que 10%, ou seja, $\%C_{m\acute{a}x}^{TE} = 10\%$.

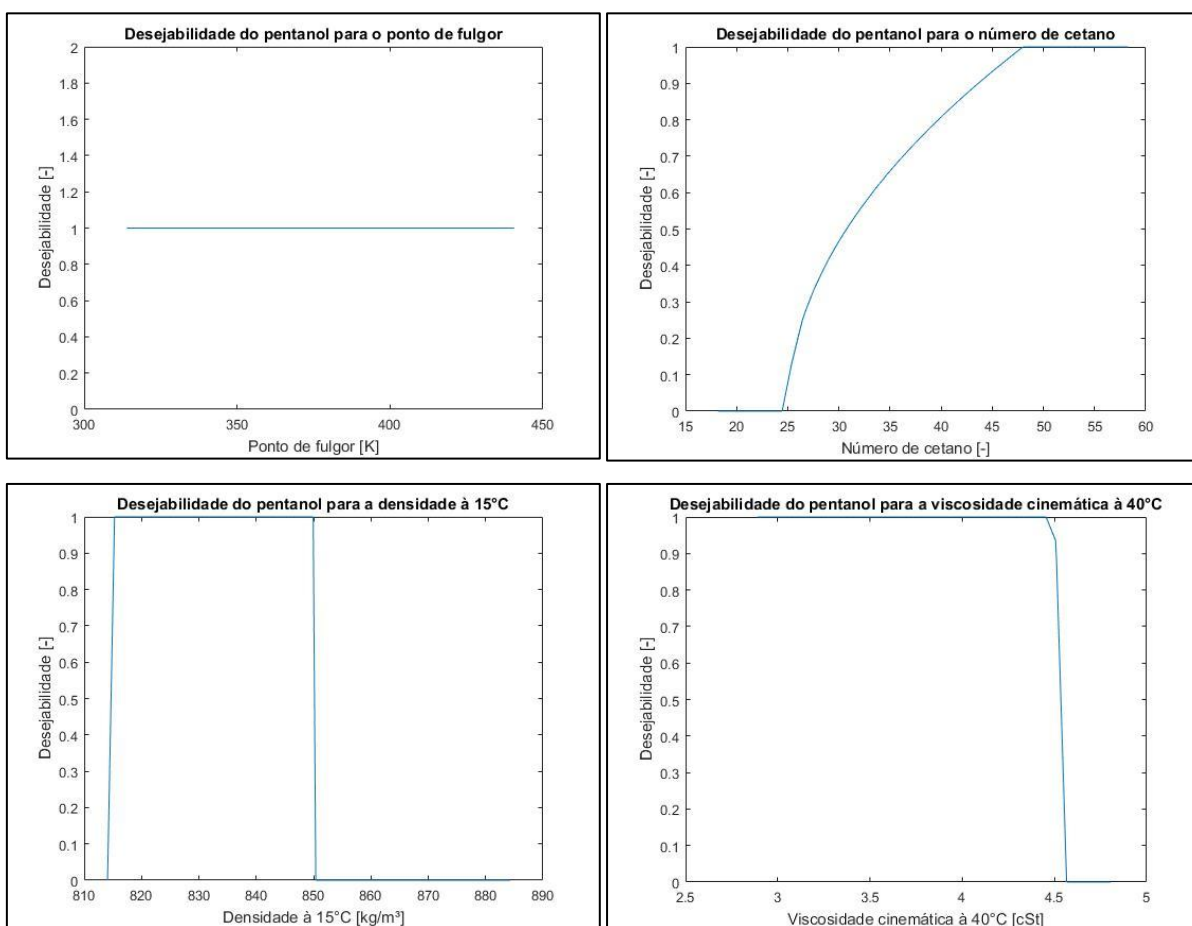
4.3 Cálculo das funções desejabilidades

A partir desse critério obteve-se as funções desejabilidades individuais das misturas, presentes na metodologia deste relatório. Os limites superiores e inferiores junto com os valores target, encontrados nas correlações 3.1 para o ponto de fulgor e o número de cetano, 3.2 para o teor de enxofre e 3.3 para a densidade à 15°C e a viscosidade cinemática à 40°C, foram obtidos através da resolução ANP 50/2013. Esses limites (L_i, U_i) e os valores target (T_i, T_{i-1}, T_{i-2}) encontram-se na tabela a seguir:

Tabela 4.1: Tabela com os valores limites (inferiores e superiores) e os valores target para o cálculo da desejabilidade

Tabela de Valores dos Limites Inferiores, Target e Superiores		Li	Ti_1	Ti	Ti_2	Ui
Pentanol	Ponto de Fulgor [K]	311,15	-	303,15	-	-
	Número de Cetano [-]	48	-	25	-	-
	Densidade à 15°C [kg/m³]	814,7	815	-	850	850,3
	Viscosidade Cinemática à 40°C [cSt = mm²/s]	1,95	2	-	4,5	4,55
	Teor de Enxofre [%]	-	-	11	-	10

Seguem abaixo as imagens com os resultados desejados, de ponto de fulgor, número de cetano, densidade, viscosidade cinemática e teor de enxofre, para o pentanol de forma que os gráficos ficassem semelhantes aos de Candiotti (2014):



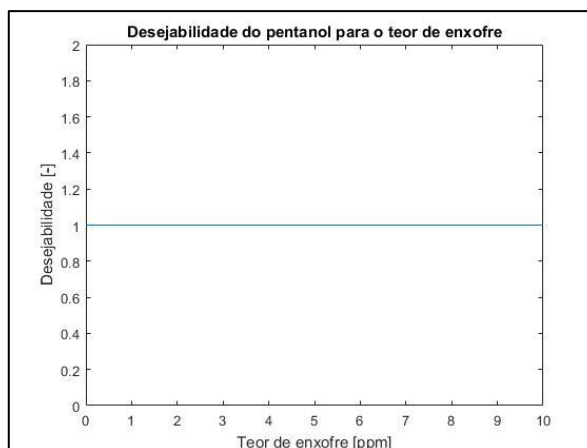


Figura 4.10: Valores (da esquerda para a direita) das desejabilidades globais para o pentanol

Os gráficos das desejabilidades acima da Figura 7.16 ficaram semelhantes aos apresentados por Candiotti (2014). Pode-se ver que o pentanol se mostrou um componente vantajoso nas misturas, visto que o ponto de fulgor calculado para as misturas ternárias deu maior que o mínimo obrigatório pela resolução ANP 50/2013. O número de cetano apresentou um bom resultado com muitos valores com nota máxima, assim como a densidade a 15°C, a viscosidade cinemática a 40°C e o teor de enxofre, que retornou sempre valores com nota máxima, já que a resolução ANP determinava um máximo e ele sempre se mantinha abaixo dele na mistura.

Os valores da tabela seguir representam as concentrações de diesel, biodiesel e pentanol que resultaram em desejabilidade global igual a 1, calculada através da correlação 3.4 da metodologia.

Tabela 4.2: Tabela com as concentrações de diesel, biodiesel e pentanol que resultaram em uma desejabilidade igual a 1

%Diesel	%Biodiesel	%Pentanol	Desejabilidade
100%	0%	0%	1,0000
25%	35%	40%	1,0000
25%	40%	35%	1,0000
30%	25%	45%	1,0000
30%	30%	40%	1,0000
30%	35%	35%	1,0000
30%	40%	30%	1,0000
35%	20%	45%	1,0000
35%	25%	40%	1,0000
35%	30%	35%	1,0000
35%	35%	30%	1,0000

40%	10%	50%	1,0000
40%	15%	45%	1,0000
40%	20%	40%	1,0000
40%	25%	35%	1,0000
40%	30%	30%	1,0000
40%	35%	25%	1,0000
45%	5%	50%	1,0000
45%	10%	45%	1,0000
45%	15%	40%	1,0000
45%	20%	35%	1,0000
45%	25%	30%	1,0000
45%	30%	25%	1,0000
45%	35%	20%	1,0000
50%	0%	50%	1,0000
50%	5%	45%	1,0000
50%	10%	40%	1,0000
50%	15%	35%	1,0000
50%	20%	30%	1,0000
50%	25%	25%	1,0000
50%	30%	20%	1,0000
55%	0%	45%	1,0000
55%	5%	40%	1,0000
55%	10%	35%	1,0000
55%	15%	30%	1,0000
55%	20%	25%	1,0000
55%	25%	20%	1,0000
55%	30%	15%	1,0000
60%	0%	40%	1,0000
60%	5%	35%	1,0000
60%	10%	30%	1,0000
60%	15%	25%	1,0000
60%	20%	20%	1,0000
60%	25%	15%	1,0000
60%	30%	10%	1,0000
65%	0%	35%	1,0000
65%	5%	30%	1,0000
65%	10%	25%	1,0000
65%	15%	20%	1,0000
65%	20%	15%	1,0000
65%	25%	10%	1,0000
70%	0%	30%	1,0000
70%	5%	25%	1,0000
70%	10%	20%	1,0000

70%	15%	15%	1,0000
70%	20%	10%	1,0000
70%	25%	5%	1,0000
75%	0%	25%	1,0000
75%	5%	20%	1,0000
75%	10%	15%	1,0000
75%	15%	10%	1,0000
75%	20%	5%	1,0000
75%	25%	0%	1,0000
80%	0%	20%	1,0000
80%	5%	15%	1,0000
80%	10%	10%	1,0000
80%	15%	5%	1,0000
80%	20%	0%	1,0000
85%	0%	15%	1,0000
85%	5%	10%	1,0000
85%	10%	5%	1,0000
85%	15%	0%	1,0000
90%	0%	10%	1,0000
90%	5%	5%	1,0000
90%	10%	0%	1,0000
95%	0%	5%	1,0000
95%	5%	0%	1,0000

Como apresentado na tabela acima, nota-se que há diversas misturas com desejabilidade 1, portanto, todas elas se comportam como potenciais misturas ternárias a serem utilizadas.

Vale a pena ressaltar que a rotina MATLAB retorna a última composição com desejabilidade que atende os critérios de concentração do pentanol na mistura maior que 1% e a das outras substâncias, diesel e biodiesel, não nulas. Além disso, como é possível ver na tabela 4.3 do capítulo 4.4, dentre as substâncias puras, o diesel é aquele com menor custo por litro. Em função disso, por um viés financeiro, a mistura mais viável, dentre as apresentadas na tabela 4.2 acima, é aquela com composição de diesel maior, ou seja, 90% de diesel, 5% de biodiesel e 5% de pentanol.

O diagrama ternário abaixo foi realizado com todas as desejabilidades globais calculadas

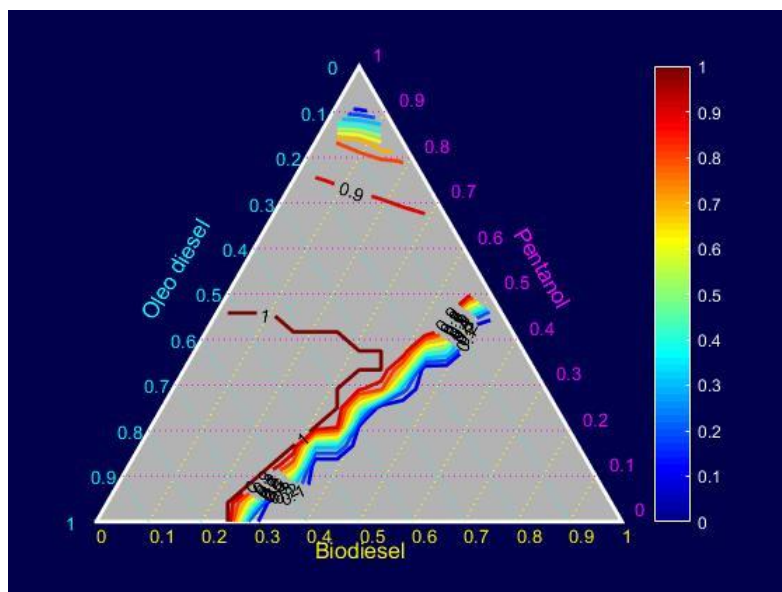
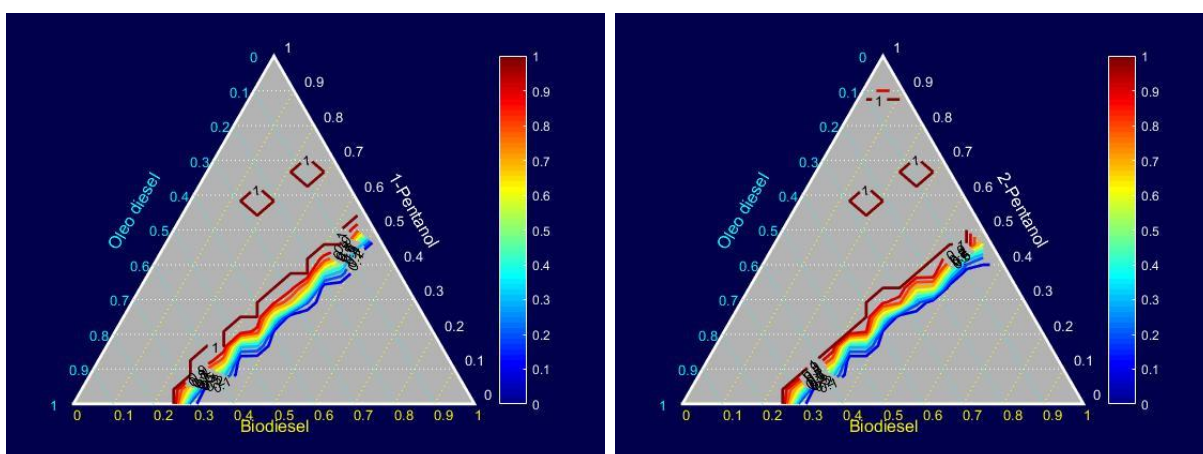


Figura 4.11: Diagrama ternário das desejabilidades do pentanol

Como pode ser visto na Figura 4.11 acima, muitas misturas do canto inferior esquerdo têm desejabilidade 1 e são potenciais candidatos para atender as normas da resolução 50/2013 da ANP. Além disso, à medida que se aumenta a concentração de diesel na mistura ternária, em geral, aumentam-se as “notas”, ou seja, cada vez mais o valor da desejabilidade global se aproxima de 1.

Foi realizado também os diagramas ternários das desejabilidades dos isômeros do pentanol que se encontram a seguir na seguinte ordem: 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol e 3-metil-2-butanol.



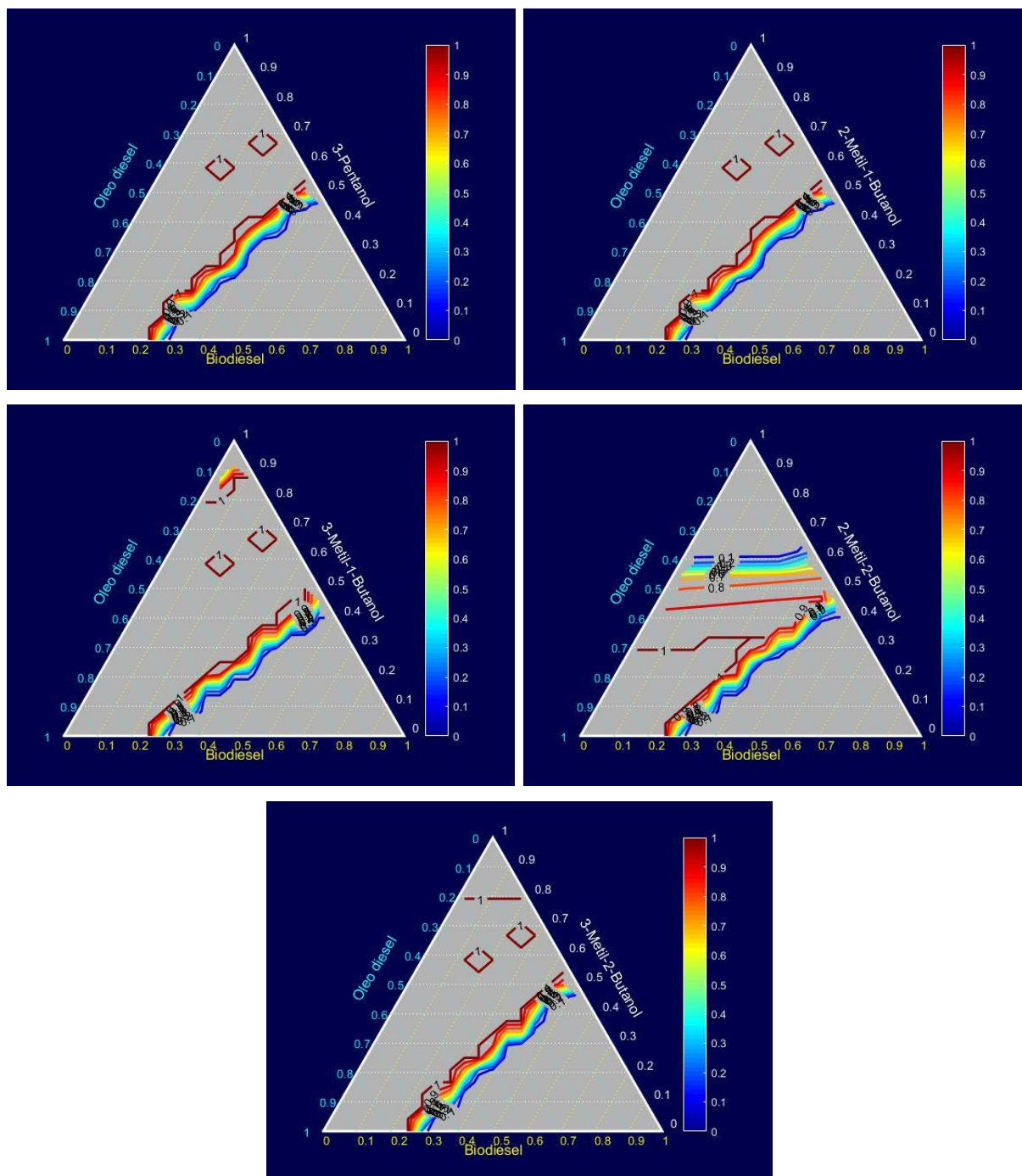


Figura 4.12: Diagramas ternários dos isômeros do pentanol: 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol e 3-metil-2-butanol

Para os sete isômeros presentes acima, deve-se frisar que por falta de informações, não foi possível incluir na desejabilidade global o número de cetano e do teor de enxofre. Desses, o número de cetano tem um grande impacto no valor da desejabilidade e na análise a ser feita, visto que o número de cetano é uma propriedade físico-química fundamental nos estudos sobre combustíveis. Além disso, por falta de bibliografia suficiente, foi utilizado, para o 3-metil-2-butanol, um valor de viscosidade

cinemática à 30°C, enquanto para os outros foram utilizados valores dessa propriedade à 40°C.

As isolinhas de desejabilidades (linhas traçadas nos diagramas da Figura 4.12 acima) representam diversas misturas que se encontram naquela linha e que possuem o valor da desejabilidade com o número escrito em cima. No caso das isolinhas de desejabilidade 1, todas as misturas que estejam sobre essa linha são potenciais misturas a serem testadas e utilizadas. As isolinhas onde a desejabilidade cai localmente são aquelas que uma pequena alteração na concentração das misturas, pode levar a uma queda do valor da desejabilidade.

Comparando-se os diagramas ternários da Figura 4.12 acima, pode-se concluir que o 1-pentanol, o 3-pentanol e o 2-metil-1-butanol oferecem uma menor quantidade de misturas que o resto dos isômeros, já que ambos não possuem uma isolinha de desejabilidade 1 na parte superior do diagrama. O 2-pentanol, o 3-metil-1-butanol, o 2-metil-2-butanol e o 3-metil-2-butanol oferecem uma maior quantidade de potenciais misturas, porém dentre eles, a opção mais viável, de um ponto de vista financeiro, visto que o litro do diesel é mais barato que o do pentanol, seria o 2-metil-2-butanol por possuir uma isolinha de desejabilidade 1 envolvendo maiores concentrações de diesel e a menos viável seria a do 2-pentanol, pois sua isolinha de desejabilidade 1, na parte superior do diagrama, está subindo com a concentração do isômero do pentanol.

Ademais, comparando o diagrama ternário do 2-metil-2-butanol, presente na Figura 4.12, com o do pentanol presente na Figura 4.11, percebe-se uma semelhança entre eles. Sendo assim, será realizada uma análise de custos em cima dessa mistura de diesel-biodiesel-pentanol que apresentou melhor comportamento como já foi descrito acima.

4.4 Avaliação de Custos da Mistura

Foi realizada uma análise financeira, com o auxílio da ferramenta Microsoft Excel, a fim de estimar o custo aproximado da mistura otimizada. O dado para o biodiesel foi coletado de uma recente pesquisa do jornal Folha de S. Paulo, enquanto para o diesel foi coletado do site da ANP e, por último, para os álcoois foram obtidos através do site Sigma Aldrich, fornecedor de reagentes químicos na escala internacional considerado um grau de pureza de 99% em uma embalagem de um litro (1 L).

Foi considerado como mistura, aquela com 90% de diesel, 5% de biodiesel e 5% de pentanol já que essa representa uma mistura mais viável economicamente, pois possui uma maior concentração de diesel que as demais apresentadas na tabela 4.2. Tudo isso contribuiu para uma estimativa elevada do valor do combustível.

O preço dos combustíveis por unidade de volume ou de massa podem ser encontrados na tabela 4.3 e, graficamente, na Figura 4.13, conforme segue:

Tabela 4.3: Tabela para análise de custos da mistura

Substâncias	Pureza	Tamanho da Embalagem (mL)	Custo por Embalagem (R\$/L)	Custo por mL (R\$/mL)	Quantidade (mL)	Custo por Litro (R\$/L)	Custo por Energia (R\$/MJ)
Diesel Fuel No. 2	-	-	-	R\$ 0,0036	1000	R\$ 3,61	R\$ 0,10
Biodiesel (Soybean Oil)	-	-	-	R\$ 0,0029	1000	R\$ 2,86	R\$ 0,09
Metanol (179337-1L)	99%	1000	R\$ 110,00	R\$ 0,11	1000	R\$ 110,00	R\$ 7,05
Etanol (459844-1L)	99%	1000	R\$ 135,00	R\$ 0,14	1000	R\$ 135,00	R\$ 6,36
Propanol (402893-1L)	99%	1000	R\$ 83,00	R\$ 0,08	1000	R\$ 83,00	R\$ 3,37
Butanol (360465-1L)	99%	1000	R\$ 361,00	R\$ 0,36	1000	R\$ 361,00	R\$ 13,32
Pentanol (398268-1L)	99%	1000	R\$ 759,00	R\$ 0,76	1000	R\$ 759,00	R\$ 26,91
Mistura DBM	90% diesel, 5% biodiesel e 5% metanol			R\$ 0,0089		R\$ 8,89	R\$ 0,45
Mistura DBE	90% diesel, 5% biodiesel e 5% etanol			R\$ 0,0101		R\$ 10,14	R\$ 0,41
Mistura DBPropanol	90% diesel, 5% biodiesel e 5% propanol			R\$ 0,0075		R\$ 7,54	R\$ 0,26
Mistura DBB	90% diesel, 5% biodiesel e 5% butanol			R\$ 0,0214		R\$ 21,44	R\$ 0,76
Mistura DBP	90% diesel, 5% biodiesel e 5% pentanol			R\$ 0,0413		R\$ 41,34	R\$ 1,44

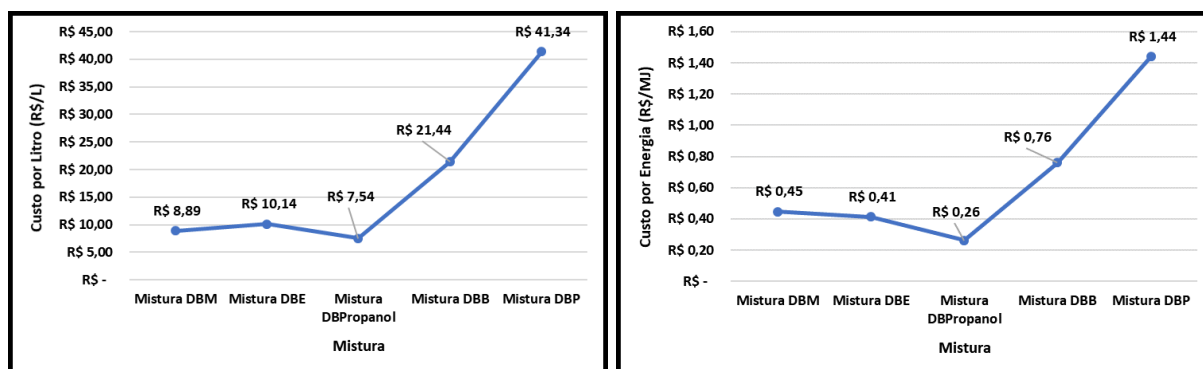


Figura 4.13: Representação gráfica dos custos (da esquerda para a direita) por litro e por energia para cada uma das 5 misturas

Dessa forma, conclui-se que o custo, em uma estimativa elevada, da mistura DBP (diesel-biodiesel-pentanol) é de R\$ 41,34 por litro. Este valor é cerca de R\$ 20,00/L maior que o da mistura DBB (diesel-biodiesel-butanol) e cerca de R\$ 30,00/L a mais que as misturas restantes com menor concentração de carbono (metanol, etanol e propanol). Este valor está razoável, considerando que o custo do diesel é de R\$

3,61/L, em média no Brasil, de acordo com a ANP e que a estimativa realizada acima é uma estimativa elevada.

Portanto, embora em comparação com o preço do diesel há uma grande diferença de valores, o combustível fica menos prejudicial ao ambiente e, comparado com o custo por litro do pentanol com 99% de pureza, seu valor é reduzido de forma drástica. Então, a soma desses fatores leva a viabilidade desse custo.

Conforme tabela 4.3 acima, pode-se ver que também foi feito um cálculo do custo por energia. O da mistura com pentanol deu mais caro, porém comparado ao custo do megajoule de pentanol com 99% de pureza, ele é bem mais baixo, além de representar uma diferença de menos de um real quando comparado com a mistura ternária envolvendo butanol. Além do mais, a diferença de custo, para as outras misturas, é de cerca de R\$ 1,00/MJ e, como essa estimativa é elevada, o valor seria ainda menor que isso, provando assim a sua viabilidade.

5 Conclusão

A partir desse trabalho foi possível apresentar vários diagramas de misturas ternárias que servem como uma base para a comparação nos estudos de combustíveis. Chegou-se à conclusão de que a mistura diesel-biodiesel-pentanol possui grande potencial para sua produção e comercialização devido aos resultados apresentados na desejabilidade global, visto que muitas potenciais misturas apresentaram desejabilidade máxima. Inclusive, em um viés econômico, conclui-se que sua estimativa elevada de preço é de R\$ 41,34/L e R\$ 1,44/MJ.

Para pesquisas futuras, há a necessidade de se fazer novos estudos, principalmente envolvendo os isômeros do pentanol, visto que foi considerada uma viscosidade cinemática à 30°C para o 3-metil-2-butanol. Esses estudos poderão ser realizados na PUC-Rio, em parceria com a equipe do laboratório de reologia. Além disso, seria válido realizar novos estudos teóricos complementares a respeito das outras misturas DBP encontradas e situadas na tabela 4.2 que resultaram em uma desejabilidade global igual a 1. E, além de realizar uma análise de custos da mistura, mais criteriosa e aprofundada, inclusive para o 2-metil-2-butanol, e, por fim, testar experimentalmente os resultados obtidos para essas misturas otimizadas.

6 Referências bibliográficas

- ANDABLO-REYES, E.; HIDALGO-ALVAREZ, R.; DE VICENTE, J. **Controlling friction using magnetic nanofluids**. *Soft Matter*, v.7, p. 880-883, 2011.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. **Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends**. *Fuel*. V.88, p. 75–80, 2009.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. **Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends**. *Renewable Energy*. V.33, p. 2623–2630, 2008.
- ANP. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>, Acesso em: 18 jan. 2019.
- ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/precos-e-defesa-da-concorrencia/precos/composicao-e-estruturas-de-formacao-dos-precos>>, Acesso em: 20 jan. 2019.
- ANP. **Composição e estruturas de formação dos preços**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>, Acesso em: 20 dez. 2019.
- ANP. **Etanol**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>>, Acesso em: 25 jan. 2019.
- ANP. **Metanol**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/solventes/metanol>>, Acesso em: 25 jan. 2019.
- ANP. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>, Acesso em: 18 jan. 2019.
- ANP. **RANP 8 – 2015**. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/janeiro&item=ranp-8--2015>>, Acesso em: 27 abr. 2019.
- ANP. **RANP 50 – 2013**. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013>>, Acesso em: 27 abr. 2019.
- ANP. **RenovaBio**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio>>, Acesso em: 20 jan. 2019.
- ATSBURRY, G. R. **A review of the properties and hazards of some alternative fuels**. *Process Safety and Environment Protection*, 86: 397-414, 2008.
- ATSUMI, S. HANAI, T., LIAO, J. C. **Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels**. *Nature*, 451: 86-89, 2008.

- BABU, M. V.; MURTHY, K. M.; RAO, G. A. P. **Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78: 1068-1108, 2017.
- BARRUFET, M. A.; SETIADARMA, A. **Reliable heavy oil-solvent viscosity mixing rules for viscosities up to 450K, oil-solvent viscosity ratios up to 4×10^5 , and any solvent proportion.** Elsevier, Fluid Phase Equilibria, 213: 65-79, 2003.
- BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. **Basic properties of palm oil bio-diesel-diesel blends.** Fuel, 87: 2069-2075, 2008.
- CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. **Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development.** Talanta, 124: 123-138, 2014.
- CANN, A. F.; LIAO, J. C. **Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms.** Applied Microbiology and Biotechnology, 85: 893-899, 2010.
- CATALUÑA, R.; SILVA, R. **Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas.** Quim. Nova, 29: 580-585, 2006.
- CHOTWICHIE, A.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. **Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol-diesel and butanol-diesel blends.** Fuel, 88: 1618-1624, 2009.
- CORONADO, C. J. R.; JR, J. A. C.; ANDRADE, J. C.; CORTEZ, E. V.; CARVALHO, F. S.; SANTOS, J. C.; MENDIBURU, A. Z. **Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure.** Journal of Hazardous Materials, 241-242: 32-54, 2012.
- D'APRANO, A.; DONATO, D. I.; AGRIGENTO, V. **Static Dielectric Constant, Viscosity, and Structure of Pure Isomeric Pentanols.** Journal of Solution Chemistry: 10: 9, 1981.
- DEWICK, P. M. **The biosynthesis of C₅-C₂₅ terpenoid compounds.** Natural Product Reports, 16: 181-222, 2002.
- ECYCLE. **Biogás: o que é e como ele é transformado em energia.** Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/2972-biogas>>, Acesso em: 09 ago. 2019.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz Energética e Elétrica.** Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>, Acesso em: 28 jul. 2019.

- ENERGIA SOLAR. **Combustíveis fósseis**. Disponível em: <<https://pt.solar-energia.net/energias-nao-renovaveis/combustiveis-fosseis>>, Acesso em: 15 jan. 2019.
- FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI A. **Fundamentals of petroleum refining**. Oxford: Elsevier Science, 2009. 485 p.
- FARMER, W. R.; LIAO, J. C. **Improving lycopene production in Escherichia coli by engineering metabolic control**. Nature Biotechnology, 18: 533-537, 2000.
- FOLHA DE S. PAULO. **Preço do biodiesel dispara e pode elevar diesel nas bombas**. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2019/08/preco-do-biodiesel-dispara-e-pode-elevar-diesel-nas-bombas.shtml>>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- GOODRUM, J. W. **Volatility and boiling points of biodiesel from vegetables oils and tallow**. University of Georgia, Athens. Biomass & Bioenergy, 22: 205-211, 2002.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th edit., New York, McGraw-Hill Book Co., 2008. 2655 p.
- G1. **Entenda o que significa alta octanagem e o efeito nos carros**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/carros/especial-publicitario/shell/mitos-e-verdades-do-combustivel/noticia/2015/01/entenda-o-que-significa-alta-octanagem-e-o-efeito-nos-carros.html>>, Acesso em: 15 mar. 2019.
- HU, J.; BURNS, A. M. **New method predicts clouds, pour flash points of distillate blends**. Hydrocarb Process, 49 (11): 213-216, 1970.
- JIN, C.; PANG, X.; ZHANG, X.; WU, S.; MA, M.; XIANG, Y.; MA, J.; JI, J.; WANG, G.; LIU, H. **Effects of C3-C5 alcohols on solubility of alcohols/diesel blends**. Fuel, 236: 65-74, 2019.
- KALSCHEUER, R.; STÖLTING, T.; STEINBÜCHEL, A. **Microdiesel: Escherichia coli engineered for fuel production**. Microbiology, 152: 2529-2536, 2006.
- KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. **Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine**. Fuel, 86: 1053-1061, 2007.
- LANDIRENZO. **Sistema Dual Fuel Diesel Gás**. 2009. Disponível em: <http://www.landireenzo.com.br/pt/?target=sistemas_interno&sid=1&uid=68&cid=15>, Acesso em: 09 ago. 2019.

- LAPPE, P.; HOFMANN, T. **Pentanol**s. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011. Weinheim: Wiley, 2011. Volume 26. p. 246-257. Disponível online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a19_049.pub2>, Acesso em: 15 mar. 2019.
- LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; GARCÍA-CONTRERAS, R. **Effect of Ethanol on Blending Stability and Diesel Engine Emissions**. Energy Fuels, 23: 4343-4354, 2009.
- LAPUERTA, M.; GARCÍA-CONTRERAS, R.; CAMPOS-FERNÁNDEZ, J.; DORADO, M. P. **Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends**. Energy Fuels, 24: 4497-4502, 2010.
- LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, D.; PATIÑO-CAMINO, R. **Cold Flow and filterability properties of n-butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels**. Fuel, 224: 552-559, 2018.
- LEDERER, E. L. **Viscosity of mixtures with and without diluents**. Proc World Pet Cong Lond, 2: 526-528, 1933.
- LIN, J.; GAUSTAD, G.; TRABOLD, T. A. **Profit and policy implications of producing biodiesel-ethanol-diesel fuel blends to specification**. Applied Energy, 104: 936-944, 2013.
- LI, L.; JIANXIN, W.; ZHI, W.; JIANHUA, W. **Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/pentanol fuel blends**. Fuel, 56:211-218, 2015.
- LIU, X.; WANG, H.; ZHENG, Z.; LIU, J.; REITZ, R. D.; YAO, M. **Development of a combined reduced primary reference fuel-alcohols (methanol/ethanol/propanols/butanols/n-pentanol) mechanism for engine applications**. Energy, 114: 542-558, 2016.
- MARTIN, V. J. J.; PITERA, D. J.; WITHERS, S. T.; NEWMAN, J. D.; KEASLING, J. D. **Engineering a mevalonate pathway in Escherichia coli for production of terpenoids**. Nature Biotechnology, 21: 796-802, 2003.
- MAURICIO, J. C.; MORENO, J.; ORTEGA, J. M.; MEDINA, M. **The effects of grape must fermentation conditions on volatile alcohols and esters formed by Saccharomyces cerevisiae**. Science of Food and Agriculture, 75: 155-160, 1997.

- MA, Y.; HUANG, R.; HUANG, S.; ZHANG, Y.; XU, S.; WANG, Z. **Experimental investigation on the effect of n-pentanol blending on spray, ignition and combustion characteristics of waste cooking oil biodiesel**. Energy Conversion and Management, 148: 440-455, 2017.
- MERCK. **Metanol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=methanol&N=0+9679411&mode=match+partialmax&focus=product&lang=pt®ion=BR>>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- MERCK. **Etanol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=etanol&N=0+9679411&mode=match+partialmax&focus=product&lang=pt®ion=BR>>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- MERCK. **Propanol**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=propanol&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&cm_re=Did%20You%20Mean-_propanol-_prophanol&lang=pt®ion=BR&focus=product&cm_re=Did%20You%20Mean-_propanol-_prophanol>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- MERCK. **Butanol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=butanol&N=0+9679411&mode=match+partialmax&focus=product&lang=pt®ion=BR>>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- MERCK. **Pentanol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=pentanol&N=0+9679411&mode=match+partialmax&focus=product&lang=pt®ion=BR>>, Acesso em: 20 nov. 2019.
- MCKETTA, J. J.; CUNNINGHAM, W. A. **Encyclopedia of Chemical Processing and Design**. Marcel Dekker, 1977.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Efeito Estufa e Aquecimento Global**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global>>, Acesso em: 16 jan. 2019.
- PAULA, P. H. **Ponto de ebulição – A mudança do estado líquido para o gasoso**. 2014. Disponível em: <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/ponto-de-ebulicao-a-mudanca-do-estado-liquido-para-o-gasoso.htm>>, Acesso em: 05 fev. 2019.
- PINZI, S. *et al.* **Influence of etanol/diesel fuel and propanol/diesel fuel blends over exhaust and noise emissions**. Energy Procedia, 142: 849-854, 2017.

- PRADELLE, F. A. Y. **Use of biofuels in compression ignition engines—potential of diesel–biodiesel–ethanol blends**. 2017. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- PRADELLE, F. A. Y. **Combustíveis-propriedades e usos**. Notas de aula. PUC-Rio. 2008. 248 p.
- RAPP, V. H.; MACK, J. H.; TSCHANN, P.; HABLE, W.; CATTOLICA, R. J.; DIBBLE, R. W. **Research Octane Numbers of Primary and Mixed Alcohols from Biomass-Based Syngas**. *Energy Fuels*: 28: 3185-3191, 2014.
- RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. ASTM International, Philadelphia, 2005. 421 p.
- RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F.; YAMAMOTO, C. I.; PLOCHARSKI, R. C. B. **Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada**. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 6: 10.17807/orbital.v6i1.514, 2014.
- SCHULZ, D. **Ciclo de Diesel**. UFRGS, Brasil. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/~dschulz/web/ciclo_diesel.htm>, Acesso em: 07 ago. 2019.
- SEMWAL, P. B.; VARSHNEY, R. G. **Predictions of pour, cloud and cold filter plugging point for future diesel fuels with application to diesel blending models**. *Fuel*, 74: 437-440, 1995.
- SHAHIR, S. A.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; IMRAN, A.; FATTAH, I. M. R.; SANJID, A. **Feasibility of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.32, p. 379–395, 2014.
- SHI, X.; YU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; WANG, J.; LI, R. **Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine**. *Fuel*, 84: 1543-1549, 2005.
- SIMÕES, J. M. **Produção de butanol a partir de etanol utilizando óxidos mistos de Mg e Al**. 2016. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

- SIVARAMAKRISHNAN, K.; RAVIKUMAR, P. **Determination of higher heating value of biodiesels**. International Journal of Engineering Science and Technology, 3: 7981-7987, 2011.
- SONG, C.; HSU, C. S.; MOCHIDA, I. **Chemistry of Diesel Fuels**. New York, EUA, 2000. 316 p.
- TSAI, F. Y.; CHEN, C. C.; LIAW, H. J. **A model for predicting the auto-ignition temperature using quantitative structure property relationship approach**. Procedia Engineering, 45: 512-517, 2012.
- U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>, Acesso em: 17 abr. 2019.
- U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **PubChem**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>, Acesso em: 17 abr. 2019.
- VARGAS-IBÁÑEZ, L. T.; IGLESIAS-SILVA, G. A.; CANO-GÓMEZ, J. J.; ESCAMILLA-ALVARADO, C.; BERRONES-EGUILUZ, M. A. **Densities and Viscosities for Binary Liquid Mixtures of Biodiesel + 1-Pentanol, 2-Pentanol, or 2-Methyl-1-Butanol from (288.15 to 338.15) K at 0.1 MPa**. J. Chem. Eng. Data, 63: 2438-2450, 2018.
- WEERACHANCHAI, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. **Phase behaviors and fuel properties of bio-oil-diesel-alcohol blends**. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering, Vol. 3: No. 8, 2009.
- WENG, W. L.; CHANG, L. T.; SHIAH, I. M. **Viscosities and Densities for Binary Mixtures of Benzylamine with 1-Pentanol, 2-Pentanol, 2-Methyl-1-Butanol, 2-Methyl-2-Butanol, 3-Methyl-1-Butanol, and 3-Methyl-2-Butanol**. J. Chem. Eng. Data, 44: 994-997, 1999.
- WILLIAMS, A. A.; HOLLANDS, T. A.; TUCKNOTT, O. G.; **The gas chromatographic-mass spectrometric examination of the volatiles produced by the fermentation of a sucrose solution**. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 172: 377-381, 1981.
- ZHANG, K.; SAWAYA, M. R.; EISENBERG, D. S.; LIAO, J. C. **Expanding metabolism for biosynthesis of nonnatural alcohols**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105: 20653-20658,

2008.ZHU, L.; CHEUNG, C. S.; ZHANG, W. G.; HUANG, Z. **Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with ethanol-biodiesel blends.** Fuel, 90: 1743-1750, 2011.

Apêndice A – Tabela comparativa das propriedades das substâncias

Apêndice A1: Tabela comparativa das propriedades das substâncias

TABELA COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Diesel	Biodiesel
Ponto de Ebulição [°C]	64,7 ^a	78,3 ^a / 78,37 ^d	97,1 ^{a,1}	117,5 ^a / 117,4 ^d	137,9 ^{a,1} / 138 ^a / 119,3 ^f / 115,6 ^f / 128 ^f / 130,8 ^f / 101,8 ^f / 112 ^f	177 to 343 ^e	355,24 ^g
Ponto de Fulgor [°C]	10,85 ^b / 11 ^b / 9,7 ^c	12,85 ^b / 13 ^{b,2} / 14 ^c / 12 to 17 ^c	20,85 ^b / 23 ^c	37,19 ^b / 30 to 37 ^b / 28,89 ^f	49,1 ^b / 33 ^f / 51 ^f / 42 ^f / 38 ^f / 46 ^f / 52 ^f / 21 ^f / 35 ^f	81,5 ^b / 64 ^b / 55 to 88 ^b / 38 ^f / 77 ^f	179,85 ^b / 155 ^b
Temperatura de Autoignição [°C]	464 ^c / 385 ^d	363 ^{c,2} / 366 ^c	412 ^c / 500 ^c	343 ^c / 480 ^c	300 ^c	230 ^c / 338 ^c	258 to 570 ^h
Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]	19,58 to 20,08 ^a / 19,58 ^a	26,78 to 26,83 ^a / 26,83 ^a / 26,84 ^a	30,63 ^{a,1}	33,19 ^a / 32,01 ¹ / 33,0 ^a / 34,36 ^a / 35,1 ¹ / 33,09 ^a / 33,20 ^a	34,65 ^{a,1}	42 to 44 ^a / 42,50 ^a / 42,61 ^a / 42,640 ^a / 42,692 ^a / 42,700 ^a / 43,5 ^a / 42,49 ^a / 42,93 ^a	37,5 ^a / 37,0 ^a / 37,144 ^a / 37,2 ^a / 37,68 ^a / 37,75 ^a / 38,81 ^a / 35,7 ^a / 37,64 ^a
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	22,31 ^a	29,67 ^a / 26,8 to 27,0 ^a	33,52 ^a	36,02 ^a	37,6 ^a	45,54 ^a / 42,5 to 45,7 ^a	41,55 ^a / 37,0 to 39,9 ^a
Calor Latente de Vaporização [kJ/kg] à 25 °C	1162 ^a	904 ^a	727,88 ^a	919,6 ^a	647,1 ^a / 504,93 ^a / 409,47 ^a / 412,82 ^a / 535,91 ^a / 485,67 ^a / 444,64 ^a	270 to 301 ^a / 250 to 290 ^a / -232 ^a	300 ^a
Entalpia de Vaporização [kJ/mol] à 20 °C	37,34 ^c	42,32 ^c	47,45 ^c	52,35 ^c	44,83 ^c	-	-
Cetane Number [-]	5 ^a	8 ^{a,2}	12 ^{a,1}	17 ^a / 15,92 ^a	18,2 ^{a,1}	52 ^a / 52,65 ^a	51 ^a / 56,4 ^a / 52,48 ^a
Densidade a 15°C [kg/m³]	791,3 ^a	789,4 ^a / 792,0 ^d	803,7 ^{a,1}	809,7 ^a / 811,5 ^d	814,8 ^{a,1} / 814,4 ^a / 810,3 ^f / 815,7 ^f / 819,3 ^f / 809,4 ^f / 809 ^f / 819 ^f	835 ^a / 842 ^a	885 ^a / 883,5 ^a
Limite de Inflamabilidade Superior no Ar [%]	36 ^c	19 ^{a,2}	14 ^c	12 ^c	10 ^c	5 ^c / 5,6 ^c	-
Limite de Inflamabilidade Inferior no Ar [%]	6,7 ^c	3,3 ^{a,2}	2,2 ^c	1,7 ^c	1,4 ^c	0,5 ^c / 0,6 ^c	-
Tensão Superficial a 20 °C [mN.m ⁻¹]	22,07 ^c	21,97 ^c / 19,2 ^c	23,75 ^c	25,38 ^c	25,5 ^c / 24,7 ^c	27,5 ^c / 29 ^c	38,6 ^c
Octanagem [-]	99 ^d	100 ^d	102,6 ^d	96,0 ^d	78,0 ^d / 80 ^d	20 to 30 ^d	-
Viscosidade cinemática à 40 °C [cSt]	0,58 to 0,74 ^a	1,08 to 1,5 ^a / 1,2 ^a / 1,13 ^a	1,74 ^a	2,22 to 2,63 ^a / 2,27 ^a	2,89 ^{a,1}	2,42 to 4,0 ^a / 2,86 ^a / 3,00 ^a	4,60 ^a / 5,15 ^a / 5,28 ^a / 4,19 ^a
CFPP [°C]	< -51 ^a	< -51 ^{a,1}	< -51 ^{a,1}	< -51 ^{a,1}	-40 ^{a,1}	-17 to -5 ^a / -20 ^a	-14 ^a / -1 ^a
Ponto de nuvem [°C]	-	< -120,7 ^a	-	-115,5 ^a	-	0 to 5 ^a / -4,1 ^a	13 ^a / 2,1 ^a
Ponto de fluidez [°C]	-	-117,3 ^{a,1} / < -120,7 ^a	-	-89,5 ^a / -117,3 ^a / < -120,7 ^a	-	11 ^a / -19 to 6 ^a / -21 ^a	-11 to 12 ^a / 0 ^a
Lubricidade [µm]	1100 ^a	1057 ^{a,1}	922 ^{a,1}	591 ^a / 571 ^a	670,5 ^a / 670 ^a	315 ^a / 371 ^a	143 ^a
Teor de carbono [%m]	37,48 ^a	52,14 ^{a,1} / 76,74 to 76,97 ^a / 52,2 ^a	59,96 ^{a,1}	64,82 ^a / 64,86 ^a	68,13 ^{a,1}	86,13 ^a / 85,21 to 86,13 ^a / 86,6 ^a / 86,74 ^a	77,1 ^{a,1} / 52,14 ^a / 77,08 ^a
Teor de hidrogenio [%m]	12,58 ^a	13,13 ^{a,1} / 13 ^a	13,42 ^{a,1}	13,6 ^a / 13,51 ^a	13,72 ^{a,1}	13,87 ^a / 13,4 ^a / 13,26 ^a	12,1 ^a / 11,91 ^a
Teor de oxigênio [%m]	49,93 ^a	34,73 ^{a,1} / 10,79 to 11,09 ^{a,1} / 34,8 ^a	26,62 ^{a,1} / 27 ^a	21,59 ^a / 22 ^a / 21,62 ^a	18,15 ^{a,1}	0 ^{a,1}	10,8 ^a / 34,73 ^a / 11,00 ^a
Teor de enxofre [ppm]	0	0	0	0	0	10 ^a / <10 ^a	5 ^a / <10 ^a

Legenda:

[a] - Lapuerta, 2010

[b] - Perry, 1934

[c] - HSDB

[d] - Atsbury, 2008

[e] - Liu, 2016

[f] - Coronado, 2012

[g] - Babu, 2017

[h] - Li Li, 2015

[i] - ANP (resolução 8 de 2015)

[j] - Goodrum, 2002

[k] - Sivaramakrishnan, 2011

[l] - Lapuerta, 2018

[m] - Chotwichien, 2009

[n] - Rapp, 2014

[o] - Zhu, 2011

[p] - Jin, 2019

[q] - ANP (resolução 50 de 2013)

[r] - McKetta, 1977

[s] - Pradelle, 2017

[t] - Lin, 2013

[u] - Slide Florian

[v] - Taylor & Francis, 2000

[w] Tsai, 2012

Apêndice B – Código para replicação do trabalho do Lin (2013)

```

clc;
close all;
clear all

% Gerar o mesh

A = real([1 0 0;
          0 1 0]);

n = 3;
xi = real(0:0.05:0.95);
yi = real(0:0.05:0.95);

for i = 1:1:20
    for j = 1:1:20
        if xi(i)+yi(j) < 1.01
            A(n,1) = real(xi(i));
            A(n,2) = real(yi(j));
            A(n,3) = real(1-xi(i)-yi(j));
            n = n+1;
        end
    end
end

% for i = 1:1:n
%     A(i,4) = (i-1)/n;
% end

% Replicando o Trab de Lin (2013)
v1 = [0.833 , 0.885 , 0.792]; % density
v2 = [35.7 , 33.5 , 19.9]; % LHV
v3 = [3.14 , 5.15 , 1.13]; % kinematic viscosity
v4 = [46.2 , 56.4 , 6]; % cetane number
v5 = 273.15 + [-10 , 1 , -35]; % cloud point

for j = 4:1:8
    if j == 4
        for i = 1:1:3
            A(i,j) = v1(i);
        end
    else
        if j == 5
            for i = 1:1:3
                A(i,j) = v2(i);
            end
        else

```



```

    A(i,7) = exp(A(i,1)*log(A(1,7)) + A(i,2)*log(A(2,7)) + A(i,3)*log(A(3,7)) +
    A(i,1)*A(i,2)*G_bd + A(i,1)*A(i,3)*G_de + A(i,2)*A(i,3)*G_be);
end

```

```

% Cálculo do Ponto de Nuvem

```

```

a_cte = 0.074;

```

```

b_cte = 0.97;

```

```

for i = 4:1:n-1

```

```

    A(i,8) =
    ((A(i,1))^(1/b_cte)*(A(1,8))^(1/a_cte)+(A(i,2))^(1/b_cte)*(A(2,8))^(1/a_cte)+(A(i,3))^(1/
    b_cte)*(A(3,8))^(1/a_cte))^a_cte;
end

```

```

disp(A);

```

```

figure;

```

```

% Plot the data

```

```

% First set the colormap (can't be done afterwards)

```

```

colormap(jet)

```

```

[hg,htick,hcb]=tersurf(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6));

```

```

% Add the labels

```

```

hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Etanol');

```

```

%-- Change the color of the grid lines

```

```

set(hg(:,3),'color','m')

```

```

set(hg(:,2),'color','c')

```

```

set(hg(:,1),'color','y')

```

```

%-- Modify the labels

```

```

set(hlabels,'fontsize',12)

```

```

set(hlabels(3),'color','m')

```

```

set(hlabels(2),'color','c')

```

```

set(hlabels(1),'color','y')

```

```

%-- Modify the tick labels

```

```

set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)

```

```

set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)

```

```

set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)

```

```

%-- Change the colorbar

```

```

set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')

```

```

%-- Modify the figure color

```

```

set(gcf,'color',[0 0 0.3])

```

```

%-- Change some defaults

```

```

set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')

```

```

figure

```

```

% Plot the ternary axis system

```

```

[h,hg,htick] = terplot;

```

```

% Plot the data

```

```

% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,4),lin-
space(min(A(:,4)),max(A(:,4)),10)); % density
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,5),lin-
space(min(A(:,5)),max(A(:,5)),10)); % LHV
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6),lin-
space(min(A(:,6)),max(A(:,6)),10)); % kinematic viscosity
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,7),lin-
space(min(A(:,7)),max(A(:,7)),10)); % cetane number
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,8),lin-
space(min(A(:,8)),max(A(:,8)),10)); % cloud point
clabel(ccont,hcont);
set(hcont,'linewidth',2)
% Add the labels
hlabels = terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Etanol');

%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','w')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')

%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','w')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','w','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')

figure
% Plot the ternary axis system
[h,hg,htick]=terplot;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
[hd,hcb]=ternaryc(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6),'o');
% Add the labels
hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Etanol');

```



```

%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')
%-- Change the marker size
set(hd,'markersize',3)
%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')

figure
%-- Plot the axis system
[h,hg,htick]=terplot;
%-- Plot the data ...
hter=ternaryc(A(:,1),A(:,2),A(:,3));
%-- ... and modify the symbol:
set(hter,'marker','o','markerfacecolor','none','markersize',4)
hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Etanol');

```

Apêndice C – Código para validação das constantes

Validação das constantes para a viscosidade cinemática

```

clc;
close all;
clear all;

syms alfa beta

% Modelo de Regressão Linear:

G0 =[1 1];

options = optimset('Algorithm','sqp');
x = fminunc(@func,G0,options)

function G = func(Gij)

D = xlsread("Tabela TCC_Daniel - REVFINAL", 11);

for i = 1:1:87

    x(i) = D(i,1); % correto
    y(i) = D(i,2); % correto
    z(i) = D(i,3); % correto
    xlogVisc(i) = log(D(i,4)); % correto
    ylogVisc(i) = log(D(i,5)); % correto
    zlogVisc(i) = log(D(i,6)); % correto
    Visc(i) = D(i,7); % correto

end

G = sum(abs(exp((((abs(Gij(1))*x)/(abs(Gij(1))*x+abs(Gij(2))*y+z))*xlogVisc+...
    ((abs(Gij(2))*y)/(abs(Gij(1))*x+abs(Gij(2))*y+z))*ylogVisc+...
    ((z)/(abs(Gij(1))*x+abs(Gij(2))*y+z))*zlogVisc...
    )-Visc))); % correto

end

```

Validação das constantes para o número de cetano

```

clc;
close all;
clear all

syms G1 G2 G3

```

% Modelo de Regressão Linear:

G0 = [1 1 1];

options = optimset('Algorithm','sqp');
x = fminunc(@func,G0,options)

function G = func(Gij)

```
D = [1-0.1005/100 0.1005/100 0 46.3 57.3 1 46.4260; % Benjumea (2008)
      1-10.0500/100 10.0500/100 0 46.3 57.3 1 47.3190; % Benjumea (2008)
      1-20.0000/100 20.0000/100 0 46.3 57.3 1 48.1700; % Benjumea (2008)
      1-30.1010/100 30.1010/100 0 46.3 57.3 1 49.1060; % Benjumea (2008)
      1-40.0500/100 40.0500/100 0 46.3 57.3 1 50.0850; % Benjumea (2008)
      1-50.0000/100 50.0000/100 0 46.3 57.3 1 51.1060; % Benjumea (2008)
      1-60.1010/100 60.1010/100 0 46.3 57.3 1 52.1700; % Benjumea (2008)
      1-70.0500/100 70.0500/100 0 46.3 57.3 1 53.2770; % Benjumea (2008)
      1-80.0000/100 80.0000/100 0 46.3 57.3 1 54.4260; % Benjumea (2008)
      1-90.1010/100 90.1010/100 0 46.3 57.3 1 55.6600; % Benjumea (2008)
      1-100.0000/100 100.0000/100 0 46.3 57.3 1 56.8940; % Benjumea (2008)
      1-0.1005/100 0.1005/100 0 47.5 50 1 46.4260; % Benjumea (2008)
      1-10.0500/100 10.0500/100 0 47.5 50 1 47.3190; % Benjumea (2008)
      1-20.0000/100 20.0000/100 0 47.5 50 1 48.1700; % Benjumea (2008)
      1-30.1010/100 30.1010/100 0 47.5 50 1 49.1060; % Benjumea (2008)
      1-40.0500/100 40.0500/100 0 47.5 50 1 50.0850; % Benjumea (2008)
      1-50.0000/100 50.0000/100 0 47.5 50 1 51.1060; % Benjumea (2008)
      1-60.1010/100 60.1010/100 0 47.5 50 1 52.1700; % Benjumea (2008)
      1-70.0500/100 70.0500/100 0 47.5 50 1 53.2770; % Benjumea (2008)
      1-80.0000/100 80.0000/100 0 47.5 50 1 54.4260; % Benjumea (2008)
      1-90.1010/100 90.1010/100 0 47.5 50 1 55.6600; % Benjumea (2008)
      1-100.0000/100 100.0000/100 0 47.5 50 1 56.8940; % Benjumea (2008)
      0.90 0.10 0.00 47.64 55.4 6.50 47.99; % Kwanchareon (2006)
      0.90 0.05 0.05 47.64 55.4 6.50 47.31; % Kwanchareon (2006)
      0.90 0.00 0.10 47.64 55.4 6.50 46.05; % Kwanchareon (2006)
      0.85 0.08 0.00 47.64 55.4 6.50 48.52; % Kwanchareon (2006)
      0.85 0.10 0.05 47.64 55.4 6.50 47.70; % Kwanchareon (2006)
      0.85 0.05 0.10 47.64 55.4 6.50 46.67; % Kwanchareon (2006)
      0.85 0.00 0.15 47.64 55.4 6.50 45.81; % Kwanchareon (2006)
      0.80 0.15 0.05 47.64 55.4 6.50 48.66; % Kwanchareon (2006)
      0.80 0.10 0.10 47.64 55.4 6.50 46.85; % Kwanchareon (2006)
      0.80 0.05 0.15 47.64 55.4 6.50 46.25]; % Kwanchareon (2006)
```

for i = 1:1:32

```
x(i) = D(i,1);
y(i) = D(i,2);
z(i) = D(i,3);
xlogCN(i) = D(i,1)*log(D(i,4));
ylogCN(i) = D(i,2)*log(D(i,5));
zlogCN(i) = D(i,3)*log(D(i,6));
```

```
xy(i) = x(i)*y(i);  
xz(i) = x(i)*z(i);  
yz(i) = y(i)*z(i);  
CN(i) = D(i,7);
```

```
end
```

```
G = abs(sum(abs(exp(xlogCN+ylogCN+zlogCN+xy*Gij(1)+xz*Gij(2)+yz*Gij(3))-CN)));
```

```
end
```

Apêndice D – Código para misturas ternárias

```

clc;
close all;
clear all

% Gerar o mesh

A = real([1 0 0;
          0 1 0]);

n = 3;
xi = real(0:0.05:0.95);
yi = real(0:0.05:0.95);

for i = 1:1:20
    for j = 1:1:20
        if xi(i)+yi(j) < 1.01
            A(n,1) = real(xi(i));
            A(n,2) = real(yi(j));
            A(n,3) = real(1-xi(i)-yi(j));
            n = n+1;
        end
    end
end

% Trabalho de Validação dos meus dados
% Importando a Matriz do EXCEL (será utilizada como uma matriz auxiliar)

B = xlsread("Tabela TCC_Daniel - REVFINAL", 4);

% A matriz A será a matriz com os dados da mistura p/ o Pentanol

% Formatação da matriz A:
% [%Diesel %Biodiesel %Pentanol Ponto_Ebulição Ponto_Fulgor Número_Cetano
% Densidade Limite_Inflamabilidade_Inferior Limite_Inflamabilidade_Superior
% Viscosidade_Cinemática Ponto_Nuvem Ponto_Fluidez %Carbono % Hidrogênio
% %Oxigênio %Enxofre]

% Vetores c/ os valores das substâncias puras (Colunas 6, 7 e 5 da matriz
% B --> B(i,6) B(i,7) B(i,5))

v1 = 273.15 + [B(1,6) B(1,7) B(1,5)]; % Ponto de Ebulição --> coluna 4
v2 = 273.15 + [B(2,6) B(2,7) B(2,5)]; % Ponto de Fulgor --> coluna 5
v3 = [B(7,6) B(7,7) B(7,5)]; % Entalpia de Vaporização --> coluna 6
v4 = [B(8,6) B(8,7) B(8,5)]; % Número de Cetano --> coluna 7
v5 = [B(9,6) B(9,7) B(9,5)]; % Densidade --> coluna 8
v6 = [B(10,6) B(10,7) B(10,5)]; % Limite de Inflamabilidade Inferior --> coluna 9
v7 = [B(11,6) B(11,7) B(11,5)]; % Limite de Inflamabilidade Superior --> coluna 10

```

```

v8 = [B(14,6) B(14,7) B(14,5)]; % Viscosidade Cinemática --> coluna 11
v9 = 273.15 + [B(16,6) B(16,7) B(16,5)]; % Ponto de Nuvem --> coluna 12
v10 = 273.15 + [B(17,6) B(17,7) B(17,5)]; % Ponto de Fluidez --> coluna 13
v11 = [B(19,6) B(19,7) B(19,5)]; % Concentração de Carbono --> coluna 14
v12 = [B(20,6) B(20,7) B(20,5)]; % Concentração de Hidrogênio --> coluna 15
v13 = [B(21,6) B(21,7) B(21,5)]; % Concentração de Oxigênio --> coluna 16
v14 = [B(22,6) B(22,7) B(22,5)]; % Concentração de Enxofre --> coluna 17

```

```

for j = 4:1:17
    if j == 4
        for i = 1:1:3
            A(i,j) = v1(i);
        end
    else
        if j == 5
            for i = 1:1:3
                A(i,j) = v2(i);
            end
        else
            if j == 6
                for i = 1:1:3
                    A(i,j) = v3(i);
                end
            else
                if j == 7
                    for i = 1:1:3
                        A(i,j) = v4(i);
                    end
                else
                    if j == 8
                        for i = 1:1:3
                            A(i,j) = v5(i);
                        end
                    else
                        if j == 9
                            for i = 1:1:3
                                A(i,j) = v6(i);
                            end
                        else
                            if j == 10
                                for i = 1:1:3
                                    A(i,j) = v7(i);
                                end
                            else
                                if j == 11
                                    for i = 1:1:3
                                        A(i,j) = v8(i);
                                    end
                                else
                                    if j == 12

```

```
for i = 1:1:3  
    A(i,j) = v9(i);  
end  
else  
if j == 13  
    for i = 1:1:3  
        A(i,j) = v10(i);  
    end  
else  
if j == 14  
    for i = 1:1:3  
        A(i,j) = v11(i);  
    end  
else  
if j == 15  
    for i = 1:1:3  
        A(i,j) = v12(i);  
    end  
else  
if j == 16  
    for i = 1:1:3  
        A(i,j) = v13(i);  
    end  
else  
if j == 17  
    for i = 1:1:3  
        A(i,j) = v14(i);  
    end  
end  
end  
end  
end  
end  
end  
end  
end  
end  
  
% Cálculo p/ a mistura  
% Cálculo do Ponto de Ebulição  
for i = 4:1:n-1  
    A(i,4) = A(i,1)*A(1,4) + A(i,2)*A(2,4) + A(i,3)*A(3,4);  
end
```

% Cálculo do Ponto de Fulgor

for i = 4:1:n-1

A(i,5) = (A(i,1)*A(1,5)^(-1/0.06) + A(i,2)*A(2,5)^(-1/0.06) + A(i,3)*A(3,5)^(-1/0.06))^-0.06;

end

% Cálculo da Entalpia de Vaporização

for i = 4:1:n-1

A(i,6) = NaN;

end

% Cálculo do Número de Cetano

G_bd = -0.0190;

G_de = 1.9848;

G_be = 1.0525; % Por falta de Bibliografia o suficiente será utilizado G_be também para os outros álcoois

for i = 4:1:n-1

A(i,7) = exp(A(i,1)*log(A(1,7)) + A(i,2)*log(A(2,7)) + A(i,3)*log(A(3,7)) + A(i,1)*A(i,2)*G_bd + A(i,1)*A(i,3)*G_de + A(i,2)*A(i,3)*G_be);

end

% Cálculo da Densidade

for i = 4:1:n-1

A(i,8) = A(i,1)*A(1,8) + A(i,2)*A(2,8) + A(i,3)*A(3,8);

end

% Cálculo do Limite Inferior de Inflamabilidade

for i = 4:1:n-1

A(i,9) = NaN;

end

% Cálculo do Limite Superior de Inflamabilidade

for i = 4:1:n-1

A(i,10) = NaN;

end

% Cálculo da Viscosidade Cinemática

alfa = 5.4310;

beta = 2.3068;

for i = 4:1:n-1

A(i,11) = exp(((alfa*A(i,1))/(alfa*A(i,1)+beta*A(i,2)+A(i,3))*log(A(1,11)))...
+ ((beta*A(i,2))/(alfa*A(i,1)+beta*A(i,2)+A(i,3))*log(A(2,11)))...
+ ((A(i,3))/(alfa*A(i,1)+beta*A(i,2)+A(i,3))*log(A(3,11))));

end

% Cálculo do Ponto de Nuvem

a_cte = 0.074;

b_cte = 0.97;


```
for i = 4:1:n-1
    A(i,12) = NaN;
end
```

```
% Cálculo do Ponto de Fluidez
```

```
for i = 4:1:n-1
    A(i,13) = NaN;
end
```

```
% Teor de Carbono
```

```
for i = 4:1:n-1
    A(i,14) = A(i,1)*A(1,14) + A(i,2)*A(2,14) + A(i,3)*A(3,14);
end
```

```
% Teor de Hidrogênio
```

```
for i = 4:1:n-1
    A(i,15) = A(i,1)*A(1,15) + A(i,2)*A(2,15) + A(i,3)*A(3,15);
end
```

```
% Teor de Oxigênio
```

```
for i = 4:1:n-1
    A(i,16) = A(i,1)*A(1,16) + A(i,2)*A(2,16) + A(i,3)*A(3,16);
end
```

```
% Teor de Enxofre
```

```
for i = 4:1:n-1
    A(i,17) = A(i,1)*A(1,17) + A(i,2)*A(2,17) + A(i,3)*A(3,17);
end
```

```
%disp(A);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Cálculo das desejabildades do Pentanol - Parte Gráfica
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Fonte: Pradelle (2018) - Apresentação: Combustíveis, propriedades e usos
```

```
% Ponto de Fulgor: mín = 38°C (38+273.15 = 311.15 K)
```

```
% Número de Cetano: mín = 48 (S10)
```

```
% Densidade à 20°C: mín = 815,0 kg/m³ (S10) - máx = 850 kg/m³ (S10)
```

```
% Viscosidade à 40°C: mín = 2,0 mm²/s (S10) - máx = 4,5 mm²/s (S10)
```

```
% Teor de Enxofre: máx = 10 mg/kg = 10 ppm (S10)
```

```
% OBS: Dados da Resolução ANP N° 50/2013 - combustíveis líquidos (óleo
```

```
% diesel de uso rodoviário BX)
```

```
% Ponto de Fulgor (Valores a serem maximizados)
```

```
Li_PF = 38 + 273.15; % Valores Inferior
```

```
Ti_PF = 30 + 273.15; % Valor abaixo do inferior
```

```
s_PF = 0.5;
```

```
k = 1;
```

```
Ad = A(:,5); % Pega todos os valores da Coluna 5 da matriz A
Ad = sort(Ad); % Coloca na ordem crescente de seus valores
```

```
for i = 1:1:n-1
    if Ad(i) < Ti_PF
        d_PF(k) = 0;
    else
        if (Ad(i) >= Ti_PF) && (Ad(i) < Li_PF)
            d_PF(k) = (((Ad(i)-Ti_PF)/(Li_PF-Ti_PF))^s_PF);
        else
            d_PF(k) = 1;
        end
    end
    k = k + 1;
end
```

```
figure
plot(Ad, d_PF)
title('Desejabilidade do pentanol para o ponto de fulgor');
xlabel('Ponto de fulgor [K]');
ylabel('Desejabilidade [-]');
```

% Número de Cetano (Valores a serem maximizados)

```
Li_NC = 48; % Limite Inferior
```

```
Ti_NC = 25; % Valor abaixo do inferior
```

```
s_NC = 0.5;
```

```
k = 1;
```

```
Ae = A(:,7); % Pega todos os valores da Coluna 7 da matriz A
```

```
Ae = sort(Ae); % Coloca na ordem crescente de seus valores
```

```
for i = 1:1:n-1
    if Ae(i) < Ti_NC
        d_NC(k) = 0;
    else
        if (Ae(i) >= Ti_NC) && (Ae(i) < Li_NC)
            d_NC(k) = (((Ae(i)-Ti_NC)/(Li_NC-Ti_NC))^s_NC);
        else
            d_NC(k) = 1;
        end
    end
    k = k + 1;
end
```

```
figure
plot(Ae, d_NC)
title('Desejabilidade do pentanol para o número de cetano');
xlabel('Número de cetano [-]');
ylabel('Desejabilidade [-]');
```

% Densidade à 20°C (Faixa de Valores)

```

Li_D = 814.7; % Valor abaixo do LI
Ui_D = 850.3; % Valor acima do LS
Ti1_D = 815; % Limite inferior
Ti2_D = 850; % Limite superior
s_D = 0.5;
t_D = 0.5;
k = 1;
Aa = A(:,8); % Pega todos os valores da Coluna 8 da matriz A
Aa = sort(Aa); % Coloca na ordem crescente de seus valores

```

```

for i = 1:1:n-1
    if Aa(i) < Li_D
        d_D(k) = 0;
    else
        if (Aa(i) >= Li_D) && (Aa(i) < Ti1_D)
            d_D(k) = ((Aa(i)-Li_D)/(Ti1_D-Li_D))^s_D;
        else
            if (Aa(i) >= Ti1_D) && (Aa(i) <= Ti2_D)
                d_D(k) = 1;
            else
                if (Aa(i) > Ti2_D) && (Aa(i) <= Ui_D)
                    d_D(k) = (((Aa(i)-Ui_D)/(Ti2_D-Ui_D))^t_D);
                else
                    if Aa(i) > Ui_D
                        d_D(k) = 0;
                    end
                end
            end
        end
    end
    k = k + 1;
end

```

```

figure
plot(Aa, d_D)
title('Desejabilidade do pentanol para a densidade à 15°C');
xlabel('Densidade à 15°C [kg/m³]');
ylabel('Desejabilidade [-]');

```

% Viscosidade Cinemática à 40°C (Faixa de Valores)

```

Li_VC = 1.95; % Valor abaixo do LI
Ui_VC = 4.55; % Valor acima do LS
Ti1_VC = 2.0; % Limite inferior
Ti2_VC = 4.5; % Limite superior
s_VC = 0.5;
t_VC = 0.5;
k = 1;
Ab = A(:,11); % Pega todos os valores da Coluna 11 da matriz A
Ab = sort(Ab); % Coloca na ordem crescente de seus valores

```

```

for i = 1:1:n-1
    if Ab(i) < Li_VC
        d_VC(k) = 0;
    else
        if (Ab(i) >= Li_VC) && (Ab(i) < Ti1_VC)
            d_VC(k) = (((Ab(i)-Li_VC)/(Ti1_VC-Li_VC))^s_VC);
        else
            if (Ab(i) >= Ti1_VC) && (Ab(i) <= Ti2_VC)
                d_VC(k) = 1;
            else
                if (Ab(i) > Ti2_VC) && (Ab(i) <= Ui_VC)
                    d_VC(k) = (((Ab(i)-Ui_VC)/(Ti2_VC-Ui_VC))^t_VC);
                else
                    if Ab(i) > Ui_VC
                        d_VC(k) = 0;
                    end
                end
            end
        end
    end
    k = k + 1;
end

figure
plot(Ab, d_VC)
title('Desejabilidade do pentanol para a viscosidade cinemática à 40°C');
xlabel('Viscosidade cinemática à 40°C [cSt]');
ylabel('Desejabilidade [-]');

% Teor de Enxofre (Valores a serem minimizados)
Ui_TE = 10; % Limite superior
Ti_TE = 11; % Valor acima do superior
s_TE = 0.5;
k = 1;
Ac = A(:,17); % Pega todos os valores da Coluna 17 da matriz A
Ac = sort(Ac); % Coloca na ordem crescente de seus valores

for i = 1:1:n-1
    if Ac(i) <= Ui_TE
        d_TE(k) = 1;
    else
        if (Ac(i) > Ui_TE) && (Ac(i) < Ti_TE)
            d_TE(k) = (((Ti_TE-Ac(i))/(Ti_TE-Ui_TE))^s_TE);
        else
            d_TE(k) = 0;
        end
    end
    k = k + 1;
end

```

```

figure
plot(Ac, d_TE)
title('Desejabilidade do pentanol para o teor de enxofre');
xlabel('Teor de enxofre [ppm]');
ylabel('Desejabilidade [-]');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% % Cálculo das desejabilidades do Pentanol - Ponto otimizado
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Fonte: Pradelle (2018) - Apresentação: Combustíveis, propriedades e usos
% Ponto de Fulgor: mín = 38°C (38+273.15 = 311.15 K)
% Número de Cetano: mín = 48 (S10)
% Densidade à 20°C: mín = 815,0 kg/m³ (S10) - máx = 850 kg/m³ (S10)
% Viscosidade à 40°C: mín = 2,0 mm²/s (S10) - máx = 4,5 mm²/s (S10)
% Teor de Enxofre: máx = 10 mg/kg = 10 ppm (S10)
% OBS: Dados da Resolução ANP N° 50/2013 - combustíveis líquidos (óleo
% diesel de uso rodoviário BX)

% Ponto de Fulgor (Valores a serem maximizados)
Li_PF = 38 + 273.15; % Valores Inferior
Ti_PF = 30 + 273.15; % Valor abaixo do inferior
s_PF = 0.5;
k = 1;

for i = 1:1:n-1
    if A(i,5) < Ti_PF
        d_PF(k) = 0;
    else
        if (A(i,5) >= Ti_PF) && (A(i,5) < Li_PF)
            d_PF(k) = (((A(i,5)-Ti_PF)/(Li_PF-Ti_PF))^s_PF);
        else
            d_PF(k) = 1;
        end
    end
    k = k + 1;
end

% Número de Cetano (Valores a serem maximizados)
Li_NC = 48; % Limite Inferior
Ti_NC = 25; % Valor abaixo do inferior
s_NC = 0.5;
k = 1;

for i = 1:1:n-1
    if A(i,7) < Ti_NC
        d_NC(k) = 0;
    else
        if (A(i,7) >= Ti_NC) && (A(i,7) < Li_NC)

```

```

        d_NC(k) = (((A(i,7)-Ti_NC)/(Li_NC-Ti_NC))^s_NC);
    else
        d_NC(k) = 1;
    end
end
k = k + 1;
end

```

% Densidade à 20°C (Faixa de Valores)

Li_D = 814.7; % Valor abaixo do LI

Ui_D = 850.3; % Valor acima do LS

Ti1_D = 815; % Limite inferior

Ti2_D = 850; % Limite superior

s_D = 0.5;

t_D = 0.5;

k = 1;

```

for i = 1:1:n-1

```

```

    if A(i,8) < Li_D

```

```

        d_D(k) = 0;

```

```

    else

```

```

        if (A(i,8) >= Li_D) && (A(i,8) < Ti1_D)

```

```

            d_D(k) = ((A(i,8)-Li_D)/(Ti1_D-Li_D))^s_D;

```

```

        else

```

```

            if (A(i,8) >= Ti1_D) && (A(i,8) <= Ti2_D)

```

```

                d_D(k) = 1;

```

```

            else

```

```

                if (A(i,8) > Ti2_D) && (A(i,8) <= Ui_D)

```

```

                    d_D(k) = (((A(i,8)-Ui_D)/(Ti2_D-Ui_D))^t_D);

```

```

                else

```

```

                    if A(i,8) > Ui_D

```

```

                        d_D(k) = 0;

```

```

                    end

```

```

                end

```

```

            end

```

```

        end

```

```

    end

```

```

    k = k + 1;

```

```

end

```

% Viscosidade Cinemática à 40°C (Faixa de Valores)

Li_VC = 1.95; % Valor abaixo do LI

Ui_VC = 4.55; % Valor acima do LS

Ti1_VC = 2.0; % Limite inferior

Ti2_VC = 4.5; % Limite superior

s_VC = 0.5;

t_VC = 0.5;

k = 1;

```

for i = 1:1:n-1

```

```

if A(i,11) < Li_VC
    d_VC(k) = 0;
else
    if (A(i,11) >= Li_VC) && (A(i,11) < Ti1_VC)
        d_VC(k) = (((A(i,11)-Li_VC)/(Ti1_VC-Li_VC))^s_VC);
    else
        if (A(i,11) >= Ti1_VC) && (A(i,11) <= Ti2_VC)
            d_VC(k) = 1;
        else
            if (A(i,11) > Ti2_VC) && (A(i,11) <= Ui_VC)
                d_VC(k) = (((A(i,11)-Ui_VC)/(Ti2_VC-Ui_VC))^t_VC);
            else
                if A(i,11) > Ui_VC
                    d_VC(k) = 0;
                end
            end
        end
    end
end
end
end
k = k + 1;
end

```

% Teor de Enxofre (Valores a serem minimizados)

Ui_TE = 10; % Limite superior

Ti_TE = 11; % Valor acima do superior

s_TE = 0.5;

k = 1;

```

for i = 1:1:n-1
    if A(i,17) <= Ui_TE
        d_TE(k) = 1;
    else
        if (A(i,17) > Ui_TE) && (A(i,17) < Ti_TE)
            d_TE(k) = (((Ti_TE-A(i,17))/(Ti_TE-Ui_TE))^s_TE);
        else
            d_TE(k) = 0;
        end
    end
    k = k + 1;
end

```

% Constantes (pesos) da Progressão Geométrica

r_PF = 1/5;

r_NC = 1/5;

r_D = 1/5;

r_VC = 1/5;

r_TE = 1/5;

% Cálculo da desejabilidade global

```

for i = 1:1:n-1

```

```

    D(i) = (d_PF(i))^r_PF * (d_NC(i))^r_NC * (d_D(i))^r_D * (d_VC(i))^r_VC *
    (d_TE(i))^r_TE;
end

```

```

% Atribuição dos valores de desejabilidade diferentes de zero à matriz E

```

```

u = 1;
for i = 1:1:n-1
    if D(i) ~= 0
        E(u) = D(i);
        u = u + 1;
    end
end

```

```

% Calculando o valor máximo da matriz E

```

```

otm = max(E);

```

```

% Atribuição dos valores de composição quando a desejabilidade é diferente de zero

```

```

q = 1;
for i = 1:1:n-1
    if D(i) ~= 0
        aux_D(q) = A(i,1);
        aux_B(q) = A(i,2);
        aux_Pent(q) = A(i,3);
        q = q + 1;
    end
end

```

```

% Juntandos as matrizes de composição com as de desejabilidade

```

```

for cont = 1:1:q-1
    J(cont,1) = aux_D(cont);
    J(cont,2) = aux_B(cont);
    J(cont,3) = aux_Pent(cont);
    J(cont,4) = E(cont);
end

```

```

% Encontrando a composição da mistura ternária quando a desejabilidade é máxima

```

```

for i = 1:1:q-1
    tot = aux_D(i) + aux_B(i) + aux_Pent(i);
    if (E(i) == 1) && (aux_D(i) ~= 0) && (aux_B(i) ~= 0) && (aux_Pent(i) ~= 0) && (tot
    == 1) && (aux_Pent(i) >= 0.0100)
        diesel = aux_D(i);
        biodiesel = aux_B(i);
        pentanol = aux_Pent(i);
    end
end

```

```

figure;

```

```

% Plot the data

```

```

% First set the colormap (can't be done afterwards)

```

```

colormap(jet)

```



```

[hg,htick,hcb]=tersurf(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6));
% Add the labels
hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Pentanol');

%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')

%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)

%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')
figure
% Plot the ternary axis system
[h,hg,htick] = terplot;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)

% Ponto de Ebulição
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,4),linspace(min(A(:,4)),max(A(:,4)),10));

% Ponto de Fulgor
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,5),linspace(min(A(:,5)),max(A(:,5)),10));

% Entalpia de Vaporização
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6),linspace(min(A(:,6)),max(A(:,6)),10));

% Número de Cetano
%[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,7),linspace(min(A(:,7)),max(A(:,7)),10));

% Densidade

```

```

[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,8),linspace(min(A(:,8)),max(A(:,8)),10));

% Limite Inferior de Inflamabilidade
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,9),linspace(min(A(:,9)),max(A(:,9)),10));

% Limite Superior de Inflamabilidade
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,10),linspace(min(A(:,10)),max(A(:,10)),10));

% Viscosidade Cinemática
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,11),linspace(min(A(:,11)),max(A(:,11)),10));

% Ponto de Nuvem
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,12),linspace(min(A(:,12)),max(A(:,12)),10));

% Ponto de Fluidez
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,13),linspace(min(A(:,13)),max(A(:,13)),10));

% Teor de Carbono
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,14),linspace(min(A(:,14)),max(A(:,14)),10));

% Teor de Hidrogênio
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,15),linspace(min(A(:,15)),max(A(:,15)),10));

% Teor de Oxigênio
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,16),linspace(min(A(:,16)),max(A(:,16)),10));

% Teor de Enxofre
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,17),linspace(min(A(:,17)),max(A(:,17)),10));

% Desejabilidade
[hcont,ccont,hcb] = tercontour(A(:,1),A(:,2),A(:,3),D(:),linspace(min(D(:)),max(D(:)),11));

clabel(ccont,hcont);
set(hcont,'linewidth',2)
% Add the labels
hlabels = terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Pentanol');

set(hg(:,3),'color','w')
set(hg(:,2),'color','c')

```

```

set(hg(:,1),'color','y')

%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','w')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','w','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')

```

figure

```

% Plot the ternary axis system
[h,hg,htick]=terplot;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
[hd,hcb]=ternaryc(A(:,1),A(:,2),A(:,3),A(:,6),'o');
% Add the labels
hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Pentanol');

```

```

set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')
%-- Change the marker size
set(hd,'markersize',3)
%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])

```

```
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','inverthardcopy','off')

figure
%-- Plot the axis system
[h,hg,htick]=terplot;
%-- Plot the data ...
hter=ternaryc(A(:,1),A(:,2),A(:,3));
%-- ... and modify the symbol:
set(hter,'marker','o','markerfacecolor','none','markersize',4)
hlabels=terlabel('Oleo diesel','Biodiesel','Pentanol');
```